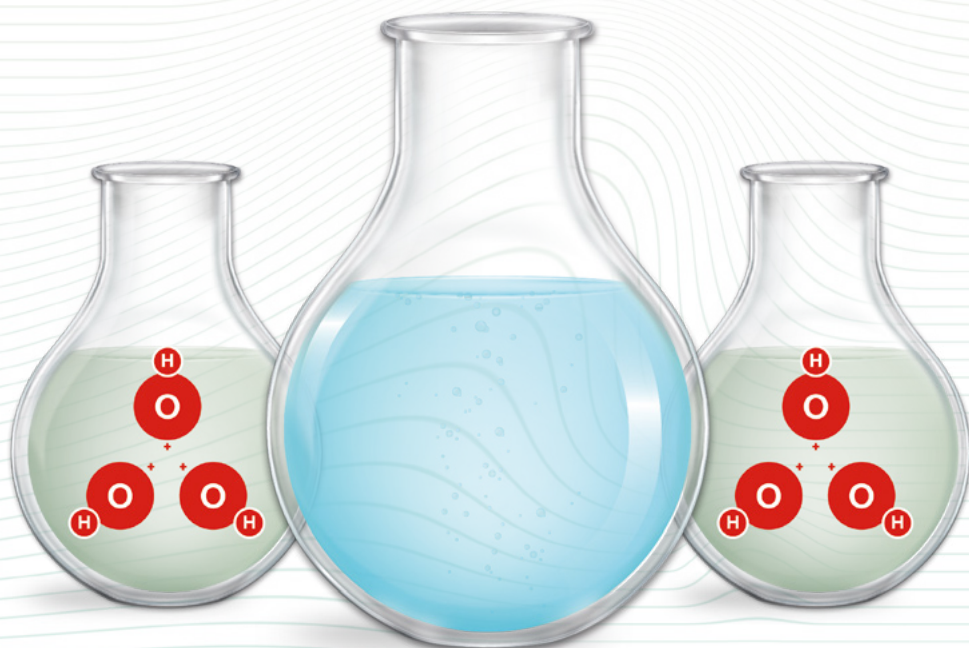


# Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

Mayra Rodríguez Peña  
Carlos Eduardo Barrera Díaz  
*Comps.*





# **Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua**

**Universidad Autónoma del Estado de México**

Dr. en Ed. Alfredo Barrera Baca

*Rector*

Dr. en C. I. Amb. Carlos Eduardo Barrera Díaz  
*Secretario de Investigación y Estudios Avanzados*

Dr. en C. Víctor Varela Guerrero  
*Director de la Facultad de Química*

Mtra. en Admón. Susana García Hernández  
*Directora de Difusión y Promoción de la Investigación  
y los Estudios Avanzados*

# Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

Mayra Rodríguez Peña  
Carlos Eduardo Barrera Díaz  
*Comps.*



Toluca, 2020

## **Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua**

Mayra Rodríguez Peña  
Carlos Eduardo Barrera Díaz  
Comps.

Primera edición: agosto 2020  
ISBN 978-607-633-187-3 (impreso)  
ISBN 978-607-633-188-0 (PDF)


D.R. © Universidad Autónoma del Estado de México  
Instituto Literario núm. 100 Ote.  
C. P. 50000, Toluca, Estado de México  
[http: //www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

El presente libro cuenta con la revisión y aprobación de dos pares doble ciego, adscritos al Sistema Nacional de Investigadores, externos a la Universidad Autónoma del Estado de México.

El arbitraje estuvo a cargo de la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados, según consta en el expediente número 215/2019.

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Autónoma del Estado de México.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

 Esta obra queda sujeta a una licencia *Creative Commons* Atribución-No Comercial-Sin Derivadas 4.0 Internacional. Puede ser utilizada con fines educativos, informativos o culturales, ya que permite a otros sólo descargar sus obras y compartirlas con otros siempre y cuando den crédito, pero no pueden cambiarlas de forma alguna ni usarlas de manera comercial. Disponible para su descarga en acceso abierto en <http://ri.uaemex.mx>.

Hecho en México

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	13
--------------	----

---

### CAPÍTULO 1

---

#### CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS RADICALES HIDROXILO

1.1 Importancia en el tratamiento de agua del radical hidroxilo	15
1.2 Radical hidroxilo	16
1.2.1 Características fisicoquímicas	17
1.3 Reactividad del radical hidroxilo	19
1.3.1 Reactividad con metales	19
1.3.2 Reactividad con compuestos orgánicos	22
1.4 Reacciones de radicales hidroxilo	24
1.5 Técnicas de detección y cuantificación	24
1.5.1 Cuantificación de •OH en la atmósfera	25
1.5.2 Cuantificación de •OH en agua	25
Referencias	26

---

### CAPÍTULO 2

---

#### TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA

2.1 Necesidad de los procesos de oxidación avanzada (POA) para tener un mundo más sostenible	29
2.2 El radical hidroxilo: origen de los POA y cómo la electroquímica entró a formar parte del mundo de oxidación avanzada	30
2.3 Procesos electroquímicos superficiales de oxidación avanzada	31
2.4 Procesos electroquímicos volumétricos de oxidación avanzada	35
2.5 Activación de oxidantes electrogenerados por irradiación de luz UV y la aplicación de ultrasonido	38
2.6 Futuro de las técnicas electroquímicas de oxidación avanzada	40
Referencias	41

---

### CAPÍTULO 3

---

#### OZONO. GENERACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y APLICACIONES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

3.1 Características físicas y químicas del ozono	45
3.1.1 Aplicaciones del ozono	50
3.2 Generación de ozono	51
3.2.1 Determinación de ozono	52
3.3 Aplicación de ozono como proceso de oxidación avanzada	54
3.4 Procesos combinados ozono electroquímico	57
Conclusiones	58
Referencias	59

---

## CAPÍTULO 4

---

### PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

4.1 Antecedentes históricos	63
4.2 Descripción general	63
4.3 Características físicoquímicas	64
4.4 Formas de activación y descomposición	64
4.5 Métodos de obtención y ventajas competitivas en su uso	66
4.6 Usos y Aplicaciones	68
4.6.1 Aplicaciones ambientales del peróxido de hidrógeno	68
4.6.2 Aplicación en procesos de oxidación avanzada	68
4.7 Métodos de cuantificación peróxido residual	73
Referencias	74

---

## CAPÍTULO 5

---

### TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE HETEROGÉNEA: ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÓMICOS Y AMBIENTALES

5.1 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea	77
5.2 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea: aspectos cinéticos	84
5.3 Factores que afectan el desempeño de procesos fotocatalíticos en fase heterogénea	85
5.3.1 Preparación y activación del catalizador	85
5.3.1.1 Método sol-gel	86
5.3.1.2 Método de calcinación a alta temperatura	86
5.3.1.3 Método mezclado de solventes y calcinación a alta temperatura	86
5.3.1.4 Método de deposición química o física de vapor	87
5.3.1.5 Métodos oxidativos por vía química y electroquímica	87
5.3.2 Concentración del contaminante y del catalizador	87
5.3.3 Temperatura y pH	88
5.3.4 Longitud de onda e intensidad de la radiación	89
5.4 Impacto de las características del agua residual en la eficiencia del proceso	90
5.5 Consideraciones sobre la selección de condiciones operativas, el tipo de reactor y el modo de operación en procesos en fase homogénea y heterogénea	91
Referencias	94

---

## CAPÍTULO 6

---

### FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UV

6.1 Procesos fotocatalíticos heterogéneos mediante radiación UV	97
6.2 Fotocatalizadores	100



6.2.1 Propiedades de los fotocatalizadores (ópticas, estructurales, morfológicas y texturales)	101
6.3 Eficiencia fotónica	105
6.4 Rendimiento cuántico	106
6.5 Campo de radiación	107
6.6 Tipos y selección de la fuente de radiación	109
6.7 Fenómenos de transporte en foto-reactores multifásicos	110
Referencias	113

---

## CAPÍTULO 7

---

### FOTOCATÁLISIS VIS

7.1 Contaminación del agua	117
7.2 Principales contaminantes	118
7.3 Procesos para remoción de contaminantes en agua	119
7.4 Fotocatálisis heterogénea	120
7.5 Semiconductores utilizados como fotocatalizadores	122
7.6 Degradación fotocatalítica de verde de malaquita usando películas delgadas de TiO <sub>2</sub> modificado con Sn: Estudio de las rutas de reacción seguidas en la fotodegradación catalítica	124
Referencias	131

---

## CAPÍTULO 8

---

### ELECTROFOTOCATÁLISIS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES

8.1 Los fundamentos de la electrofotocatálisis	133
8.2 Los fotocatalizadores	136
8.2.1 Materiales modificados	137
8.2.2 Síntesis de los fotoelectrodos	139
8.3 Los sistemas electrofotocatalíticos	140
8.3.1 Parámetros operacionales	142
8.4 Aplicaciones en la degradación de contaminantes	144
8.4.1 Contaminantes orgánicos	146
8.4.2 Contaminantes inorgánicos	146
8.4.3 Aguas residuales reales	147
8.5 EFC aplicada a la desinfección	147
8.6 Conclusiones y perspectivas	148
Referencias	149

---

## CAPÍTULO 9

---

### ELECTROOXIDACIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

9.1 Fundamentos de electrocatálisis	153
9.2 Oxidación Electroquímica Avanzada (OEA)	154

9.3 Historia de los POEA	155
9.4 Fundamento y mecanismo de los POEA	156
9.5 Efecto del oxígeno molecular durante la degradación por OEA	162
9.6 Ventajas y desventajas de los POEA	164
9.7 Oxidación electroquímica avanzada indirecta	166
9.7.1 Especies reactivas de oxígeno	167
9.7.1.1 Ozono	168
9.7.1.2 Peróxido de hidrógeno	171
9.7.1.3 Radicales hidroxilos	172
9.7.2 Cloro activo	179
9.7.3 Peroxi-compuestos	184
9.7.3.1 Anión peroxodisulfato (persulfato) y radicales sulfato	184
9.7.3.2 Peroxodicarbonatos	188
9.7.3.3 Peroxofosfatos	189
9.8 Conclusión	190
Referencias	192

---

## CAPÍTULO 10

---

### PROCESOS FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

10.1 Reacción Fenton	201
10.1.1 Dosis de $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$	201
10.1.2 Temperatura	202
10.1.3 pH	202
10.2 Procesos Fenton	202
10.2.1 Fenton homogéneo	202
10.2.2 Fenton heterogéneo	203
10.3 Clasificación de los procesos Fenton	203
10.3.1 Foto-Fenton / Solar-Fenton	203
10.3.2 Electro-Fenton / Foto Electro-Fenton	204
10.3.3 Galvano-Fenton	204
10.3.4 Sono Fenton / Sono Foto-Fenton	205
10.3.5 Fenton-like	205
10.3.6 Bioelectro-Fenton	206
10.4 Aplicaciones de los procesos Fenton en el tratamiento de aguas	206
10.4.1 Agua residual industrial	206
10.4.2 Agua residual de la industria farmacéutica	208
10.4.3 Agua residual de la industria textil	209
10.4.4 Plaguicidas	210
10.5 Procesos Fenton acoplados a tratamientos biológicos	210
10.5.1 Aplicaciones del proceso acoplado	211
10.5.2 Estrategia de acoplamiento	212
Referencias	214

---

## CAPÍTULO 11

### PROCESOS FENTON-LIKE

11.1 Tipos de sistemas Fenton	219
11.1.1 Fenton heterogéneo	219
11.1.2 Fenton homogéneo	219
11.1.3 Características físicas del catalizador	219
11.2 Fundamento de la reacción Fenton y Fenton-like	220
11.3 Variables y condiciones del proceso Fenton-like	222
11.3.1 Efecto del pH	222
11.3.2 Efecto de la temperatura	223
11.3.3 Efecto de la concentración	223
11.3.4 Agentes complejantes	224
11.4 Ventajas y desventajas	224
11.5 Aplicaciones	225
Referencias	226
<b>CONSIDERACIONES FINALES</b>	<b>227</b>



## INTRODUCCIÓN

El tratamiento de agua residual es un tema que se ha pospuesto en países como el nuestro; sin embargo, la disponibilidad de agua en los próximos años será cada vez más reducida. Por ello este libro exhibe el uso de los procesos de oxidación avanzada (POA), como una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas residuales. En 11 capítulos, escritos por diversos especialistas, se detallan principios básicos de los procesos de oxidación avanzada, sus diversas tecnologías y sus aplicaciones dentro del tratamiento de agua, particularidad que lo vuelve un compendio amplio y detallado de gran utilidad para el lector, pues podrá contar con una visión amplia de la aplicación de los POA en el tratamiento de agua.

En el capítulo 1 se describe al radical hidroxilo, base de los tratamientos de oxidación avanzada, desde su importancia en el tratamiento de agua, propiedades fisicoquímicas y su función como agente oxidante. Así también, se realiza un comparativo con otros agentes oxidantes, su reactividad con metales y compuestos orgánicos, las reacciones que involucra y las técnicas de detención y cuantificación, por lo que resulta una excelente introducción para los siguientes capítulos, pues permite conocer a fondo la formación del radical hidroxilo, principio de los tratamientos de oxidación avanzada.

En el capítulo 2 se presentan las tecnologías electroquímicas de oxidación avanzada, se ofrece una visión de la necesidad de los POA dentro de la sostenibilidad, una introducción de los principios básicos de los tratamientos electroquímicos y un panorama del futuro de estas tecnologías donde se tocan temas como el tránsito de los POA: de la investigación académica a la implantación a escala industrial, la reducción de costos, acoplamiento de fuentes renovables, entre otros.

A partir del capítulo 3 el lector podrá encontrar apartados dedicados a los diferentes procesos de oxidación avanzada. Aquí los autores proporcionan una descripción amplia del ozono, empezando por sus características físicas y químicas, una explicación sobre las técnicas para su generación y determinación, su aplicación en procesos de oxidación avanzada y una recopilación de trabajos donde se ha acoplado a otros tratamientos.

El uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante se relata dentro del capítulo 4, donde se aprecian sus características fisicoquímicas, su activación y descomposición, métodos de obtención y cuantificación de peróxido de hidrógeno residual y su aplicación dentro de los procesos de oxidación avanzada.

Los procesos fotocatalíticos han despertado interés en el tema del tratamiento de contaminantes contenidos en agua, por lo que dentro del capítulo 5 se da una introducción a estos procesos, sus principios básicos, una recopilación de su aplicación para diversos contaminantes, preparación y activación de catalizadores y las consideraciones que se deben tomar en cuenta para las condiciones de operación en tales tecnologías.

En los capítulos 6 y 7, se aborda el tema de la fotocatalisis heterogénea Uv y Vis, respectivamente, donde los autores dan a conocer cada una de estas tecnologías, el mecanismo de reacción involucrado, las propiedades de los fotocatalizadores y fuentes de radiación. En el capítulo 6 el lector podrá encontrar una sección de gran interés dentro

de la ingeniería ambiental, pues se describen los fenómenos de transporte que ocurren dentro de fotoreactores multifásicos, los cuales también son una tendencia dentro del desarrollo de reactores. Se cuenta con una aplicación en el capítulo 7 donde se da a conocer un trabajo de investigación donde se estudió la fotodegradación catalítica de un colorante de uso industrial.

A lo largo del capítulo 8, se explica el proceso de electrofotocatálisis, los fundamentos teóricos, síntesis, usos y aplicaciones de los fotoelectrodos, parámetros operacionales y aplicaciones a partir de contaminantes orgánicos, inorgánicos y aguas reales.

En el capítulo 9, se presenta la electrooxidación, fundamentos de la oxidación electroquímica avanzada (OEA), mecanismos involucrados, ventajas, desventajas y desafíos dentro de la OEA, agentes oxidantes involucrados en la OEA, entre otros aspectos relacionados con una de las tecnologías más eficientes y viables para el tratamiento de agua.

Por último, los procesos Fenton y Fenton-like se encuentran detallados dentro de los capítulos 10 y 11; entre ellos, el lector podrá encontrar el fundamento de ambas tecnologías, las variables y condiciones que se deben cuidar en este tipo de procesos, los tipos de sistemas Fenton que se desencadenan a partir de estos principios, ventajas, desventajas y aplicaciones.

## CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LOS RADICALES HIDROXILO

Mayra Rodríguez Peña<sup>a</sup>, Carlos Eduardo Barrera Díaz<sup>a</sup>

### 1.1 Importancia en el tratamiento de agua del radical hidroxilo

El consumo de agua se ha incrementado debido a que todas las actividades del ser humano están directa o indirectamente relacionadas con procesos que involucran agua. Es así que la fabricación de alimentos, medicinas, textiles y componentes electrónicos usan agua. Sin embargo, no en todas las ocasiones al agua que resulta del proceso, conocida como agua residual, se le proporciona un tratamiento adecuado. La necesidad de tener nuevas opciones de tratamiento que permitan mejorar la calidad del agua residual ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos más eficientes para la eliminación de compuestos químicos contaminantes, que presentan una alta toxicidad o baja biodegradabilidad.

Una opción que actualmente está siendo desarrollada para poder llevar a cabo el tratamiento de agua que contenga contaminantes es el desarrollo de los llamados procesos de oxidación avanzada (POA), que posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes. Fueron introducidos por Glaze y colaboradores (1987) como procesos que involucran radicales hidroxilo en cantidad suficiente para la purificación del agua, usándose como agentes oxidantes (Glaze *et al.*, 1987).

En general, el mecanismo de acción de los radicales hidroxilo se basa en que los contaminantes orgánicos interactúan con el radical hidroxilo a través de vías de adición o extracción de hidrógeno, dando como resultado un radical centrado en el carbono, el cual posteriormente reacciona con el oxígeno molecular para formar un radical peroxilo que experimenta reacciones posteriores, generando una gran cantidad de productos de oxidación como cetonas, aldehídos o alcoholes (Ameta, 2018).

La eficiencia de los  $\cdot\text{OH}$  depende del método de oxidación avanzada seleccionado, las características físicas y químicas del contaminante objetivo y las condiciones de operación. Sin embargo, una de sus principales ventajas es que estos pueden generarse a presión y temperatura ambiente, convirtiéndose en alternativa atractiva para su uso en el tratamiento de agua residual, pues genera un costo de operación bajo en comparación a tratamientos de agua residual convencionales.

Ahora bien si hablamos sobre los beneficios que se tienen en los tratamientos de oxidación avanzada en agua residual al trabajar con el radical hidroxilo, es importante

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlaconulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

mencionar que es un agente oxidante que se encuentra dentro de la naturaleza del agua, pues éstos pueden ser generados por la oxidación de la misma, mediante el proceso conocido como electrooxidación. Esta disposición le confiere ventajas significativas sobre otros agentes oxidantes como podrían ser  $O_3$ ,  $F_2$  o  $H_2O_2$ .

Cuando nosotros trabajamos con ozono, la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual, puede llevarse por medio de dos mecanismos: a) de manera directa donde los contaminantes son degradados por el ozono molecular ( $O_3$ ) y b) de manera indirecta, logrando la degradación por vía de radicales hidroxilo, producto de la reacción entre el agua y el ozono. La principal desventaja de trabajar con este agente oxidante, es el hecho de lograr la correcta transferencia de masa al entrar en contacto con el agua y las diferentes interfaces que este debe romper dentro del medio. Lo que no sucede, por ejemplo cuando se trabaja con  $H_2O_2$ , pues este al encontrarse en estado líquido cuenta con una solubilidad infinita en el agua, lo que mejora la transferencia de masa. Sin embargo, tanto al usar  $O_3$  como  $H_2O_2$ , estos deben ser agregados al agua o bien producidos *insitu* mediante configuraciones de electrodos especiales, lo que no sucede si trabajamos con  $\bullet OH$  pues este ya se tiene a disposición al oxidar el agua.

De igual manera, al usar los radicales hidroxilo no se cuenta con una alteración en la calidad del agua, que posteriormente tenga que ser tratada para la disposición final de la misma. En comparación con el flúor, los  $\bullet OH$  no muestran toxicidad, pues se ha mostrado mediante diversos estudios, que el tratamiento de fluoración del agua ocasiona efectos significativos en los seres vivos que se encuentran en contacto con la misma, asociándose con casos de osteoporosis (Danielson *et al.*, 1992), efectos neurológicos (Choi *et al.*, 2012), problemas endocrinos como hipotiroidismo (Peckham *et al.*, 2015), entre otros.

Debido a todo lo mencionado anteriormente y la tendencia actual por el tratamiento de agua residual mediante los radicales hidroxilo, dentro de este capítulo se muestran características y propiedades fisicoquímicas del  $\bullet OH$ , procesos de obtención, reactividad y técnicas de detención y cuantificación.

## 1.2 Radical hidroxilo

Un radical (también llamado radical libre) se refiere a una molécula con al menos un electrón desapareado en su extremo caparazón de electrones. A causa de esta presencia de un electrón desapareado, los radicales libres son altamente reactivos.

Los radicales hidroxilo fueron descubiertos por primera vez en 1934 por Haber y Weiss, en lo que hoy se conoce como la reacción de Fenton. Los radicales  $\bullet OH$  están compuestos por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno que los hace altamente reactivos, permitiendo robar fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar moléculas de agua. Bajo la mayoría de las condiciones atmosféricas rigen la capacidad oxidativa de la atmósfera natural (Gligorovski *et al.*, 2014).

El radical hidroxilo es catalogado como uno de los agentes oxidantes más fuertes, pues se encuentra solo por debajo del  $F_2$ . En la tabla 1.1, se muestra su potencial de oxidación respecto a otros agentes oxidantes conocidos (Craig W. Jones & James, 1999).



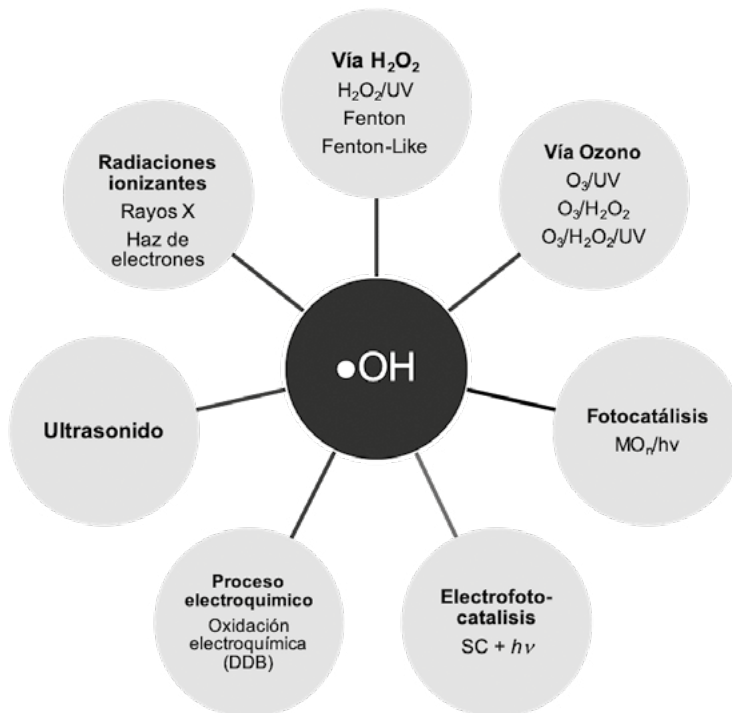
**Tabla 1.1** Potenciales de oxidación de agentes oxidantes

Oxidante	E <sup>0</sup> /V	Oxidante	E <sup>0</sup> /V
F <sub>2</sub>	3.06	KMnO <sub>4</sub>	1.70
•OH	2.80	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.70
O <sub>2</sub>	2.42	HOCl	1.49
O <sub>3</sub>	2.01	Cl <sub>2</sub>	1.27
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	1.81	ClO <sub>2</sub>	1.27
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.76	O <sub>2</sub>	1.20

Fuente: (Craig W. Jones & James, 1999).

En los procesos de oxidación avanzada el radical hidroxilo, puede generarse mediante diferentes métodos, algunos de ellos se presentan en la figura 1.1.

**Figura 1.1** Generación de radicales hidroxilo por diferentes procesos de oxidación avanzada



### 1.2.1 Características fisicoquímicas

Dentro de sus propiedades fisicoquímicas destacan las siguientes:

- Cuentan con una alta reactividad
- El radical hidroxilo es un radical libre neutro (Dorfman & Adams, 1973)
- Tiene carga cero (Dorfman & Adams, 1973)

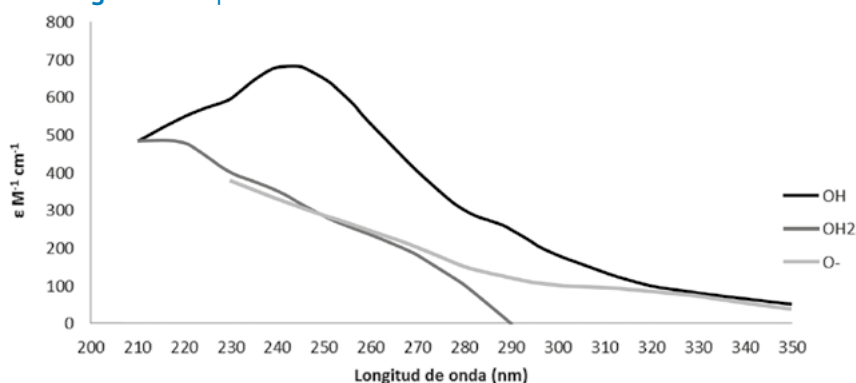
- Vida muy corta, aproximadamente un segundo (Gligorovski *et al.*, 2014) Debido a que el  $\bullet\text{OH}$  es extremadamente reactivo, no sobrevive a más de unas pocas colisiones después de su formación, por lo que reacciona muy cerca al ion metálico que dio lugar a su formación
- El radical hidroxilo se comporta como un ácido débil, experimentando una disociación iónica en una solución fuertemente básica ( $\text{pK}_{11.9} \pm 0.2$ ) (Dorfman & Adams, 1973)
- Potencial oxidante de 2,8 V (Mandal, 2018)
- Absorción óptica
- Coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon \sim 600 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda \sim 235 \text{ nm}$  y  $370 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda \sim 260 \text{ nm}$ ) (Zellner H. *et al.* 1995) (Rabani, T. *et al.*, 1966)
- Coeficiente de difusión  $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
- Calor de hidratación 88 kcal / mol (Benjamin & Gold, 1954)
- Afinidad electrónica en el agua aproximadamente 5.8 eV (Dorfman & Adams, 1973)

En soluciones acuosas, el oxidante más potente entre los oxiradicales es el radical hidroxilo libre ( $\bullet\text{OH}$ ) que tiene un potencial estándar de reducción de  $E^0 (\bullet\text{OH} / \text{OH}^-) = 1.9 \text{ V}$  y un potencial derivado en soluciones ácidas de  $E (\text{H}^+, \text{OH}) / \text{H}_2\text{O} = 2.8 \text{ V}$ .

El potencial de reducción de su base conjugada,  $\text{O}^-$  es  $E^0 (\text{O}^-, \text{H}_2\text{O}) / 2\text{OH}^- = 1,77 \text{ V}$ . El potencial de reducción de  $\text{O}_2$  en agua [versus (Electrodo Estándar de Hidrógeno) EEH;  $\text{O}_2$  en 1 atm] es  $E^0 (\text{O}_2 / \text{O}_2^-) = -0.33 \text{ V}$ ; el valor calculado en 1 M  $\text{H}^+$  para  $E^0 (\text{H}^+, \text{O}_2 / \text{HO}_2)$  0.05 V. Los valores estimados para  $E^0 (\text{O} / \text{O}^-)$  van desde 1.4 a 1.6 V (Bielski & Cabelli, 1995).

El espectro de absorción del  $\bullet\text{OH}$  es de uso limitado en estudios de cinética, pues este absorbe en el rango bajo de ultravioleta (UV) con una pico a 230nm  $E = 665 \pm 25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Czapski & Bielski, 1993). En la figura 1.2, podemos observar el espectro de absorción del radical hidroxilo frente a los espectros de  $\text{HO}_2$  y  $\text{O}_2$  que tienen un máximo de absorción a 225nm ( $\epsilon = 1400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 245 nm ( $\epsilon = 2350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente.

**Figura 1.2** Espectro de absorción del  $\bullet\text{OH}$  contra otros oxidantes



Fuente: (Czapski & Bielski, 1993).

### 1.3 Reactividad del radical hidroxilo

Dentro de las reacciones químicas importantes que ocurren en el agua están las del radical hidroxilo libre  $\bullet\text{OH}$ , el cual es producto de descomposición reactiva del agua que exhibe fuertes propiedades oxidantes. Las reacciones de radicales hidroxilo resultan importantes en sistemas químicos y biológicos. En los sistemas químicos, estas reacciones pueden ser pasos fundamentales en la hidroxilación y oxidación de los sistemas acuo-orgánicos, en la oxidación de iones inorgánicos y complejos iónicos, y en el inicio de la polimerización.

Las reacciones químicas del radical hidroxilo en el agua se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes (Dorfman & Adams, 1973). Éstos son:

(a) *Adición*



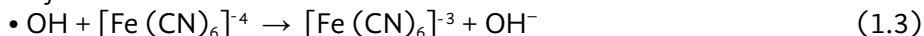
En esta reacción el radical hidroxilo se agrega a un compuesto no saturado, alifático o aromático, para formar un producto de radicales libres (reacción 1.1). Un ejemplo es la adición a compuestos aromáticos, a partir de la cual se forman diversos radicales ciclohexadienilo:

(b) *Abstracción de hidrógeno*



Se tiene lugar a la formación de un radical libre y agua (reacción 1.2).

(c) *Transferencia de electrones*



Como resultado se forman iones en un estado de valencia más alto, un átomo o radical libre si se oxida un ion mononegativo, y el ion hidróxido (reacción 1.3).

(d) *Interacción Radical*



El radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo (reacción 1.4), o con un radical diferente, se combina o desproporciona para formar un producto estable.

#### 1.3.1 Reactividad con metales

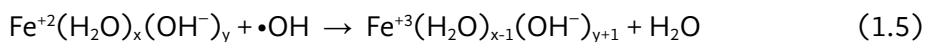
La principal diferencia entre la reactividad de  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}$ ; hacia metales es que el  $\bullet\text{OH}$  es un oxidante muy poderoso, mientras que  $\text{O}$ ; puede ser oxidado o reducido por metales. Esto significa que los radicales  $\bullet\text{OH}$  pueden permitir el acceso a los estados de oxidación

inusuales de los metales. Por el contrario, el superóxido puede, en algunos casos, ser catalíticamente dismutado por metales y complejos metálicos.

El radical  $\bullet\text{OH}$  puede reaccionar con complejos metálicos a través de una serie de diferentes modos (Berdnikov, 1973; Buxton & Sellers, 1977; Waltz, 1988); puede agregarse al metal, puede abstraer un átomo de hidrógeno de una molécula de agua enlazada o ion OH, puede someterse a transferencia de electrones en la esfera exterior (aunque este mecanismo no está probado), o puede agregar, abstraer un H átomo de un ligando y luego transferir un electrón al metal.

### Complejos de hierro

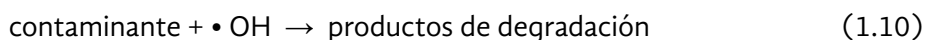
La reacción entre radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (reacción 1.5), se lleva a cabo a una velocidad promedio de  $K_{49} = 3.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  en el rango de pH entre 1.0 y 7.0.



El mecanismo más probable es donde se involucra la abstracción del átomo de H por el radical OH. Por el contrario, cuando el ión ferroso está completamente ligado por cianuro,  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ , la reacción con  $\bullet\text{OH}$  está virtualmente controlada por difusión;  $k = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$  (Buxton *et al.*, 1988). Aquí, la abstracción del átomo H por el radical OH es imposible y el mecanismo implica un transeúnte de muy corta vida o se procede por un mecanismo de transferencia de electrones (Bielski & Cabelli, 1995).

### Reacción de Fenton

Mediante la reacción de Fenton, se utilizan iones ferrosos para reaccionar con el peróxido de hidrógeno, produciendo radicales hidroxilo, los cuales actúan como agentes oxidantes y ayudan a degradar los contaminantes orgánicos como se muestra en las reacciones (1.6-1.10) (Ameta *et al.*, 2018; Wang, 2008).



Este tipo de tratamiento cuenta con algunas desventajas al momento de su aplicación, pues se requieren pH especiales de 2.8-3.0 para que se lleva a cabo la reacción, que generalmente resulta en la necesidad de acidificación y posterior neutralización y además cuando el peróxido de hidrógeno y el hierro se agregan externamente, aumentan el costo por su compra, almacenamiento y el transporte, por otra parte el impacto ambiental

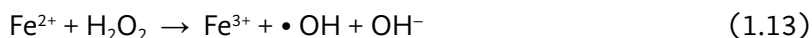
de la producción descentralizada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, así como el uso de altas cantidades de sales de hierro que generan lodos y posteriormente se requiere un tratamiento (Moreira *et al.*, 2017). Debido a esto han surgido otras alternativas con el mismo fundamento de la reacción fenton, como son Electro Fenton, Fenton-like, Foto-Fenton, Bioelectro-Fenton (tecnologías que se tratarán más a fondo en el capítulo 10 y 11).

Encontrando que el oxidante en la química de Fenton no solo puede ser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El HClO también es capaz de reaccionar con Fe<sup>2+</sup> en un tipo de Fenton reacción, produciendo grandes cantidades de •OH en el volumen (Candeias, Patel, Stratford, & Wardman, 1993). Además, otros iones de metales catalíticos activos como el cromo, cerio, cobre, cobalto, manganeso y el rutenio pueden descomponer directamente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en •OH a través de vías convencionales de Fenton (Bokare & Choi, 2014).

### *Electro-Fenton*

El proceso de EF (Electro-Fenton) es el tratamiento de oxidación avanzada más conocido y popular basado en la química de reacción de Fenton (Moreira *et al.*, 2017). Comprende:

- La electrogeneración *in situ* del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un cátodo carbonoso alimentado con oxígeno puro o aire (reacción 1.11)
- La adición de Fe<sup>2+</sup> catalizador a la solución
- La reducción catódica de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, con la consiguiente producción continua de Reactivo de Fenton (reacción 1.12 y 1.13)



Otra alternativa aún más rentable es la electrogeneración de hierro a través del uso de un ánodo de sacrificio de hierro (reacción 1.14).



### *Reacción Fenton-like*

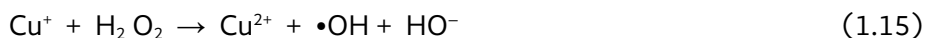
Debido a las desventajas del uso de hierro en la reacción de Fenton, las nuevas tendencias en la investigación se basan en encontrar nuevos catalizadores de Fenton prácticamente aceptables y económicamente viables para generar •OH.

Surgiendo así, los llamados procesos Fenton-like, los cuales consisten en procesos de tipo Fenton heterogéneos y homogéneos. En los procesos Fenton heterogéneos el Fe<sup>2+</sup> en el reactivo de Fenton puede remplazarse con un catalizador sólido, mientras que los procesos homogéneos se deben a una combinación de otros complejos de iones metálicos / ion metálico-ligando orgánico y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2016).

Estos nuevos catalizadores, deben exhibir múltiples estados de oxidación porque las especies catalíticamente activas con un estado de oxidación específico pueden regenerarse fácilmente desde una forma inactiva a través de un simple redox.

Para lograr este objetivo, los estados redox activos e inactivos deben ser estables en un amplio rango de pH, evitando así la precipitación de las especies catalíticas. Los elementos con múltiples estados de oxidación descomponen eficazmente el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incluso a pH neutro en condiciones de reacción tanto homogéneas como heterogéneas (Bokare & Choi, 2014). Siendo esta una de sus principales ventajas, pues nos permite trabajar en un rango de pH mucho más amplio que el mencionado ya anteriormente en los procesos Fenton clásicos (pH 2.8-3.0).

Dentro de los otros metales que pueden ser utilizados se encuentran el cobalto y el cobre, en un estado de baja oxidación (Ameta *et al.*, 2018) (reacción 1.15), como introducción mencionaremos al cobre, el cual tiene ventajas sobre el hierro, pues mientras el complejo acuoso del hierro es soluble en pH debajo de 5, el correspondiente al cobre puede trabajarse aun en condiciones de pH neutro, mostrándose una alternativa de interés para el tratamiento de agua residual pues no se requeriría acidular o cambiar la naturaleza del agua, para llevar a cabo el tratamiento (Nieto-Juarez *et al.*, 2010). Este proceso es más detallado en el capítulo 11.

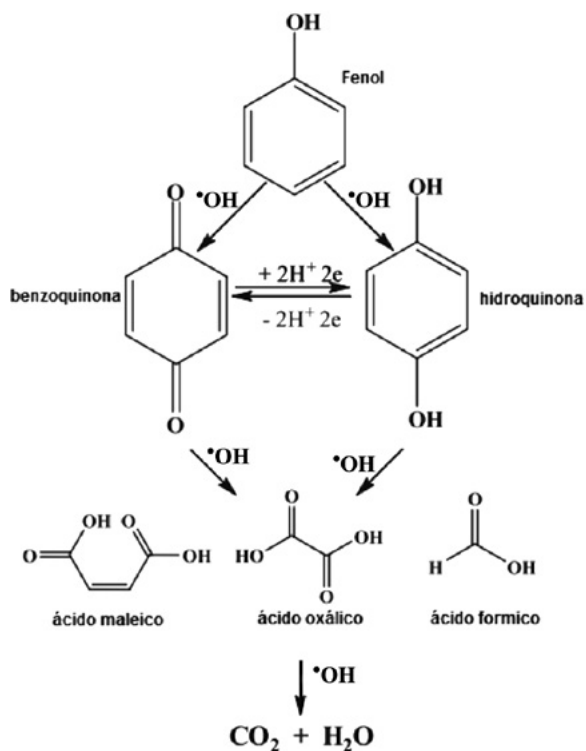


### 1.3.2 Reactividad con compuestos orgánicos

#### *Fenol*

La reacción entre el radical •OH y fenol se encuentra ya bien establecida mediante la degradación oxidativa en electrodos de diamante dopado con boro, donde el mecanismo nos muestra como primera especie formada el sistema redox benzoquinona-hidroquinona (figura 1.3). Posteriormente, la apertura oxidativa del anillo de seis miembros produce los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (ácido maleico, ácido oxálico y ácido fórmico, a través de etapas de escisión oxidativa consecutivas. Estas etapas de oxidación sucesivas producirían idealmente una mineralización de productos orgánicos a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como productos finales; sin embargo, esto depende de la naturaleza del compuesto orgánico que se va a eliminar, pues es posible que los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (compuestos biodegradables) sean los compuestos finales del proceso, limitando el decaimiento de las curvas de remoción del compuesto como pueden ser de Demanda Química de Oxígeno (DQO) o Carbón Orgánico Total (COT), como es el caso de diversos trabajos (Espinoza-Montero *et al.*, 2013).

**Figura 1.3** Mecanismo de degradación del fenol hasta la mineralización total



### Herbicidas

Dentro del tratamiento de efluentes, los herbicidas resultan ser compuestos importantes por degradar y resistentes a la biodegradación, por lo que los tratamientos de oxidación avanzada se han dirigido a este tipo de compuestos para llegar en algunos casos hasta su mineralización. Un ejemplo de esto es el 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) el cual es un herbicida fenoxi clorado, ampliamente utilizado para controlar muchos tipos de malezas de hoja ancha. Este herbicida sistémico es considerado moderadamente tóxico por la Organización Mundial de la Salud, pues ha mostrado alteraciones en el sistema nervioso de los humanos y animales.

Su tratamiento por fotólisis única, electrólisis con ánodo BDD e irradiación UV combinada, sugiere una ruta de degradación por radicales hidroxilo  $\bullet\text{OH}$ , donde la principal vía de degradación es la eliminación del grupo alquilo unido seguido por la adición de especies  $\bullet\text{OH}$  permitiendo la formación del 4-clororesorcinol. Sin embargo, en el medio de cloruro, la sustitución del cloro conduce a la formación de compuestos clorofenólicos, debido a la alta producción de los átomos de cloro activos. En medio de sulfato, donde solo se considera que el  $\bullet\text{OH}$  es el oxidante principal, la vía principal después de la formación de 4-clororesorcinol es la hidroxilación consecutiva del anillo aromático que conduce a la formación de hidroquinona, que luego se oxida a benzoquinona.

En resumen la oxidación adicional de este compuesto conduce a la formación de 4-clororesorcinol, clorofenol, hidroquinona y benzoquinona. Los ataques sucesivos del radical hidroxilo conducen a ácidos carboxílicos que finalmente se convierten en CO<sub>2</sub> (Souza *et al.*, 2016).

#### 1.4 Reacciones de radicales hidroxilo

Los mecanismos postulados de las reacciones de radicales •OH resultan ser complejos. Sin embargo, en general, en la mayoría de las condiciones, •OH reacciona mediante una adición a un enlace insaturado carbono-carbono, sustitución de anillo aromático, abstracción de átomo de hidrógeno u oxidación monoelectrónica (Gligorovski *et al.*, 2014).

Cuando los radicales hidroxilo son producidos mediante la adición de agentes oxidantes para el tratamiento de agua residual, como es el caso de peróxido de hidrógeno, el cual es un químico “verde” que deja oxígeno gas y agua como subproductos, ampliamente utilizado, por ejemplo, para blanquear la pulpa, el papel y los textiles (Brillas *et al.*, 2009) se debe tener principal cuidado con la dosis suministrada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pues si esta es mayor a la óptima, es decir se tiene un exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se originan reacciones competitivas con efectos inhibidores presentando una disminución en la velocidad de degradación, generando el radical perhidroxilo (•OH<sub>2</sub>). Se observa de las reacciones 1.16 a 1.19 el consumo del radical hidroxilo, lo que conduce a una disminución del poder oxidativo del proceso. El peróxido de hidrógeno en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilo formando el perhidroxilo (•OH<sub>2</sub>) radical menos reactivo (Baxendale & Wilson, 1957; Rodríguez *et al.*, 2008).



La conversión de •OH en HO<sub>2</sub>/ O<sub>2</sub> por peróxido de hidrógeno tiene la ventaja de que este sistema se puede usar para generar O<sub>2</sub> en condiciones prácticamente anaeróbicas (Bielski & Cabelli, 1995). Sin embargo, en presencia de cantidades desconocidas de iones de metales de transición, este método puede conducir a resultados erróneos debido a las reacciones de tipo Fenton.

#### 1.5 Técnicas de detección y cuantificación

Las reacciones en fase gaseosa, líquida y heterogénea de los radicales •OH con compuestos orgánicos son a menudo procesos químicos complejos que se producen a través de varios intermedios parcialmente oxidados. Por lo que, su cuantificación debe hacerse en



“tiempo real”, es decir, en la escala de tiempo en que realmente existen, debido a esto las técnicas con las que se decidan detectar o cuantificar deben responder a los cambios rápidos en la concentración de radicales y la duración. Algunos de los diagnósticos más empleados hasta el momento son: la radiolisis por pulsos combinada con métodos de competencia cinética, fluorescencia inducida por láser y resonancia electrónica de espín (ESR) asociada con la técnica de trampa de espín (Gligorovski *et al.*, 2014).

### 1.5.1 Cuantificación de •OH en la atmósfera

Las concentraciones en la atmósfera de los radicales hidroxilo dependen de las condiciones ambientales, como la nubosidad y la humedad, la intensidad de la radiación solar entrante y la presencia de contaminantes urbanos o naturales. En principio, las concentraciones locales de •OH se pueden medir directamente por ejemplo, a través de fluorescencia inducida por láser. Sin embargo, con la tasa de producción de •OH tan variable y su duración tan corta es difícil medir la capacidad de autolimpieza de la atmósfera global, o incluso regional. El instrumento HORUS (unidad de medida de radicales Hidroxilo basada en espectroscopía de fluorescencia) utiliza fluorescencia inducida por láser (LIF) de la molécula OH, basada en la técnica de ensayo fluorescente por expansión gaseosa (FAGE) (Martínez *et al.*, 2010).

Existen técnicas para la medición a largo plazo de •OH, este seguimiento es de manera indirecta pues generalmente se basa en el monitoreo sustancias químicas atmosféricas cuyas fuentes están bien establecidas y para las cuales se cree que la oxidación iniciada por •OH es el mecanismo de eliminación, por ejemplo el monitoreo a largo plazo de trazas de metilcloroformo, detectando concentraciones diarias de •OH entre 100 mil y 20 millones de radicales hidroxilo por  $\text{cm}^3$  (Riedel & Lassey, 2008).

### 1.5.2 Cuantificación de •OH en agua

Una técnica de cuantificación de radicales hidroxilo en procesos de oxidación avanzados y sistemas biológicos, es mediante el uso del dimetilsulfóxido (DMSO), debido a su alta solubilidad, baja volatilidad y gran velocidad constante de reacción con radicales hidroxilo. La vía de degradación de DMSO tras la reacción con radicales hidroxilo da como resultado la formación de radicales metilo y ácido metanosulfínico como productos intermedios primarios. El radical metilo formado por la reacción de DMSO y el radical hidroxilo reacciona con el oxígeno para formar formaldehído. La estequiometría de reacción y la evidencia experimental indican que 2 mol de radical hidroxilo rinde 1 mol de formaldehído. Experimentalmente se hace uso de la pendiente de la concentración de formaldehído con el tiempo (Sahni & Locke, 2006).

Por otra parte, existe también métodos indirecto, como por ejemplo el basado en la eliminación por cumarina, el •OH reacciona con la cumarina para dar lugar a varias hidroxycumarinas, entre las cuales la 7-hidroxycumarina es el único producto que

produce fluorescencia. Su producción es específica y proporcional a la concentración de  $\bullet\text{OH}$  y puede cuantificarse mediante fluorescencia a 450 nm, realizando una curva de calibración (Gilles *et al.*, 2018).

También se puede conocer la concentración del radical hidroxilo mediante la cuantificación de productos hidroxilados por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC), realizando curvas de calibración de los analitos. Por ejemplo, mediante el uso ácido salicílico como secuestrante de hidroxilo y cuantificando sus productos hidroxilados ácido 2,3-dihidroxibenzoico y ácido 2,5-dihidroxibenzoico. Está bien establecido que, 2,3-DHBA se produce en mayor cantidad que 2,5-DHBA cuando los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) se producen químicamente, mientras que 2,5-DHBA se favorece sobre 2,3-DHBA cuando el ( $\bullet\text{OH}$ ) radicales se producen electroquímicamente (Saha & Gupta, 2018).

Elovitz y Von Gunten (1999) por su parte propusieron un método indirecto, basado en el uso de un compuesto de sonda (por ejemplo, ácido p-clorobenzoico PCBA), que reacciona fácilmente con  $\bullet\text{OH}$ , pero permanece casi indiferente a  $\text{O}_3$  (las constantes de velocidad de la reacción de PCBA con  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}_3$  son  $5 \times 10^9$  y  $0.15 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente). Cuando el compuesto de la sonda y el eliminador están presentes en el agua, el consumo de  $\bullet\text{OH}$  será debido a ambos. Posteriormente se define una constante  $R_{\text{ct}} = [\bullet\text{OH}] / [\text{O}_3]$  como la relación de exposiciones  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}_3$ ,  $R_{\text{ct}}$  para estimar la concentración de radicales hidroxilo a lo largo de la reacción (Khuntia *et al.*, 2015).

Algunos de los métodos directos implican la radiólisis para generar radicales hidroxilo. En este método, en primer lugar, las constantes de velocidad de crecimiento de pseudo primer orden para la reacción de  $\bullet\text{OH}$  con un microcontaminante se determinan ajustando la cinética de crecimiento exponencial a la absorbancia dependiente del tiempo para diferentes concentraciones. Las constantes de velocidad del radical hidroxilo se determinan luego a partir de la relación lineal obtenida trazando las constantes de velocidad del pseudo primer orden frente a la concentración de microcontaminante (Mandal, 2018).

## Referencias

- Ameta, R., A. K. Chohadia, A. Jain & P. B. Punjabi (2018). "Fenton and Photo-Fenton Processes" en *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology*, pp. 49-87.
- Ameta, S. (2018). "Introduction" en *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Academic Press*, pp. 1-12.
- Baxendale, J. H. & J. A. Wilson (1957). "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities" en *Journal Transactions of the Faraday Society*, vol. 53, pp. 344-356.
- Benjamin, L. & V. Gold (1954). "A table of thermodynamic functions of ionic hydration" en *Journal Transactions of the Faraday Society*, vol. 50, pp. 797-799.
- Bielski, B. & D. Cabelli (1995). "Superoxide and hydroxyl radical chemistry in aqueous solution" en C. Foote, J. Valentine, A. Greenberg & J. Liebman (eds.), *Active oxygen in chemistry: Springer*, pp. 66-104.

- Bokare, A. D., & W. Choi (2014). "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes" en *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V., vol. 275, pp. 65-108.
- Buxton, G. & R. Sellers (1977). "The radiation chemistry of metal ions in aqueous solution" en *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 22, núm. 3 pp. 195-274
- Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman & A. B. Ross (1988). "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}\cdot$ )" en *Aqueous Solution*, vol. 17, pp. 513-888.
- Brillas, E., I. Sirés & M. A. Oturan (2009). "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry" en *Chemical Reviews*, vol. 109, núm. 12, pp. 6570-6631.
- Czapski, G. & B. Bielski (1993). "Absorption spectra of the OH and OH<sup>-</sup> radicals in aqueous solutions" en *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 41, núm. 3, pp. 503-505.
- Choi, A. L., G. Sun, Y. Zhang & P. Grandjean (2012). "Developmental Fluoride Neurotoxicity: A Systematic Review and Meta-Analysis" en *Environmental Health Perspectives*, vol. 120, pp. 1362-1369.
- Danielson, C., J.L. Lyon, M. Egger & G. K. Goodenough (1992). "Hip Fractures and Fluoridation in Utah's Elderly Population" en *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, vol. 268, núm. 6, pp. 746-748.
- Dorfman M., L. & E. G. Adams (1973). "Reactivity of the Hydroxyl Radical" en *Aqueous Solutions (NSRDS)*, Washington.
- Espinoza Montero, P. J. *et al.* (2013). "Efficient anodic degradation of phenol paired to improved cathodic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD electrodes" en *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, núm. 7, pp. G3171-G3177.
- Gilles, M., *et al.* (2018). "Quantification of hydroxyl radicals and solvated electrons produced by irradiated gold nanoparticles suggests a crucial role of interfacial water" en *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 525, pp. 31-38
- Glaze, W. H., J. W. Kang & D. H. Chapin (1987). "The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation" en *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, núm. 4, pp. 335-352.
- Gligorovski, S. *et al.* (2014). "Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}$ )<sub>2</sub>" en *Chemical Reviews*, vol. 115, núm. 24.
- Jones, C. W. & C. H. James (1999). "Activation of hydrogen peroxide using inorganic and organic species" en C. W. Jones (ed.), *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Cambridge, U.K.: Royal Soci, pp. 37-78.
- Khuntia, S., S. K. Majumder & P. Ghosh (2015). "Quantitative Prediction of Generation of Hydroxyl Radicals from Ozone Microbubbles", en *Chemical Engineering Research and Design*.
- Lelieveld, J., F. Dentener, W. Peters & M. C. Krol (2004). "On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere" en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4(9/10), pp. 2337-2344.
- Mandal, S. (2018). "Reaction Rate Constants of Hydroxyl Radicals with Micropollutants and Their Significance" en *Journal of Advanced Oxidation Processes*, vol. 21(1).
- Martínez, M. *et al.* (2010). "Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements" en *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, pp. 3759-3773.
- Moreira, F. C., R. A. R. Boaventura, E. Brillas & V. J. P. Vilar (2017). "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, pp. 217-261.

- Nieto Juárez, J. I. *et al.* (2010). "Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: Role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight" en *Environmental Science and Technology*, vol. 44(9), pp. 3351-3356.
- Peckham, S., D. Lowery & S. Spencer (2015). "Are fluoride levels in drinking water associated with hypothyroidism prevalence in England? A large observational study of GP practice data and fluoride levels in drinking water" en *Journal of Epidemiology and Community Health*, vol. 69(7), pp. 619-624.
- Riedel, K. & K. Lassey (2008). "Detergent of the atmosphere" en *Water & Atmosphere*, vol. 16(1), pp. 22-23.
- Rodríguez, T., D. Botelho & E. Cleto (2008). "Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta" en *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 46, pp. 24-38.
- Saha, J. & S. K. Gupta (2018). "The production and quantification of hydroxyl radicals at economically feasible tinchloride modified graphite electrode" en *Biochemical Pharmacology*.
- Sahni, M. & B. R. Locke (2006). "Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors" en *Industrial & Engineering Research*, vol. 45, 5819-5825.
- Souza, F. L. *et al.* (2016). "Removal of pesticide 2, 4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 733-739.
- Thomas, J. K. *et al.* (1966). "Absorption spectrum of the hydroxyl radical" en *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70(7), pp. 2409-2410.
- Wang, N. *et al.* (2016). "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment" en *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4(1), pp. 762-787.
- Wang, S. (2008). "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater" en *Dyes and Pigments*, vol. 76(3), pp. 714-720.

## TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Salvador Cotillas<sup>a</sup>, Engracia Lacasa<sup>a</sup>, Cristina Sáez<sup>b</sup>, Pablo Cañizares<sup>b</sup>,  
Manuel A. Rodrigo<sup>b</sup>

### 2.1 Necesidad de los procesos de oxidación avanzada (POA) para tener un mundo más sostenible

En la actualidad, el crecimiento de la población unido al desarrollo de la actividad industrial ha ocasionado un aumento considerable en el volumen de aguas residuales generadas (UNESCO, 2017). Estos efluentes, tanto urbanos como industriales, presentan una composición fisicoquímica muy variada que condiciona el proceso a realizar para su tratamiento. Las restricciones legales en materia medioambiental y, en concreto, en lo que se refiere a vertidos contaminantes y tratamiento de aguas residuales son cada vez más severas, lo que está obligando a la mayoría de las industrias a la instalación de unidades de tratamiento de sus aguas residuales antes de verter a la estación depuradora de aguas residuales urbanas. En los últimos años, la atención se ha centrado en la eliminación de compuestos químicos, de naturaleza principalmente orgánica, que son resistentes a la degradación fotolítica, biológica y química, debido a la elevada complejidad que presentan sus estructuras químicas.

Estos contaminantes, aún en concentraciones muy bajas, pueden presentar un grave problema para los ecosistemas, así como, para el ser humano. Son los llamados contaminantes emergentes (Jones & De Voogt, 1999) y su efecto en el medio ambiente no sólo depende de la concentración en la que estén presentes, sino también de otros factores como la persistencia, la capacidad de bioacumulación, el tiempo de exposición y los mecanismos de transformación y eliminación. Bajo esta denominación se engloban los productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, drogas u hormonas, entre otros. La presencia de estos contaminantes en el medio es derivada tanto de actividades industriales (industria química, centrales eléctricas, plantas de incineración, etc.) como de fuentes domésticas, de transporte, vertederos, actividades agrícolas y ganaderas, o residuos médicos, entre otras.

Al día de hoy, los procesos de tratamiento convencionales existentes en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas no son capaces de eliminar este tipo de contaminantes por lo que pasan aguas abajo, contribuyendo a agravar el problema medioambiental, causando profundos cambios ecológicos como: la sucesión ecológica,

<sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Albacete. Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida de España S/N. 02071. Albacete.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida Camilo José Cela, 12. 13071. Ciudad Real.

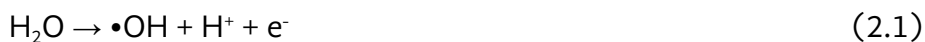
el desarrollo de enfermedades en los seres vivos, o la proliferación de las llamadas superbacterias (o bacterias multirresistentes) (Gopal Rao, 1998, Bou *et al.*, 2000). Por ello, es necesario desarrollar nuevos procesos de tratamiento que permitan eliminar eficazmente este tipo de contaminantes. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) se están postulando como una alternativa eficaz para la eliminación de este tipo de contaminantes (Oturán & Aaron, 2014).

## 2.2 El radical hidroxilo: origen de los POA y cómo la electroquímica entró a formar parte del mundo de oxidación avanzada

Los POA son procesos fisicoquímicos que operan a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, y que son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de agentes contaminantes de forma poco selectiva pero muy activa, ya que involucran la generación de especies muy oxidantes. Concretamente, favorecen la formación de elevadas concentraciones de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), especie que presenta un elevado potencial de oxidación (2,8 V) capaz de mineralizar completamente los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono. Por tanto, el desarrollo de este tipo de procesos, así como, su optimización para aumentar la eficiencia de la degradación de contaminantes orgánicos se ha convertido en un tema de gran interés. Además, los POA pueden desarrollarse solos o acoplados a otros procesos físico-químicos y biológicos para aumentar la biodegradabilidad y disminuir la toxicidad del agua, y así mejorar la eficiencia del tratamiento.

Se trata de una familia de tecnologías en las que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo, y que se diferencian entre sí en la forma en la que se genera dicho radical. Los POA se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Pignatello *et al.*, 2006). La principal diferencia entre ambos es la necesidad de usar una fuente de luz (natural o artificial) que permita una generación eficaz de radicales hidroxilo en los procesos fotoquímicos.

En este contexto, a finales de la década de los 90, la aplicación de electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en la electrolisis de aguas residuales demostró elevadas eficacias en comparación con las obtenidas con otro tipo de electrodos hasta entonces ampliamente utilizados (Perret *et al.*, 1999, Gandini *et al.*, 1999b). Los resultados mostraron por primera vez que el radical hidroxilo, generado a partir de la oxidación del agua (reacción 2.1) sobre la superficie del electrodo, jugaba un papel clave en la degradación de compuestos orgánicos mediante electrolisis (Gandini *et al.*, 1999a, Marselli *et al.*, 2003). A partir de estas investigaciones, la oxidación anódica con este tipo de material electródico comenzó a considerarse como un POA. Por otro lado, la combinación del proceso Fenton con la tecnología electroquímica (Sirés *et al.*, 2014, Brillas *et al.*, 2009) se observó que daba también lugar a procesos muy eficientes, también basados en la producción y uso de radicales hidroxilo. Todo esto ha derivado en una nueva categoría de POA: Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (POEA).



Por tanto, los POEA pueden clasificarse en procesos de superficie o procesos volumétricos, en función del lugar donde se producen la formación masiva de radicales hidroxilo y, en consecuencia, los principales mecanismos de oxidación de los contaminantes.

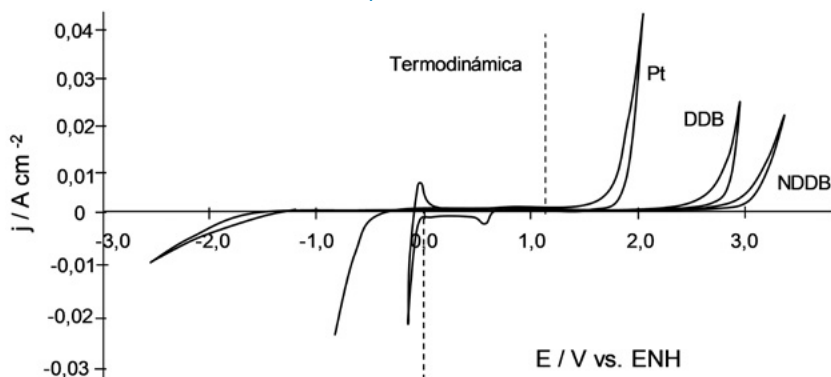
### 2.3 Procesos electroquímicos superficiales de oxidación avanzada

El electrodo DDB presenta propiedades electrocatalíticas excepcionales tales como una elevada conductividad térmica, gran estabilidad, así como, una amplia ventana electroquímica (Fisher *et al.*, 1998). Esto hace, por un lado, que se facilite la liberación de calor generada en los procesos electroquímicos (efecto Joule), protegiendo al electrodo de posibles cambios estructurales y, por otro, garantiza que el diamante sea un material apropiado para la electrosíntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos fuertemente oxidantes en comparación con otros materiales, que también son eficientes como los electrodos basados en óxidos de plomo o estaño, pero que se ven alterados por el ataque químico de estos compuestos oxidantes, llegando incluso a liberar componentes del propio electrodo que presentan gran toxicidad. No obstante, la amplia ventana electroquímica es la característica más destacable de estos electrodos, ya que permite obtener rendimientos eléctricos elevados que permiten desarrollar procesos que con otro tipo de electrodos se ven enmascarados por la oxidación de agua (Sopaj *et al.*, 2015, Cañizares *et al.*, 2006b).

Desde el punto de vista termodinámico la reacción de menor potencial eléctrico se impone frente a la de mayor. Sin embargo, el potencial real al que se produce una reacción es distinto al valor teórico termodinámico. De este modo, se denomina sobrepotencial a la diferencia entre ambos, y su valor depende, fundamentalmente, del material anódico sobre el que se desarrolle el proceso. Por lo que es importante seleccionar aquel material que favorezca la eliminación de materia orgánica persistente frente a la generación de oxígeno por oxidación del agua, que sería la reacción principal del proceso. En este sentido, los electrodos de diamante conductor son considerados por muchos autores como óptimos para este tipo de reacciones (Alfaro *et al.*, 2006). La figura 2.1 muestra las ventanas electroquímicas de 3 tipos diferentes de electrodos, observe que las condiciones reales son diferentes de los valores termodinámicos y que hay una gran diferencia entre el electrodo de Pt y aquellos que contienen diamante.

La electrolisis con ánodos de diamante conductor de la electricidad es un proceso heterogéneo en el que la transferencia de carga se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo, es decir, tanto la oxidación de los contaminantes como la producción de oxidantes tiene lugar en la superficie del electrodo. Sin embargo, este es uno de los inconvenientes que presenta la tecnología, ya que conlleva a limitaciones asociadas a la transferencia de materia. Por ello, paralelamente a los estudios de aplicabilidad de la tecnología, se han llevado a cabo estudios de optimización del reactor electroquímico con el fin de mejorar las condiciones fluidodinámicas y, por tanto, el coeficiente de transferencia de materia (Mousset *et al.*, 2019).

**Figura 2.1.** Ventana electroquímica de los electrodos de platino (Pt), diamante dopado con boro (DDB) y diamante dopado con boro y nitrógeno (NDDB). Condiciones experimentales: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



La degradación de contaminantes mediante electrolisis puede tener lugar por dos mecanismos diferentes: oxidación directa o oxidación mediada (Panizza & Cerisola, 2009, Rajkumar & Kim, 2006, Cañizares *et al.*, 2004b). La prevalencia de uno u otro dependerá de las condiciones de operación durante el tratamiento, principalmente, de la densidad de corriente aplicada. Así, el empleo de bajas densidades de corriente conduce a mecanismos de oxidación directa mayoritariamente, mientras que, los mecanismos de oxidación mediada se ven favorecidos al trabajar a elevadas densidades de corriente. Este comportamiento es debido a la elevada concentración de radicales hidroxilo que se genera al aumentar la densidad de corriente (Marselli *et al.*, 2003, Cañizares *et al.*, 2004a), favoreciendo la oxidación de los compuestos orgánicos por el ataque de estos radicales. En este contexto, cabe destacar que los radicales hidroxilo generados no interactúan con la superficie del diamante, sino directamente con los contaminantes presentes en el efluente a tratar en las proximidades del electrodo, ya que la vida útil de estos radicales es muy baja. Es por ello por lo que este tipo de materiales (electrodos de diamante conductor de la electricidad) se clasifican como electrodos no activos.

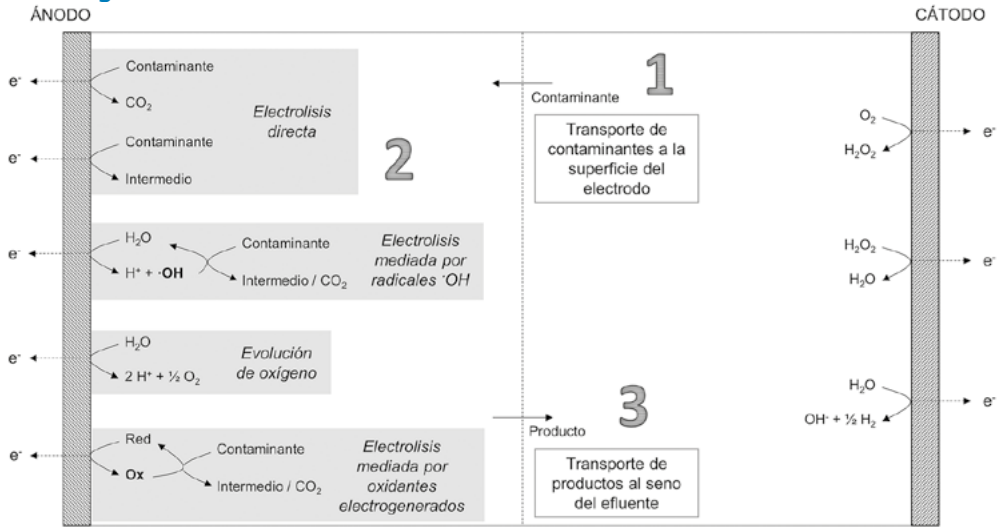
Por el contrario, otros materiales como los ánodos de óxidos de titanio e iridio (en general conocidos como electrodos de óxidos metálicos mezclados o mixed metal oxide electrodes, MMO) favorecen la adsorción de los radicales hidroxilos sobre su superficie, lo que provoca una disminución de la eficacia de la degradación de compuestos orgánicos. A este tipo de materiales se les denomina electrodos activos (Alfaro *et al.*, 2006).

La transferencia de contaminantes desde la solución hasta las proximidades del ánodo tiene lugar en tres etapas bien diferenciadas (figura 2.2) (Barrera-Díaz *et al.*, 2014, Cañizares *et al.*, 2002, Cañizares *et al.*, 2003):

1. Transporte del contaminante desde la disolución a la superficie del electrodo.
2. Reacción electródica (oxidación directa o mediada).
3. Transporte del producto oxidado a la disolución.



Figura 2.2. Procesos involucrados en la oxidación anódica de contaminantes



Por tanto, si el contaminante no llega lo suficientemente rápido a la superficie del electrodo, la reacción estará controlada por la transferencia de materia. Esto implica el transporte de los contaminantes por difusión, convección y migración, siendo la convección el mecanismo más importante en la mayoría de las tecnologías electroquímicas de tratamiento de aguas residuales (Cañizares *et al.*, 2006a).

Un punto interesante desde el punto de vista de la transferencia de materia durante la electrolisis de aguas residuales es la formación de oxidantes en el efluente. Las aguas residuales habitualmente contienen cloruros en su composición que, como bien ha sido ampliamente estudiado en bibliografía con distintos materiales anódicos, pueden dar lugar a la generación de cloro e hipoclorito (reacciones 2.2-2.4). Además, las aguas residuales pueden presentar otros aniones como sulfatos, fosfato, que también pueden oxidarse, generando oxidantes fuertes como el peroxodisulfato (reacción 2.4) o peroxodifosfato (reacción 2.5), entre otros (Sánchez-Carretero *et al.*, 2011, Weiss *et al.*, 2008).



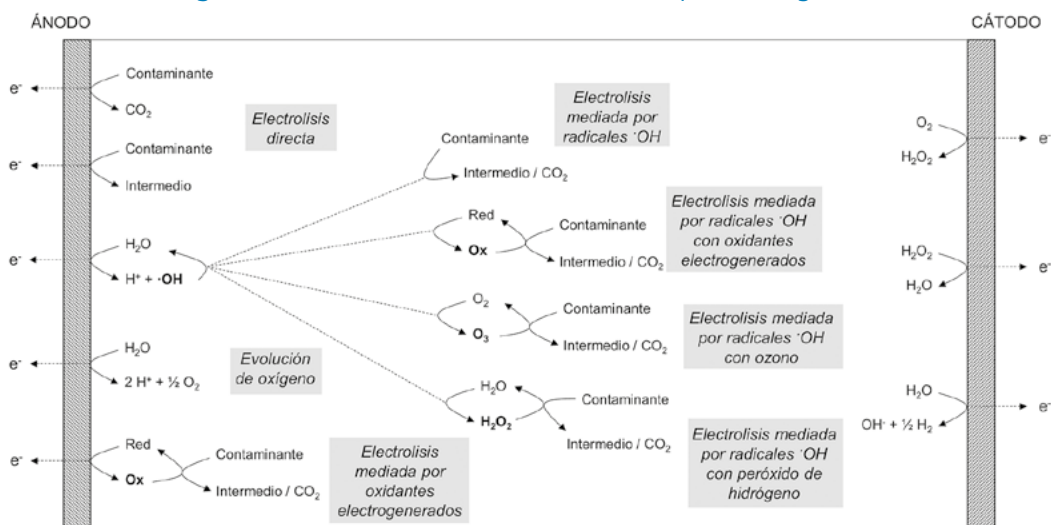
La generación de radicales hidroxilo durante la electrolisis también puede favorecer la producción de oxidantes fuertes en el efluente. En este caso, el proceso tiene lugar por una oxidación mediada de los iones a través de los radicales hidroxilo (reacciones

2.7-2.9) (Rubí-Juárez *et al.*, 2016; Cañizares *et al.*, 2009). Estas especies oxidantes contribuyen significativamente a la degradación de contaminantes orgánicos mediante oxidación mediada y, por tanto, mejora las limitaciones que presenta la tecnología en cuanto a la transferencia de materia del contaminante a la superficie del electrodo. En esta línea, en los últimos años se están desarrollando procesos combinados que favorecen la activación de los oxidantes electrogenerados en la búsqueda de aumentar y mejorar la eficacia del proceso (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).



Finalmente, es importante destacar que la generación de oxidantes fuertes como el peroxodisulfato está favorecida al trabajar con ánodos de diamante conductor, mientras que, el empleo de otros materiales anódicos como los ánodos dimensionalmente estables, ampliamente utilizados en la industria cloro-alcalina, presentan limitaciones a la hora de generar este tipo de especies (Cañizares *et al.*, 2009). Este hecho pone de manifiesto que los ánodos de diamante conductor son electrodos robustos que se postulan como materiales prometedores para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos recalcitrantes, ya que permite generar un cóctel de especies fuertemente oxidantes en el medio de reacción, trabajando a condiciones moderadas de operación y sin dañar sus propiedades. En la figura 2.3 se muestra un esquema de los principales mecanismos de oxidación involucrados en la degradación de contaminantes mediante electrolisis con ánodos de diamante (Barrera-Díaz *et al.*, 2014).

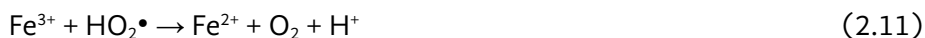
**Figura 2.3. Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos**



## 2.4 Procesos electroquímicos volumétricos de oxidación avanzada

Los procesos electroquímicos volumétricos de oxidación avanzada se caracterizan por generar radicales hidroxilo en el seno de la disolución, es decir, a partir de reacciones químicas que no ocurren en las proximidades de la superficie electródica.

La reacción más conocida es la que tiene lugar entre el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y el hierro (II) conocida como reacción Fenton (reacción 2.10). Esta reacción tiene lugar en condiciones óptimas dentro del intervalo de pH 2,8 - 3,0 donde, asimismo, se produce la regeneración del catalizador homogéneo (reacciones 2.11-2.13), por lo que su concentración puede ser inferior a 1 mM (Brillas *et al.*, 2009). El catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es añadido a la disolución en forma de sales inorgánicas, aunque también se pueden utilizar otros catalizadores homogéneos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  o  $\text{Ag}^+$  que son menos frecuentes por su menor eficiencia o su mayor toxicidad (García-Segura *et al.*, 2016, Balci *et al.*, 2009).



En el proceso electro-Fenton la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene lugar durante la reducción de oxígeno en la superficie del cátodo (reacción 2.14):



Un aspecto clave en este proceso es el material catódico empleado. Hay ciertos materiales que favorecen selectivamente la ruta de dos electrones, probablemente, por la inexistencia de sitios catalíticos que favorezcan la adsorción disociativa de la molécula de oxígeno. En general, se asume que los materiales carbonosos reúnen las características más favorables (selectividad, disponibilidad comercial, impacto ambiental) para configurar la fase activa de los cátodos para producir peróxido de hidrógeno. Diferentes materiales carbonosos se han utilizado con éxito para este fin, como por ejemplo grafito, tela de carbono, esponja de carbono, carbono vítreo reticulado o fieltro de carbono. Es importante destacar que se ha observado un efecto sinérgico en electrodos fabricados mediante la mezcla de carbono y politetrafluoroetileno (PTFE) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

A parte del material electródico, el proceso electro-Fenton depende de las condiciones de operación y del diseño del reactor (Barrera-Díaz *et al.*, 2014, Brillas & Martínez-Huitle, 2015, Sirés *et al.*, 2014). La densidad de corriente gobierna la cinética de las reacciones electroquímicas y es, generalmente, un parámetro clave

para definir el tamaño del reactor y, como consecuencia, el coste de inversión. Por ello, se considera que este es el principal parámetro de operación del proceso electro-Fenton y que afecta significativamente a la generación de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que rige no sólo la síntesis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sino también la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  y, en consecuencia, la generación de radicales hidroxilo.

En general, se toma como valor de referencia la densidad de corriente límite, es decir, el valor de densidad de corriente a partir del cual el transporte de  $\text{O}_2$  a la superficie catódica no es suficiente para sostener la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por encima de este valor, el exceso de carga se emplearía en reacciones parásitas como la evolución de hidrógeno o, aún peor, en la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  hasta agua (reacción 2.15). Esta última reacción es muy importante porque implica la destrucción del producto de interés. Por ello, trabajar por encima de la densidad de corriente límite implica iguales, o incluso menores, velocidades de producción y mayor consumo energético.



Por otro lado, elevadas densidades de corriente favorecen la generación de radicales hidroxilo aunque, asimismo, promocionan reacciones secundarias que conducen a la oxidación de los reactivos Fenton (reacciones 2.16-2.17), disminuyendo la eficiencia del proceso (Brillas *et al.*, 2009).



La influencia del material anódico en reactores no compartimentados también puede influir en la estabilidad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en disolución debido a los procesos de oxidación en la superficie del ánodo. Los materiales anódicos más utilizados en estudios sobre el proceso electro-Fenton son el Pt y el DDB. Por su parte, el ánodo DDB introduce un efecto sinérgico positivo junto con la reacción Fenton en la mineralización de compuestos orgánicos, pero simultáneamente, puede destruir el  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado mediante su oxidación en la superficie anódica con DDB( $\bullet\text{OH}$ ) (reacciones 2.18-2.19).



En lo que respecta al diseño del reactor, en la mayoría de los casos se emplean geometrías clásicas como reactores tipo tanque agitados o celdas de flujo con electrodos en paralelo. No obstante, en los últimos años se han propuesto nuevas geometrías para, por un lado, disminuir las pérdidas óhmicas ocasionadas en el electrolito y, por otro, aumentar la transferencia de materia hacia los electrodos, dos de los principales retos en el diseño de reactores electroquímicos. En esta búsqueda, en los últimos años, se han estudiado diseños que permitan mejorar la transferencia de oxígeno hacia la superficie

catódica mediante la optimización de las condiciones fluido-dinámicas como es el caso de los reactores alimentados en flow-through (Pérez *et al.*, 2017b) o equipados con electrodos rotatorios.

En busca de reducir el consumo energético del proceso, se ha propuesto el uso de dispositivos que permiten operar el sistema a potenciales de celda razonables incluso con electrolitos de muy baja concentración: reactores microfluidicos con distancias entre electrodos del orden de las micras (Pérez *et al.*, 2017c, Pérez *et al.*, 2017a). Asimismo, a fin de mejorar el aporte de O<sub>2</sub> al sistema se ha propuesto el empleo de reactores a presión (Pérez *et al.*, 2018) y de la sustitución de los compresores tradicionales por aireadores tipo Venturi que suministran una concentración de oxígeno superior a la del equilibrio a una presión dada (Pérez *et al.*, 2017b).

En el proceso electro-Fenton, además de una producción rápida y eficiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la catálisis eficaz del hierro es un paso clave en el proceso. Tradicionalmente, las sales de Fe<sup>2+</sup> (normalmente FeSO<sub>4</sub> o FeCl<sub>2</sub>) han sido el catalizador elegido para promover la reacción de Fenton. Sin embargo, el uso de sales de hierro tiene inconvenientes considerables, principalmente el limitado rango de operación (alrededor de pH 3 para evitar la precipitación del hierro) y la generación de cantidades considerables de lodos de hierro. No se trata sólo de un inconveniente económico (debido a los trabajos de separación, tratamiento y eliminación), sino también medioambiental, ya que la recuperación de los lodos metálicos generados en un Fenton homogéneo es el aspecto más importante en términos de impacto ambiental.

En las tecnologías electro-Fenton convencionales, la cantidad de hierro requerida se reduce gracias a la regeneración catódica de acuerdo con la reacción 2.20, lo que supone una ventaja de la tecnología electroquímica con respecto al proceso Fenton convencional.



Aun así, el catalizador homogéneo puede sufrir problemas derivados de la oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> por oxígeno disuelto y posteriormente precipitar en el cátodo (donde el pH local es básico) en forma de compuestos de hierro insolubles como el hidróxido de hierro (Fe(OH)<sub>3</sub>). Para superar estos inconvenientes del hierro, en algunos trabajos se ha propuesto la implementación de un catalizador heterogéneo (fuentes de hierro insolubles o ligeramente solubles) para favorecer la generación de radicales hidroxilo en medio acuoso (Zhang *et al.*, 2015). Las principales ventajas de los catalizadores heterogéneos radican en que son catalizadores reutilizables, se separan fácilmente del medio acuoso y permiten la expansión de las condiciones de reacción sobre un amplio intervalo de pH (Ganiyu *et al.*, 2018).

El proceso electro-Fenton ha sido ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales conteniendo compuestos orgánicos, a pesar de que no se logra alcanzar una mineralización completa debido a la formación de complejos de Fe<sup>3+</sup> con ácidos carboxílicos que no son atacados por los radicales hidroxilos. En este contexto,

el proceso electro-Fenton puede ser combinado con otras tecnologías para minimizar sus principales limitaciones estableciendo efectos sinérgicos (Zhou *et al.*, 2017). Una alternativa viable son los procesos de peroxicoagulación en los que el catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  se introduce en la reacción a través de un ánodo de sacrificio o los procesos de catálisis heterogénea. Este proceso fue propuesto por el grupo de investigación de E. Brillas en 1997 (Brillas *et al.*, 1997) y, se lleva a cabo en un reactor electroquímico no compartimentado con un ánodo de sacrificio de hierro para generar  $\text{Fe}^{2+}$  soluble y un cátodo de material carbonoso para electrogenerar  $\text{H}_2\text{O}_2$  bajo condiciones de pH ácido.

La configuración de este sistema permite que el  $\text{Fe}^{2+}$  generado reaccione rápidamente con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrogenerado según la reacción Fenton y, en consecuencia, el  $\text{Fe}^{3+}$  en exceso se hidroliza precipitando en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Este proceso de peroxicoagulación permite degradar los compuestos orgánicos contenidos en el agua residual mediante oxidación con los radicales hidroxilo generados y, al mismo tiempo, reducir su concentración en disolución mediante la coagulación con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Asimismo, esta tecnología también ha sido aplicada a la regeneración de efluentes reales para desinfectar aguas depuradas a la vez que se lleva a cabo la eliminación de turbidez por coagulación (Cotillas *et al.*, 2015).

## 2.5 Activación de oxidantes electrogenerados por irradiación de luz UV y la aplicación de ultrasonido

La optimización de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada y, en particular, la electrolisis con ánodos DDB para la degradación de contaminantes orgánicos ha sido objeto de estudio recientemente mediante el acoplamiento de varias tecnologías entre las que cabe destacar la fotoelectrolisis y la sonoelectrolisis. Este aspecto adquiere especial importancia cuando los contaminantes se encuentran presentes en bajas concentraciones, ya que el proceso electroquímico puede ser ineficaz debido al control por difusión del sistema, independientemente del caudal de alimentación (Barrera-Díaz *et al.*, 2014). La primera de ellas (fotoelectrolisis) consiste en acoplar luz ultravioleta al sistema de reacción, bien directamente sobre la superficie anódica (lo que conlleva al diseño del reactor) o bien, en el tanque de alimentación del agua residual. Por su parte, la sonoelectrolisis se basa en aplicar ondas de ultrasonido directamente en el tanque de alimentación del efluente a tratar.

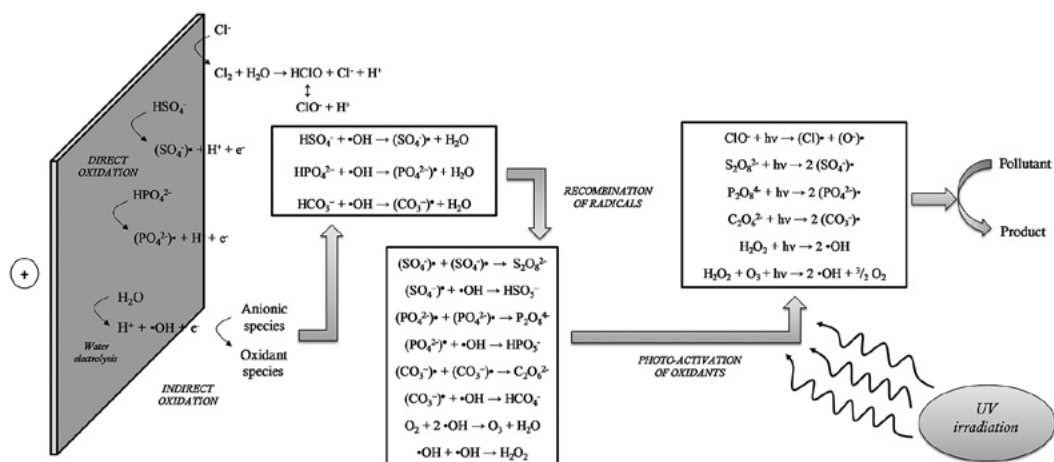
En los últimos años, se ha comprobado que la irradiación de luz ultravioleta mejora significativamente la eficacia de muchos oxidantes que se generan en la superficie del electrodo, ya sea por oxidación directa (reacciones 2.2-2.6) u oxidación mediada (reacciones 2.7-2.9). Estos oxidantes se activan fotoquímicamente, favoreciendo la generación de radicales como el cloro (reacción 2.21), hidroxilo (reacción 2.22) o sulfato (reacción 2.23) que aumentan la eficacia del proceso de degradación (Cotillas *et al.*, 2016a). Por ejemplo, el radical sulfato reacciona con la materia orgánica entre  $10^3$ - $10^5$  veces más rápido que el peroxodisulfato. A este proceso se le denomina comúnmente como fotoelectrolisis. Asimismo, otras especies reactivas que se generan durante la

electrolisis como el peróxido de hidrógeno y el ozono son susceptibles de ser fotoactivadas, produciendo radicales hidroxilo libres (reacciones 2.24 y 2.25) y, por tanto, aumentando la eficacia de los procesos de degradación de contaminantes (Cotillas et al., 2018, Vidales et al., 2014).



En la figura 2.4 se muestran las principales especies oxidantes generadas durante la electrolisis de aguas residuales, así como, el proceso de fotoactivación de estas especies para generar radicales libres.

**Figura 2.4. Mecanismos de fotoactivación de oxidantes electrogenerados**



Fuente: (Cotillas et al., 2016a).

Por otro lado, la aplicación de ultrasonidos ha sido ampliamente utilizada como método eficaz en diferentes aplicaciones como limpieza, esterilización, secado, desgasificación, mejora de reacciones química, entre otros.

Este proceso se basa en ondas de presión de sonido oscilante con una frecuencia mayor al límite superior de la audición humana (20 kHz). La actividad de los ultrasonidos sobre productos químicos se relaciona principalmente con la cavitación ultrasónica que consiste en la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas generadas cuando el ultrasonido entra en contacto con el líquido. Este proceso puede considerarse adiabático porque el colapso de las burbujas se produce en un periodo de tiempo muy corto. Por todo ello, se alcanzan temperaturas y presiones elevadas dentro de las

burbujas debido a la compresión del gas, lo que provoca una concentración elevada de energía en un espacio muy reducido. Esto genera un punto caliente que resulta en un incremento drástico de varios miles de Kelvin (Barrera-Díaz *et al.*, 2014).

La energía generada durante la aplicación de ultrasonidos se dispersa al medio ambiente, reduciéndose rápidamente la temperatura y, por tanto, el punto caliente vuelve a su temperatura ambiente. Sin embargo, durante una fracción de tiempo, las elevadas temperaturas alcanzadas pueden producir cambios significativos en la composición química, generando nuevas especies, así como, radicales libres. Por ello, en la bibliografía, una de las aplicaciones más novedosas de la generación de ultrasonidos es la degradación de los contaminantes contenidos en las aguas residuales (Chair *et al.*, 2017, Martín de Vidales *et al.*, 2013). Asimismo, esta tecnología se combina con otras como la electrolisis, favoreciendo la generación de radicales libres por activación sonoquímica de los oxidantes electrogenerados tales como el radical sulfato, cloro o fosfato (reacciones 2.26-2.28) que aumentan la eficacia de los procesos de degradación (Cotillas *et al.*, 2018, De Vidales *et al.*, 2015).



Además, la irradiación de ultrasonidos puede conducir a la generación de radicales hidroxilo a partir de la sonolisis del agua (reacción 2.29). No obstante, para que este proceso tenga lugar de manera eficaz se debe trabajar con ultrasonidos de alta frecuencia. Por el contrario, la principal ventaja del acoplamiento de ultrasonidos de baja frecuencia con la electrolisis es el aumento de la turbulencia en el sistema, lo que mejora significativamente la transferencia de materia de los contaminantes a la superficie del electrodo (Chair *et al.*, 2017).



Finalmente, cabe destacar que el empleo de ultrasonidos de baja frecuencia en la electrolisis para llevar a cabo procesos de desinfección puede aumentar significativamente las tasas de eliminación de microorganismos. En este sentido, las ondas de ultrasonido favorecen la desaglomeración de colonias de bacterias que se encuentran habitualmente en las aguas residuales, lo que facilita el ataque de las especies oxidantes generadas durante la electrolisis y, por tanto, conlleva a un aumento destacado de la eficacia del proceso de desinfección (Cotillas *et al.*, 2016b).

## 2.6 Futuro de las técnicas electroquímicas de oxidación avanzada

Tras muchos años de investigación en la aplicación de POA al tratamiento de aguas residuales, se puede afirmar que el concepto de la tecnología está bien definido. Por



tanto, el siguiente reto a afrontar es la implantación de la tecnología a escala industrial, es decir, el paso de la investigación académica y a escala de laboratorio o piloto hacia aplicaciones industriales a gran escala. Sin embargo, el mayor obstáculo que se encuentran este tipo de tecnologías es el costo específico (costo por unidad de masa de contaminante eliminado o volumen de efluente tratado) en comparación con otras tecnologías de tratamiento convencionales (Dewil *et al.*, 2017).

Por este motivo, hay que tener en cuenta una serie de aspectos que permitan minimizar el coste de estos procesos tales como que el POA debe diseñarse para un tratamiento específico (eliminación de microcontaminantes, desinfección, tratamiento de efluentes industriales previamente tratados) que evite el desperdicio de compuestos específicos de elevado costo (agentes oxidantes, catalizadores), es decir, que pueda implementarse como tratamiento terciario.

Además, se debe contemplar la opción de poder acoplar fuentes de energía renovable a estos procesos, ya sea como fuente de alimentación para las instalaciones de tratamiento, o bien como agente activante de las especies fotosensibles en procesos fotoquímicos. Por otro lado, el desarrollo de nuevos materiales tales como el grafeno permiten aumentar significativamente las eficacias de POA basados en la activación del radical sulfato. Este hecho revela que las aplicaciones medioambientales de los POA se encuadran en varias disciplinas no solo de la investigación sino también de la tecnología, lo que requiere de una colaboración entre ambas ramas para disminuir los costos de los procesos (Dewil *et al.*, 2017).

Finalmente, la valorización de residuos dentro de la conocida como economía circular puede ser una vía para la disminución de costos de los POA. En este sentido, el empleo, por ejemplo, del barro rojo procedente del procesamiento de la bauxita como residuo contiene óxido de hierro, titanio y aluminio. Este material podría servir a priori como catalizador en muchos POA basados en la reacción Fenton, así como, en procesos fotocatalíticos que emplean óxido de titanio y, por tanto, disminuiría los costos del proceso.

## Referencias

- Alfaro, M. A. Q. *et al.* (2006). "Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment" en *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 17, pp. 227-236.
- Balci, B., M. A. Oturan, N. Oturan & I. Sires (2009). "Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton-like process with  $Mn^{2+}$  as the catalyst" en *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 57, pp. 4888-4894.
- Barrera Díaz, C. *et al.* (2014). "Electro-chemical advanced oxidation processes: An overview of the current applications to actual industrial effluents" en *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 58, pp. 256-275.
- Bou, G. *et al.* (2000). "Characterization of a nosocomial outbreak caused by a multiresistant *Acinetobacter baumannii* strain with a carbapenem-hydrolyzing enzyme: high-level carbapenem resistance in *A. baumannii* is not due solely to the presence of beta-lactamases" en *Journal of Clinical Microbiology*, vol. 38, pp. 3299-3305.

- Brillas, E. & C. A. Martínez Huitle (2015). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 87, núm. 4, pp. 166-167; 603-643.
- Brillas, E., R. Sauleda & J. Casado (1997). "Peroxicogulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144.
- Brillas, E. I. Sires & M. A. Oturan (2009). "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry" en *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 6570-6631.
- Cañizares, P. et al. (2002). "Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes on synthetic diamond thinfilm electrodes" en *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 4187-4194.
- Cañizares, P. et al. (2003). "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 33, pp. 917-927.
- Cañizares, P. et al. (2004a). "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, pp. 87-94.
- Cañizares, P. et al. (2004b). "Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes" en *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 6629-6637.
- Cañizares, P. et al. (2006a). "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique" en *Journal of Chemical Education*, vol. 83, pp. 1204-1207.
- Cañizares, P. et al. (2006b). "Electrochemical technology and conductive-diamond electrodes. Part II: Applications of the electric conductive-diamond electrodes" en *Afinidad*, vol. 63, pp. 121-129.
- Cañizares, P. et al. (2009). "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology" en *Journal of Applied electrochemistry*, vol. 39, pp. 2143-2149.
- Cotillas, S. et al. (2018). "Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electroirradiated technologies using diamond electrodes" en *Chemosphere*, vol. 199, pp. 445-452.
- Cotillas, S. et al. (2016a). "Electrolytic and electroirradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 319, pp. 93-101.
- Cotillas, S. et al. (2016b). "Synergistic integration of sonochemical and electrochemical disinfection with DSA anodes" en *Chemosphere*, vol. 163, pp. 562-568.
- Cotillas, S., J. Llanos, M.A. Rodrigo & P. Cañizares (2015). "Use of carbon felt cathodes for the electrochemical reclamation of urban treated wastewaters" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 162, pp. 252-259.
- Chair, K. et al. (2017). "Treatment of Soil-Washing Effluents Polluted with Herbicide Oxyfluorfen by Combined Biosorption-Electrolysis" en *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, pp. 1903-1910.
- Dewil, R., D. Mantzavinos, I. Poulis & M. A. Rodrigo (2017). "New perspectives for Advanced Oxidation Processes" en *Journal of Environmental Management*, vol. 195, pp. 93-99.
- Fisher, V. et al. (1998). "Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes" en *Electrochimica Acta*, vol. 44, pp. 521-524.
- Gandini, D. et al. (1999a). "Anodic oxidation of organics on synthetic diamond thinfilm electrodes" en *Current Topics in Electrochemistry*, vol. 5 pp. 71-91
- Gandini, D. et al. (1999b). "Electrochemical behavior of synthetic borondoped diamond thin film anodes" en *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 9, 303-316.

- Ganiyu, S. O., M. Zhou & C. A. Martínez Huitle (2018). "Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 235, pp. 103-129.
- García Segura, S. *et al.* (2016). "Effect of the  $\text{Fe}_3^+/\text{Cu}_2^+$  ratio on the removal of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton" en *Solar Energy*, vol. 124, pp. 242-253.
- Gopal, G. (1998). "Risk Factors for the Spread of Antibiotic-Resistant Bacteria" en *Drugs*, vol. 55, pp. 323-330.
- Jones, K.C. & P. de Voogt (1999). "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science" en *Environmental Pollution*, vol. 100, pp. 209-221.
- Marselli, B. *et al.* (2003). "Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. D79-D83.
- Martín de Vidales, M. J. *et al.* (2013). "Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis" en *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 88, pp. 823-828.
- Martín de Vidales, M. J. *et al.* (2015). "Irradiation-assisted electrochemical processes for the removal of persistent organic pollutants from wastewater" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 45, pp. 799-808.
- Martín de Vidales, M. J. *et al.* (2014). "Coupling ultraviolet light and ultrasound irradiation with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation for the removal of progesterone" en *Electrochimica Acta*, vol. 140, pp. 27-32.
- Martínez Huitle, C. A. *et al.* (2015). "Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review" en *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 13362-13407.
- Mousset, E. *et al.* (2019). "Charge transfer/mass transport competition in advanced hybrid electrocatalytic wastewater treatment: Development of a new current efficiency relation" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 240, pp. 102-111.
- Oturan, M. A. & J. J. Aaron (2014). "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review" en *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, pp. 2577-2641.
- Panizza, M. & G. Cerisola (2009). "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants" en *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 6541-6569.
- Pérez, J. F. (2017a). "Effect of pressure on the electrochemical generation of hydrogen peroxide in undivided cells on carbon felt electrodes" en *Electrochimica Acta*, 248, 169-177.
- Pérez, J. F. *et al.* (2017b). "The jet aerator as oxygen supplier for the electrochemical generation of  $\text{H}_2\text{O}_2$ " en *Electrochimica Acta*, vol. 246, pp. 466-474.
- Pérez, J. F. *et al.* (2017c). "A microfluidic flow-through electrochemical reactor for wastewater treatment: A proof-of-concept" en *Electrochemistry Communications*, vol. 82, pp. 85-88.
- Pérez, J. F. *et al.* (2018). "The pressurized jet aerator: A new aeration system for high-performance  $\text{H}_2\text{O}_2$  electrolyzers" en *Electrochemistry Communications*, vol. 89, pp. 19-22.
- Perret, A. *et al.* (1999). "Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes" en *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 820-823.
- Pignatello, J. J., E. Oliveros & A. Mackay (2006). "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry" en *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 1-84.
- Rajkumar, D. & J. G. Kim (2006). "Oxidation of various reactive dyes with *in situ* electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 203-212.

- Rubí Juárez, H. *et al.* (2016). "Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 188, pp. 305-312.
- Sánchez Carretero, A. *et al.* (2011). "Production of strong oxidizing substances with BDD anodes" en Eric Brillas y Carlos Alberto Martínez Huitle (eds.). *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*: John Wiley and Sons.
- Sirés, I. *et al.* (2014). "Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, pp. 8336-8367.
- Sopaj, F. *et al.* (2015). "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin." en *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 286-294.
- UNESCO (2017). *Informe mundial sobre el desarrollo de los recursos hídricos de las Naciones Unidas 2017: aguas residuales: el recurso desaprovechado*, UNESCO Publishing.
- Weiss, E. *et al.* (2008). "Electrochemical synthesis of peroxomonophosphate using boron-doped diamond anodes" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, pp. 93-100.
- Zhang, C., *et al.* (2015). "Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway" en *Water Research*, vol. 70, pp. 414-424.
- Zhou, M., M. A. Oturan & I. Sirés (eds.) (2017). *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*, Springer Singapore, 430 p.

## OSONO. GENERACIÓN, CUANTIFICACIÓN Y APLICACIONES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Ivette Montero Guadarrama<sup>a</sup>, Mayela Molina Mendieta<sup>a</sup>, Gabriela Roa Morales<sup>a</sup>

### 3.1 Características físicas y químicas del ozono

La historia de la molécula de ozono se registra desde 1785 cuando el científico Van Mauren percibe cierto olor característico cuando se presentaban tormentas eléctricas, sin embargo, fue hasta el año de 1840, que el químico alemán Christian Schonbein hace el descubrimiento formal del ozono mediante sus experimentos en la electrólisis del agua.

De manera natural el ozono se encuentra en la parte superior de la atmósfera a aproximadamente 25 km arriba de ella, en esta parte se lleva a cabo la reacción química del oxígeno molecular y diatómico con las rayos UV para poder generar el ozono (reacciones 3.1-3.4) (Beltrán, 2004).



El ozono es una sustancia química que debido a sus propiedades fisicoquímicas se considera un compuesto ecológicamente amigable al medio ambiente. Una de las características del ozono es la capacidad que tiene como fuerte agente oxidante. El ozono se descompone fácilmente en oxígeno ( $\text{O}_2$ ), además tiene una inestabilidad ( $t_{1/2}$ ) de 20 a 90 min (Da Silva, Santana & Boodts 2003) debido a su alto potencial  $E^\circ$  ( $\text{O}_3/\text{O}_2$ ) = 1.8 V. Así mismo debido a sus propiedades químicas es un compuesto altamente tóxico donde la exposición a él no debe ser mayor 0.1 ppm por más de 8 h (Beltrán, 2004).

La exposición prolongada con el ozono puede provocar diferentes síntomas, en caso de que el gas sea inhalado puede ocasionar dolor de cabeza, tos e irritación en las vías respiratorias, se percibe el olor del gas a 0.02 ppm, sin embargo, con el paso del tiempo se deja de percibir el olor, a exposiciones prolongadas puede provocar edema pulmonar, sensación de ahogo y vértigo. También la exposición al gas ocasiona irritabilidad en ojos y piel. El límite de concentración permitido de acuerdo con la EPA (Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés), establece que 0.008 mg/L es la concentración permitida para trabajar en un intervalo de 8 horas (Gottschalk, Libra & Saupe 2010).

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

Debido a las propiedades químicas del ozono, este compuesto también se ha usado como agente desinfectante para aguas potables, donde se descubrió que tiene la capacidad de eliminar algunas bacterias patógenas y virus, aplicando dosis de entre 0.4-0.5 mg/L de ozono (Lawrence & Cappelli 1977).

### Diagrama de Pourbaix

El O<sub>3</sub> presenta varios mecanismos de oxidación a diferente pH, estos son a partir de la formación de radicales hidroxilos, ya que este factor va a determinar la eficiencia de la ozonación. A través de pH ácidos la descomposición del ozono se lleva a cabo como se muestra en la reacción 3.5:



El efecto del pH en medios básicos para la formación de radicales <sup>•</sup>OH tiene más beneficios y se genera como se muestra en las reacciones 3.6-3.8 (Osorio *et al.* 2009).



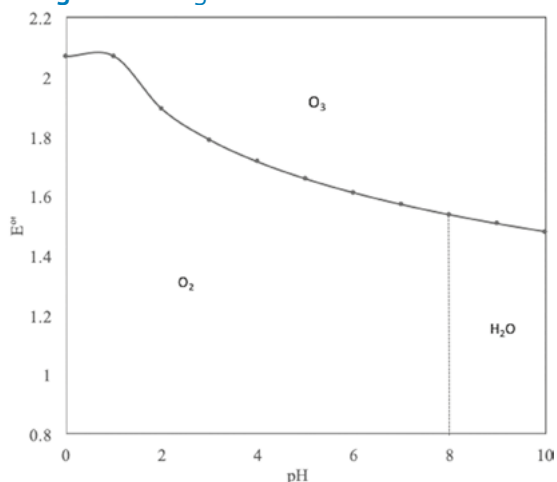
El radical hidroxilo reacciona con el ozono que se encuentra en el medio y produce especies menos reactivas como el radical perhidroxil, al mismo tiempo esta especie reacciona nuevamente con el ozono para obtener como productos oxígeno y el radical hidroxilo, como se muestra en las reacciones 3.9 y 3.10 (Boczka & Fernandes 2017).



La generación de radicales hidroxilo a través de ozono ha sido muy útil, ya que son utilizados en los procesos de oxidación avanzada (POA), donde diferentes moléculas son degradadas en medios alcalinos, uno de ellos el fenol y el agua residual de industrias textiles, donde se da a conocer que el pH es un factor importante para la decoloración del agua, realizando análisis en pH de 2 a 12, teniendo como resultado que conforme el pH aumenta el tiempo de decoloración es eficiente, debido a que existe una mayor formación de radicales hidroxilo (Turhan *et al.*, 2012).

Con base en lo anterior, en el diagrama de Pourbaix del O<sub>3</sub> (figura 3.1) se observa que la potencia oxidante disminuye con el pH, lo cual explica que a pH ácido tenga una reacción directa con la materia orgánica degradándola y en pH básico reaccione con el agua para formar los <sup>•</sup>OH (reacción 3.6).

**Figura 3.1** Diagrama de Pourbaix de ozono



El ozono tiene una gran diversidad de mecanismos en la formación de especies oxidantes secundarias de acuerdo con la condición del experimento, ya que también es sabido que genera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a partir de los radicales hidroxilo, como se muestra en la reacción:



Por todo lo anterior mencionado es importante conocer cuánto O<sub>3</sub> se solubiliza en agua debido a que se mencionarán sus aplicaciones en el tratamiento de agua.

#### *Solubilidad de Ozono en agua y ley de Henry*

Dentro de las propiedades del ozono se encuentra la solubilidad del gas en solución acuosa, esta propiedad es muy importante, ya que durante la experimentación se ha comprobado que existe cierta cantidad de ozono disuelto en el solvente, la solubilidad es determinada a través de la ley de Henry, donde se relaciona la presión parcial del soluto en la fase vapor con la fracción molar del soluto, donde el soluto es el ozono y matemáticamente se encuentra expresada de la siguiente manera (Ec. 3.12):

$$x_j = \frac{1}{K_j} p_j \quad (3.12)$$

Donde:

$x_j$  = solubilidad del gas,  $K_j$  = constante de equilibrio,  $p_j$  = presión parcial en el vapor

Es decir, la ecuación 3.12 expresa la solubilidad del gas que es proporcional a la presión parcial del mismo en la fase acuosa en el equilibrio. Esta ecuación es de mucha utilidad, ya que relaciona la solubilidad del gas en fase líquida, cabe mencionar que si el gas no reacciona con la fase líquida se da por entendido que la solubilidad es muy pequeña.

Dentro de las mismas expresiones matemáticas se encuentra el coeficiente de absorción de Bunsen,  $\alpha$ , y se expresa de la siguiente manera como se muestra en la Ec. 3.13, ya que es el coeficiente del volumen del gas disuelto entre el volumen del gas del disolvente cuando se encuentra a 1 atm de presión:

$$\alpha_j = \frac{V_j^0(g)}{V(1)} \quad (3.13)$$

Donde:

$\alpha_j$  = constante de absorción,  $V_j^0$  = volumen de gas medido a 0°C y 1 atm,  $V$  (L) volumen del disolvente

Cabe mencionar que la ecuación 3.13 y con la ecuación de los gases ideales se relaciona matemáticamente a partir de la cantidad de moles, peso molecular (M) y la densidad ( $\rho$ ), para formar la siguiente Ec. 3.14:

$$\alpha_j = \frac{\frac{n_j^0 RT_0}{p_0}}{\frac{nM}{\rho}} \quad (3.14)$$

Si la presión en ambas fases es igual a 1 atm, la solubilidad del gas cambia, y de tal manera la ecuación de Henry se representa en la Ec. 3.15:

$$x_j = \frac{1}{K_j} \quad (3.15)$$

Si se relaciona el número de moles que se encuentran en ambas fases, tanto el de fase gas, como el de la fase líquida, y se combinan las Ec. 3.14 y 3.15, queda expresada de la siguiente manera (Ec. 3.16) (Castellan W. Gilbert 2000).

$$\alpha_j K_j = \left( \frac{RT_0}{p_0} \right) \left( \frac{\rho}{M} \right) = (0.022414 \text{ m}^3/\text{mol}) \frac{\rho}{M} \quad (3.16)$$

En esta última ecuación se relaciona la Ley de Henry con el coeficiente de absorción de Bunsen. Se han realizado experimentos en los que se calcula la solubilidad del ozono, en agua con diferentes sales a diferentes temperaturas, estos experimentos se realizaron con la finalidad de observar el cambio de la constante Henry con diferentes condiciones. La solubilidad del gas cambia con la fuerza iónica y se expresa de la siguiente manera (Ec. 3.17)

$$\log \frac{H}{H_0} = K_s C_s \quad (3.17)$$



Donde:  $H_0$  y  $H$  son las constantes del Henry del agua pura y de una solución salina, respectivamente,  $C_s$  es la concentración de la solución salina respectivamente y  $K_s$  es la constante de Sechenov. La constante va a depender del ion que se encuentre disuelto en el agua y el gas, y se expresa en la Ec. 3.18:

$$K_s = \sum (h_i + h_{G,0} + h_t)(T-298.15) x_i \quad (3.18)$$

Dónde:  $h_i$  es el parámetro de un ion específico,  $h_{G,0}$  y  $h_T$  son los parámetros del gas, estos son evaluados de manera experimental, en este caso pertenece al ozono,  $x_i$  es el número de iones en la sal, por lo tanto, para obtener estos parámetros se relacionan las Ecs. 3.17 y 3.18, expresándose de la siguiente manera (Ec. 3.19):

$$\log \frac{H}{H_0} = \sum (h_i + h_{G,0} + h_t)(T-298.15) c_s \quad (3.19)$$

De manera experimental se determina la cantidad de ozono disuelto en agua y después en soluciones salinas, se someten a diferentes temperaturas desde los 278.2 K a 298.2 K, las sales que se usaron fueron cloruro de sodio a diferentes concentraciones, se hace pasar ozono generado electroquímicamente a partir de oxígeno, posteriormente para medir la fase gaseosa se usó un espectrofotómetro de UV, la mezcla de ozono/oxígeno se pasó a través de una columna con volumen controlado, la solución resultante fue acidificada con  $H_2SO_4$  y posteriormente se le colocó un exceso de yoduro de potasio, la solución se valoró con tiosulfato de sodio (Rischbieter *et al.*, 2000).

A continuación, se presenta la tabla 3.1 con las constantes de Henry para  $O_3$  con diferentes soluciones salinas y la constante de Sechenov, estas constantes fueron obtenidas de manera experimental.

**Tabla 3.1** Valores de  $H$  y  $K_s$  para  $O_3$  con diferentes iones en solución

		H/kPa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> in / 298.2 K			
		NaCl	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C <sub>s</sub> / k mol m <sup>-3</sup>		9.59	9.64	15.3	12.1
		11.1	9.58	18.0	14.1
		13.6	10.9	27.0	18.7
		15.1		42.8	20.1
K <sub>s</sub> /m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>		0.11	0.064	0.449	0.182

Fuente: tomada y modificada de (Rischbieter, Stein & Schumpe 2000).

Estas son algunas de las aplicaciones que tiene el ozono cuando se mezcla con agua o con una solución salina, se puede observar que las constantes de Henry se obtienen de manera experimental y como los iones de la sal influyen en la solubilidad del ozono, donde el sulfato de sodio presenta una mayor relación entre la solubilidad del ozono con la solución salina, factor importante para las aplicaciones del ozono.

### 3.1.1 Aplicaciones del ozono

A continuación, se muestra la tabla 3.2 con las diferentes aplicaciones del ozono.

Tabla 3.2 Usos y aplicaciones del ozono

Aplicación	Fundamento	Referencia
Odontología	<p>El ozono se usa como agente blanqueador, eliminación de caries y en algún proceso quirúrgico como la cirugía maxilofacial.</p> <p>También, ha mostrado ser un buen bactericida para la eliminación de <i>Staphylococcus aureus</i> (resistente a la meticilina), <i>Candida albicans</i> y <i>E. Faecalis</i>.</p>	(Azarpazhooh & Limeback, 2008)
Alimentaria o agrícola	<p>La FDA (Food and Drugs Administration, por sus siglas en inglés), establece que se puede desinfectar frutas y vegetales colocando el gas en una solución acuosa, la cantidad de ozono que se puede usar es de 8 g/h en 50 L de agua. Cabe mencionar que también se usa para la degradación de algunos pesticidas que se aplican en las hortalizas.</p>	(Azarpazhooh & Limeback, 2008)
Indicador	<p>Se han utilizado unas columnas que tienen formaldehído y óxidos de nitrógeno, estas actúan como indicadores, y pueden medir la calidad del aire.</p> <p>La cantidad de Óxidos de nitrógeno y formaldehído cambia totalmente con la temperatura y como consecuencia la producción de ozono cambia en el ambiente, de tal manera que la columna indica si la concentración de ozono es baja o alta en el ambiente.</p>	(Azarpazhooh & Limeback, 2008)
Agua	<p>La adición de cloro es una forma de desinfectar el agua, esta sustancia se usa debido a que tiene bajo costo, sin embargo, se han encontrado ciertas bacterias patógenas como <i>Vibrio cholera</i> y protozoarios como <i>Cryptosporidium parvum</i> que son resistentes al cloro.</p> <p>Por tal motivo la adición de ozono después de la cloración ha favorecido a la desinfección de agua.</p>	(Rischbieter, Stein & Schumpe, 2000)

El tratamiento de aguas residuales es una de las principales aplicaciones que tiene el O<sub>3</sub>, sin embargo, existen otras como la limpieza de efluentes, blanqueamiento de pulpa de madera y otra de las más importantes es la desinfección de agua en bucles en aguas de uso farmacéutico y electrónico donde sus estándares de calidad son elevados. El ozono puede usarse después de la cloración, sin embargo, al ser un compuesto altamente oxidante reacciona con las especies cloradas o algunas moléculas con bromo y forma compuesto altamente tóxicos.

Así como existen métodos para la desinfección de agua potable, también a través de los años se han buscado alternativas para el tratamiento de aguas residuales, debido

a las actividades del hombre, tal como la industrialización que ha provocado daños en el aire, suelo o agua. Se ha hecho hincapié en el tratamiento de aguas residuales, ya que la problemática del agua, no solo agrava a unos cuantos sino a todo el mundo.

Existen diferentes métodos para la degradación de materia orgánica con el uso de un agente oxidante, como el ozono ( $O_3$ ). La importancia del uso del agente oxidante radica en que es ecológicamente limpio y tiene una alta eficiencia en comparación con otros compuestos. En la siguiente sección se describen algunos métodos utilizados en la generación de ozono.

### 3.2 Generación de ozono

La generación de ozono se da a través de diferentes procesos, una de las principales técnicas es por medio electroquímico, en esta técnica cabe mencionar que el  $O_3$  se genera a partir del  $O_2$  (reacción 3.5) y son reacciones termodinámicamente favorables (Awad *et al.*, 2006).

Los equipos convencionales han utilizado la tecnología de descarga corona, tal como Ocean Pacific, en el que consta con electrodos de acero inoxidable donde se acumula el aire y pasa a través de ellos, si se hace pasar aire seco con 21% de oxígeno, la concentración de ozono es 90% y la concentración de ozono aumenta al incrementar la pureza del aire (pacificozone.com, 2019).

A pesar de que el método para la generación de ozono por descarga tipo corona es costoso tiene ciertas ventajas que lo hacen accesible, cuando se utiliza un reactor híbrido que lo conforma una fase líquida y una fase gaseosa utilizando electrodos de Carbón Vítreo reticulado (CRV) uno en cada fase (Da Silva, Santana & Boodts 2003). Al aplicar voltajes de 15 a 27 kV con un flujo de gas de 0.5 a 3.0 L  $min^{-1}$ , se genera una descarga eléctrica en ambas fases produciendo ozono en la fase gaseosa y en la interface gas-líquido se ha reportado que se forman radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno. Este reactor se ha usado en la degradación de la materia orgánica (Sunka *et al.*, 2005).

Existen diferentes factores para mejorar la producción de  $O_3$ , el más importante es la elección principal del electrodo o el uso de algún aditivo para que se inhiba parcialmente la reacción de evolución de oxígeno. Como segundo requisito la estabilidad del electrodo ya que requiere un sobrepotencial de oxígeno alto para la generación de ozono (Awad *et al.*, 2006).

Otro factor que se debe tomar en cuenta para la obtención de  $O_3$  electroquímicamente es la elección correcta del electrolito soporte, muchos investigadores han usado diferentes tipos de ácidos, como el HCl hasta el  $H_2SO_4$ , tal es el caso de Foller & Kelsall (1993), donde realiza la producción de ozono con electrodos de carbón vítreo, óxido de Pb y electrodo de Pt, usando como electrolito soporte HF (Ácido Fluorhídrico). El electrodo de carbón vítreo mostró una mayor eficiencia, ya que aumenta la producción de ozono a temperatura ambiente con concentraciones al 60% p/v de HF (Foller & Kelsall 1993).

Otra técnica para la producción de ozono es a partir de electrolitos acuosos que utilizan una corriente, potencial altos y electrodos, tal es el caso de los electrodos de

Diamante Dopados con Boro (DDB), en el que los autores hacen una comparación entre dos electrodos DDB y los electrodos de dióxido de plomo, donde de acuerdo con los resultados obtenidos muestran que el uso de los electrodos de DDB son más eficientes obteniendo una concentración de  $8 \text{ g L}^{-1}$  por 125 días, cabe mencionar que también realizaron la generación de ozono con diferentes electrolitos soportes, donde el ácido sulfúrico 1M fue el que presento mayor estabilidad (Park, 2003).

Además otros investigadores, como Kraft y colaboradores (2006), han realizado la producción de ozono usando electrodos de DDB a través de una electrólisis del agua. Kraft y sus colaboradores colocan los electrodos en su celda electroquímica, con una superficie de contacto de  $13.05 \text{ cm}^2$ , agregan agua de  $1 \mu\text{S/cm}^2$  de conductividad. Dentro de su investigación encontraron que a densidades de corrientes de  $100\text{-}350 \text{ mA cm}^{-2}$  y flujos altos ( $25\text{-}100 \text{ L h}^{-1}$ ), la producción de ozono es mayor, por otra parte, la concentración de ozono disminuye a conductividades bajas.

Ya se mencionaron las características que debe tener una celda electroquímica para la generación de ozono y los factores que se deben de considerar para mejorar la producción de ozono son el pH, ya que interviene en la estabilidad y por último el oxígeno que alimenta a la celda electroquímica, este debe de tener una pureza mayor (Forero, Ortiz & Rios, 2005). Por lo tanto, para evaluar y monitorear la cantidad de ozono generada, a continuación se presentan algunos métodos para su cuantificación.

### 3.2.1 Determinación de ozono

Existen diferentes técnicas para determinar la concentración de ozono en agua, el principal y más común es el monitoreo del gas a la entrada del reactor en forma continua, el cual consta de utilizar equipo sofisticado de alto costo, y otras técnicas como la de yoduro de potasio o la colorimétrica de trisulfonato de potasio índigo, entre otras, que ayudan a medir la concentración de ozono en fase acuosa.

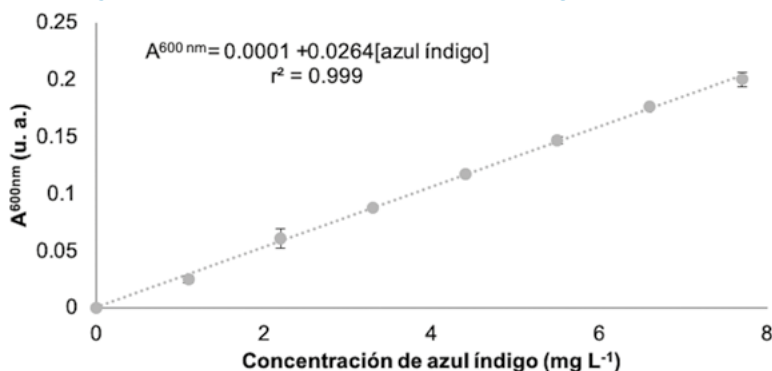
#### *Método con trisulfonato de potasio índigo*

El método azul índigo para determinar la concentración de ozono en fase acuosa en medio ácido, el ozono decolora rápidamente una disolución de azul índigo, esta decoloración presenta una relación lineal con el incremento de concentración del oxidante y la disminución del color (APHA, 2005).

La técnica consta en medir la absorbancia del colorante trisulfonato de potasio índigo a  $600 \text{ nm}$ , preparando una solución madre con una concentración de  $770 \text{ mg L}^{-1}$ , a partir la solución madre, se prepara una solución de  $80 \text{ mg/L}$  de trisulfonato de potasio índigo a partir de la solución madre con pH entre 2 y 4 con  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Se construyó una curva de calibración a partir de la solución anterior, en un intervalo de concentraciones de  $1.1$  a  $7.7 \text{ mg L}^{-1}$ , leyendo las absorbancias en un espectrofotómetro de UV-Vis equipo Perkin Elmer Lambda 25 UV-Vis espectrofotómetro, con el propósito de obtener el coeficiente de absorción, los resultados se muestran en la figura 3.2.

**Figura 3.2** Curva de calibración de azul índigo, a 600 nm



De la curva de calibración (fig. 3.2) se obtiene la Ec. 3.20.

$$A^{600\text{ nm}} = 0.0001 + 0.0264 [\text{azul índigo}] \quad (3.20)$$

Donde  $A^{600\text{ nm}}$ , absorbancia, la pendiente es el coeficiente de absortividad específico, con valor de  $0.0264 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

La determinación de ozono se realizó en un reactor similar al reportado por Rosales (Rosales Landeros, Barrera Díaz, Amaya Chávez, & Roa Morales, 2017). La muestra se prepara aplicando  $\text{O}_3$  en agua destilada por 5 minutos, a partir de este tiempo se toman muestras cada dos minutos. Se tomó 1 mL de la solución final y se aforó a 10 mL con la muestra ozonada, finalmente se leyó la absorbancia a 600 nm. Para el blanco de reactivo solo se tomó agua destilada con un mL de reactivo.

Una vez medidas las absorbancias tanto de la solución estándar (blanco) como de las muestras, se calcula la concentración de ozono con la Ec. 3.21:

$$C_{\text{O}_3} = (A_b - A_m) \frac{10}{\epsilon b V_m} \quad (3.21)$$

Donde:

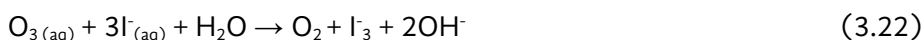
$C_{\text{O}_3}$ =concentración de ozono ( $\text{mg L}^{-1} \text{ O}_3$ ),  $A_b$ =absorbancia del blanco (u.a.),  $A_m$ =absorbancia de la muestra (u.a.), 10=volumen utilizado para leer las absorbancias del blanco y las muestras (mL),  $\epsilon$ =coeficiente de absortividad ( $0.0264 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b$ =paso óptico de la celda (1 cm),  $V_m$ =volumen de la muestra (9 mL)

### Yoduro de potasio

Se sabe que uno de los principales subproductos formados en un tratamiento electroquímico es la formación de ozono, una de las técnicas utilizadas para determinar la cantidad de ozono producido es la de yoduro de potasio.

El método consiste en utilizar un matraz volumétrico con KI,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y unas gotas de solución acuosa de almidón. Se coloca un papel indicador humedecido con yoduro

y almidón en la boca del matraz el cual ayuda a checar que no haya fugas de ozono debido a la difusión. A su vez, se instala en la boca del matraz una bureta con solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , el ozono generado en la celda electroquímica se burbujea a través de la solución de KI para producir Triyoduro ( $\text{I}_3^-$ ), que es azul en presencia de almidón, como se muestra en la reacción 3.22:



La titulación entre la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y el  $\text{I}_3^-$  se realiza a medida que se genera el ozono hasta un punto establecido en función del tiempo y se calcula la cantidad de  $\text{O}_3$  generado de acuerdo a la pendiente, el volumen de solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  necesaria es de 0.311 mL/min. La reacción iónica entre  $\text{I}_3^-$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  está dada en la siguiente reacción 3.23:



Dada la reacción entre el ozono y el KI para producir  $\text{I}_3^-$ , se determina que la tasa de producción de ozono (Ibanez *et al.*, 2005).

También se ha utilizado la potenciometría, como técnica para la determinación de Ozono, esta técnica utiliza un electrodo de trabajo de platino y un electrodo de referencia, Ag/AgCl para la determinación indirecta de ozono generando  $\text{I}_3^-$  como indica la reacción 3.23.

### 2.2'-Azino-Bis (3-Ethylbenzothiazolina-6-Sulfonato) (ABTS)

Otra técnica que ha desarrollado para la determinación de ozono en la actualidad por espectrofotometría, es utilizando el ABTS: 2.2'-Azino-Bis (3-Ethylbenzothiazolina-6-Sulfonato), que es un compuesto incoloro, cuando este reacciona con el ozono se forma el catión  $\text{ABTS}^+$  que forma un compuesto de color verde.

El compuesto presenta cuatro máximos de absorbancia en las longitudes de onda de 415, 650, 732 y 820 nm, donde la mayor respuesta se obtiene en 415 nm. Este compuesto puede presentar ciertas interferencias con algunas especies oxidantes como el cloruro y el hipoclorito. Cabe mencionar que esta es una reacción espontánea que se lleva cabo en menos de un segundo, además, tiene una gran estabilidad de aproximadamente 5 horas (Wang & Reckhow, 2016).

Estas son algunas de las técnicas analíticas que se usan para la determinación de ozono en fase acuosa, algunas de ellas se siguen usando, además de que se están buscando nuevos métodos para la determinación de ozono.

## 3.3 Aplicación de ozono como proceso de oxidación avanzada

La degradación de compuestos orgánicos con ozono se debe principalmente a su potencial redox (1.6-2.07 V) por el cambio de pH, el cual le permite reaccionar con dichos

compuestos oxidándolos hasta su mineralización. La tabla 3.3 muestra algunas especies oxidantes y sus potenciales redox. A pesar de que el ozono es usado comúnmente por su poder oxidante, no es el mejor ya que está superado por flúor (3.06 V), radical hidroxilo (2.8 V) y el átomo de oxígeno (2.42 V) (Beltrán, 2004).

**Tabla 3.3** Especies oxidantes y sus potenciales redox

Especie oxidante/ Especie reductora	E° (Volts)
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	3.06
•OH/H <sub>2</sub> O	2.8
O/H <sub>2</sub> O	2.42
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1.77
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup>	1.70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1.67
ClO <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1.50
HClO/Cl <sub>2</sub>	1.49
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1.36
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	1.09
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0.54
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	0.40

El ozono mediante sus diferentes mecanismos de reacción genera el •OH como una reacción secundaria como se explica a continuación.

La oxidación y reducción se caracteriza por la transferencia de electrones de una especie a otra, esta transferencia se da principalmente al valor del potencial redox estándar.

El ozono se transforma sólo en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, reacción 3.24 cuando reacciona directamente con materia orgánica. Sin embargo, aunque no es el oxidante con el mayor potencial redox, debido a su naturaleza, el ozono al reaccionar con agua genera subproductos oxidantes, el mejor oxidante secundario formado de la descomposición del ozono en agua es el radical hidroxilo (reacciones 3.25 y 3.26), lo que le da una ventaja sobre la degradación de contaminantes.



Mientras la desinfección ocurre principalmente por el ozono, el proceso de oxidación puede ocurrir a través de los dos oxidantes, el ozono y los radicales hidroxilos (Groenen Serrano, 2018).

En una planta tratadora de agua municipal con un tren de tratamiento de biodiscos, lodos activados y cloración obtienen agua con calidad aceptable para la descarga en cuerpos de agua y una parte se utiliza para la potabilización empleando filtros de arena, filtros de carbón activado y finalmente ozono, sin embargo, este proceso es costoso.

A continuación, se presenta en la tabla 3.4 de los diferentes tipos de agua al ser tratados con O<sub>3</sub> con distintos reactores.

**Tabla 3.4** Agua residual de diferentes giros industriales tratados con O<sub>3</sub>

Agua residual	Tipo de reactor	Eficiencia	Referencia
Agua de industria vinícola	Reactor semi-batch en forma de columna, con un diámetro interno de 0.1 cm y 1m de altura. La entrada del flujo del gas fue en la parte inferior y la salida en la parte superior, con un flujo de 1 L/min.	Tiene un DQO de 12% a un pH de 4 después de 180 min.	(Lucas, Peres, & Li Puma, 2010)
Agua de industria textil Rodamina B	Reactor tipo batch hecho con vidrio Pyrex de 8.0 cm de diámetro y 13.5 cm de alto, con un filtro para el paso del ozono, el exceso de ozono se absorbe en una solución de KI al 10%. El flujo de gas de 0.010 l/min.	Para el tratamiento solo con ozono, tiene 86.86% después de 10 min para la decoloración. DQO de 21.46% después de 10 min.	(Cuiping <i>et al.</i> , 2011)
Herbicidas Mesotriona y Sulcotriona	Reactor en forma de cilindro de 500 mL, diámetro de 32 mm 300 mm de longitud con un flujo de 2 L/min.	DQO para la Mesotriona de 94.5% y para la Sulcotriona de 81.4%.	(Stanković <i>et al.</i> , 2013)
Materia orgánica natural	Reactor en forma de cilindro de 10 L, el ozono es burbujeado en la parte inferior del reactor a un flujo de 2 L/min con una presión de 15 psi.	TOC tratamiento con ozono fue de 59%.	(Lamsal, Walsh & Gagnon, 2011)
Fábrica de aceitunas	Reactor de 4 L de forma cilíndrica, flujo de ozono de 35 L/min.	% DQO de remoción de 22%,	(Lafi <i>et al.</i> , 2009)
Sulfametoxazol	Reactor de 450 mm de largo, 80 mm de diámetro, capacidad de 1 L.	%TOC menor al 10% después de 120 min.	(Lamsal, Walsh & Gagnon, 2011)
Colorante azul ácido 92.	Concentración del ozono es de 120 g/h, en un reactor de 7 cm de diámetro, 20 cm de altura, de 1 L de capacidad.	Decoloración: 100% % DQO: 31% a los 60 min.	(Basiri Parsa & Hagh Negahdar, 2012)



Cianuro en agua	Flujo de ozono de 10 L/h, columna de vidrio de 3.5 cm de diámetro y 1.8 L.	Para concentraciones de 0.3-0.5 mg/L con una concentración de O <sub>3</sub> de 7 mg/L el cianuro persiste y para concentraciones bajas de una concentración de 15 mg/L O <sub>3</sub>	(Kepa, Stanczyk-Mazanek & Stepniak, 2008)
Ciprofloxacino	Reactor de altura 56.5 cm diámetro interior de 10.4 cm, diámetro exterior de 13.2 cm. 1.75 L de capacidad. Flujo de ozono: 0.120 L/min.	Degradación de 95% de 60 a 75 min.	(Witte <i>et al.</i> , 2009)
Materia orgánica disuelta en agua residuales municipales	Reactor de vidrio de 300 mm de altura y 74 mm de diámetro concentración del ozono es de 9.10 mL/L con un flujo de 150 L/h.	Reducción de 63% en 30 min.	(Gong, Liu & Sun, 2008)

La tabla 3.4 muestra que los tratamientos del agua residual con O<sub>3</sub> presentaron eficiencias entre 10 a 60% de eliminación de DQO o de TOC, el reactor utilizado para eliminar los herbicidas de mesotriona y sulcotriona obtuvieron más del 80% de remoción de DQO cuando se le paso un flujo de 2L/min de ozono a través del reactor. En el caso de degradación de moléculas como el ciprofloxacino se reportó eficiencias entre 90 al 100%.

Por lo tanto, se puede aseverar que la ozonación es un método excelente para degradar moléculas refractarias, sin embargo no es eficiente en la mayoría de estos compuestos para degradar por completo o mineralizarlas, por lo que se han desarrollado métodos acoplados para mejorar los procesos.

### 3.4 Procesos combinados ozono electroquímico

Aunque el ozono ha sido utilizado para mejorar las características del agua como el sabor, color, turbiedad y biodegradabilidad, varios autores reportan que en ciertos compuestos orgánicos se degradan a compuestos más tóxicos, por lo que el tratamiento con ozono en forma individual no es eficiente y se ha recurrido a combinar tratamientos que involucren más de un POA como es el caso de la electro-oxidación del cual se han reportado varias investigaciones modificando los equipos utilizados (tabla 3.5).

**Tabla 3.5** Agua residual de diferentes giros industriales aplicando tratamiento combinado electroquímico y O<sub>3</sub>

Agua residual	Tipo de reactor	Eficiencia	Referencia
Planta tratadora para 153 industrias	reactor de ozono en fase gas alimentado al reactor fue de 5±0.5 mg L <sup>-1</sup> , Celda electroquímica de seis electrodos de hierro.	Remoción de DQO 87% a un pH de 7.	(Bernal-Martínez <i>et al.</i> , 2010)

153 industrias	Ozono en fase gaseosa de $5\pm 0.5$ mg L <sup>-1</sup> electrodos de DDB aplicando una $J = 30$ mA cm <sup>-2</sup> , valor de pH 8.24.	Disminución de 99.9% en la DQO en 60 minutos.	(García-Morales <i>et al.</i> , 2013)
Plaguicida Thiodan® 35 CE (endosulfan)	Ozono en fase gaseosa de $5\pm 0.5$ mg L <sup>-1</sup> electrodos de DDB aplicando una $J = 60$ mA cm <sup>-2</sup> , valor de pH 3.	Disminución de DQO de 94% en 100 minutos.	(Rosales Landeros <i>et al.</i> , 2017)
Fenol	Ozono en fase gaseosa de $5\pm 0.5$ mg L <sup>-1</sup> electrodos de DDB aplicando una $J = 60$ mA cm <sup>-2</sup> , valor de pH 7.	reducción de TOC de 98.5% en 60 minutos y de 99.8% después de 120 minutos.	(Amado-Piña <i>et al.</i> , 2017)
Antibiótico ciprofloxacino	Reactor de 280 cm <sup>3</sup> ánodo Ti/PbO <sub>2</sub> y cátodo de acero inoxidable, pH de 3, concentración del antibiótico de 0.12 mM, 0.02 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $J$ óptima 24 mA cm <sup>2</sup> .	89% en la reducción de DQO en un tiempo de 90 minutos.	(Rahmani <i>et al.</i> , 2018)
Agua residual farmacéuticas	Proceso electroquímico en tres dimensiones combinado con ozono y carbón activado granular (GAC). Ánodo se utilizó Ti recubierto con RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> , y cátodo de acero inoxidable y 100 g de GAC entre el ánodo y el cátodo.	Reducción de 71% del TOC.	(Zhang <i>et al.</i> , 2019)

En la tabla 3.5 se observa que los procesos reportados obtiene más del 70 % de remoción de COT o DQO en tiempos relativamente cortos de 60 a 120 min que han sido prácticamente los mismo que se han utilizado cuando solo se utiliza ozono. Lo que demuestra el alto poder de sinergia al combinar procesos electroquímicos con el O<sub>3</sub>.

## Conclusiones

Es de gran relevancia indicar que, debido a los múltiples usos del ozono, se sigue desarrollando tecnología para su aplicación y, por lo tanto, se siguen desarrollando métodos para su cuantificación con la finalidad de monitorear los procesos para mejorar el análisis de O<sub>3</sub> en medio acuoso.

Como se mencionó en las tablas 3.4 y 3.5, el ozono es un método ampliamente utilizado que ha sido de gran ayuda en el tratamiento y recuperación de agua residual, pues logra degradar de materia orgánica, lo cual deja la oportunidad de aplicar otro tratamiento para mejorar la calidad del agua. Por otro lado, es importante señalar que al aplicar sistema combinado con sistemas electroquímicos se logra una mineralización total en tiempos cortos y disminución de la toxicidad.

## Referencias

- Amado Piña, D. *et al.* (2017). "Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: phenol degradation" en *Fuel*, Issue 198, pp. 82-90.
- Amado Piña, D. (2018). "Degradación de contaminantes fenólicos en agua, mediante el acoplamiento de procesos de oxidación avanzada (POA)." Disponible en <http://web.uqroo.mx/ar-chivos/jlesparza/mesp112/Lectura3 NGP.pdf>.
- APHA (2005). *Standard methods for the examination of Water and Wastewater*, 21 ed. Washington, D.C., New York: American Public Health Association.
- Awad, M. I. *et al.* (2006). "Ozone electrogeneration at a high current efficiency using a tantalum oxide-platinum composite electrode" en *Electrochemistry Communications*, vol. 8(8), pp. 1263-69.
- Awad, M. I., T. Oritani & T. Ohsaka (2003). "Simultaneous potentiometric determination of peracetic acid and hydrogen peroxide" en *Analytical Chemistry*, vol. 75(11), pp. 2688-2693.
- Azarpazhoooh A. & H. Limeback (2008). "The application of ozone in dentistry: a systematic review of literature" en *Journal of Dentistry*, vol. 36(2), pp. 104-16.
- Bader, H., and J. Hoigné (1981). "Determination of ozone in water by the indigo method" en *Water Research*, vol. 15(4), pp. 449-56.
- Basiri Parsa, J. & S. Hagh Negahdar (2012). "Treatment of wastewater containing acid blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods" en *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 315-20.
- Beltrán, F. J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers.
- Bernal Martínez, L. A. *et al.* (2010). "Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment" en *Chemical Engineering Journal*, Issue 165, pp. 71-77.
- Boczkaj, Grzegorz & A. Fernandes (2017). "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review." *Chemical Engineering Journal*, vol. 320, pp. 608-33.
- Castellan, W. Gilbert (2000). *Physical chemistry*, 3 ed.: Addison-Wesley Publishing Company
- Cuiping, Bai *et al.* (2011). "Removal of rhodamine b by ozone-based advanced oxidation process" en *Desalination*, vol. 278(1-3), pp. 84-90.
- Foller, P. C. & G. H. Kelsall (1993). "Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy carbon anodes and air depolarized cathodes" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23(10), pp. 996-1010.
- Forero, J. E., O. P. Ortiz & F. Ríos (2005). "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería" en *CT&F -Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 3, núm. 1, pp. 97-110.
- García Morales, M. A. *et al.* (2013). "Synergy of electrochemical oxidation using boron-doped diamond (BDD) electrodes and ozone (O<sub>3</sub>) in industrial wastewater treatment" en *Electrochemistry Communications*, Issue 27, pp. 34-37.
- Gong, Jianli, Y. Liu & X. Sun (2008). "O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> Oxidation of Organic Constituents of Bio-treated Municipal Wastewater" en *Water Research*, vol. 42(4-5), pp. 1238-44.
- Groenen Serrano, K. (2018). "Indirect electrochemical oxidation using hydroxyl radical, active chlorine, and peroxodisulfate" en *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Toulouse, France: Elsevier Inc.: 134-164.
- Gottschalk, C., J. A. Libra & A. Saupe (2010). *Biological wastewater treatment organic pollutants in the water cycle risk analysis of water pollution rapid chemical and biological techniques for water monitoring membranes in clean technologies: Theory and Practice*, 2 vol. Set.

- Harris, D. C. (2003). *Análisis químico cuantitativo*, 6ª ed., Barcelona, España: Reverte
- Hurtado, Lourdes *et al.* (2016). "Comparison of AOPs Efficiencies on Phenolic Compounds Degradation" en *Journal of Chemistry*, 8 p.
- Ibanez, J. G. *et al.* (2005). "Laboratory experiments on the electrochemical remediation of the environment. Part 7: Microscale production of ozone" en *Journal of Chemical Education*, vol. 82(10), pp. 1546-1548.
- Kepa, U., E. Stanczyk-Mazanek & L. Stepniak (2008). "The Use of the Advanced Oxidation Process in the Ozone + Hydrogen Peroxide System for the Removal of Cyanide from Water" en *Desalination*, vol. 223(1-3), pp. 187-93.
- Kraft, A. (2006). "Electrochemical Ozone Production Using Diamond Anodes and a Solid Polymer Electrolyte" en *Electrochemistry Communications*, vol. 8(5), pp. 883-86.
- Lafi, W. K. *et al.* (2009). "Treatment of Olive Mill Wastewater by Combined Advanced Oxidation and Biodegradation" en *Separation and Purification Technology*, vol. 70(2), pp. 141-46.
- Lamsal, R., M. E. Walsh & G. A. Gagnon (2011). "Comparison of Advanced Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter" en *Water Research*, vol. 45(10), pp. 3263-69.
- Lawrence, J. & F. P. Cappelli (1977). "Ozone in drinking water treatment: a review" en *Science of the Total Environment*, vol. 7(2), pp. 99-108.
- Lucas, M. S., J. A. Peres & G. Li Puma (2010). "Treatment of Winery Wastewater by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a Pilot-Scale Bubble Column Reactor and Process Economics" en *Separation and Purification Technology*, vol. 72(3), pp. 235-41.
- Osorio, F. *et al.* (2009). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art" en *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 205(1-4), pp. 187-204.
- Park, S. G. (2003). "Stable ozone generation by using boron-doped diamond electrodes" en *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 39(3), pp. 321-22.
- Prato García, D. (2007). *Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación*, Ciudad de México: Universidad Iberoamericana.
- Rahmani, A. R. *et al.* (2018). "A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Issue 808, pp. 82-89
- Rosales Landeros, C. *et al.* (2017). "Evaluation of a coupled system of electro-oxidation and ozonation to remove the pesticide Thiodan(R) 35 CE (endosulfan) in aqueous solution" en *Fuel*, Issue 198, pp. 91-98.
- Rischbieter, E., H. Stein & A. Schumpe (2000). "Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions" en *Journal of Chemical Engineering*, vol. 45(2), pp. 338-40 1.
- Santiago Esplugas, J. G. *et al.* (2002). "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation" en *Water Research*, vol. 36(1), pp. 1034-42.
- Silva da, Leonardo M., M. H.P. Santana & J. F.C. Boodts (2003). "Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production" en *Química Nova*, vol. 26(6), pp. 880-88.
- Stanković, D. *et al.* (2013). "Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 260, pp. 1092-1099.
- Sunka, P. *et al.* (2005). "Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor" en *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38(3), pp. 409-16.
- Turhan, K. *et al.* (2012). "Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone" en *Dyes and Pigments* 92(3), pp. 897-901.

- Wang, Tao, and David A. Reckhow (2016). "Spectrophotometric Method for Determination of Ozone Residual in Water Using ABTS: 2,2'-Azino-Bis (3-Ethylbenzothiazoline-6-Sulfonate)" en *Ozone: Science and Engineering*, vol. 38(5), pp. 373-81.
- Witte, B. D. *et al.* (2009). "Ozonation and Advanced Oxidation by the Peroxone Process of Ciprofloxacin in Water" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 701-8.
- Zhang, J. *et al.* (2019). "Enhanced treatment of pharmaceutical wastewater by combining three-dimensional electrochemical process with ozonation to *in situ* regenerate granular activated carbon particle electrodes" en *Separation and Purification Technology*, Issue 208, vol. 12-18.



## PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Héctor Barrera González<sup>a</sup>, Mayra Rodríguez Peña<sup>a</sup>, Carlos Eduardo Barrera Díaz<sup>a</sup>

### 4.1 Antecedentes históricos

El descubrimiento del peróxido de hidrógeno fue realizado en julio de 1818 por Louis Jacques Thénard, dentro de la Academia de Ciencias de París; durante sus trabajos realizados con óxidos de tierra alcalina, descubrió que la reacción del peróxido de bario con ácido nítrico frío daba como resultado la formación de “agua oxigenada”; por esta razón, inicialmente el compuesto fue denominado de esta manera (Schumb *et al.*, 1955; Jones *et al.*, 1999).

### 4.2 Descripción general

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico representado con la fórmula empírica  $H_2O_2$ . Aunque es considerado un compuesto inodoro, el peróxido de hidrógeno presenta un olor dulce a altas concentraciones de vapor.

En virtud de su miscibilidad en agua superior a los  $0^\circ C$ , este compuesto es comercialmente presentado en solución acuosa a concentraciones  $\sim 98\%$  por peso  $H_2O_2$ , presentando una apariencia similar a la del agua, tanto en su estado líquido como en su estado sólido. La solución acuosa se caracteriza por ser más densa, ligeramente más viscosa y por contar con un punto de ebullición elevado, así como un punto de congelamiento bajo con respecto al agua.

Las soluciones de  $H_2O_2$  no muestran reactividad ante un golpe e impacto debido a su punto de inflamabilidad; sin embargo, reaccionan en presencia de materiales oxidantes, además de tener la capacidad de descomponerse en agua y oxígeno, dando como resultado una reacción exotérmica; su naturaleza es altamente oxidante y, la liberación de oxígeno y calor es alta durante su descomposición. En presencia de altas temperaturas o contaminantes (incluyendo materiales inorgánicos como cobre, plata o bronce), la velocidad de reacción se incrementa drásticamente.

Considerado como un simple compuesto orgánico por la versatilidad que presenta, el peróxido de hidrógeno es normalmente almacenado, transportado y manipulado como una sustancia en estado líquido bajo su propia presión de vapor, utilizando dispositivos de relevo, y no presenta problemas en el proceso de manipulación cuando se lleva a

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

cabo de una manera segura, es decir, cumpliendo con las normas de compatibilidad de materiales, así como normas para la manipulación de sustancias químicas.

A finales del siglo XX e inicios del siglo XXI, las organizaciones ambientales y sus legislaciones han promovido ampliamente la protección del medio ambiente, enfocando sus esfuerzos en lograr una química verde dirigida a la reducción o eliminación de contaminantes ambientales. Debido a las estrictas regulaciones para minimizar y controlar la contaminación ambiental, actualmente el peróxido de hidrógeno ha ganado gran popularidad ya que, se está empleando de manera innovadora y versátil en el tratamiento de aguas residuales presentándose como un efectivo oxidante de materia orgánica.

### 4.3 Características fisicoquímicas

El peróxido de hidrógeno es un líquido transparente e incoloro, completamente miscible con el agua; a altas concentraciones (>65%) es soluble en solventes orgánicos como los ésteres carboxílicos. La mezcla líquida de este compuesto y el agua, no forman mezclas azeotrópicas y pueden ser separados por destilación.

La tabla 4.1 muestra un resumen comparativo de las principales propiedades fisicoquímicas del peróxido de hidrógeno con respecto a las del agua.

**Tabla 4.1** Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno y el agua

Propiedad Física	Peróxido de hidrógeno	Agua
Punto fusión (°C)	-0.43	0.00
Punto ebullición (°C)	150.2	100.0
Calor de fusión (J/g)	368	334
Calor de vaporización (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) 25 °C	1519	2443
Calor específico (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) líquido 25 °C	2.629	4.182
Densidad relativa (g cm <sup>-3</sup> ) 25 °C	1.4425	0.9971
Viscosidad (mPas) 20 °C	1.249	1.002
Temperatura crítica (°C)	457.0	374.2
Presión crítica (Mpa)	20.99	21.44

### 4.4 Formas de activación y descomposición

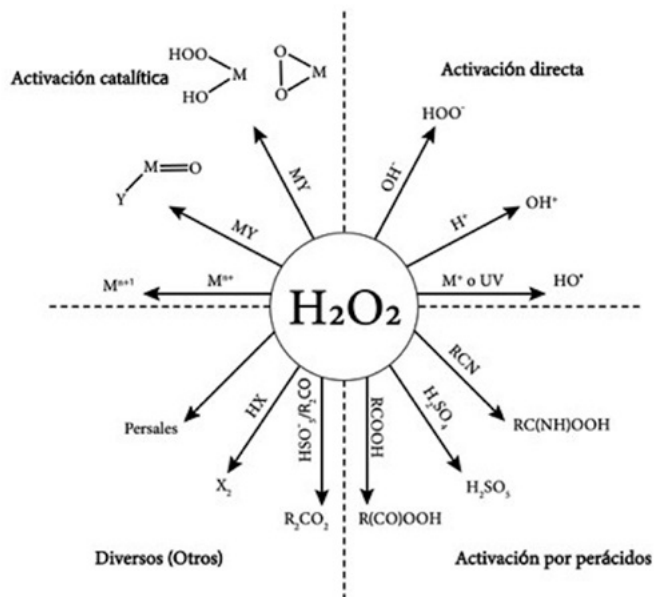
El peróxido de hidrógeno es considerado como un oxidante intermedio con base en el rango de potenciales de oxidación, y puede lograr algunas oxidaciones por sí mismo; reacciona lentamente con sustratos como olefinas, hidrocarburos aromáticos, alquenos, etc., pero para la mayoría de las aplicaciones, requiere activación de alguna u otra manera, este se activa en presencia de una gran variedad de entidades químicas, ya sea orgánicos o inorgánicos. Debido a esto, se ha utilizado en el último siglo (Beeman *et*



al., 1953) en algunos métodos de activación como el reactivo Fenton (Fenton, 1893 & 1894).

La química del peróxido ha sido estudiada en los últimos 50 años, y su aplicación en diversos métodos catalíticos, se ha descrito recientemente. La baja reactividad intrínseca del compuesto representa una ventaja importante que permite ser activado selectivamente para realizar una oxidación determinada. La figura 4.1 (Jones, 1999) describe su forma más frecuente de activación con varios oxidantes activos.

**Figura 4.1** Peróxido de hidrógeno con sus diferentes formas de activación



Generalmente, la activación del peróxido de hidrógeno por iones metálicos de transición es el método elegido, aunque en gran número de casos, la ruta del metal de transición puede dar problemas ambientales y de disposición, por lo tanto, sus reacciones con compuestos orgánicos pueden proporcionar una alternativa viable en la activación de iones metálicos.

Como se describió anteriormente, el potencial de oxidación  $E^{\circ}=1.76V$  medido por la reacción 4.1.



En soluciones alcalinas, se disocia; mientras que en condiciones altamente ácidas (normalmente no acuosas), puede ser protonado o convertirse en un equivalente del catión hidroxil.

Aunque presenta una oxidación débil, tiene ambas propiedades electrofílicas y nucleofílicas: las primeras se deben a la facilidad de la ligadura O-O para ser polariza-

da; mientras que, su comportamiento nucleofílico se presenta al ser disociado, siendo aproximadamente  $10^4$  veces más nucleofílico que el agua.

En el contexto de descomposición, a pesar de sus características de oxidación, el  $H_2O_2$  es un metabolito natural de diversos organismos y al descomponerse, produce oxígeno y agua. Al formarse por la acción de los rayos del sol en el agua, mediante un sistema de purificación natural para nuestro ambiente, no muestra problemas de liberación de gas o residuos químicos asociados como ocurre con otros oxidantes.

La descomposición general del peróxido de hidrógeno se representa de la siguiente manera (reacción 4.2):



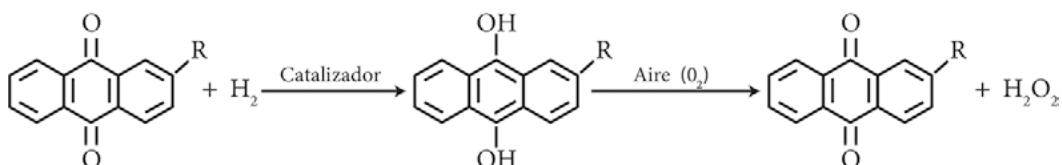
Como se puede observar, este proceso de descomposición es considerado irreversible.

#### 4.5 Métodos de obtención y ventajas competitivas en su uso

Antiguamente, el  $H_2O_2$  era obtenido mediante electrólisis de una solución acuosa de ácido sulfúrico o ácido de bisulfato de amonio ( $NH_4HSO_4$ ), seguido por la hidrólisis del peroxidisulfato ( $(SO_4)_2$ ).

En la actualidad, el peróxido de hidrógeno comercial se genera principalmente mediante dos procesos orgánicos: el primero es de autooxidación, el cual involucra la reducción catalítica de un sustituto de antraquinona y la subsecuente oxidación de la estructura de la quinona con producción del  $H_2O_2$ , como se muestra en la figura 4.2 (Jones, 1999).

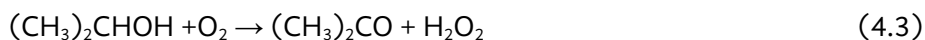
**Figura 4.2** Proceso general que se utiliza actualmente en la producción de peróxido de hidrógeno mediante un proceso orgánico de autooxidación



Donde R puede ser etil, t-butil, etc.

Fuente: (Jones, 1999).

El segundo proceso orgánico se basa en la oxidación del propano o un derivado del propano, como el isopropil alcohol. La oxidación general del isopropil alcohol puede ocurrir de acuerdo con la reacción 4.3:



Por otro lado, en el contexto de ventajas competitivas que presenta el peróxido de hidrógeno sobre otros compuestos, como agente oxidante se resumen a continuación: El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es comercialmente accesible.

- Tiene ventajas sobre el ozono. Pues este al ser un gas inestable, debe generarse *in situ* (Alfano *et al.*, 2001). A demás, al encontrarse el estado líquido posee solubilidad infinita en agua, por lo que no existen problemas de transferencia de materia asociados a gases, como ocurre en el tratamiento que utiliza ozono.
- Es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio.
- Tiene la capacidad de producir radical hidroxilo vía catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (Felis & Miksch, 2015).
- Es una fuente efectiva de radicales hidroxilos ( $E^\circ=2.8\text{V}$ ), produce  $2(\cdot\text{OH})$  por cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Song *et al.*, 2008).

De acuerdo con lo anterior, simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción y adición de catalizadores, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos más simples, menos tóxicos y biodegradables; razones para convertir su aplicación, en una solución atractiva para el tratamiento de efluentes industriales (Rodríguez *et al.*, 2008).

En contraste, existen algunas desventajas al trabajar con soluciones de peróxido de hidrógeno en materia de almacenamiento, manipulación, descomposición y corrosividad. Debido a esto, es conveniente su producción continua *in situ*, presentando la síntesis electroquímica como una alternativa, mediante la siguiente reacción del oxígeno vía dos electrones (reacción 4.4).



El  $\text{H}_2\text{O}_2$  posee ventajas sobre el  $\text{O}_3$  que es considerado otro de los agentes oxidantes fuertes dentro del tratamiento de aguas residuales, siendo la principal la solubilidad infinita que este presenta en el agua, teniendo una mejor transferencia de masa dentro del proceso. A demás el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se puede electrogenerar de manera *in situ* durante el proceso de electrooxidación, la eficiencia de su producción depende de la superficie del electrodo, pero generalmente procede con mayor eficiencia en electrodos de carbón, grafito, etc. (Brillas E. *et al.*, 2000; Loaiza-Ambuludi S. *et al.*, 2013). Asimismo, se toma la ventaja de la reducción del oxígeno en el cátodo reportando un efecto sinérgico de este oxidante (Ganiyu S.O. *et al.*, 2016; Brillas E. *et al.*, 2009).

Finalmente, una reciente tecnología es propuesta en la oxidación de compuestos orgánicos utilizando un método electroquímico acoplado con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mediante un sistema de electrodos de DDB/SS. Este método aplicado bajo condiciones óptimas de experimentación y con determinadas cantidades catalíticas de peróxido de hidrógeno,

propone mejorar la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos (Barrera *et al.*, 2019; Rodríguez Peña *et al.*, 2019).

## 4.6 Usos y aplicaciones

Este compuesto ha sido utilizado en la industria textil, petroquímica y minera para el blanqueamiento de pulpa de papel, síntesis de derivados químicos, manufactura del plástico, oxidación de colorantes y tratamiento de superficies metálicas, así como agente antimicrobiano, antiséptico, entre otros.

En 1934 fue utilizado por primera vez como fuente de propulsión de energía bajo el agua y es principalmente en la industria aeroespacial donde se usa como combustible en motores de cohetes monopropelentes o como aportación de oxígeno en motores bipropelentes. Se usa por lo general a una concentración >90 %, y es extremadamente explosivo.

### 4.6.1 Aplicaciones ambientales del peróxido de hidrógeno

Esta sustancia posee propiedades adecuadas para atacar compuestos orgánicos complejos, convirtiéndose en una alternativa atractiva para el tratamiento de contaminantes tóxicos provenientes del sector industrial, donde efluentes nocivos y de gran impacto ambiental son rutinariamente procesados.

Desde la prevención de la contaminación hasta su disminución y control, los peróxidos a menudo son aceptados ambientalmente como una solución efectiva a través de oxidaciones químicas, como un suministro de oxígeno y desinfección. Diversas especies de peróxidos, con su activo contenido de oxígeno, son poderosos agentes oxidantes capaces de destruir los contaminantes sólidos, acuosos y residuos gaseosos más comunes, para dar productos inofensivos o fácilmente biodegradables.

El oxígeno activo contenido en el peróxido, también puede ser utilizado para promover la degradación microbiana de especies contaminantes; además, puede ser usado en el tratamiento por sobrecarga a unidades de tratamiento biológico, así como en descarga de agua de lluvia y en remediación de suelo contaminado. Este compuesto es aplicado en el tratamiento de agua de desagüe para prevenir la liberación de ácido sulfhídrico durante el mantenimiento de condiciones aeróbicas.

No obstante, cuando la actividad microbiana es moderada, el peróxido de hidrógeno es aplicado para la resolución de problemas de lodo y control de algas en lagos y reservorios.

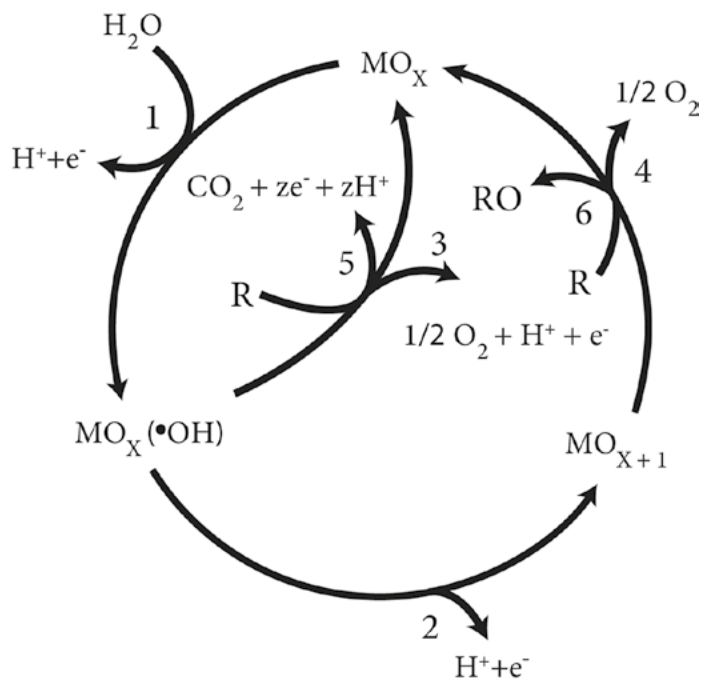
### 4.6.2 Aplicación en procesos de oxidación avanzada

Para dar respuesta a la problemática ambiental que vive nuestra población actual y futura, en materia de aguas contaminadas; se han desarrollado procesos viables conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada (POA) encaminados a la remediación y

descontaminación. Dichos procesos están basados en la formación de radicales hidróxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), los cuales tienen la capacidad de producir cambios en la estructura química de los compuestos orgánicos, debido a su potencial estándar de reducción ( $E = 2.8 \text{ V}$ ). Estos procesos muestran gran efectividad para moléculas aromáticas, gracias a la sustitución no selectiva de aromáticos electrofílicos del radical hidroxilo, llevando finalmente las reacciones de apertura del anillo (Ltaïef *et al.*, 2017).

Dentro de sus principales ventajas, destaca el no ser un oxidante selectivo, ya que reacciona con toda la materia orgánica presente en el agua contaminada o efluente a tratar, logrando una degradación parcial (conversión de contaminante a productos de oxidación intermedios) o mineralización completa (conversión  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos) como lo muestra la figura 4.3 (Comninellis, 1984).

**Figura 4.3** Esquema general de la conversión electroquímica [6] / conversión [5] de compuestos orgánicos con evolución de oxígeno simultánea [3,4]: [1], descarga  $\text{H}_2\text{O}$ ; y [2] transición del  $\bullet\text{O}$  al  $\bullet\text{OH}$  de la estructura del ánodo



Fuente: (Comninellis, 1994).

Dentro de los POA, destaca el uso del peróxido de hidrógeno como reactivo químico principal, ya que presenta un perfil versátil al actuar como reductor u oxidante, debido a su potencial estándar ( $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,763 \text{ V vs SHE}$ ) (Bard *et al.*, 1985) y es considerado como un agente oxidante amigable y sustentable con el ambiente, ya que sus subproductos de oxidación son oxígeno y agua (Espinoza-Montero *et al.*, 2013). La explicación de este rol tan importante del peróxido de hidrógeno dentro de los POA, se debe a su

carácter ácido débil y sus propiedades oxidativas, las cuales se originan a partir de sus enlaces covalentes (oxígeno-oxígeno y dos moléculas de oxígeno-hidrógeno). En la tabla 4.2 (Barrera Díaz, 2004) se presentan los principales POA, utilizando el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Tabla 4.2. Principales Procesos de Oxidación Avanzada donde se utiliza el peróxido de hidrógeno**

<b>Sin aporte de energía externo</b>
Oxidación con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Peróxido de hidrógeno y catalizador (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>+2</sup> )
<b>Con aporte de energía externo</b>
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Ultrasonido)
<b>Electroquímica</b>
Oxidación electroquímica
Oxidación anódica
Electro-Fenton
<b>Procesos Heterogéneos</b>
Fotocatálisis heterogénea (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> /UV)

Fuente: (Barrera Díaz, 2004).

Algunos de los POA que involucran el uso de peróxido de hidrógeno como elemento esencial para la producción del radical hidroxilo, se describen a continuación:

#### *Fotólisis del peróxido de hidrógeno (fotooxidación)*

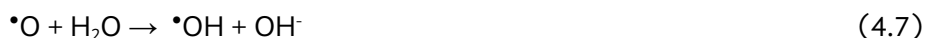
La fotólisis se basa “en la irradiación del efluente con luz ultravioleta (280-170 nm) de forma que los compuestos químicos la absorben y como consecuencia se producen radicales libres. Cuando más baja sea la longitud de onda de la radiación, mayor energía se absorbe y mayor es la eficiencia en la destrucción de los contaminantes” (Gottschalk *et al.*, 2000).

La radiación origina reacciones de oxidación mediante la formación de radicales libres de acuerdo con lo que describen Gottschalk *et al.*, (2000) en la reacción general (reacción 4.5):



Por otro lado, de forma particular se describen las fases en las que las reacciones ocurren.

*Fase de iniciación:* La forma ionizada del peróxido de hidrógeno  $\text{HO}_2^-$ , la cual es un equilibrio ácido-base, absorbe a una longitud de onda de 254 nm y se descompone para producir un radical  $\cdot\text{OH}$  y un radical anión  $\text{O}^\cdot$ , la cual produce con agua otro  $\cdot\text{OH}$  (reacción 4.6 y 4.7).



*Fase de Propagación* (reacción 4.8 y 4.9):



La fase terminal de la reacción incluye la subsecuente radical recombinación como lo es (reacción 4.10 y 4.11):



Como hemos descrito anteriormente:

para que estas reacciones se produzcan es necesaria la presencia de especies oxidantes; las cuales permiten la formación de estos radicales. Entre los agentes oxidantes más efectivos se encuentran el peróxido de hidrógeno. La combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno es muy efectiva al constituir una gran fuente de radicales libres y consigue la oxidación no selectiva de la mayoría de las moléculas orgánicas. Asimismo, son reactivos ambientalmente amigables puesto que se descomponen en oxígeno y agua (Gottschalk *et al.*, 2000).

Una desventaja de este proceso es, la eficiencia en cuanto a la producción de radical hidroxilo (Barrera Díaz, 2004). Para llevar a cabo este proceso se requieren de lámparas especiales, así como el costo de operación y consumo de energía es muy alto; por lo tanto, la aplicación a gran escala de este proceso ha tenido poco éxito acorde a Bauer *et al.* (1999).

Sin embargo también se ha demostrado que es posible la generación del radical hidroxilo mediante  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin la necesidad de lámparas UV, que aunque muestran una menor velocidad de producción del  $\cdot\text{OH}$ , muestra buenas tasa de remoción de surfactantes al ser acoplado con un tratamiento de electro-oxidación, mejorando no solo el porcentaje de remoción al ser agregado al sistema de electro-oxidación, sino que también se optimizó el tiempo de tratamiento, consumiendo menor cantidad de energía y obteniendo un costo de operación menor (Rodríguez-Peña *et al.*, 2019).

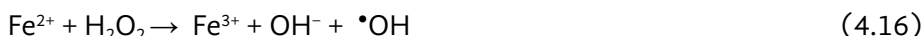
Por otro lado, es importante controlar la dosis suministrada de  $H_2O_2$ , pues si este se encuentra en exceso en el medio, se puede presentar una disminución en la velocidad de degradación pues se genera el radical perhidroxilo ( $\bullet OH_2$ ) debido a que se originan reacciones competitivas con efectos inhibidores. El peróxido de hidrógeno en exceso, actúa capturando los radicales hidroxilo formando el perhidroxilo ( $\bullet OH_2$ ) radical menos reactivo (Rodríguez *et al.*, 2008) (reacciones 4.12 a 4.15).



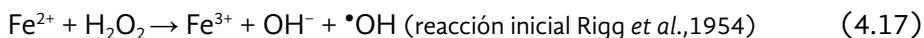
### *Electro-Fenton*

El reactivo de Fenton fue descubierto hace más de 100 años, pero su aplicación como un proceso oxidante para destruir compuestos orgánicos fue hasta mediados del siglo XX (Huang *et al.*, 1993). La reacción de Fenton en el proceso de tratamiento de aguas es conocido por ser muy efectivo en la remoción de muchos contaminantes orgánicos del agua. La principal ventaja es la completa mineralización de los compuestos a  $CO_2$ , agua y sales. La reacción Fenton causa la disociación del oxidante y la formación de reactivos altamente oxidantes como lo son los radicales hidroxilos que atacan y destruyen los contaminantes orgánicos.

El reactivo de Fenton es una mezcla de  $H_2O_2$  y el ion ferroso, la cual genera radicales hidroxilos acorde a la siguiente reacción (Yoon *et al.*, 2001).



El ion ferroso ( $Fe^{2+}$ ) inicia y cataliza la descomposición de  $H_2O_2$ , resultando en la generación de radicales hidroxilos. La generación de los radicales involucra una compleja secuencia de reacciones en solución acuosa como son (reacción 4.17 y 4.18):



Sin embargo; los nuevos iones férricos formados pueden catalizar el peróxido de hidrógeno, causando este en la descomposición en agua y oxígeno. Iones ferrosos y radicales son representados en las reacciones 4.19-4.23.





Las dos reacciones anteriores son conocidas como Fenton-like reportadas por (Walling *et al.*, 1973; De Laat *et al.*, 1999).



Por lo tanto, los radicales hidroxilos pueden oxidar materia orgánica (RH) por abstracción de protones produciendo radicales orgánicos (R<sup>•</sup>), los cuales son altamente reactivos y pueden además oxidarse (reacción 4.24) (Lin *et al.*, 1997).

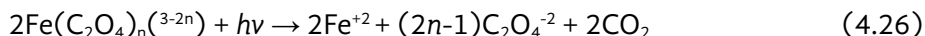


#### *Fotoelectro-Fenton UVA (FEF) / Fotoelectro-Fenton Solar (FEFS)*

Sus propiedades oxidativas se basan en el ataque del radical <sup>•</sup>OH formado en la superficie del ánodo y en el medio a partir de la reacción de Fenton entre el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generado catódicamente y el Fe<sup>2+</sup> añadido. La iluminación con luz UVA en PEF y luz solar en FEFS incrementan su proceso oxidativo (mayor degradación) debido a la fotólisis del complejo de Fe(III) con la generación de ácidos carboxílicos (Brillas, 2014), como se muestra de manera general (Barrera Díaz, 2004) en la reacción 4.25.



Se ha observado que cuando hay en el sistema moléculas complejas que son difíciles de oxidar; la radiación de luz UVA permite una rápida fotólisis de estas moléculas. Entonces, estas se mineralizan de acuerdo con la reacción general 4.26 (Zuo & Hoigné, 1992).



La radiación UVC también permite que se lleve a cabo la fotólisis del peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilos, incrementando la capacidad oxidativa del sistema.

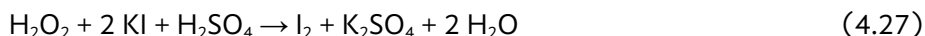
Una desventaja del proceso FEF es el costo excesivo de energía que se consume de la luz artificial UV. Debido a esto ha surgido como una alternativa el método FEFS, donde el agua contaminada se expone a la luz del sol, ya que esta es una fuente de energía renovable (Irmak *et al.*, 2006).

### **4.7 Métodos de cuantificación peróxido residual**

Existen diferentes métodos de cuantificación de peróxido de hidrógeno; entre los más comunes se encuentran los siguientes:

### a) Titulación yodométrica (Kolthoff,1920)

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxida el yoduro a yodo con la presencia de un ácido y un catalizador, en este caso molibdeno. El yodo formado se analiza mediante titulación, como método químico cuantitativo, utilizando como reactivo valorante al tiosulfato e incorporando almidón como indicador. Las reacciones que ocurren son las siguientes (reacción 4.27 y 4.28):



### b) Oxalato de titanio (Espectroscópicamente) (Sellers,1980)

La muestra es clarificada por tratamiento con cloruro de aluminio y solución de hidróxido de sodio; una vez clarificada, el peróxido de hidrógeno reacciona con potasio titanio oxalato en medio ácido para formar el complejo ácido amarillo pertitánico. Este complejo es medido espectroscópicamente a 400 nm, mientras que la intensidad de la absorbancia depende de las concentraciones del oxalato de titanio (IV) y el ácido sulfúrico.

### c) Bicarbonato de cobalto (Masschelen, 1977)

El peróxido de hidrógeno reacciona con el ion cobalto para producir un complejo peroxo-cobalto. La absorbancia de 260 nm de la muestra, es comparada con una curva de referencia generada por el estándar de solución de peróxido de hidrógeno.

### d) Sulfato de titanio (Eisenberg, 1943)

Este proceso se basa en la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el sulfato de titanio para formar un peroxo-complejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia está cercano a 408 nm. Esta medida se relaciona proporcionalmente con la concentración de peróxido de hidrógeno de la muestra.

## Referencias

- Alfano, O. M., R. J. Brandi & A. E. Cassano (2001). "Degradation kinetics of 2,4- D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 82(1), pp. 209-218.
- Bard, A. J., R. Parsons, J. Jordan (1985). *Standard potential in aqueous solutions*, New York: Marcel Dekker Inc.
- Barrera Díaz. C. E. (2004). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, España: Reverte.
- Barrera, H. *et al.* (2019). "Catalytic effect of hydrogen peroxide in the electrochemical treatment of phenolic pollutants using a bdd anode" en *ChemElectroChem*, vol. 6, pp. 2264-2272.

- Bauer R. *et al.* (1999). "The photofenton reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment-Novel developments" en *Journal Catalysis Today*, vol. 53, pp. 131-144.
- Beeman, L. A. & J. S. Reichert (1953). *The bleaching of pulp*, TAPPI Monograph, series núm. 10: New York.
- Brillas, E. (2014) "Electro-Fenton. UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-fenton treatment of organic in wayer using a boron-doped diamond anode: a review" en *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 58(3), pp. 239-255
- Brillas, E., J. C. Calpe, J. Casado (2000). "Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes" en *Water Research*, vol. 34, pp. 2253-2262.
- Brillas, E., I. Sirés & M. A. Oturan (2009). "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry" en *Chemical Reviews*, vol. 109, núm. 12, pp. 6570-6631.
- Buxton G. V., Greenstock C.L. (1988). "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$  in aqueous solutions)" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 17(2), p. 513.
- Chemical and Material Science Department (1967). *Hydrogen peroxide handbook*. Research Division, Rocketdyne, a Division of North America Aviation, Inc. Canoga Park, California.
- Comninellis, C., (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment" en *Electrochemical Acta*, vol 3. núm.s 11 y 12, pp. 1857- 1862.
- De Laat J., Gallard H. (1999). "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling" en *Environmental Science & Technology*, vol. 33(16), pp. 2726-2732.
- Eisenberg, G., (1943). "Colorimetric determination of hydrogen peroxide" en *Industrial & Engineering Chemistry Analytical*, vol. 15, pp. 327-328.
- Espinoza Montero, P. J. *et al.* (2013). "Efficient anodic degradation of phenol paired to improved cathodic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD electrodes" en *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160(7). pp. G3171-G3177.
- Fenton, H. J. (1893). *Proceedings of the Chemical Society*, 9, p. 113
- Fenton, H. J. (1894), "LXXIII-oxidation of tartaric acid in presence of iron" en *Journal of the Chemical Society*, vol. 65, p. 899.
- Felis, E. & K. Miksch (2015) "Nonylphenols degradation in the UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> processes-comparison of the methods and kinetic study" en *Water Science and Technology*, vol. 71(3), pp. 446-453.
- Ganiyu, S.O. *et al.* (2016). "Substoichiometric titanium oxide (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin" en *Water Research*, vol. 106, pp. 171-182
- Gottschalk B., J. A. Libra & A. Saupe (2000). *Ozonation of water and wastewater*, New York: Wiley-VCH Verlag Gmb.
- Irmak S., H. I. Yavuz & O. Erbatur (2006). "Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton process" en *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 63(3-4), pp. 243-248.
- Jones, C. W. & J. H. Clark (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*, UK: Royal Society of Chemistry
- Kolthoff, I. M. (1920). "Iodometric titrations. A study of the sentitiveness of the indicators used in iodometric titration, of the reaction velocity, and of methods of standaritation" en *Chemistry Weekblad*, vol. 17, p. 197.
- Lin S.H. & Lo C.C. (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater" en *Journal Water Research*, vol. 31 (8), pp. 2050-2056.

- Loaiza Ambuludi, S. *et al.* (2013). "Electro-Fenton degradation of antiinflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 702, pp. 31-36.
- Ltaïef, A. H. *et al.* (2017). "Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 796, pp. 1-8.
- Masschelen, W., (1977). "Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide" en *Water and Sewerage Works*, p. 69.
- Rigg T., W. Taylor & J. Weiss (1954). "The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions" en *Journal of Chemical Physics*, vol. 22(4), pp. 575-577.
- Rodríguez Peña *et al.* (2019). "Nonyl-phenol degradation by simultaneous electrooxidation on bdd anode and oxidation by h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> in a continuous flow electrochemical reactor" en *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 4409-4419.
- Rodríguez, T., D. Botelho & E. Cleto (2008). "Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta" en *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. (46), pp. 24-38.
- Schumb, W.C., C.N. Satterfield & R. L. Wentworth (1955). *Hydrogen peroxide*, A.C.S. Monograph 128, New York. US: Reinhold Publishing Corporation.
- Sellers, R. M. (1980). "Spectrometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (iv) oxalate" en *Analysis*, vol. 105, pp. 950-954.
- Song, W., V. Ravindran & M. Pirbazari (2008). "Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater" en *Chemical Engineering Science*, vol. 63(12), pp. 3249-3270.
- Walling C., & A. Goosen (1973). "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate" en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95(9), pp. 2987-2991.
- Yoon J., Y. Lee Y. & S. Kim (2001). "Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment" en *Water Science & Technology*, vol. 44, pp. 327-332.

## TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS EN FASE HETEROGÉNEA: ASPECTOS TÉCNICOS, ECONÓMICOS Y AMBIENTALES

Dorian Prato Garcia<sup>a</sup>, Rubén Vásquez Medrano<sup>b</sup>, Michel Vedrenne<sup>c</sup>

### 5.1 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se presenta en la naturaleza principalmente en tres formas: anatasa, rutilo y brokita (Ameta *et al.*, 2018; Rahimi *et al.*, 2016). La brokita es la forma menos abundante y la más compleja de obtener en estado puro mientras que el rutilo y la anatasa son las formas más estables para tamaños de partícula mayores a 35 nm y menores a 11 nm, respectivamente (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014; Fujishima *et al.*, 2008; Rahimi *et al.*, 2016). Las tres formas del  $\text{TiO}_2$  exhiben propiedades fisicoquímicas semejantes (tabla 5.1); no obstante; el desempeño de cada forma en las diferentes aplicaciones desarrolladas hasta el momento resulta bien diferente (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014; Fujishima *et al.*, 2008; Rahimi *et al.*, 2016).

Comparado con otros óxidos semiconductores, el  $\text{TiO}_2$  es un material que presenta una diferencia apreciable entre las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC); esto lo convierte en una sustancia atractiva en aplicaciones tan variadas como la producción y almacenamiento de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), fotorreducción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) hasta combustibles ligeros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), remediación de suelos, purificación de aire ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ), el desarrollo de capacitores, superficies autolimpiables, aplicaciones médicas, producción de electricidad mediante celdas fotovoltaicas, dispositivos electrocrómicos, la potabilización de agua, la mineralización y/o biocompatibilización de aguas residuales recalcitrantes y tóxicas (colorantes, herbicidas, plaguicidas, antibióticos, sustancias aromáticas, efluentes petroquímicos), entre otros (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Horikoshi & Serpone, 2018; Prato-García & Buitrón, 2011; Rahimi *et al.*, 2016; Spasiano *et al.*, 2015). La magnitud de la diferencia entre la BV y la BC, está relacionada con el nivel energético de los fotones que pueden ser aprovechados por el material.

En el caso del  $\text{TiO}_2$ , solo los fotones con longitud de onda menor a 400 nm pueden inducir procesos de naturaleza fotocatalítica; esto implica que dicha sustancia puede aprovechar entre el 2.5%-3.5% de los fotones presentes en la radiación solar natural (Ameta *et al.*, 2018; Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014). Aunque otras sustancias permiten

<sup>a</sup> Universidad Nacional de Colombia-Sede Palmira-Facultad de Ingeniería y Administración. Carrera 32 núm. 12-00, Chapinero, Vía Candelaria, Palmira, Colombia.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos (DIQIA), Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, 01219, Ciudad de México, México.

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Madrid, calle José Gutiérrez Abascal 2, 28028, Madrid, España.

hacer un uso más eficiente de los fotones presentes en la región visible del espectro, el  $\text{TiO}_2$  presenta propiedades que lo hacen único para el tratamiento y la potabilización de agua. El  $\text{TiO}_2$ , es un catalizador de bajo costo que se produce a gran escala, tiene una resistencia elevada a la corrosión química y fotoquímica, puede ser usado en suspensión (lechada) o soportado; esto último permite su aplicación en sistemas de reacción en modo batch y en continuo; finalmente, es un material no tóxico (Chen & Mao, 2007; Horikoshi & Serpone, 2018; Spasiano *et al.*, 2015).

**Tabla 5.1** Características generales de las formas cristalinas más importantes del  $\text{TiO}_2$

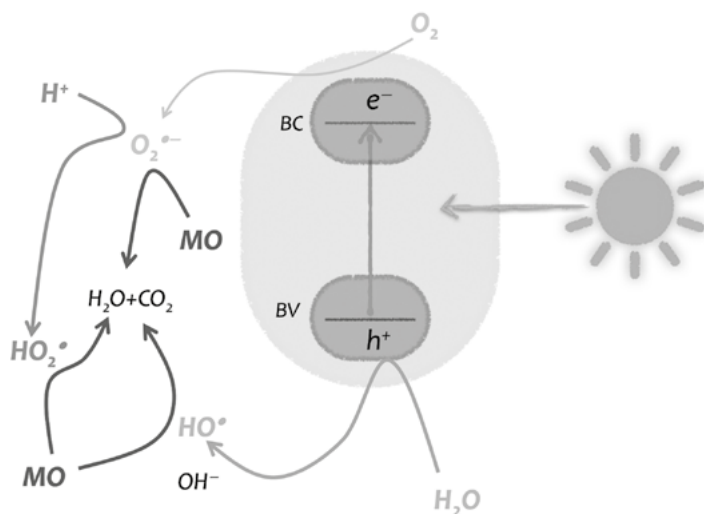
Nombre	Ancho de banda, eV	Longitud de onda útil, nm	Propiedades del cristal
Anatasa, A	3.19	385	Sistema cristalino: tetragonal; tamaño del cristal=<11 nm; átomos por celda (Z)=4; dimensiones de celda (Å): a=3.78 y c=9.51; volumen de celda: 135.3 Å <sup>3</sup> ; densidad (g/cm <sup>3</sup> )=3.83.
Rutilo, R	3.00	405	Sistema cristalino: tetragonal; tamaño del cristal=>35 nm; átomos por celda=2; dimensiones de celda (Å): a=4.58 y c=2.95; volumen de celda: 62.1 Å <sup>3</sup> ; densidad=4.24.
Brokita, B	3.11		Sistema cristalino: ortorrómbico; tamaño del cristal=11-35 nm; átomos por celda=8; dimensiones de celda (Å): a=9.18, b=5.45, c=5.15; volumen de celda: 257.4 Å <sup>3</sup> ; densidad=4.17.

Fuente: (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Suib, 2013).

Independientemente del objetivo planteado para el proceso (eliminación de olores, síntesis de materias primas, potabilización, desinfección, biocompatibilización, y mineralización) y del tipo de sustancia presente en el medio de reacción (colorante, herbicidas, bacterias, patógenos, compuestos aromáticos, usos médicos); la actividad fotocatalítica comienza cuando un fotón con un nivel energético  $h\nu$  apropiado (~385-400 nm) incide sobre el  $\text{TiO}_2$ . La energía de un fotón es absorbida por un electrón  $e^-$  de la BV, lo que le permite ser promovido a la BC  $e_{BC}^-$  dejando un hueco  $h_{BV}^+$  en su BV (figura 5.1).

Es importante aclarar que la absorción de fotones con niveles energéticos inferiores o la absorción de radiación a mayores longitudes de onda conduce esencialmente a la disipación de energía, lo cual no tiene efecto sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico (Ameta *et al.*, 2018; Chen & Mao, 2007; Fujishima *et al.*, 2008). En un semiconductor la banda de valencia está ocupada con  $e^-$  que poseen niveles estables de energía mientras que la banda de conducción, con mayor nivel energético, está vacía. En general, los  $e^-$  en la banda de conducción reducen el oxígeno ( $\text{O}_2$ ) presente en el medio y dan lugar al radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $E^0=0.9-1.0$  V, reacción 5.1) mientras que los huecos de la banda de valencia difunden hasta la superficie y reaccionan con el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorbida dando lugar a radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $E^0=2.8$  V, reacción 5.2).

**Figura 5.1** Esquema simplificado de generación de especies activas en un proceso fotocatalítico heterogéneo

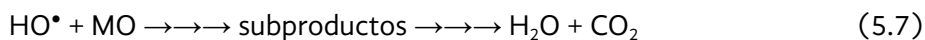
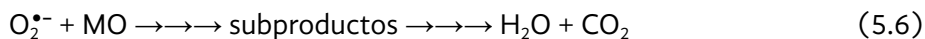


Vale la pena mencionar que el radical superóxido también puede reaccionar con otras especies y dar lugar a la formación de radicales hidroxilo (reacciones 5.3-5.5) (Blanco & Malato, 2003; Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).



Los radicales mencionados participan en la mineralización o biocompatibilización de la materia orgánica (MO) presente en el medio de reacción (reacciones 5.6-5.7). La mineralización implica la transformación de la MO presente hasta sustancias altamente oxidadas como agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y ácidos minerales (sulfúrico, clorhídrico y nítrico); por lo general, la obtención de efluentes mineralizados incrementa el consumo de reactivos o el tiempo de reacción (Blanco & Malato, 2003; Malato *et al.*, 2009; Prato-García & Buitrón, 2011; Sakkas *et al.*, 2010). La biocompatibilización de la MO tóxica o recalcitrante implica su transformación hasta sustancias estructuralmente más simples como los ácidos carboxílicos los cuales pueden ser degradados de forma eficiente por vía biológica (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Malato *et al.*, 2009; Oller *et al.*, 2011). Los costos operacionales de los procesos de oxidación avanzada hacen que la biocompatibilización, en lugar de la mineralización, sea más atractiva debido a la reducción observada en los costos de tratamiento promedio (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Malato *et al.*, 2009; Spasiano *et al.*, 2015).

Al mismo tiempo que se lleva a cabo un proceso fotocatalítico, se pueden presentar las llamadas reacciones indeseables, por ejemplo: la recombinación de los  $e_{BC}^-$  y los  $h_{BV}^+$ , lo cual conduce únicamente a la liberación de energía (Ameta *et al.*, 2018; Chen & Mao, 2007). Debido a la reactividad elevada de los radicales  $HO^\bullet$ , estos pueden reaccionar entre sí (reacción 5.8) y con el  $H_2O_2$  (reacción 5.9) introducido para reducir las reacciones de recombinación de  $e_{BC}^-$  y  $h_{BV}^+$  (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014; Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010). Las especies generadas por dichas reacciones se caracterizan por su menor poder oxidativo, lo cual se traduce en una reducción de la eficiencia del proceso y en un aumento de los costos operativos debido al consumo elevado de reactivos (Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).



Las reacciones de recombinación han sido un tema de creciente interés debido al peso que tienen en el desempeño de los procesos fotocatalíticos (Ameta *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Fujishima *et al.*, 2008; Malato *et al.*, 2009; Schneider *et al.*, 2014). En general, el uso de mezclas de anatasa/rutilo, la reducción del tamaño del cristal a nivel nanométrico, el dopado del semiconductor con elementos metálicos (hierro, vanadio, rodio, paladio, plata) y no metálicos (nitrógeno, carbono, boro, fósforo, azufre, flúor, yodo, y sus mezclas), y la introducción de  $O_2/H_2O_2$  son alternativas que reducen de manera apreciable las reacciones de recombinación y al mismo tiempo derivan en la formación de especies oxidantes (Ameta *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Shaham-Waldmann & Paz, 2016).

Con respecto al dopado, se debe indicar que es una modificación que tiene como objetivo reducir el ancho de banda prohibida del semiconductor mediante la adición de impurezas (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014). El dopado permite la generación de nuevos niveles energéticos entre las bandas de valencia y de conducción; esto se traduce en una reducción en la cantidad de energía requerida para promover los  $e^-$  de la BV hasta la BC (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014). Asimismo, tiene un impacto en la morfología, el área superficial, y en las propiedades electromagnéticas del material semiconductor. Como consecuencia del dopado algunos autores reportan las siguientes ventajas: i) reducción de la tasa de recombinación de  $e_{BC}^-$  y  $h_{BV}^+$ , ii) aumento del área superficial, iii) incremento del tamaño de poro, iv) mejoramiento de la cristalinidad, v) extensión del rango del espectro útil para los procesos fotocatalíticos (Ameta *et al.*, 2018; Chen



& Mao, 2007; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Horikoshi & Serpone, 2018; Rahimi *et al.*, 2016; Shaham-Waldmann & Paz, 2016).

El co-dopado (combinación de diferentes especies donadoras yceptoras), el desarrollo de semiconductores compuestos (combinación de semiconductores con anchos de banda grandes y pequeños), la sustitución de especies metálicas dentro del material, y la sensibilización del catalizador con colorantes naturales y sintéticos han resultado bastante efectivas para mejorar la eficiencia del catalizador (Gaya, 2014; Horikoshi & Serpone, 2018; Rahimi *et al.*, 2016; Shaham-Waldmann & Paz, 2016).

Debido a factores operativos como la disponibilidad limitada de radiación solar, la solubilidad parcial del  $O_2$ , y el consumo energético para la homogenización del medio de reacción, la modificación del catalizador y la introducción de sustancias como el  $H_2O_2$  resultan bastante atractivas (Ameta *et al.*, 2018; Gaya, 2014; Spasiano *et al.*, 2015). El desempeño del  $TiO_2$  en procesos fotocatalíticos (grado de mineralización, velocidad de remoción del contaminante) depende de parámetros como el método de preparación y la temperatura de recocido, debido a su impacto en el tamaño de partícula, el área superficial, el tamaño de poro, y las vacancias de oxígeno (Bessergenev *et al.*, 2015; Gaya, 2014; Górska *et al.*, 2008). De igual forma, la intensidad de la radiación y el origen de la misma (natural vs artificial), el pH, la temperatura del medio, el tipo de contaminante presente y su concentración, la presencia de agentes oxidantes diferentes al peróxido de hidrógeno ( $KBrO_3$ ,  $Na_2S_2O_8$ ), y la complejidad del agua residual (presencia de cloruros, carbonatos, fosfatos, y nitratos) tienen un impacto notable en la eficiencia del proceso (Ameta *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Malato *et al.*, 2009; Nguyen *et al.*, 2016; Prato-García & Buitrón, 2011; Rauf & Ashraf, 2009; Rahimi *et al.*, 2016; Spasiano *et al.*, 2015).

Se debe destacar que el uso de  $TiO_2$ , en suspensión o depositado sobre una película, ha sido probado de forma exitosa en un gran número de contaminantes a nivel de laboratorio, escala piloto y semi-industrial (tabla 5.2). A diferencia de lo observado en procesos Fenton, actualmente no se dispone de sistemas de reacción capaces de manejar caudales en el rango comprendido entre los 1.000 ( $m^3/día$ ) y los 86.000 ( $m^3/día$ ) (García-Segura *et al.*, 2016). Algunos de los aspectos operacionales que han limitado su aplicación a gran escala son: la disponibilidad limitada de radiación solar, el costo económico y ambiental asociado a la recuperación del catalizador, y la pérdida de eficiencia o desactivación del  $TiO_2$  a medida que se incrementa el número de ciclos de uso (Blanco & Malato, 2003; Horikoshi & Serpone, 2018; Malato *et al.*, 2009; Rahimi *et al.*, 2016; Shaham-Waldmann & Paz, 2016; Spasiano *et al.*, 2015). Debido a su importancia, a continuación se desarrollará un análisis de los factores que resultan claves para el desempeño de procesos de tratamiento en fase heterogénea.

**Tabla 5.2 Tratamiento de sustancias recalcitrantes mediante procesos fotocatalíticos heterogéneo**

Contaminante	Catalizador	Descripción del reactor	Desempeño del proceso	Fuente
Mezcla de naranja ácido 7 (50 mg/L), rojo ácido 151 (50 mg/L), azul ácido 113 (50 mg/L)	Anatasa en polvo (99.8%); suspensión	CPC batch flujo cerrado; NT=1; MT=piréx; FC=1.06; FR=solar natural; $V_{IR}$ =42%; $V_M$ =57%; $V_R$ =600 mL; $V_I$ =1200 mL; FL=1.2 (L/min).	El estudio tuvo como objetivo la selección de la mejor condición operativa (pH, $TiO_2$ ) y la evaluación del efecto de la concentración de $H_2O_2$ y de la mezcla en la eficiencia del proceso. $TiO_2$ =1 g/L; TT=240 min; PD=84%; $ABS_{REM}$ =25%; $COT_{REM}$ =20%. $TiO_2$ =1 g/L; $H_2O_2$ =580 mg/L; TT=240 min; PD=100%; $ABS_{REM}$ =86%; $COT_{REM}$ =88%.	(Prato-García & Buitrón, 2011)
Naranja ácido 7	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Batch flujo cerrado; MT=piréx; FR=Lámpara CLEOHPA (400W); $V_R$ =273 mL; $V_I$ =100 mL; FL=100 (mL/s).	$TiO_2$ =0.5 g/L; TT=360 min; PD=94%; $COT_{REM}$ =44%.	(Satuf <i>et al.</i> , 2011)
Naranja ácido 7 (NA7, 39 mg/L) y rojo reactivo 2 (RR2, 55 mg/L); Mezcla NA7-RR2 (32-55, mg/L)	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Batch flujo cerrado; MT=piréx; FR=Lámpara mercurio, HL400EH-5 (400W); $V_R$ =800 mL; $V_I$ =1000 mL	Para el NA7: $TiO_2$ =0.5 g/L; TT=70 min; PD=99%; $COT_{REM}$ =90%. Para el RR2: PD=99%. Para a mezcla (NA7=32 y RR2=55 mg/L) PD=99%, TT=85 min.	(Juang <i>et al.</i> , 2010)
Fenol	Resina fenol-formaldehído (FF) dopada con $TiO_2$	Reactor batch con agitación magnética. MT=piréx, FR=radiación solar natural; $V_R$ =100 mL.	Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación. A 200 °C se la mejor condición operativa: $P_{REM}$ =63%, TT=450 min.	(Li <i>et al.</i> , 2018)
Clomazona (herbicida)	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor batch con agitación magnética. MT=piréx, FR=lámpara de mercurio (125 W, Philips, HPL-N, UV-visible)+lámpara halógena (25W, Philips); $V_R$ =40 mL.	Se evaluó el efecto de la dosis de $TiO_2$ y el pH en la eficiencia del proceso. TT=55 min; pH=10.3; $P_{REM}$ =100%; $COT_{REM}$ =100%.	(Abramovic <i>et al.</i> , 2013)
Fenol, o-cresol, 4-clorofenol (4-cp)	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor batch con agitación magnética. FR=Lámpara de mercurio (100W, H L 1 0 0 C H - 5 ); MT=piréx; $V_R$ =1000 mL.	Se evaluaron los sistemas $H_2O_2$ /UV, $TiO_2$ /UV, $H_2O_2$ / $TiO_2$ /UV. TT=180 min; Mejores condiciones: $H_2O_2$ - $TiO_2$ -UV 34 mg/L-1 g/L-180 min UV. $P_{REM}$ =fenol (97%), o-cresol (94%), 4-cp (99%).	(Nguyen <i>et al.</i> , 2016)
Fenol	Nanopartículas de Au y Pd soportadas en Degussa (Evonik) P25	Reactor batch flujo cerrado: FR=Lámpara UV (6*8W, 350 nm); MT=piréx; $V_R$ =100 mL. Reactor tipo lecho percolador: $V_R$ =300 mL; MT=-cuarzo.	Se evaluó el efecto del metal en la eficiencia de remoción. Reactor batch: 0.5%Pd/ $TiO_2$ : $P_{REM}$ =fenol (80%); TT=120 min. 0.5%Au/ $TiO_2$ : $P_{REM}$ =fenol (69%); TT=120 min. Reactor percolador: 0.5%Au/ $TiO_2$ : $P_{REM}$ =fenol (70%). La lixiviación del metal reduce la eficiencia del proceso.	(Yilleng <i>et al.</i> , 2018)

Propazina, cianazina y terbutilazina (herbicidas)	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor batch con agitación magnética. FR=Lámpara de xenón (300W, 350-780 nm); MT=piréx; V <sub>R</sub> =150 mL.	Se determinó el efecto de agentes secuestrantes de radicales y aceptores de electrones. TiO <sub>2</sub> =1 g/L; TT=90 min; P <sub>REM</sub> =Propazina (92%), cianazina (91%); terbutilazina (95%).	(Yang <i>et al.</i> , 2016)
Fenol, o-cresol, 4-clorofenol (4-cp)	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor batch con agitación magnética. FR=Lámpara de mercurio (100W, HL100CH); MT=piréx; V <sub>R</sub> =1000 mL.	Se evaluaron los sistemas H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV. TT=180 min; Mejores condiciones: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -UV 34 mg/L-1 g/L-180 min UV. P <sub>REM</sub> =fenol (97%), o-cresol (94%), 4-cp (99%).	(Nguyen <i>et al.</i> , 2016)
Fenol	Nanopartículas de Au y Pd soportadas en Degussa (Evonik) P25	Reactor batch flujo cerrado: FR=Lámpara UV (6*8W, 350 nm); MT=piréx; V <sub>R</sub> =100 mL. Reactor tipo lecho percolador: V <sub>R</sub> =300 mL; MT=cuarzo.	Se evaluó el efecto del metal en la eficiencia de remoción. Reactor batch: 0.5%Pd/TiO <sub>2</sub> ; P <sub>REM</sub> =fenol (80%); TT=120 min. 0.5%Au/TiO <sub>2</sub> ; P <sub>REM</sub> =fenol (69%); TT=120 min. Reactor percolador: 0.5%Au/TiO <sub>2</sub> ; P <sub>REM</sub> =fenol (70%). La lixiviación del metal reduce la eficiencia del proceso.	(Yilleng <i>et al.</i> , 2018)
Naranja de metilo (NM)	Material compuesto tipo biocarbón-TiO <sub>2</sub> (BC-TiO <sub>2</sub> )	Reactor batch con agitación magnética. FR=Lámpara de mercurio (500W, 360 nm); MT=cuarzo; V <sub>R</sub> =40 mL.	Se evaluó el desempeño del catalizador tipo compuesto en la eficiencia del proceso. TiO <sub>2</sub> : 10 mg; NM=20 mg/L; TT=50 min; PD=80%; CO-T <sub>REM</sub> =56%; BC-TiO <sub>2</sub> :10 mg; NM=20 mg/L; TT=50 min; PD=99%; CO-T <sub>REM</sub> =84%. Buen desempeño luego de 5 usos.	(Lu <i>et al.</i> , 2019)
Fenol y Azul reactivo 19 (AR19)	TiO <sub>2</sub> soportado (P25, P90, P500) sobre MA y FT.	Reactor batch flujo cerrado. FR=Lámpara de mercurio (6*15W, 290-390nm); MT=cuarzo; V <sub>R</sub> =1500 mL.	Se evaluó el impacto del soporte malla de acero (MA) y fibra tejida (FT) en la eficiencia. Fenol: P <sub>REM</sub> =38-94%. AR19=72-99%. La FT resulta más efectiva debido a su capacidad para soportar más material.	(Oblak <i>et al.</i> , 2018)
Rojo congo, RC	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor batch con agitación magnética. FR=Suntest CPS+Heraeus (xenón, 1500W, 290 nm); MT=cuarzo; V <sub>R</sub> =50 mL.	Se evaluó el impacto de del pH, potencia de la lámpara, concentración RC, dosis de TiO <sub>2</sub> , dosis de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el PD del RC. Las condiciones óptimas de operación: TT=60 min; TiO <sub>2</sub> (1163), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (8.1 mg/L) y condujeron a un PDD=90%. Los demás factores no resultaron significativos.	(Sakkas <i>et al.</i> , 2010)
Rojo reactivo 2 y Azul catiónico X-GRL	Degussa (Evonik) P25; suspensión	Reactor tipo columna en condiciones batch. FR=Tubos UV fluorescentes (Viber-lourmat, modelo T-15 L/8D, 8*15W, 365 nm); MT=piréx.	Se evaluó el efecto del pH y de la presencia de aniones (F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) y cationes (Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ) presentes de forma común en efluentes textiles. A pH ácido (2.4) los aniones tienen un efecto positivo en el PREM mientras que a pH (10.8) básico su efecto es negativo. TT=60 min.	(Hu <i>et al.</i> , 2003)

4-clorofenol (4 mg/L)	Degussa (Evonik) P25 soportado sobre concreto	Reactor batch abierto a la atmósfera asistido con lámparas UV.	Se determinó el efecto del TiO <sub>2</sub> presente en el material de soporte en la eficiencia de remoción. TT=14 h; P <sub>REM</sub> =20%-70%.	(Watts & Cooper, 2008)
Dicloro difenil tricloroetano (DDT, )	Degussa (Evonik) P25 soportado como película. Mezcla TiO <sub>2</sub> /Fe.	Reactor batch flujo cerrado. FR=Lámpara luz negra (5*6W, 365nm); MT=boro-silicato; V <sub>R</sub> =2500 mL.	Se determinó el impacto de la presencia de Fe en la eficiencia de remoción. La mejor condición fue 0.73 mg Fe <sup>3+</sup> /mg TiO <sub>2</sub> . P <sub>REM</sub> (TiO <sub>2</sub> )=85% en un TT=20 min. P <sub>REM</sub> (Fe/TiO <sub>2</sub> )=96% en un TT=20 min. Los mejores desempeños fueron observados a pH básico (10.4).	(Jang <i>et al.</i> , 2005)

Nota: CPC=colector parabólico compuesto; NT=número de tubos; MT=material del reactor; FC=factor de concentración; V<sub>IRR</sub>=volumen irradiado del reactor; VM=volumen muerto del reactor (no-irradiado); V<sub>R</sub>=volumen del reactor; V<sub>T</sub>=volumen total; FL=velocidad del flujo; TT=tiempo de tratamiento; PD=porcentaje de decoloración; ABS<sub>REM</sub>=remoción absorbancia; COT<sub>REM</sub>=remoción carbono orgánico; P<sub>REM</sub>=porcentaje de remoción del contaminante.

## 5.2 Procesos fotocatalíticos en fase heterogénea: aspectos cinéticos

Al igual que los procesos catalíticos heterogéneos convencionales, los procesos fotocatalíticos comprenden al menos siete etapas: 1) transporte de contaminante hasta la superficie del poro; 2) difusión del contaminante hasta el sitio activo; 3) adsorción del contaminante; 4) reacción, la cual incluye la absorción de un fotón con la energía apropiada para estimular el material semiconductor, la generación de ( $e_{BC}^-$ ) y ( $h_{BV}^+$ ), la transferencia de los  $e^-$ ; 5) desorción de los productos de degradación; 6) difusión de los productos hasta la superficie del poro; y 7) transporte de los productos generados hasta el seno del fluido (Chong *et al.*, 2010; Fogler, 2008; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014).

Cuando la difusión de productos y reactivos es rápida, en comparación con la reacción, los cambios en el régimen de agitación o flujo no tienen un impacto significativo en la velocidad de reacción. Por otro lado, cuando la reacción es muy rápida, la velocidad de reacción puede verse favorecida por el régimen de agitación (Chong *et al.*, 2010; Blanco & Malato, 2003; Fogler, 2008; Gaya, 2014). Parámetros de proceso como la masa del catalizador, la concentración del contaminante, la longitud de onda y la intensidad de la radiación incidente, y la temperatura afectan la velocidad de reacción (Chong *et al.*, 2010; Blanco & Malato, 2003; Gaya, 2014).

En la literatura se describen dos tipos de mecanismos aplicables para explicar el fenómeno que ocurre sobre la superficie del catalizador (Blanco & Malato, 2003; Fogler, 2008; Gaya, 2014; Suib, 2013). El mecanismo de Eley-Reidel supone que las moléculas presentes en el seno de la solución interactúan con especies pre-adsorbidas o con los sitios activos del material semiconductor. Por otro lado, en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), se supone que la interacción ocurre entre las moléculas pre-adsorbidas y las especies presentes en la superficie (pre-adsorbidas o sitios activos).

Aunque la eliminación de un contaminante ha sido representada frecuentemente por modelos simplificados de orden cero, uno, y dos; el modelo LH es uno de los más aceptados por la comunidad científica (Blanco & Malato, 2003; Fogler, 2008; Gaya, 2014;

Suib, 2013). Buena parte de los estudios desarrollados evidencian que la remoción de un contaminante con  $\text{TiO}_2$ , y en menor grado su mineralización, siguen un modelo LH (reacción 5.10). El modelo LH considera que el sistema de reacción se encuentra en un equilibrio dinámico, que la reacción ocurre esencialmente en la superficie del catalizador, la competencia entre los productos de degradación y las especies reactivas oxigenadas por los sitios activos del catalizador no es limitante. En dicha ecuación  $r$  representa la velocidad de remoción del contaminante (mg/L-min),  $k_r$  y  $K$  representan las constantes de reacción y adsorción del sistema, y  $C$  la concentración del contaminante (Blanco & Malato, 2003; Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Malato *et al.*, 2009; Rauf & Ashraf, 2009; Suib, 2013). Cuando el proceso es controlado por la difusión, es decir, la reacción y la desorción son muy rápidas, se presenta una concentración prácticamente despreciable de moléculas adsorbidas sobre el catalizador (Blanco & Malato, 2003; Gaya, 2014; Rauf & Ashraf, 2009; Suib, 2013).

En este tipo de sistemas la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de sustrato en el seno de la solución, tal y como ocurre en el caso de una ley de orden uno (Ec. 5.11). Se debe señalar que cuando la concentración del contaminante es muy baja, el término  $KC$  es mucho menor que 1 y la ley de velocidad se puede reducir a una pseudo cinética de orden uno (Ec. 5.11). El modelo LH puede ser reducido a una pseudo cinética de orden cero cuando el término del denominador sea aproximado a  $KC \gg 1$ , Ec. 5.12).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} = \frac{k_{app} C}{1+KC} \quad (5.10)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r KC = k_{pseudo} C \quad (5.11)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r}{K} \quad (5.12)$$

### 5.3 Factores que afectan el desempeño de procesos fotocatalíticos en fase heterogénea

#### 5.3.1 Preparación y activación del catalizador

La preparación y la activación del catalizador son etapas que afectan la actividad y la estabilidad debido al impacto que tienen sobre las propiedades superficiales y estructurales del material (área, composición y distribución del cristal, porosidad, ancho de banda prohibida, tamaño de partícula, etc.) (Ameta *et al.*, 2018; Chen & Mao, 2007; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Górska *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2018; Nguyen *et al.*, 2016; Oblak *et al.*, 2018; Rahimi *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013). De igual forma, la actividad y la estabilidad, tienen consecuencias en el desempeño económico y ambiental del proceso foto-catalítico; teniendo en cuenta que las dos determinan

el tiempo de reacción (y por tanto el consumo energético del proceso) y la tasa de recambio del catalizador (Chen & Mao, 2007; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013). Debido a la importancia de la estructura superficial de un semiconductor en su eficiencia fotocatalítica, se han desarrollado un gran número de técnicas para garantizar un material con gran actividad y estabilidad; a continuación se describen algunas de las más comunes.

### **5.3.1.1 Método sol-gel**

Este método es empleado para la síntesis de TiO<sub>2</sub> amorfo y cristalino. El proceso de síntesis involucra la hidrólisis y polimerización de materiales precursores (sales inorgánicas metálicas o alcóxidos metálicos). Tras la pérdida del solvente, se genera un gel sólido que por calentamiento (200-400 °C) se convierte finalmente en un material cerámico. Este método es empleado frecuentemente para el dopado de TiO<sub>2</sub> con metales de transición y para la fabricación nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con diferentes formas (tubos, alambres, hojas) y para el desarrollo de películas con actividad fotocatalítica (Chen y Mao, 2007; Gaya, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013). Este método genera materiales bastante uniformes y presenta como atributos su bajo costo, la pureza elevada de los productos obtenidos, y su facilidad para realizar dopado de materiales.

### **5.3.1.2 Método de calcinación a alta temperatura**

Este método es usado principalmente para preparar las formas anatasa y rutilo o sus mezclas. El proceso inicia generalmente a partir de una síntesis tipo sol-gel; seguidamente, la calcinación a temperaturas medias (<600 °C) conduce a la formación de anatasa. El aumento constante de la temperatura hasta 800 °C hace que se presente un cambio de fase y se genere la forma rutilo. Algunos autores mencionan que durante el proceso de calcinación es factible que se presente la aglomeración del material y se genere un producto con gran tamaño de partícula, lo cual reduce la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013).

### **5.3.1.3 Método mezclado de solventes y calcinación a alta temperatura**

En este método, se mezclan diferentes fases de TiO<sub>2</sub> en un determinado solvente (alcoholes). Posteriormente, el solvente es eliminado completamente y un proceso de calcinación a alta temperatura permite obtener anatasa, rutilo o sus mezclas. Como ventaja se tiene que el método permite regular el contenido de las fases de TiO<sub>2</sub>, pero la operación a temperatura elevada conduce a mezclas no uniformes (aglomeradas) con menor actividad catalítica (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013).

#### 5.3.1.4 Método de deposición química o física de vapor

La deposición de vapor (DV) hace referencia a un grupo de procesos en los cuales un material se encuentra en fase vapor y es posteriormente condensado hasta formar un material sólido. La DV puede ser usada para formar capas que modifican propiedades claves para la actividad fotocatalítica del semiconductor (ópticas, eléctricas, térmicas y químicas) o para generar superficies catalíticas (cilindros, hojas, alambres). Variables como la presión y la temperatura pueden ser ajustadas para determinar la forma (anatasa/rutilo), la cristalinidad, y la forma geométrica de las estructuras. El proceso de DV se lleva a cabo a baja presión y en el caso tal que no se presente una reacción química se denomina deposición física (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Rahimi *et al.*, 2016; Schneider *et al.*, 2014; Suib, 2013).

#### 5.3.1.5 Métodos oxidativos por vía química y electroquímica

Este grupo de métodos permiten obtener  $\text{TiO}_2$  a nivel nanométrico mediante el uso de un oxidante ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acetona) o a través del anodizado. Por la ruta química resulta factible obtener nano-varillas de  $\text{TiO}_2$  por precipitación a temperaturas relativamente bajas (70-90 °C). Se debe destacar que la adición de  $\text{F}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  conducen a la formación de estructuras de anatasa pura mientras que la adición de  $\text{Cl}^-$  favorece la formación de rutilo. Por vía electroquímica resulta viable la obtención de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por medio de la oxidación anódica de hojas de aluminio sometidas a voltajes variables (10-20 V) durante 10-30 min usando Pt como contra electrodo. La variación de voltaje puede ser usada para controlar tanto la longitud como el diámetro de las estructuras a nivel nanométrico (Chen & Mao, 2007; Gaya, 2014; Rahimi *et al.*, 2016).

### 5.3.2 Concentración del contaminante y del catalizador

Inicialmente, un incremento de la concentración del contaminante y la del catalizador tienen un efecto positivo en el grado de mineralización, la eficiencia de remoción del contaminante, y en la constantes cinéticas (Abramovic *et al.*, 2013; Blanco & Malato, 2003; Chong *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2018; Matos *et al.*, 2017; Nguyen *et al.*, 2016; Prato-García & Buitrón, 2011; Rauf & Ashraf, 2009; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013; Yilleng *et al.*, 2018).

Concentraciones de contaminantes estructuralmente diferentes (fenoles, aminas, herbicidas, colorantes) en el rango comprendido entre 5-20 mg/L permiten alcanzar porcentajes de mineralización y de remoción elevados (90-100%) en tiempos de retención relativamente bajos (60-120 min); incrementos adicionales de la concentración (50-300 mg/L) reducen hasta en un 40-50% la eficiencia del proceso (tabla 5.2). Diferentes estudios coinciden que la reducción de la relación existente entre el número de sitios activos en el catalizador y el número de moléculas tiene un efecto directo en la cantidad de especies oxidantes y reductoras disponibles en el medio para la trans-

formación del contaminante original (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Suib, 2013). La transformación parcial del contaminante resulta clave para el proceso puesto que conduciría a efluentes potencialmente más tóxicos; asimismo, dichas sustancias podrían desactivar el catalizador lo cual conduciría a su reposición o a una etapa de regeneración más temprana. Para un rango relativamente bajo de concentraciones del contaminante (20-100 mg/L), un incremento en la concentración del semiconductor tiene efectos positivos en la eficiencia de remoción y de mineralización de los contaminantes (Blanco & Malato, 2003; Chong *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2018; Matos *et al.*, 2017; Nguyen *et al.*, 2016; Prato-García y Buitrón, 2011; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013; Yilleng *et al.*, 2018) (tabla 5.2).

Por otra parte, factores como la dispersión y el efecto de cribado causado por el aumento de la concentración reducen el desempeño del proceso (Blanco & Malato, 2003; Chong *et al.*, 2010; Prato-García & Buitrón, 2011; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013). Otra desventaja asociada al uso de altas concentraciones de catalizador es la aglomeración del mismo, lo que conduce a una reducción en el número de sitios activos (Blanco y Malato, 2003; Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2013; Prato-García & Buitrón, 2011; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013). Este aspecto ha sido estudiado por diversos grupos teniendo en cuenta que impacta el desempeño económico y ambiental del proceso.

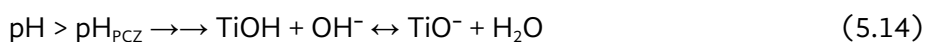
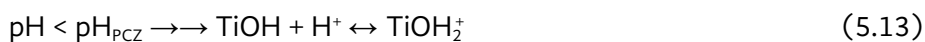
La selección óptima de la relación catalizador-contaminante mediante análisis multivariable ha permitido reducir la dosis del catalizador (30-50%) sin afectar de forma notable el desempeño del proceso (Prato-García & Buitrón, 2011; Sakkas *et al.*, 2010).

### 5.3.3 Temperatura y pH

Un incremento de la temperatura del medio de reacción influencia de manera positiva, por lo general, el tratamiento fotocatalítico de contaminantes en fase homogénea. En el caso de procesos en fase heterogénea, buena parte de los estudios indican que el incremento de la temperatura resulta negativo porque favorece la recombinación de cargas y la adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador, debido a su naturaleza exotérmica (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Malato *et al.*, 2009; Suib, 2013). Aunque la operación óptima del proceso se presenta en el rango de temperaturas comprendido entre 20 °C y 50 °C, el mejoramiento de la eficiencia del proceso en la mayoría de los casos no compensa el impacto en la rentabilidad del proceso y en su desempeño ambiental (Grisales *et al.*, 2018). Una de las desventajas más notables durante el tratamiento de sustancias recalcitrantes mediante procesos de oxidación es el consumo de energía en operaciones de transporte y agitación, el cual podría representar hasta el 80% de la huella de carbono del proceso (Blanco & Malato, 2003). Teniendo en cuenta que algunos compuestos pueden presentar en medio acuoso carga negativa, positiva o neutral. La selección del pH de operación resulta de interés puesto que afecta la carga superficial del semiconductor, el ancho de la banda prohibida, su estado de agregación así como la carga del contaminante (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013). El pH en el cual el cataliza-



dor presenta una carga cero ( $pH_{PCZ}$ ) es usado como referente para determinar el comportamiento del mismo en rangos variables de pH. Aunque el  $pH_{PCZ}$  para los procesos asistido con  $TiO_2$  suele variar entre 6-8, la modificación del catalizador con sustancias como carbón activado ( $pH_{PCZ}=7-9$ ) y grafeno (4-5) puede conducir a cambios apreciables en dichos valores (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Suib, 2013). Por ejemplo, a pH ácido el catalizador presenta una carga superficial positiva, lo cual facilita la adsorción de moléculas con carga opuesta (reacción 5.13). Por otro lado, cuando el pH es básico, el catalizador y las cargas negativas dominan sobre la superficie y se presenta una reducción apreciable en la eficiencia del proceso (reacción 5.14). En el caso de moléculas neutrales o con carga positiva, el incremento del pH tiene mejora la eficiencia de remoción y de mineralización de los contaminantes. Finalmente, cuando el pH del medio es igual al  $pH_{PCZ}$ , no hay repulsión de cargas y se presenta la agregación y subsiguiente precipitación del catalizador (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014, Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013). Aunque el fenómeno de agregación-precipitación resulta negativo para la eficiencia del proceso, es considerada una vía muy eficiente (~97%) para recuperar el catalizador después del proceso de tratamiento (Chong *et al.*, 2010).



Debido a la variabilidad de las características de las aguas residuales, el ajuste del pH resulta determinante para reducir el impacto de fenómenos como la agregación del catalizador y la repulsión electrostática (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014, Malato *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010; Suib, 2013). Algunos estudios incluyen la selección del pH dentro del diseño experimental; sin embargo, el análisis económico y las consecuencias ambientales del mismo no han sido estudiados de forma detallada para los procesos en fase heterogénea. Aunque el NaOH y el  $H_2SO_4$  no son sustancias de naturaleza tóxica, durante su síntesis se involucra el uso de cantidades de energía eléctrica, el consumo de recursos no renovables y la emisión de precursores de la lluvia ácida (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Grisales *et al.*, 2018; Salazar *et al.*, 2018).

### 5.3.4 Longitud de onda e intensidad de la radiación

El espectro electromagnético en la región ultravioleta puede ser dividido en tres subregiones: UV-A (320-400 nm, 3.1-3.9 eV), UV-B (290-320 nm, 3.9-4.4 eV), y UV-C (100-290 nm, 4.4-12.4 eV). La UV-C es casi completamente absorbida por la atmósfera mientras que la UV-B lo es en un 95%; por tal motivo solo una fracción de la energía radiante resulta útil para la activación del semiconductor (Blanco & Malato, 2003; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Suib, 2013). Adicionalmente, el  $TiO_2$  posee un ancho de banda prohibida de 3.2 V, lo anterior indica que se requiere fotones con una longitud de onda menor o igual a 390 nm serán capaces de entregar la energía suficiente para iniciar el proceso. El valor de la longitud de onda requerida  $\lambda$  puede ser calculado mediante la

ecuación de Planck (Ec. 5.15). En dicha ecuación  $h$  representa la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{34}$  kg m<sup>2</sup>/s),  $c$  la velocidad de la luz (299.792 km/s), y  $E_{AB}$  el ancho de banda prohibida del respectivo material. La modificación del ancho de banda resulta notable para hacer un mejor uso de los fotones presentes teniendo en cuenta que una reducción de la misma permitiría incrementar la actividad catalítica en la región visible (Blanco & Malato, 2003; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Suib, 2013).

En procesos foto-catalíticos, se presenta una relación positiva y directamente proporcional entre el flux de fotones disponibles ( $I$ ) y la velocidad de reacción ( $r$ ). Cuando el flux es relativamente bajo, cualquier incremento del mismo conduce a un aumento de  $r$  mientras que cuando el flux es moderado el valor de  $r$  es proporcional a la raíz cuadrada de la radiación incidente ( $r=I^{0.5}$ ). La reducción de la eficiencia es explicada en la literatura por el aumento de la tasa de recombinación de  $e_{BC}^-$  y  $h_{BV}^+$ . Finalmente, cuando el flux es elevado, el factor limitante es la velocidad de transferencia de masa; siendo la escasez de portadores de carga ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ) o la presencia de productos de degradación sobre la superficie activa los posibles responsables de dicha condición (Blanco & Malato, 2003; Fujishima *et al.*, 2008; Gaya, 2014; Suib, 2013).

$$\lambda = \frac{hc}{E_{AB}} \quad (5.15)$$

#### 5.4 Impacto de las características del agua residual en la eficiencia del proceso

El uso de procesos de oxidación avanzada en fase homogénea (Fenton, ultrasonido, microondas,  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $H_2O_2$ , UV/  $O_3/H_2O_2$ ) o heterogénea ( $TiO_2$ , ZnO, procesos electroquímicos) para el tratamiento de efluentes complejos (tóxicos o recalcitrantes) o la potabilización de agua ha sido un campo de estudio muy activo en los últimos años (tabla 5.2). Dichos procesos presentan ventajas operativas puesto que su eficiencia no se ve afectada por la estructura o toxicidad de los contaminantes presentes, hacen uso de reactivos no tóxicos (Fe,  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ ) y pueden usar fuentes de energía renovables (radiación solar) para la mineralización o biocompatibilización de efluentes (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Foteinis *et al.*, 2018; Salazar *et al.*, 2018). Por otro lado, aspectos como la complejidad y el costo de algunos reactores, los costos operacionales asociados al consumo de reactivos, y la huella ambiental del proceso debido al consumo de energía (bombeo, agitación, síntesis de reactivos) han sido considerados como los mayores limitantes para su aplicación a nivel industrial (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Foteinis *et al.*, 2018; Garcia-Segura *et al.*, 2016; Salazar *et al.*, 2018; Spasiano *et al.*, 2015).

Diferentes estudios evidencian que las características de la matriz acuosa tiene un impacto notable en la eficiencia y la velocidad de remoción de los contaminantes, en los costos fijos y operacionales y en la capacidad de tratamiento (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chavaco *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Grisales *et al.*, 2018; Salazar *et al.*, 2018; ver también tabla 5.2).

La turbiedad del agua, por ejemplo, reduce la eficiencia del proceso debido a la absorción y la dispersión de fotones dentro del seno del fluido. Valores de turbiedad menores a 5 NTU (unidad de turbiedad nefelométrica) conducen a un buen desempeño del proceso, mientras que valores superiores a 30 NTU no resultan apropiados (Chong *et al.*, 2010; Rincón & Pulgarín, 2003).

La presencia de iones (cloruro, sulfato, nitrato, carbonato, bicarbonato, fosfato) y especies metálicas, por lo general, puede reducir la actividad catalítica del TiO<sub>2</sub>; sin embargo, en algunos trabajos se señala que su efecto puede ser muy variable (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Hu *et al.*, 2003; Rauf & Ashraf, 2009; Rao *et al.*, 2003). La presencia de sales puede favorecer la aglomeración de contaminantes coloreados, reducir la disponibilidad de fotones como en el caso del nitrato, inducir la generación de precipitados y depósitos sobre las superficies activas, y competir por los  $h_{BV}^+$  generados (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Hu *et al.*, 2003). Las especies reactivas generadas sobre el catalizador pueden reaccionar a su vez con los aniones presentes y producir especies de menor oxidante (reacciones 5.16-5.17). La principal consecuencia de la presencia de dichas especies parece ser el incremento del tiempo de reacción y el consumo de reactivos (Chong *et al.*, 2010; Gaya, 2014; Hu *et al.*, 2003; Rauf & Ashraf, 2009; Rao *et al.*, 2003).



## 5.5 Consideraciones sobre la selección de condiciones operativas, el tipo de reactor y el modo de operación en procesos en fase homogénea y heterogénea

Los procesos de oxidación avanzada Fenton y TiO<sub>2</sub> asistidos con radiación solar natural han demostrado a escala laboratorio, piloto, semi-industrial que pueden hacer frente a una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Blanco & Malato, 2003; Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Malato *et al.*, 2009; Pouran *et al.*, 2015; Spasiano *et al.*, 2015).

Las diferencias significativas observadas en la literatura en el costo promedio de tratamiento (0.5-30 US/m<sup>3</sup>) reflejan el impacto de la variabilidad de las aguas residuales, el consumo energético, la complejidad del reactor, y la capacidad de tratamiento de los diferentes tipos de reactores usados (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chong *et al.*, 2010; Foteinis *et al.*, 2018; Grisales *et al.*, 2018; Malato *et al.*, 2009; Pouran *et al.*, 2015; Salazar *et al.*, 2018; Spasiano *et al.*, 2015).

La estrategia más reportada en la literatura para hacer frente a los costos asociados al consumo de reactivos (principalmente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe, TiO<sub>2</sub>) ha sido el uso de un diseño experimental (factorial, central compuesto, Box-Behnken, Taguchi) con el fin de seleccionar las variables más importantes para el proceso (dosis de Fe, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, pH, concentración del colorantes, intensidad de la radiación UV) (Chavaco *et al.*, 2017;

Grisales *et al.*, 2018; Malato *et al.*, 2009; Pouran *et al.*, 2015; Sakkas *et al.*, 2010; Salazar *et al.*, 2018). Seguidamente, el uso de análisis de superficie de respuesta y redes neuronales permite obtener la combinación de condiciones operativas que minimizan el uso de los recursos (por ejemplo: dosis de reactivos, tiempo de tratamiento, consumo de energía) garantizando el cumplimiento las metas establecidas por el proceso (Chavaco *et al.*, 2017; Grisales *et al.*, 2018; Sakkas *et al.*, 2010; Salazar *et al.*, 2018). Dichas estrategias han conducido a reducción apreciables en el tiempo de tratamiento y en el consumo de reactivos, como se muestra en la tabla 5.2.

Buena parte de los procesos de tratamiento reportados en la literatura hacen uso de reactores tubulares tipo CPC (colector parabólico compuesto); los cuales se caracterizan por las eficiencias de remoción o mineralización del contaminante y los tiempos de tratamiento relativamente cortos requeridos (Malato *et al.*, 2009; Spasiano *et al.*, 2015). No obstante, dichos sistemas no han sido introducidos a nivel industrial debido a la fragilidad y al ensuciamiento paulatino del vidrio usado para la fabricación del reactor, al ensuciamiento de las superficies colectoras de radiación solar, las pérdidas de presión, el consumo de energía asociado a las operaciones bombeo, entre otros (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chavaco *et al.*, 2017; Grisales *et al.*, 2018; Salazar *et al.*, 2018).

Por otro lado, el uso de reactores abiertos tipo placa plana, laguna solar, y raceway ha permitido resolver problemas como las pérdidas de eficiencia debidas a la absorción de fotones y la fragilidad del sistema de reacción (Belalcázar-Saldarriaga *et al.*, 2018; Chavaco *et al.*, 2017; Carra *et al.*, 2014). Su bajo costo y mayor capacidad de tratamiento han permitido triplicar la capacidad de tratamiento sin afectar de manera significativa el costo de operación o el área de captación del reactor. En el caso de los reactores tipo laguna solar y los procesos Fenton (en ausencia total de radiación solar), la presencia de sales conduce a un incremento del tiempo de tratamiento (de 30 min hasta 640 min); lo anterior está relacionado con la formación de radicales como el HOCl<sup>•-</sup> (reacción 5.18, E<sup>0</sup>=1.28 V) y el Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> (E<sup>0</sup>=2.09 V, reacciones 5.19-5.20), los cuales cuando se comparan con el radical HO<sup>•</sup> (E<sup>0</sup>= 2.8 V) presentan un menor poder oxidativo (Chavaco *et al.*, 2017; Grisales *et al.*, 2018; Gomathi-Devi *et al.*, 2013; Malato *et al.*, 2009; Pouran *et al.*, 2015). La reducción de la capacidad oxidativa del medio y el riesgo latente de generar compuestos organoclorados emergen como una desventaja potencial a la hora de tratar mezclas complejas como los baños de tinción, efluentes petroquímicos y descargas de la industria farmacéutica y de alimentos.



Se debe destacar que la radiación solar y la dosis de catalizador (Fe<sup>+2</sup>) juegan un papel importante en la eficiencia del proceso (Chavaco *et al.*, 2017; Grisales *et al.*, 2018). En ausencia de radiación solar, la formación de complejos Fe<sup>3+</sup>-compuesto orgánico,

$\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$  (reacciones 5.21-5.23), impide la regeneración del catalizador (reacción 5.25), la cual resulta fundamental para la generación de radicales libres (reacción 5.26) mediante reactivo Fenton; a este respecto, el incremento de la dosis de catalizador, el aumento del tiempo de tratamiento o la dilución del baño del medio de reacción permiten alcanzar eficiencias semejantes a las reportadas en ausencia de sales (Chavaco *et al.*, 2017; Grisales *et al.*, 2018).



La presencia de radiación solar reduce de forma apreciable el efecto negativo de la presencia de sales debido a la ruptura de los complejos mencionados antes (reacciones 5.21-5.24) y a la formación por vía fotocatalítica de otras especies oxidantes (reacciones 5.27-5.28) (Bacardit *et al.*, 2007; Chavaco *et al.*, 2017; Gomathi-Devi *et al.*, 2013).



En general, la presencia de concentraciones de  $\text{Cl}^-$  entre 0.1-4 g/L tiene un efecto ligero en la eficiencia y la velocidad de remoción de un contaminante mientras que concentraciones de  $\text{Cl}^-$  mayores a 5-10 g/L reducen de forma apreciable el grado de mineralización e incrementan el tiempo de tratamiento (Chavaco *et al.*, 2017).

En la literatura se presenta un sinnúmero de trabajos en los cuales se evalúa el desempeño de procesos en fase homogénea y heterogénea tanto en reactores batch como en reactores continuos (tabla 5.2). En general, el uso de reactores continuos aumenta la capacidad de tratamiento y la eficiencia del proceso debido a la reducción de los tiempos muertos y a la reducción de las reacciones indeseables, las cuales tienen un impacto apreciable en el consumo de reactivos y en la calidad del efluente generado. El uso de soportes para el catalizador ( $\text{Fe}$  y  $\text{TiO}_2$ ) ha tenido un impacto positivo en aspectos económicos y ambientales ya que reducen el consumo de energía para la separación del catalizador del efluente y mejoran su calidad fisicoquímica (Chong *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 2015; Malato *et al.*, 2009; Spasiano *et al.*, 2015).

Algunos autores mencionan que el uso de soportes para el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{Fe}^{2+}$  reduce la eficiencia del proceso cuando se compara con un sistema en el cual el material se encuentra en suspensión o disuelto en el medio. En el caso de los procesos Fenton, hoy en día se encuentran disponibles ejemplos de sistemas de tratamiento en modo continuo y batch a gran escala (10.000-100.000  $\text{m}^3/\text{día}$ ), pero en el caso de los procesos

en fase heterogénea la recuperación del catalizador y su mayor costo, y las limitaciones de transferencia de masa han limitado aún más su introducción en el ámbito industrial (García-Segura *et al.*, 2016).

## Referencias

- Abramovic, B. F. *et al.* (2013). "Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO<sub>2</sub>: kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products" en *Chemosphere*, vol. 93, pp. 166-171.
- Ameta, R. *et al.* (2018). "Photocatalysis" en S. C. Ameta, R. Ameta (eds.), *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, Ameta, *Emerging Green Chemical Technology*, Academic Press, London: United Kingdom, pp. 135-175.
- Bacardit, J. *et al.* (2007). "Effect of salinity on the photo-fenton process" en *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46(23), pp. 7615-7619.
- Blanco, J. & S. Malato (2003). *Solar detoxification*, France: UNESCO Publishing.
- Bessergenev, V. G. *et al.* (2015). "An improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 powder" en *Applied Catalysis B: Environmental*, A. 500, pp. 40-50.
- Carra, I. *et al.* (2014). "New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 279, pp. 322-329.
- Chavaco, L.C., C. A. Arcos & D. Prato Garcia (2017). "Decolorization of reactive dyes in solar pond reactors: perspectives and challenges for the textile industry" en *Journal of Environmental Management*, vol. 98, pp. 203-212.
- Chen, X., & S. S. Mao (2007). "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications" en *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2891-2959.
- Chong, M. N. *et al.* (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review" en *Water Research*, vol. 44, pp. 2997-3027.
- Dong, H. *et al.* (2015). "An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures" en *Water Research*, vol. 79, pp. 128-146.
- Gomathi Devi, L. *et al.* (2013). "Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S" en *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 374, pp. 125-131.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 4ª ed., México: Pearson Education.
- Foteinis, S. *et al.* (2018). "Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semiindustrial scale" en *Science of the Total Environment*, vol. 612, pp. 605-612.
- Fujishima, A., X. Zhang & D. A. Tryk (2008). "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena" en *Surface Science Reports*, vol. 63, pp. 515-582.
- García-Segura, S. *et al.* (2016). "Fluidizedbed Fenton process as alternative wastewater treatment technology-A review" en *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 67, pp. 211-225.
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*, Springer: Springer Science+Business Media Dordrecht.
- Górska, P. *et al.* (2008). "TiO<sub>2</sub> photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, pp. 440-447.

- Grisales, C.M., L. M. Salazar & D. P. Garcia (2018). "Treatment of synthetic dye baths by Fenton processes: evaluation of their environmental footprint through life cycle assessment" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 4300-4311.
- Horikoshi, S. & N. Serpone (2018). "Can the photocatalyst TiO<sub>2</sub> be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects" en *Catalysis Today*, vol. 10, pp. 234-245.
- Hu, C., J. C. Yu, Z. Hao & P. K. Wong (2003). "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, pp. 35-47.
- Jang, S. J., M. S. Kim & B. W. Kim (2005). "Photodegradation of DDT with the photodeposited ferric ion on the TiO<sub>2</sub> film" en *Water Research*, vol. 39, pp. 2178-2188.
- Juang, R. S., S. H. Lin & P. Y. Hsueh (2010). "Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO<sub>2</sub> suspensions" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, pp. 820-826.
- Li, H., Ji, C. Cheng & K. Liang (2018). "Preparation of phenol-formaldehyde resin-coupled TiO<sub>2</sub> and study of photocatalytic activity during phenol degradation under sunlight" en *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 122, pp. 25-30.
- Malato, S., et al. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends" en *Catalysis Today*, vol. 147, pp. 1-59.
- Marugán, J., et al. (2015). "Photocatalytic inactivation of Escherichia coli aqueous suspension in a fixed-bed reactor" en *Catalysis Today*, vol. 252, pp. 143-149.
- Matos, J. et al. (2017). "Development of TiO<sub>2</sub>-C photocatalysts for solar treatment of polluted water" en *Carbon*, vol. 122, pp. 361-373.
- Nguyen, A.T., C. T. Hsieh & R. S. Juang (2016). "Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> suspensions under UV irradiation" en *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 62, pp. 68-75.
- Oblak, R., M. Kete, U. L. Stangar, M. Tasbihi (2018). "Alternative support materials for titania photocatalyst towards degradation of organic pollutants" en *Journal of Water Process Engineering*, vol. 23, pp. 142-150.
- Oller, I., S. Malato, J. A. Sánchez (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review" en *Science of the Total Environment*, vol. 409, pp. 4141-4166.
- Pouran, S.R., A. R. Abdul Aziz & W. M. A. Wan Daud (2015). "Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters" en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 53-69.
- Prato Garcia, D. & G. Buitrón (2011). "Degradation of azo dye mixtures through sequential hybrid systems: Evaluation of three advanced oxidation processes for the pre-treatment stage" en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 223, pp. 103-110.
- Rahimi, N., R. A. Pax & M. A. Grey (2016). "Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications" en *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 44, pp. 86-105.
- Rao, K. B. S., B. Lavédrine & P. Boule (2003). "Influence of metallic species on TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates" en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 154, pp. 89-193.
- Rauf, M.A. & S. S. Ashraf (2009). "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 151, pp. 10-18.
- Rincón, A. G. & C. Pulgarín (2003). "Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, pp. 263-284.



- Sakkas, V., C. Stalikas & T. Albanis (2010). "Review: photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, pp. 33-44.
- Salazar, L.M., C. M. Grisales & D. P. Garcia (2018). "How does intensification influence the operational and environmental performance of photo-Fenton processes at acidic and circum-neutral pH" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 4367-438
- Satuf, M. L. *et al.* (2011). "Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation" en *Catalysis Today*, vol. 161, pp. 121-126.
- Schneider, J. *et al.* (2014). "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials" en *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 9919-9986.
- Shaham Waldmann, N. & Y. Paz (2016). "Away from TiO<sub>2</sub>: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water" en *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 72-80.
- Spasiano, D. *et al.* (2015). "Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive. A approach" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 170-171, pp. 90-123.
- Suib, S. L. (2013). *New and future developments in catalysis. Solar photocatalysis*: Elsevier, Amsterdam.
- Watts, M. J. & A. T. Cooper (2008). "Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO<sub>2</sub> fixed to concrete surfaces" en *Solar Energy*, vol. 82, pp. 206-211.
- Yang, H. *et al.* (2016). "Mechanism for the photocatalytic transformation of s-triazine herbicides by OH radicals over TiO<sub>2</sub>" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 300, pp. 209-216.
- Yilleng, M.T. *et al.* (2018). "Batch to continuous photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> and T Au-Pd nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>" en *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 6382-6389.



## FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UV

Arisbeht Mendoza Zepeda<sup>a</sup>, Lourdes Hurtado Alva<sup>a</sup>, Reyna Natividad Rangel<sup>a</sup>

### 6.1 Procesos fotocatalíticos heterogéneos mediante radiación UV

La fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por acción de un catalizador. Cuando en el proceso fotocatalítico uno de los reactantes y el catalizador se encuentran en solución se dice que el proceso es homogéneo (foto-Fenton por ejemplo). En el proceso fotocatalítico heterogéneo el catalizador es sólido y los reactantes generalmente son líquidos, aunque también se emplea para purificación de corrientes gaseosas, especialmente en la purificación de aire.

La fotocatalisis heterogénea ofrece excelentes ventajas, siendo la recuperación relativamente sencilla del catalizador y su re-uso una de las más prometedoras. Razón por la cual es uno de los procesos más estudiados y utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. Ésta es, de hecho, la principal aplicación de la fotocatalisis heterogénea. Generalmente las reacciones fotocatalíticas se realizan en medios acuosos en los que el agua puede oxidarse a radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) mediante huecos positivos foto-generados. Estos radicales posteriormente reaccionan con compuestos orgánicos para mineralizarlos. A esta vía se le conoce como oxidación indirecta. Y es, por esta ruta de oxidación vía radicales hidroxilo que la fotocatalisis heterogénea se reconoce como un proceso de oxidación avanzada (POA).

También es posible oxidar la materia orgánica por una vía directa en la superficie, en los huecos foto-producidos (Nosaka, Kishimoto & Nishino, 1998). En este contexto, el radical  $\bullet\text{OH}$  es el más deseable debido a su alto potencial de oxidación de 2.8 V, que es justo más pequeño que el flúor (3.06 V), el radical más oxidante conocido.

En la figura 6.1 se presenta un ejemplo del mecanismo arriba mencionado. En esta figura se ilustra la oxidación del ácido acético mediante vía directa e indirecta. El estudio lo realizó Nosaka y colaboradores (Nosaka *et al.*, 1998).

En el mecanismo anterior, los radicales metilo se forman por oxidación directa (reacción 6.1), y también por oxidación indirecta (reacción 6.2), mientras que los radicales carboximetilo se forman exclusivamente por oxidación indirecta (reacción 6.4). La relación de oxidación indirecta se definió como  $[\bullet\text{CH}_2\text{COOH}] / [\bullet\text{CH}_3]$ . Cuando la oxidación fue catalizada por  $\text{TiO}_2$  P25, se determinó una relación de oxidación indirecta de aproximadamente 0.25 que aumentó a 0.93 cuando la fase cristalina anatasa pura cataliza el proceso que indica la fuerte influencia de la composición del catalizador en

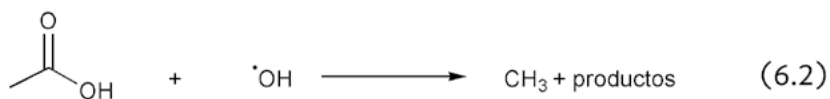
<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

la ruta seguida para realizar las oxidaciones. Se debe tener en cuenta que, para la ruta directa, la oxidación del contaminante siempre compite por los huecos producidos con el agua (reacción 6.3).

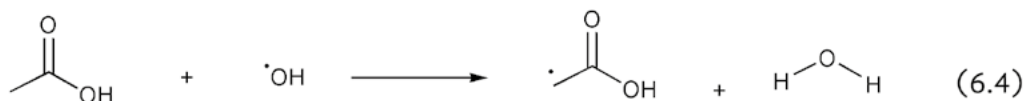
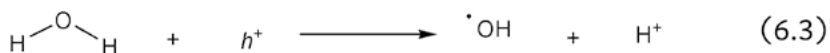
**Figura 6.1.** Reacciones involucradas en la oxidación del ácido acético: vía directa e indirecta



Reacción de oxidación directa



Reacción de oxidación indirecta



Fuente: (Nosaka *et al.*, 1998).

La discusión previa sobre la vía de oxidación directa o indirecta debe considerarse para los aspectos relacionados con la selectividad de la reacción y el grado de mineralización deseado para un proceso en particular. Por lo general, los procesos de oxidación avanzada (POA) en aplicaciones de tratamiento de aguas contaminadas, se emplean para alcanzar una eliminación completa de contaminantes y, en estos casos, la generación de radicales hidroxilo es altamente deseable.

Cada año, un gran número de publicaciones trata sobre procesos de oxidación total que emplean fotocatalisis heterogénea, pero también se investigan las oxidaciones parciales, aunque representan una pequeña proporción en el campo. Para estas reacciones, la producción de este radical no es tan ventajoso porque oxida prácticamente todos los compuestos orgánicos y es probable que sea deseable una vía de oxidación directa para mejorar la selectividad de control. Al final, el control de selectividad de la reacción puede diseñarse de acuerdo con las propiedades de la superficie del catalizador, que favorezcan la vía de oxidación directa o indirecta como se ha establecido anteriormente o bien empleando foto-reactores de tiempo de contacto corto (Hurtado *et al.*, 2016).

Para que ocurra el mecanismo mostrado en la figura 1, es fundamental que ocurran los siguientes pasos primarios en la superficie del fotocatalizador, como ejemplo en TiO<sub>2</sub> (Schneider *et al.*, 2014),

1. Generación de portadores de carga por la absorción de fotones en partículas catalíticas.
2. Recombinación de los portadores de carga en la partícula catalítica.
3. Captura de un electrón de la banda de conducción en Ti (IV) para obtener Ti (III).
4. Captura de un hueco de la banda de valencia en la superficie de un grupo titanol.
5. Inicia un mecanismo oxidativo por el hueco generado (reacción 6.1).

A continuación se menciona de manera breve cómo identificar cada uno de estos pasos y qué variables pueden afectarlos.

*Generación fotoinducida de portadores de carga:* la detección de portadores de carga fotogenerados en la superficie de  $\text{TiO}_2$  se ha estudiado empleando microscopía de efecto túnel (STM), observándose un cambio en la estructura de la superficie local debido a la acumulación de estados de salida fotográfica (Komiyama, Yin, & Li, 2003). Además, la generación del segundo armónico (SHG) óptico resuelto en el tiempo permite detectar variaciones en los campos de superficie electrostáticos inducidos por la iluminación UV (Lantz & Corn, 1994).

*Recombinación del portador de carga:* la eficiencia fotocatalítica suele estar limitada por la rápida recombinación del par electrón-hueco. Se ha asumido que la recombinación de pares de huecos de electrones de  $\text{TiO}_2$  se da por una vía no irradiativa que conduce a la liberación de calor. En las investigaciones de Leytnar y colaboradores (Li C. & Song, 2009), establece que aproximadamente el 60% de todos los pares de electrón-hueco atrapados se recombinan en la escala de tiempo de aproximadamente 25 ns, liberando 154 kJ/mol de energía como calor. Además se establece que la recombinación de carga puede verse afectada por factores como la preparación de la muestra, la temperatura, el atrapamiento de carga, la transferencia de carga interfacial y la intensidad de la luz de excitación (Yoshihara *et al.*, 2004).

*Transferencia fotoinducida de electrones en la superficie del  $\text{TiO}_2$ :* una vez que se forman los electrones y los huecos, deben transferirse a los aceptadores de electrones y huecos, respectivamente. La eficiencia de este paso depende de la velocidad de transferencia de carga en la interfaz, la velocidad de recombinación de carga dentro de la partícula y del tiempo de tránsito de los portadores de carga a la superficie. El tiempo de transferencia de carga está estrechamente relacionado con el tamaño de la partícula. El estudio realizado por Rothenberger y colaboradores (Guido Rothenberger, Jacques Moser, Michael Gratzel, Nick Serpone, 1985) muestra que para las partículas coloidales de  $\text{TiO}_2$ , se encontró que la transferencia de tiempo para el electrón y el hueco al sitio respectivo era  $> 30$  ps y 250 ns, respectivamente. Por otro lado, el estudio de Tamaki y colaboradores (Tamaki *et al.*, 2007) señala que ambas cargas generadas en  $\text{TiO}_2$  nanocristalino alcanzan la superficie en 170 y 220 ns, respectivamente. Además, se ha encontrado que el tiempo de transferencia de electrones aumenta de 19 a 65 ps cuando el tamaño de partícula aumenta de 5 a 50 nm (Warman *et al.*, 1991).

La complejidad del estudio de un proceso fotocatalítico heterogéneo se basa en las tantas variables que dictan su rendimiento. Estas variables son foto-catalizador (composición química, morfológicas, cristalinas, texturales y ópticas, dictadas principalmente por el método de síntesis) (Avilés-García *et al.*, 2014, 2016), las condiciones de reacción (carga del catalizador (Trafal, 2003), densidad y tamaño del catalizador, temperatura, concentración inicial, naturaleza de los reactivos y pH), características del reactor como geometría, mezcla, hidrodinámica (Hurtado *et al.*, 2016), material de construcción, características de la fuente de luz como geometría, longitud de onda e intensidad. En la siguientes secciones se abordan estos aspectos, principalmente el cómo se evalúan y los efectos esperados.

## 6.2 Fotocatalizadores

El elemento central de un proceso fotocatalítico es el material utilizado como fotocatalizador porque juega un papel muy importante en la generación de portadores de carga (electrones y huecos) y la posterior aparición de reacciones de foto-oxidación. En este sentido, se ha demostrado que los materiales semiconductores son apropiados para generar los portadores de carga necesarios para iniciar un proceso fotocatalítico. La estructura electrónica en materiales sólidos implica la existencia de bandas de energía originadas a partir de la localización de electrones en determinados orbitales de los átomos.

Naturalmente, la energía en cada orbital es diferente y para una gran cantidad de átomos, los orbitales parecen estar superpuestos para formar regiones bien definidas con energía específica también conocida como banda de energía. En los materiales sólidos, la banda de conducción y la banda de valencia se reconocen como las bandas de energía más importantes, además existe una barrera energética entre ellas conocida como banda prohibida.

La banda de valencia contiene los niveles de energía de los electrones de valencia, es decir, aquellos situados en las capas externas del átomo y que se espera que participen en reacciones químicas. Por otro lado, la banda de conducción, se refiere a la banda de energía más baja en la que los electrones pueden moverse fácilmente debido a la existencia de sitios vacíos en la banda (Trefil, 2003). Por ejemplo, los estudios de densidad de estado sobre las bandas de energía en el  $\text{TiO}_2$  (el semiconductor más utilizado en fotocatalisis), reportan la existencia de dos bandas de valencia compuestas por orbitales  $\text{O}_2$  2p: la banda superior (ancho 5.17 eV) y la banda inferior (1.76 eV de ancho) para la fase cristalina anatasa. De manera similar, la banda de conducción más baja está compuesta por dos conjuntos de bandas de Ti 3d (ancho total de 5.9 eV) y ambos conjuntos de bandas se originan a partir de estados de hibridación. La energía del intervalo de banda entre la banda de valencia superior y la banda de conducción inferior es de alrededor de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 para la fase de rutilo (Shang Di-Mo, 1995).

Para lograr el desplazamiento de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, es necesario irradiar el semiconductor con una energía emisora mayor a su energía de banda prohibida. En este sentido, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

fue uno de los primeros semiconductores elegidos como fotocatalizador debido a su abundancia, estabilidad química, alto rendimiento fotocatalítico bajo luz UV y toxicidad relativamente baja. Así, desde los años 70 y hasta ahora es el material más valorado como fotocatalizador. Sin embargo, aún hay inconvenientes en sus aplicaciones y el más relevante es su actividad limitada en aplicaciones de luz visible debido a la gran energía de la banda prohibida. Este hecho, ha sido la motivación principal para el estudio continuo de nuevos fotocatalizadores, así como la modificación de las propiedades de  $\text{TiO}_2$  para proporcionar un rendimiento y respuestas fotocatalíticas superiores en la región visible.

Los años 80 se considera la década en la que la fotocatálisis heterogénea mostró un crecimiento exponencial acentuado por el uso de partículas de  $\text{TiO}_2$  nanométricas. Más tarde, en la década de los 90s se logró un avance significativo en el campo mediante la sensibilización de  $\text{TiO}_2$  logrando un mejor rendimiento fotocatalítico y durante la última década la estrategia principal abordada por diversos grupos de investigación fue extender el borde de absorción del  $\text{TiO}_2$  hacia longitudes de onda más largas mediante el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con aniones o cationes. Hoy en día, los desafíos en fotocatalizadores siguen siendo la actividad bajo luz visible y la reducción de la recombinación de carga, entre otros aspectos. Debido al uso extendido del  $\text{TiO}_2$  en procesos fotocatalíticos con radiación ultravioleta (UV) se seguirá profundizando sobre éste.

### 6.2.1 Propiedades de los fotocatalizadores (ópticas, estructurales, morfológicas y texturales)

El rendimiento de un fotocatalizador está determinado por sus propiedades, siendo de especial interés los referidos a la interacción con la luz, la composición estructural, la morfología y la capacidad de absorción de la superficie, en la tabla 6.1 se resumen las propiedades más comunes estudiadas para un material fotocatalítico.

**Tabla 6.1** Principales propiedades de interés de un material fotocatalítico

Tipo	Propiedad
Óptica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coeficiente de absorción</li> <li>• Coeficiente de extinción</li> <li>• Coeficiente de dispersión</li> <li>• Energía de banda prohibida</li> </ul>
Estructural	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamaño de cristal y fases cristalográficas</li> <li>• Vibración molecular</li> <li>• Composición química</li> <li>• Arreglo atómico</li> </ul>
Morfológica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propiedades superficiales</li> <li>• Espesor de la película</li> </ul>
Textural	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Área superficial</li> <li>• Tamaño de poro</li> </ul>

Para conocer las propiedades de los fotocatalizadores se requieren de técnicas de caracterización de materiales que proporcionen la información necesaria que permita elegir los mejores fotocatalizadores, de las más utilizadas son: La difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Electrónica de barrido (MEB), Microscopia electrónica de Transmisión (MET), Fisisorción de  $N_2$ , espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Espectroscopia de Absorción atómica (AA).

DRX y espectroscopia Raman proporcionan información sobre la composición estructural: fases cristalográficas, espaciado basal, información vibratoria, etc.

MEB y MET permiten adquirir imágenes detalladas sobre la morfología del catalizador, es decir, rugosidad, aglomeraciones, formas específicas (alambres, esferas, etc.), tamaño de partícula (MET). También mediante el sistema EDS (espectroscopia de rayos X de dispersión de energía) en MEB, es posible realizar un análisis elemental para determinar la presencia y distribución de elementos químicos en la superficie del catalizador. Esto se acepta como un análisis semi-cuantitativo de la distribución de elementos químicos y proporciona, aunque no de manera tan precisa como absorción atómica, una aproximación del contenido y la distribución de un elemento sobre la superficie. El análisis MEB también es útil para la caracterización de películas catalíticas a través de la medición del espesor de la película.

El análisis mediante MET es una herramienta muy poderosa empleada para la observación de disposiciones atómicas formadas en una superficie catalítica. Esto es posible debido a la capacidad para observar superficies a escala nanométrica.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización importante que proporciona información sobre la composición química de la superficie catalítica; por ejemplo, el estado de oxidación de los metales. La superficie catalítica también se caracteriza por fisisorción de  $N_2$  y la información obtenida se refiere al área de superficie específica, propiedades del poro y volumen de poro. Con las propiedades mencionadas anteriormente, un material catalítico está caracterizado de manera adecuada.

Para fines fotocatalíticos, la interacción con la luz es muy importante y también se debe realizar una caracterización óptica. En un sistema heterogéneo, la luz suministrada al sistema podría ser absorbida o dispersada y esto está determinado generalmente por las propiedades del semiconductor. Las propiedades más comunes en este campo son los coeficientes de absorción, dispersión y extinción, además de la energía de la banda prohibida y, en el caso de las películas, también podrían considerarse el índice de reflexión y el espesor de la película. La instrumentación para este caso normalmente implica mediciones en un espectrofotómetro UV-vis equipado con una esfera de integración. A pesar de la información útil proporcionada por la caracterización óptica, este análisis no siempre se realiza probablemente debido a la complejidad relativamente alta de los cálculos para determinar los coeficientes para un catalizador dado o también, debido a la falta de instrumentación específica.

El coeficiente de absorción proporciona información relacionada con la capacidad de absorción de la luz para un material dado; en contraste, la dispersión de la luz

irradiada se cuantifica mediante el coeficiente de dispersión y la contribución de ambos efectos, absorción y dispersión, se cuantifican mediante el coeficiente de extinción. La ecuación 6. 1 establece la relación matemática para los coeficientes referidos (Cabrera & Alfano, 1996).

$$\sigma_{\lambda} = \beta_{\lambda} - \kappa_{\lambda} \quad (6.1)$$

Donde:

$\sigma_{\lambda}$  = Coeficiente de extinción

$\beta_{\lambda}$  = Coeficiente de dispersión

$\kappa_{\lambda}$  = Coeficiente de absorción

Es un supuesto general que la absorción de luz por el medio de reacción es despreciable y los modelos propuestos se han desarrollado con esta consideración, aunque probablemente en algunos sistemas de reacción no se observe. La mayoría de las publicaciones relacionadas con la determinación de los coeficientes ópticos para un material determinado utilizan mediciones espectrofotométricas de suspensiones fotocatalíticas para realizar cálculos, y una de las primeras publicaciones en este campo es del grupo de Cassano en 1996 (Cabrera & Alfano, 1996). En esta publicación se proporciona una explicación sobre los métodos experimentales, aunque este procedimiento implica la resolución rigurosa de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) por métodos numéricos que requieren de cálculos específicos para obtener los coeficientes deseados.

Debido a las complicaciones de la solución de RTE, en 2015 se publicó un procedimiento también basado en mediciones espectrofotométricas, pero que involucraba ecuaciones exclusivamente analíticas para obtener el coeficiente de una manera relativamente simple (Hurtado *et al.*, 2015). El último procedimiento ha demostrado proporcionar resultados confiables a pesar de su simplicidad. El objetivo principal de esta metodología es seleccionar la fuente de radiación para un proceso dado en función de las características de absorción/dispersión del catalizador empleado; es decir, emplear una fuente de radiación cuya emisión máxima coincida con el intervalo de absorción máximo del catalizador, que resulte en la mejor manera de beneficiar el proceso fotocatalítico mediante la absorción de fotones. Esto es especialmente importante para los nuevos materiales fotocatalíticos debido a la falta de información sobre el intervalo correcto de luz para maximizar la eficiencia del proceso seleccionado.

La separación energética entre la banda de valencia y la de conducción de un material semiconductor, es una energía determinada ( $E_g$ ) (energía de banda prohibida) y para iniciar un proceso fotocatalítico, la energía suministrada al sistema de foto-reacción debe ser mayor que la energía de banda prohibida. Esto es para asegurar la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Si se cumple esta condición, se originarán los pares electrón-hueco, indispensables para el proceso fotocatalítico. La estimación de la energía del intervalo de banda implica mediciones espectrofotométricas de polvos o películas fotocatalíticas. Existe una vasta literatura

en este campo, adicionalmente sugerimos consultar el trabajo del grupo de Nowak (Nowak *et al.*, 2012) para una descripción más completa de los métodos de determinación de la energía de la banda prohibida. En este trabajo, describimos brevemente el procedimiento para estimar, por ejemplo, para a) muestras de polvo y b) películas.

*a) Estimación de la energía de la banda de separación para muestras de polvo*

El procedimiento más común para este propósito implica la medición física de la reflectancia difusa (R) de la muestra en el intervalo de longitud de onda de interés empleando un espectrofotómetro UV-Vis que contiene un accesorio llamado esfera de integración. Los datos obtenidos en el equipo se procesan mediante el uso de un método gráfico basado en el tipo de transiciones en semiconductores (directa o indirecta) y con la función Kubelka-Munk (*Fkm*) que está definida por la Ecuación 6.2 (Hurtado *et al.*, 2013; Iribarren *et al.*, 2006).

$$Fkm = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \tag{6.2}$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}}$$

$\alpha$ = Coeficiente de absorción

S= Coeficiente de dispersión

Una vez que se calcula *Fkm* para el intervalo lineal del borde de absorción, se debe trazar  $hv$  vs  $[Fkm \ hv]^m$ . Donde  $v$  representa la energía de los fotones (generalmente en eV) y  $m = 2$  para las transiciones directas y  $m = 1/2$  para las transiciones indirectas. Para determinar el tipo de transición, si el gráfico de  $(\alpha \ hv)^m$  vs  $hv$  presenta un comportamiento lineal,  $m = 2$ .

La energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) de los perfiles de absorción de la muestra se calcula extrapolando  $(Fkm \ hv)^m$  a 0. Para una explicación más completa de la estimación de la energía de banda prohibida para muestras de polvo basada en la función Kubelka-Munk, se recomienda consultar el trabajo publicado por Iribarren y colaboradores (Iribarren *et al.*, 2006).

*b) Estimación de la energía del intervalo de banda para muestras de películas*

El procedimiento para estimar  $E_g$  para películas se basa en el modelo Tauc (Tauc & Grigorovici, 1966) y requiere mediciones espectrofotométricas de la absorbancia de la muestra de película. Aquí, se debe representar  $hv$  en lugar de  $\sqrt{\alpha \ hv}$  donde  $\alpha$  representa el coeficiente de absorción de la muestra, la ecuación 6.3 proporciona una aproximación razonable,



$$\alpha = \frac{2.3 A}{x} \quad (6.3)$$

Donde  $A$  es la absorbancia y  $x$  es el espesor de la película. La energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) de los perfiles de absorción de la muestra se calcula extrapolando ( $qh\nu$ ) a 0. La explicación ampliada de este método simplificado se incluye en la publicación de Luis-Escobar y colaboradores (Arrieta *et al.*, 2007).

Otra herramienta importante de caracterización de materiales fotocatalíticos es la espectroscopia de fluorescencia. Las técnicas de fluorescencia se consideran rápidas, sensibles y específicas para aplicaciones fotocatalíticas. Aquí, se determina la capacidad de la superficie catalítica para producir radicales  $\bullet\text{OH}$  que están directamente relacionados con la eficiencia del proceso fotocatalítico (Nosaka, Komori, Yawata, Hirakawa, & Nosaka, 2003). Algunas moléculas de sonda como el ácido tereftálico y la cumarina se emplean comúnmente. El material fotocatalítico a analizar se dispersa en una solución de ácido tereftálico preparada en NaOH (también se podría emplear una solución acuosa de cumarina) y después de la iluminación, se producen radicales  $\bullet\text{OH}$  a partir del agua adsorbida en la superficie del catalizador. Debido a la alta reactividad de los grupos  $\bullet\text{OH}$  su medición directa es complicada, pero la reacción de esta especie oxidante activa con moléculas de sonda, produce productos hidroxilados altamente fluorescentes, por ejemplo, 7-hidroxycumarina y ácido 2-hidroxitereftálico, que pueden medirse mediante espectroscopia de fluorescencia (Ishibashi Ken-ichi *et al.*, 2000).

Los productos fluorescentes, a diferencia de  $\bullet\text{OH}$ , son especies estables y sus mediciones son un indicador confiable de la producción de radicales en la superficie del catalizador. Además, y aunque no es una aplicación relacionada con la caracterización del catalizador, es importante señalar la posibilidad de monitorear las reacciones fotoquímicas mediante técnicas de fluorescencia (Li & Song, 2009) en la degradación de contaminantes orgánicos. En un trabajo de este tipo, la evolución de la demanda química de oxígeno (DQO) se determina a través de su relación con la presencia de  $\text{Ce}^{3+}$  medida por espectroscopia de fluorescencia. En el experimento de fotodegradación, se agrega  $\text{Ce}^{4+}$  como un aceptor de electrones para producir  $\text{Ce}^{3+}$  fluorescente.

### 6.3 Eficiencia fotónica

El rendimiento de los procesos fotocatalíticos está limitado por la capacidad de absorción de fotones por el semiconductor empleado como fotocatalizador. Solo una pequeña fracción de la energía irradiada al sistema es absorbida por el catalizador y está disponible para producir pares de electrón-hueco. Estos pares participarán en la transformación del reactivo en productos y esto hace que sea conveniente establecer ecuaciones matemáticas capaces de cuantificar la eficiencia del suministro de energía para convertir especies químicas. En este sentido, algunos grupos de investigación han propuesto diferentes conceptos para realizar una cuantificación precisa y su posterior comparación para determinar si un sistema es eficiente en términos de absorción de energía.

Es importante destacar la falta de estandarización en este campo y esto se debe principalmente a los procesos fotocatalíticos que se están estudiando bajo diferentes puntos de vista. Se cuenta con avances significativos en la normativa para informar los términos fotocatalíticos establecidos por la IUPAC, como las eficiencias fotónicas relativas y los rendimientos cuánticos en la fotocatalisis heterogénea publicada en 1999 (Serpone & Salinaro, 1999) y actualizada en 2011 en el Glosario de términos utilizados en fotocatalisis y catálisis por radiación (Braslavsky *et al.*, 2011). Sobre la base de estos informes, ahora realizaremos una breve explicación de dos términos útiles referidos a la eficiencia de los procesos fotocatalíticos: eficiencia fotónica en esta sección y rendimiento cuántico en la siguiente.

La eficiencia fotónica expresa la cantidad de fotones incidentes que se traducen en reacción, referida a los fotones incidentes totales. Matemáticamente,

$$\xi(\lambda) = \frac{\text{velocidad de la reacción fotoquímica}}{I_0(\lambda)} \quad (6.4)$$

Donde  $I_0$  representa los fotones incidentes en condiciones iniciales. Aunque se ha sugerido que los fotones absorbidos sea la cantidad más adecuada para realizar cálculos de eficiencia, resulta difícil medir rigurosamente la cantidad de fotones absorbidos por el material en un sistema heterogéneo debido a la presencia de fenómenos de dispersión de la luz. La alternativa es sustituir los fotones absorbidos por fotones incidentes que involucran exclusivamente el uso de instrumentos como fotodiodos o radiómetros ampliamente disponibles para medir la luz incidente en la foto-reacción (Qureshi & Takanabe, 2016).

La actinometría química con ferrioxalato de potasio es la alternativa para obtener el flujo incidente en el sistema (Kuhn *et al.*, 2005), pero requiere un trabajo delicado y es más fácil realizar una medición directa con instrumentos.

Desde la perspectiva de la ingeniería de foto-reacciones, la eficiencia fotónica está influenciada principalmente por la geometría del reactor, las propiedades ópticas del catalizador y la fuente de radiación (Netto *et al.*, 2004). Por lo tanto, no es del todo correcto comparar eficiencias fotocatalíticas cuando las condiciones de evaluación son diferentes.

## 6.4 Rendimiento cuántico

El Profesor Dr. H. Kisch define el rendimiento cuántico de una reacción fotoquímica como “la relación entre la velocidad de reacción y la intensidad de la luz absorbida a una longitud de onda dada por volumen y tiempo (flujo de fotones)” (Kisch, 2010). De manera similar, la IUPAC presenta la siguiente ecuación (Ec 6.5) para el cálculo del rendimiento cuántico (Braslavsky *et al.*, 2011).

$$\phi(\lambda) = \frac{\text{cantidad de reactante consumido ó producto formado}}{\text{cantidad de fotones absorbidos}} \quad (6.5)$$

Este parámetro se considera como el más apropiado para la comparación de diferentes sistemas de foto-reacción, pues considera los fotones absorbidos que son solo una fracción de los fotones incidentes suministrados a un reactor. Las investigaciones realizadas por el equipo de Palmisano (Schiavello *et al.*, 1991), reporta una pérdida entre el 13% y el 76% de los fotones incidentes debido a fenómenos como la dispersión y el reflejo de la luz por las partículas suspendidas. El estudio de Rosenberg (Rosenberg & Brock, 1992), muestra una absorción de 60 a 65% del total de fotones incidentes para el caso específico de TiO<sub>2</sub>. La absorción de fotones y por consiguiente el rendimiento cuántico [ $\phi(\lambda)$ ] en un medio heterogéneo se ve afectado, ya sea por la geometría del reactor, la concentración del catalizador, los coeficientes de absorción del catalizador, los sustratos, el tamaño de la aglomeración de partículas, el pH y la longitud de onda de radiación (Kisch, 2010; Netto *et al.*, 2004).

Siendo la generación de radicales hidroxilo de las principales especies a obtener en los procesos de fotocatalisis dada su eficiente capacidad oxidativa sobre moléculas orgánicas tóxicas presentes en agua; se ha determinado el rendimiento cuántico para los radicales hidroxilo en suspensiones de TiO<sub>2</sub> (Sun & Bolton, 1996). La cuantificación del flujo absorbido de fotones se realizó mediante actinometría química basada en la producción de iones ferrosos a partir del ferroxalato de potasio (K<sub>3</sub>Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y la medición espectrofotométrica correspondiente a 510 nm. Reportando un valor de 0.04 ± 0.003 y observándose una relación inversa entre  $\phi(\lambda)$  y el flujo de fotones incidentes: cuando se incrementa el flujo incidente, también se aumenta la generación del par electrón- hueco y en consecuencia, un aumento en la recombinación de las cargas.

## 6.5 Campo de radiación

En la fotocatalisis, es esencial realizar un estudio de la distribución de la radiación dentro del reactor debido a su relevancia para los propósitos de diseño y optimización. La ecuación cinética de un proceso fotocatalítico requiere la introducción de una variable relacionada con el campo de radiación para reproducir el comportamiento del proceso. En este sentido, en esta sección abordaremos la tasa volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) y los mecanismos para estimarla, como el parámetro que describe el campo de radiación en un proceso asistido por luz.

Medir el campo de radiación dentro de un reactor no es sencillo pues se requiere del uso de detectores de radiación específicos que deben colocarse dentro del reactor (Brandi *et al.*, 1999). Varios grupos de investigación han propuesto procedimientos indirectos para estimar la distribución de la radiación dentro del reactor.

En los reactores heterogéneos (líquido-sólido), generalmente se asume que las partículas sólidas son las responsables de la absorción y dispersión de la luz, y los re-

activos no tienen participación en esos fenómenos. Desde este supuesto, el campo de radiación no depende de la concentración de los reactivos, sino de la concentración de partículas catalíticas. A pesar de la complejidad para modelar el campo de radiación, se han establecido diferentes estrategias para enfrentarlo. El modelado del campo de radiación generalmente viene dado por la estimación de la LVRPA, que se define como el número de fotones absorbidos por unidad de volumen del reactor y unidad de tiempo, se considera un parámetro muy importante para relacionar la distribución de radiación con la cinética de reacción (Brucato *et al.*, 2006). LVRPA está influenciado por la fuente de fotones, las propiedades ópticas del sistema, la distribución del catalizador y la geometría del reactor (Colina-Márquez *et al.*, 2015).

La estimación de la distribución de fotones de manera rigurosa requiere la solución de la Ecuación de Transferencia de Radiación (RTE por sus siglas en inglés); su solución analítica no es sencilla debido a la complejidad de la ecuación, por lo que se han propuesto algunas alternativas, entre ellas: la solución numérica de la RTE (que generalmente emplea el método de ordenación discreta) que aún involucra elementos complejos integro-diferenciales. La solución numérica basada en la simulación de Monte Carlo implica un trabajo computacional y modelos de campos de radiación simplificados que proporcionan resultados muy precisos a partir de datos experimentales relativamente fáciles de medir.

El modelo de reflectancia cero (ZRM), el modelo de dos flujos (TFM) y el modelo de seis flujos (SFM) son algunos de los modelos de campos de radiación. La ZRM se desarrolló bajo el supuesto de la ausencia de dispersión de fotones de las partículas, lo que resulta en una condición poco realista. TFM asume la presencia de dispersión en una perfecta dirección hacia adelante y hacia atrás. A partir de estos dos modelos, se ha reportado que el primero tiende a sobre-estimar la absorción de fotones, mientras que el último generalmente subestima el LVRPA.

Con estos criterios, el SFM fue desarrollado para superar las limitaciones que presentan los modelos mencionados. En el SFM se supone que los fotones están dispersos en cualquiera de las seis coordenadas cartesianas con respecto a la radiación entrante (arriba, abajo, izquierda, derecha, atrás y adelante). Se encontró que el SFM podía proporcionar información sobre el campo de radiación muy cerca de la solución exacta del RTE (Brucato *et al.*, 2006). El modelo Four Flux recientemente publicado ofrece una alternativa adicional de solución al RTE en reactores anulares (Alvarado-Rolon *et al.*, 2018).

En la literatura hay un gran número de información sobre el modelado del campo de radiación; sin embargo, el reactor anular es el dispositivo más común empleado para este propósito. El grupo del profesor Gianluca Li Puma ha publicado informes interesantes sobre este tema, destacando el modelado de un reactor anular empleado en la oxidación de pesticidas (Li Puma *et al.*, 2007), además del estudio de la optimización del campo de radiación en un reactor monolítico fotocatalítico para el tratamiento de aire (Maniraj *et al.*, 2007), introduciendo el concepto de *tasa de superficie local de absorción de fotones* (LSRPA).

Por otro lado, el creciente interés en los catalizadores inmovilizados requiere un modelado apropiado del campo de radiación, se ha publicado información interesante sobre el modelado riguroso de la absorción de luz por las películas de  $\text{TiO}_2$  en un reactor corrugado que introduce el término tasa de energía específica del área local (Colina-Márquez *et al.*, 2010) y absorción (LASREA) análoga a LVRPA para reactores heterogéneos (líquido-sólido). Se encontró que el reactor corrugado proporciona una mejora en la absorción de energía en comparación con la placa plana en más del 100% para la luz solar y el 50% para las lámparas UV-A. Se ha modelado el estudio de campo de radiación en un reactor fotocatalítico de lecho fluidizado resolviéndose mediante el enfoque de Montecarlo (Jo & Tayade, 2014); en particular, este modelo considera el efecto de sombra de las partículas compactadas, la reflexión sobre la superficie de las partículas y la absorción del  $\text{TiO}_2$ .

## 6.6 Tipos y selección de la fuente de radiación

Los procesos fotocatalíticos desarrollados por grupos de investigación de todo el mundo han empleado diferentes fuentes de radiación según la configuración deseada, incluida la luz solar natural, la luz ultravioleta y visible artificial. Si bien la luz emitida por el sol es la fuente de radiación más atractiva desde el punto de vista económico y sostenible, su aplicación ha sido limitada debido a la falta de un fotocatalizador que exhiba una alta actividad catalítica en todo el espectro solar, además de una gran área requerida para capturar la radiación de manera significativa y la dependencia de las horas de luz solar por día. Debe indicarse que también, la mayoría de las investigaciones en el campo fotocatalítico se realizan a escala de laboratorio en condiciones controladas y la fuente de radiación no es la excepción. Aquí, el suministro de radiación ultravioleta o visible al sistema es mediante lámparas comerciales.

La luz ultravioleta artificial generalmente es proporcionada por lámparas de mercurio de baja, media o alta presión. Las características de las lámparas de mercurio son el consumo de energía relativamente alto, la vida útil corta (500-2000 h) y la peligrosidad debida al contenido de mercurio, entre otras (Akbal, 2005). Tres tipos de radiación componen la luz ultravioleta: la radiación UVA se considera entre 320 y 380 nm, mientras que la UVB corresponde al intervalo entre 280 y 320 nm y, finalmente, la radiación UVC corresponde entre 200 y 280 nm. Por otro lado, se acepta que la luz visible artificial sea suministrada por lámparas blancas fluorescentes comerciales que emiten luz con una longitud de onda entre 400 y 700 nm.

Como alternativa a las lámparas comerciales, el uso de diodos emisores de luz (LED) ha aumentado en los últimos años debido a las ventajas interesantes en comparación con las lámparas convencionales, por ejemplo, su bajo costo, su pequeño tamaño y su vida útil relativamente larga (más de 50 000 h) (Jo & Tayade, 2014). Los LED que funcionan están basados en semiconductores de unión p-n y han demostrado ser robustos, compactos y respetuosos con el medio ambiente debido a la ausencia de mercurio. Los LED pueden emitir luz de diferentes longitudes de onda según la compo-

sición de los materiales semiconductores, entre ellos, arseniuro de galio, fosfuro de galio y nitruro de galio e indio. Existe, sin embargo, una pequeña preocupación acerca de la eliminación de los LED debido a su contenido de metales peligrosos, como el cobre, el níquel, la plata o el plomo, que podrían convertirse en un contaminante potencial para el medio ambiente. Se ha reportado, por ejemplo, que la lixiviación de plomo de los LED rojos es de aproximadamente 186 mg/L, lo que notablemente excede la cantidad de 5mg/L declarada por las regulaciones federales en los EE. UU. (Seong-Rin Lim *et al.*, 2011). Esto se puede considerar como un inconveniente, pero la eliminación correcta es necesaria para evitar efectos negativos en el medio ambiente.

En un proceso fotocatalítico, es importante seleccionar una fuente de radiación capaz de proporcionar la energía requerida para generar pares de electrón-hueco en la superficie del catalizador. Por ejemplo, el fotocatalizador más estudiado, el  $\text{TiO}_2$ , posee una energía de intervalo de banda de 3.2 eV. Si consideramos la ecuación de Planck, podemos estimar la longitud de onda capaz de suministrar dicha energía al sistema de acuerdo con la siguiente relación (Ec. 6.6).

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (6.6)$$

Donde:

E= Energía del fotón

h= Constante de Planck ( $4.13 \times 10^{-15}$  eV·s)

c= Velocidad de la Luz ( $3 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup>)

$\lambda$ = Longitud de onda

Por lo que la longitud de onda capaz de suministrar 3.2 eV es 387.75 nm de radiación UVA. Las lámparas comerciales que muestran su máxima emisión a 365 nm son la fuente de radiación conveniente para los procesos fotocatalíticos catalizados por  $\text{TiO}_2$ . Este breve análisis es particularmente importante para los nuevos materiales fotocatalíticos para proporcionar las condiciones de reacción más favorables y, en consecuencia, para realizar un proceso eficiente.

## 6.7 Fenómenos de transporte en foto-reactores multifásicos

Algunos de los aspectos relacionados con los fenómenos de transporte en los procesos fotocatalíticos son: momento, calor y transferencia de masa. La transferencia de masa ha sido tradicionalmente más estudiada que los otros dos fenómenos; por lo tanto, los estudios sobre el impulso y la transferencia de calor en reactores fotocatalíticos son escasos. Debido al tema de este capítulo, también se incluirán aspectos del transporte de radiación.

La transferencia de masa en sistemas fotocatalíticos ha sido ampliamente estudiada para diferentes catalizadores (suspensión o películas) y en diferentes configuraciones de reactor (anular, película descendente, reactor empaquetado, reactor corrugado,

entre otros). Independientemente de la configuración del reactor, los siguientes pasos pueden presentarse en una reacción heterogénea catalítica para transformar el reactivo en productos y donde están involucrados fenómenos de transferencia de masa por difusión y convección (Donaldson & Zisheng, 2011),

- a) Difusión del reactivo (s) del seno del fluido a la superficie del catalizador.
- b) Difusión del reactivo (s) desde la superficie de la partícula hasta la superficie catalítica interna a través de los poros del catalizador.
- c) Adsorción del reactivo (s) sobre la superficie del catalizador (para que ocurra oxidación o reducción directa).
- d) Reacción química en la superficie del catalizador.
- e) Desorción de producto (s) de la superficie catalítica.
- f) Difusión de producto (s) desde la superficie interna del catalizador hasta su superficie.
- g) Difusión de producto (s) desde la superficie de la partícula al seno del fluido.

En la secuencia anterior solo están presentes las fases sólidas y líquidas, pero como en una gran cantidad de procesos fotocatalíticos, la fase gaseosa también está presente (la mayoría de las veces se burbujea al líquido) y se requiere un paso adicional: difusión de los reactivos de la mayor parte de la fase gaseosa al gas-líquido interfase. Para completar la reacción química en los procesos fotocatalíticos, es necesaria la generación simultánea del par electrón-hueco en la superficie catalítica interna del material por medio de los cuales se formarán sitios activos capaces de participar en el proceso (paso c) y esto se describió anteriormente en la figura 6.1.

La investigación realizada por Bouzaza (Bouzaza *et al.*, 2006), establece que la degradación fotocatalítica de algunos compuestos volátiles orgánicos (COV) en la fase gaseosa no está limitada por la transferencia de masa. El reactor utilizado fue anular de lecho compacto empleando gránulos de  $\text{TiO}_2$  y las velocidades de la fase gaseosa producían flujos laminares ( $57 < \text{Re} < 292$ ). Aunque observaron la aparición de algunas regiones de turbulencia debido a la rugosidad del lecho catalítico que conduce a la mejora en la transferencia de masa.

Con respecto a la transferencia de masa en reactores fotocatalíticos heterogéneos (líquido-sólido) que funcionan en modo continuo, las publicaciones del grupo de Cassano presentan una muy buena investigación en este campo (De los Milagros *et al.*, 2010). En sus estudios, separan la transferencia externa de masa sólido-líquido de la transferencia interna de masa de las partículas. Con respecto a la transferencia de masa externa, es deseable el funcionamiento del reactor en régimen turbulento para minimizar la presencia de gradientes de concentración en la mayor parte del medio y también para superar la resistencia en la capa límite que rodea la partícula catalítica o aglomerado. El tamaño de partícula del catalizador también debe considerarse en este tema: la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  es un fenómeno común que depende del pH de la reacción y se

ha dicho que las limitaciones de transferencia de masa externa no deben descuidarse cuando el tamaño de partícula de los aglomerados de catalizador es superior a 150  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, la transferencia de masa intrapartícula está dictada por dos aspectos: la difusión de especies químicas dentro y fuera de la partícula, además de la penetración de los fotones dentro del catalizador. Los aspectos de difusión dentro del catalizador están directamente relacionados con su porosidad. Si bien el  $\text{TiO}_2$  se considera un material no poroso, éste es susceptible de formar aglomerados y este hecho representa una condición de porosidad similar en la que las moléculas deben migrar desde la superficie del aglomerado a los sitios activos en el interior de la misma. En consecuencia, los aglomerados pequeños son aceptables. Sin embargo, las aglomeraciones grandes pueden limitar la iluminación de las partículas constituyentes, lo que reduce la eficiencia del proceso. Entonces, a partir de los estudios de Cassano en reactores anulares, se puede concluir que las limitaciones de transferencia de masa podrían considerarse como inexistentes cuando en una reacción fotocatalítica se emplea una concentración de catalizador por debajo de 1 g/L, tasas de irradiación por debajo de  $1,0 \times 10^{-7}$  Einsteins  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  y condiciones de mezcla cercanas a las ideales.

La mayoría de las publicaciones de  $\text{TiO}_2$  lo tratan como una suspensión, sin embargo, las ventajas de inmovilizar el catalizador sobre un sustrato son bien conocidas y, en tal caso, también deben estudiarse las limitaciones externas e internas de transferencia de masa. El análisis realizado en la publicación del equipo de Chen (Chen *et al.*, 2001), explica los aspectos de la transferencia de masa en películas catalíticas. Establecen dos dificultades principales con esta configuración: 1) la accesibilidad de la superficie catalítica a fotones y especies químicas, 2) la influencia significativa de la transferencia de masa externa cuando el reactor opera a velocidades de flujo de líquido bajas, debido a la longitud creciente de la ruta de difusión desde el seno del fluido hacia la superficie de la película catalítica. Aquí, es importante optimizar el espesor de la película catalítica; si es delgada, la absorción de luz puede ser débil y, en contraste, si es más grande que el grosor óptimo, la velocidad de reacción fotocatalítica no presentará una mejora en la transferencia de masa y de manera opuesta, la capa puede reducir la cantidad de luz que pasa a través del reactor para el caso de fuentes de radiación externas (Hurtado *et al.*, 2016).

Si bien la transferencia de masa en sistemas fotocatalíticos ha sido ampliamente estudiada, en la literatura hay muy poca información con respecto a la transferencia de calor y de momento. Dada la naturaleza de un proceso fotocatalítico, algunos modelos teóricos consideran el equilibrio del momento de una manera muy simple, generalmente bajo las siguientes consideraciones: estado estable; flujo unidireccional, incompresible y continuo. Flujo newtoniano y propiedades físicas constantes. Se ha priorizado que el campo de velocidad esté bien definido (Braslavsky *et al.*, 2011; De los Milagros *et al.*, 2008).

Por otro lado, la transferencia de calor generalmente no tiene un gran impacto, ya que en la mayoría de los estudios los procesos son reportados a escala de laboratorio en condiciones isotérmicas, y además, porque se considera que la energía liberada por



la formación del par electrón-hueco tiene efectos muy bajos (Colina-Márquez *et al.*, 2015; Song *et al.*, 1999).

Finalmente, se puede concluir que la evaluación, la comprensión y la innovación de un proceso fotocatalítico heterogéneo pueden observarse desde diferentes enfoques, uno es a partir de la síntesis del fotocatalizador, el otro es del diseño del fotoreactor y el tercero es de la aplicación novedosa tanto del fotocatalizador como del fotoreactor. Siendo todos de gran importancia en la resolución de la problemática del tratamiento de aguas contaminadas (Martín del Campo *et al.*, 2014).

## Referencias

- Akbal, F. (2005). "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under uv and solar light: Effect of operational" en *Environmental Progress*, vol. 24(3), pp. 317-322.
- Alvarado Rolon, R. *et al.* (2018). "Modelling and simulation of the radiant field in an annular heterogeneous photoreactor using a four-flux model" en *Internatonal Journal of Photoenergy*, vol. 16.
- Arrieta, A. *et al.* (2007). "An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films" en *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 412-415.
- Avilés García, O. *et al.* (2016). "W and Mo doped TiO<sub>2</sub> : synthesis , characterization and photocatalytic activity" en *Fuel*, vol. 198, pp. 31-41.
- Avilés García, O. *et al.* (2014). Oxidation of 4-chlorophenol by mesoporous titania: effect of surface morphological characteristics en *International Journal of Photoenergy*, vol. 1.
- Bouzaza, A., C. Vallet & A. Laplanche (2006). "Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process" en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 177, pp. 212-217.
- Ballari, M. de los Milagros *et al.* (2008). "Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions I. Concentration profiles in the bulk" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, pp. 50-65. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.028>.
- Ballari, M. de los Milagros, O. Alfano & A. E. Cassano (2010). "Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: experimental validation" en *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 4931-4942. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.04.021>.
- Brandi, R. J., O. M. Alfano & A. E. Cassano (1999). "Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flatplate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions" en *Chemical Engineering*, vol. 54, pp. 281-2827.
- Braslavsky, S. E. *et al.* (2011). "Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)" en *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83(4), pp. 931-1014.
- Brucato A., *et al.* (2006). "Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model" en *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 52(11).
- Chen, D., F. Li, & A. K. Ray (2001). "External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation" en *Catalysis Today*, vol. 66, pp. 475-485.

- Cabrera, María I., O. M. Alfano & A. E. Cassano (1996). "Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 3654(96), pp. 20043-20050.
- Colina Márquez, J., D. Castilla Caballero & F. Machuca Martínez (2015). "Modeling of a fall- ing-film photocatalytic reactor: fluid dynamics for turbulent regime" en *Applied Mathematical Modelling*, vol. 40(7-8), pp. 4812-4821.
- Colina Márquez, J., F. Machuca Martínez & G. Li Puma (2010). "Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental" en *Environmental Science & Technology*, vol. 44(13), pp. 5112-5120.
- Donaldson, A. A., & Z. Zisheng (2011). "Coupled transport phenomena in corrugated photo-catalytic reactors" en *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 19(5), pp. 763-772.
- Guido R. *et al.* (1985). "Charge Carrier Trapping and Recombination Dynamics in Small Semiconductor Particles" en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107(9), pp. 8054-8059.
- Hurtado, L. *et al.* (2015). "Correlating the photocatalytic activity and the optical properties of LiVMoO<sub>6</sub> photocatalyst under the UV and the visible region of the solar radiation spectrum" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 1284-1291.
- Hurtado, *et al.* (2016). "Multiphase photocapillary reactors coated with TiO<sub>2</sub> films: preparation, characterization and photocatalytic performance" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 39-47.
- Hurtado, L. *et al.* (2013). "Photocatalytic performance of Li<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>VMoO<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 1) compounds" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 234, pp. 327-337.
- Iribarren, A. *et al.* (2006). "Tailoring chemical hardness in WO<sub>x</sub>-ZRO<sub>2</sub> system" en *Chemistry of Materials*, vol. 18(1), pp. 5446-5452.
- Jo, W., & R. J. Tayade (2014). "New generation energy-efficient light source for photocatalysis: leds for environmental applications" en *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 53(6), 2073-2084.
- Ken-ichi Ishibashi *et al.* (2000). "Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique" en *Electrochemistry Communications*, vol. 2, pp. 207-210.
- Kisch, H. (2010). "On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis" en *Angewandte Chemie*, vol. 49, pp. 9588-9589.
- Komiyama, M., D. Yin & Y. Li (2003). "Electronic structure change on ti02 surface due to uv light irradiation" en *Science and Technology in Catalysis*, vol. 26, pp. 153-156.
- Kuhn, H. J., S. E. Braslavsky & R. Schmidt (2005). "Organic and biomolecular chemistry division subcommittee on photochemistry" en *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76(12), pp. 2105-2146.
- Lantz, J. M., & R. M. Corn (1994). "Electrostatic field measurements and band flattening during electron-transfer processes at single-crystal TiO<sub>2</sub> electrodes by electric field-induced optical second harmonic generation" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 4899-4905.
- Li, C. & G. Song (2009). "Photocatalytic degradation of organic pollutants and detection of chemical oxygen demand by fluorescence methods" en *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 137, pp. 432-436. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.055>.
- Li Puma, G., J. N. Khor & A. Brucato (2004). "Modeling of an annular photocatalytic reactor for water purification: oxidation of pesticides" en *Environmental Science & Technology*, vol. 38(13), pp. 3737-3745.

- Li Puma, G., & A. Brucato (2007). "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models" en *Catalysis Today*, 122, pp. 78-90.
- Martín del Campo, E. *et al.* (2014). "Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC" en *Fuel*, vol. 138, pp. 149-155.
- Netto, G. *et al.* (2004). "Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors" en *Air & Waste Management Association*, vol. 55, pp. 77-82.
- Nosaka, Y., M. Kishimoto & J. Nishino (1998). "Factors governing the initial process of TiO<sub>2</sub> photocatalysis studied by means of in-situ electron spin resonance measurements" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 102, pp. 10279-10283.
- Nosaka, Y. *et al.* (2003). "Photocatalytic OH radical formation in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension studied by several detection methods" en *Physical Chemistry*, vol. 5, pp. 4731-4735.
- Nowak, M., B. Kauch & P. Szperlich (2012). "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy" en *Review of Scientific Instruments*, pp. 4-7.
- Qureshi, M. & K. Takanabe (2016). "Insights on measuring and reporting heterogeneous photocatalysis: efficiency definitions and setup examples" en *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 158-167. Disponible en <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02907>.
- Rosenberg I., J. R. Brock & A. Heller (1992). "Collection optics of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on hollow glass microbeads floating on oil" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 3423-3428.
- Schiavello, M., V. Augugliaro & L. Palmisano (1991). "An experimental method for the determination of the photon flow reflected and absorbed by aqueous dispersions containing polycrystalline solids in heterogeneous photocatalysis" en *Journal of Catalysis*, vol. 127, pp. 332-341.
- Schneider, J. *et al.* (2014). "Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials" en *Chemical Reviews*, vol. 114(19), pp. 9919-9986.
- Rin Lim, S. *et al.* (2011). "Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LEDs): metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification" en *Environmental Science & Technology*, vol. 45(1), pp. 320-327.
- Serpone, N. & A. Salinaro (1999). "Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis" en *International Union of Pure and Applied Chemistry*, vol. 71(2), pp. 303-320.
- Shang Di Mo & W. Y. C. (1995). "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite" en *Physical Review B*, vol. 51(19), pp. 23-32.
- Singh, Maniraj, I. S. Estivill & G. Li Puma (2007). "Radiation Field Optimization in Photocatalytic Monolith Reactors for Air Treatment" en *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 53(3).
- Song, B. *et al.* (1999). "Heat, mass and momentum transfer of a water film flowing down a tilted plate exposed to solar irradiation" en *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 38, pp. 384-397.
- Sun, L., & J. R. Bolton (1996). "Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 4127-4134.
- Tamaki, Y. *et al.* (2007). "Dynamics of efficient electron-hole separation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition" en *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 1453-1460.
- Tauc, J., R. Grigorovici & A. Vancu (1966). "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium" en *Physica Status Solidi*, vol. 627, pp. 627-637.

- Trafil, J. (2003). *The nature of science: An A-Z. Guide to the laws and principles governing our universe*, Boston: Houghton Mifflin.
- Warman, J. M. *et al.* (1991). "Electronic processes in semiconductor materials studied by nano-second time-resolved microwave conductivity. A1203, MGO and TIO2 Powders John" en *Journal of Physical Chemistry* , vol. 37(3), pp. 433-442.
- Yoshihara, T. *et al.* (2004). "Quantitative estimation of the efficiency of electron injection from excited sensitizer dye into nanocrystalline ZnO film" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 108, pp. 2643-2647.

## FOTOCATÁLISIS VIS

Dora Alicia Solís Casados<sup>a</sup>, Luis Escobar Alarcón<sup>b</sup>, Fernando González Zavala<sup>c</sup>

### 7.1 Contaminación del agua

En las últimas décadas, la investigación de procesos que permitan la remoción de contaminantes presentes en el agua, principalmente las residuales, ha sido el foco de atención de un número cada vez mayor de investigadores alrededor del mundo (Centi & Perathoner, 2003; Wang *et al.*, 2007).

El problema de contaminación del agua se ha ido agravando fundamentalmente como consecuencia del desarrollo industrial y de la alta demanda de uso de diferentes compuestos en actividades domésticas, como los orgánicos, que en muchos casos son vertidos al medio ambiente sin estar sujetos a alguna regulación y por ende en general no se considera el daño potencial que pueden provocar a la salud humana, a otros seres vivos y en general a los diferentes ecosistemas en que se descargan (Alrousan *et al.*, 2009; Gomes *et al.*, 2009). Éstas son las mayores fuentes de contaminación de ríos, arroyos, lagos y demás reservorios de agua.

Es importante mencionar que una contribución adicional de contaminación del agua se debe a la contaminación del aire y del suelo, particularmente la contaminación del aire con los gases de efecto invernadero, como los CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, eventualmente terminan contaminando el agua ya que regresan a la superficie de la tierra en forma de lluvia ácida, que posteriormente se filtran al subsuelo alcanzando las corrientes de agua subterránea y contaminando los cuerpos de agua (Srivastava *et al.*, 2004).

En México, los contaminantes provenientes de actividades industriales incluyen una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos entre los que se pueden destacar los pesticidas, herbicidas, hormonas, fármacos, y colorantes entre otros. El agua residual proveniente de las actividades domésticas contienen entre otros contaminantes hormonas, fármacos, bisfenol A y productos de uso personal como el triclosán; estos han sido denominados contaminantes emergentes y actualmente se analiza la posibilidad de que sean susceptibles de ser regulados en el futuro.

Es importante señalar que en México existen Normas Oficiales Mexicanas para descarga de agua residual en mantos acuíferos que establecen que para que el agua residual se viertan a ríos, lagos y demás mantos acuíferos cumplan con los límites máxi-

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

<sup>b</sup> Departamento de Física. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, carretera México-Toluca, La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México, C.P. 52750, México.

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa. C.P. 52534, Ciudad de México, México.

mos permisibles de demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno y fósforo total (Normas 001, 002, 003 de la SEMARNAT). Lo anterior requiere que el agua proveniente de uso doméstico e industrial, denominada genéricamente como agua residual, sea tratada para eliminar los compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos contenidos en ella previo a su descarga al ambiente.

Específicamente, la NOM-001-SEMARNAT-1996 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales”. La NOM-002-SEMARNAT-1996 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado”. La NOM-003-SEMARNAT-1997 “establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público”.

Resulta por lo tanto fundamental investigar procesos alternativos o complementarios a los que de manera habitual se utilizan, que permitan remover contaminantes y por ende permitan cumplir con la normativa nacional.

## 7.2 Principales contaminantes

En términos generales, los contaminantes que se encuentran en el agua pueden tener origen orgánico, inorgánico o biológico, que provienen de actividades antropogénicas o que a través del ciclo del agua pueden retornar en la lluvia a los mantos acuíferos, aguas subterráneas y eventualmente al agua potable.

La presencia de contaminantes orgánicos en agua residual se ha convertido en una problemática de contaminación antropogénica que se ha ido agravando como consecuencia del desarrollo industrial y de la alta demanda en el uso de este tipo de compuestos orgánicos, los cuales una vez utilizados son vertidos al medio ambiente sin considerar el daño que pueden provocar y que en algunos casos además de persistir por largos periodos de tiempo en el ambiente, pueden causar daños severos a la salud humana por lo que son considerados peligrosos. Tal es el caso de los denominados contaminantes emergentes, debido entre otros factores a que no existe regulación para su uso y su adquisición, ya que diferentes casos no requieren prescripción médica, y por lo tanto son vertidos sin control alguno sobre el medio ambiente. Un problema adicional, es su elevada toxicidad que dependiendo de los resultados que arrojen las investigaciones sobre los efectos que tienen en la salud de los seres humanos y de los organismos acuáticos, así como de los datos de monitoreo respecto a su concentración en el agua residual los hace candidatos a una regulación en el futuro.

Entre los contaminantes emergentes más estudiados destacan los fármacos, como el diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno y naproxeno, así como esteroides y hormonas. Entre otros contaminantes que están presentes en las descargas de aguas domésticas está el triclosán que se genera a partir de los productos de uso personal, se encuentran también los tensioactivos por el uso de los detergentes, así como una gran variedad de subproductos de desinfección que contienen compuestos clorados.

Actualmente el agua residual proveniente de la industria textil representa una problemática importante a resolver derivada de las descargas de diferentes colorantes, entre los que podemos mencionar el azul de metileno, el naranja de metilo, el cristal violeta, el verde de malaquita, y el amarillo titanio, que son vertidos a los mantos acuíferos. Esto ha motivado numerosos estudios destinados a investigar como remover colorantes del agua residual usando diferentes moléculas modelo para probar diferentes técnicas y métodos de remoción.

El colorante conocido como verde de malaquita (VM, base carbinol):

es un colorante soluble en agua, usado en diversos procesos industriales, así como en acuicultura por su acción antiparasitaria; sin embargo, este colorante presenta una serie de problemas toxicológicos graves a la salud pública, al causar efectos cancerígenos y dañar diferentes órganos como el hígado, la vejiga y la tiroides, por lo que es de vital importancia su eliminación o remoción del agua residual (Culp & Beland, 1996).

Es importante señalar que este colorante está prohibido en países como Reino Unido, España y Chile en el uso alimenticio por su efecto cancerígeno (PYME, 2004); sin embargo, en México aún es muy usado en piscicultura, odontología para detectar la placa bacteriana, en microbiología ya que es activo ante una gran variedad de parásitos externos y agentes patógenos como hongos y bacterias; se usa también en el tratamiento contra parásitos protozoos de agua dulce y como colorante en una gran variedad de productos de limpieza. Se debe mencionar que a pesar de sus efectos adversos también se utiliza como colorante en alimentos. De lo anteriormente mencionado, es claro que el verde de malaquita es uno de los contaminantes orgánicos que se encuentran en el agua residual industrial, hospitalaria y doméstica por lo que es de vital importancia su eliminación o remoción siendo la razón de que haya atraído nuestra atención para su estudio.

### 7.3 Procesos para remoción de contaminantes en agua

En términos generales el tratamiento del agua residual consiste en diferentes etapas que involucran diversos procesos físicos, químicos y biológicos, cuyo propósito final es reducir tanto como sea posible los contaminantes presentes en el agua proveniente de efluentes industriales y domésticos. Su objetivo principal es producir agua limpia o reutilizable que no tenga impacto negativo en el ambiente.

Usualmente, en las etapas iniciales se remueven partículas sólidas mediante sedimentación, por gravedad cuando las partículas son grandes, o usando la floculación o coagulación cuando se trata de sólidos en suspensión coloidal. En el caso de que estén presentes aceites o grasas, estas se pueden eliminar por decantado o filtrado. Típicamente en esta etapa se elimina entre el 60 y 70% de los sólidos presentes.

En la segunda etapa se utilizan procesos biológicos para remover la materia orgánica disuelta utilizando microorganismos que consumen la materia orgánica produciendo los denominados fangos que se retiran mediante decantación y sedimentación. En la

siguiente etapa se trata de eliminar los microorganismos patógenos, que no fueron removidos en las etapas anteriores, a través de procesos de desinfección tales como la cloración, ozonización o bien utilizando radiación ultravioleta.

Es importante mencionar que existen contaminantes orgánicos persistentes, como los mencionados contaminantes emergentes y los colorantes, que no pueden ser removidos o eliminados en los procesos descritos anteriormente requiriéndose el estudio de procesos que permitan su eliminación total o parcial.

Entre los métodos que han sido más estudiados destacan los denominados procesos de oxidación avanzada (POA), concepto introducido por William H. Glaze en 1987, definidos como “aquellos procesos que involucran la generación de radicales hidroxilos en cantidades suficientes para afectar la purificación del agua” (Glaze *et al.*, 1987).

Cabe señalar que el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) posee propiedades para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar ordenes de magnitud más rápido ( $10^6$ - $10^{12}$ ) que oxidantes tradicionales como el ozono o el peróxido de hidrógeno. Entre los POA se pueden mencionar procesos de ozonización con peróxido de hidrógeno, fotólisis con luz ultravioleta, foto-Fenton y fotocátalisis heterogénea, entre otros.

Entre las tecnologías alternativas para la oxidación y remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual, en los últimos años se han llevado a cabo trabajos de investigación en fotocátalisis heterogénea ya que entre sus ventajas destaca el hecho de que es posible conseguir la mineralización completa del contaminante transformándolo en  $\text{CO}_2$  y agua (Chatterjee & Dutta, 2008).

La fotocátalisis es uno de los procesos más prometedores para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en agua residual, ya que en ese caso se trata de llevar a cabo la mineralización de tales compuestos con ventajas importantes con otros procesos, como el de absorción en el que el contaminante se queda ocluido o absorbido en el interior poroso de un material y para eliminarlo y reutilizar el adsorbente se requiere de un tratamiento posterior, otra ventaja es que es un proceso sustentable y ambientalmente amigable al producir solo agua y  $\text{CO}_2$ ; éste es el motivo por el cual la fotocátalisis se ha convertido en una de nuestras líneas de investigación y que abordamos en este capítulo.

## 7.4 Fotocátalisis heterogénea

Como ya se mencionó previamente, la fotocátalisis es la aceleración de una reacción química en presencia de un catalizador que es activado por luz. Este proceso hace uso de un semiconductor como catalizador, en general un óxido metálico, y oxígeno como agente oxidante. Cuando un semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida del material, ocurre la absorción de los fotones incidentes. Como resultado de la absorción de un fotón, se enviará un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva en la banda de valencia; a este proceso físico se le denomina la creación de un par electrón-hueco.



Como ejemplo considérese el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), que es un semiconductor con una energía de banda prohibida de 3.2 eV para la fase anatasa; esto significa que para poder crear un par electrón-hueco, se debe irradiar este material con luz de longitud de onda menor a 387 nm, estas longitudes de onda corresponden a la región de luz ultravioleta del espectro electromagnético (SES, 1994).

El siguiente paso del proceso fotocatalítico es que una vez fotogenerados, el electrón y el hueco comenzaran a moverse dentro del semiconductor, si se producen en su interior, o sobre su superficie, si se generan en las proximidades de esta. Si suponemos, como ya se ha comentado, que tenemos una partícula de un semiconductor inmersa en un medio acuoso, los huecos en la superficie interaccionaran con el agua adsorbida sobre el catalizador dando lugar a reacciones de oxidación del agua con la consecuente formación de radicales hidroxilo, la principal especie activa en los procesos de oxidación avanzada. De manera paralela, los electrones que llegan a la superficie del semiconductor a través de reacciones de reducción del oxígeno disuelto en la solución, promoverán la formación del radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) que eventualmente, después de algunas reacciones químicas adicionales, también dará lugar a radicales hidroxilo.

Es importante mencionar que una parte importante de los pares electrón-hueco producidos se recombinará antes de llegar a la superficie del semiconductor y como consecuencia se reducirá la eficiencia del proceso fotocatalítico, de tal manera que un problema adicional a resolver es disminuir, tanto como sea posible, la recombinación pares electrón-hueco. Como etapa final del proceso fotocatalítico, están los radicales hidroxilo, los cuales son extraordinariamente reactivos, atacaran a la mayor parte de los compuestos orgánicos destruyéndolos completamente transformándolos en  $\text{CO}_2$  y agua.

Es importante hacer hincapié que en una gran mayoría de los trabajos que reportan la remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual utilizan la fotocatalisis heterogénea, esto significa que el semiconductor es sólido y los contaminantes se encuentran en solución acuosa; esto tiene la ventaja de que se facilita la remoción del fotocatalizador del sistema de reacción evitándose un proceso de separación posterior a la reacción. En general el fotocatalizador se usa en forma de polvo, aunque se debe mencionar que de esta manera se tendrá la dificultad de remover el polvo del agua tratada una vez que finaliza la reacción y en ocasiones esto se convierte en un problema, ya que se pierde el catalizador, y que además al no ser removido del agua tratada se convierte en un contaminante adicional.

En la última década se han realizado numerosos experimentos para obtener catalizadores en forma de película delgada, que tiene la ventaja de fácil remoción del catalizador y utiliza cantidades de material mucho menores al tener espesores del orden de las centenas de nanómetro. Estas estructuras materiales se pueden obtener por técnicas químicas como la técnica de sol-gel o por técnicas físicas como la ablación láser o la pulverización catódica, lo que ha permitido un avance importante en el desarrollo de nuevos o mejores materiales fotocatalíticos.

Se debe mencionar que existe también la fotocatalisis homogénea; en este proceso, el fotocatalizador se encuentre en fase líquida en contacto con el agua residual

en la cual se pretende degradar algún compuesto orgánico contaminante; en este un inconveniente importante es la separación del catalizador de la solución ya que en general a pesar de remover el contaminante, el catalizador termina perdiéndose y sobre todo convirtiéndose en un contaminante adicional.

Existe también el proceso fotocatalítico enzimático, el cual se ha estudiado con menor frecuencia y se encuentra pocas veces reportado en la literatura, aunque es un proceso viable, ya que las enzimas en solución pueden permanecer en el agua tratada posterior a la reacción de fotodegradación no causando efectos adversos que se hayan reportado hasta ahora en los seres vivos y en la flora y fauna acuáticos; una limitante del proceso enzimático es la poca reproducibilidad de los resultados obtenidos en la degradación de algunos compuestos orgánicos, lo cual sugiere que se tienen reacciones adicionales a la de degradación. Esto es un hecho que aun requiere de un investigación adicional.

### 7.5 Semiconductores utilizados como fotocatalizadores

Como se mencionó en la sección anterior los materiales fotocatalíticos deben ser semiconductores por lo que definiremos que es un semiconductor. De acuerdo con sus propiedades eléctricas los materiales se dividen en conductores, semiconductores y aislantes; los primeros son muy buenos conductores de electricidad, a saber, es muy fácil hacer circular por ellos electrones, ejemplo de estos son los metales como el cobre (Cu), el aluminio (Al), el titanio (Ti), el hierro (Fe), estaño (Sn), etc.; en contraposición, los aislantes por su parte son malos conductores de electricidad, a saber, es muy difícil mover electrones a través de ellos, ejemplos de estos son el vidrio, plásticos, cuarzo y algunos cerámicos entre otros; un semiconductor es un material que conduce la electricidad de manera intermedia entre un conductor y un aislante, esto es, permite el paso de electrones aunque de manera menos eficiente que un metal, ejemplos de ellos son el silicio, el germanio, el carbono, y algunos compuestos como el arseniuro de galio (GaAs), el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), entre otros. Lo anterior se puede entender utilizando la denominada estructura de bandas de energía, la cual se muestra en la siguiente figura:

Figura 7.1 Diagrama para representar la estructura de bandas



La figura representa en la banda inferior la que se denomina como banda de valencia, la cual se encuentra llena de electrones, en la parte superior se tiene otra banda, la banda de conducción, que está totalmente vacía de electrones; entre ellas, se encuentra una

zona en la que no es posible que permanezca un electrón conocida como la banda prohibida también referida como el *band gap* y que se representa como  $E_g$ ; se define como una barrera energética que se debe vencer en un semiconductor para que se transfiera un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Como se ilustra, la separación entre la banda de valencia y la de conducción determina el comportamiento eléctrico de un material. Si el valor de esta banda es mayor a 4 eV es denominado aislante, si es igual a cero, las bandas se traslapan y se le denomina conductor y si es menor que 4 eV se trata de un semiconductor.

Para que exista movimiento de electrones, estos deben estar en la banda de conducción, lo cual ocurre todo el tiempo en el caso de los conductores, en el caso de los semiconductores es necesario proporcionar energía al material para que los electrones se transfieran de la banda de valencia a la de conducción, la energía requerida debe ser al menos igual al valor de la banda prohibida (SES, 1994). Una forma de lograr esto es iluminando el semiconductor con luz cuya longitud de onda sea equivalente a la energía del *band gap*. Debemos recordar que la luz es una onda electromagnética que transporta energía la cual puede calcularse utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (7.1)$$

En esta ecuación  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz, este valor determina su color, y su valor se da en nanómetros (nm) para obtener la energía en electrón volts (eV). Luego entonces si tenemos  $\text{TiO}_2$  con energía de banda prohibida de 3.2 eV, para pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción requerimos iluminar el material con luz de longitudes de onda menores a 387 nm. Bajo esta condición estaremos produciendo pares electrón-hueco que como ya menciono es el paso inicial del proceso fotocatalítico. Es importante mencionar que la región visible del espectro electromagnético va de los 400 nm, color azul, hasta los 700 nm que corresponde al color rojo. Valores menores a 400 nm corresponden a la región ultravioleta mientras que mayores a 700 nm corresponden al infrarrojo.

En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores tales como:  $\text{ZnO}$  ( $E_g = 3.4$  eV),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.2$  eV),  $\text{CdS}$  ( $E_g = 2.4$  eV),  $\text{SnO}_2$  ( $E_g = 3.7$  eV),  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3.2$  eV),  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $E_g = 2.3$  eV), entre otros, e incluso la mezcla de varios semiconductores. En general, se considera que el fotocatalizador ideal debe cumplir con las siguientes propiedades: ser fotoactivo, ser soluble en agua, ser biológica y químicamente inerte, ser químicamente estable a la luz UV o visible, tener bajo costo y ser no-toxico.

Tradicionalmente se han usado materiales en forma de polvo entre los que destaca el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, que es un material semiconductor que cumple con las propiedades antes señaladas; sin embargo, tiene la desventaja de que su energía de banda prohibida es de 3.2 eV, lo que hace que este material no sea fotoactivo con luz visible. Es importante señalar que existe mucho interés en utilizar la luz solar para activar fotocatalizadores debido a ventajas evidentes como son su abundancia, dispo-

nibilidad natural y costo nulo, por lo que en los últimos años se han dedicado esfuerzos importantes para investigar como disminuir el valor de la brecha prohibida de algunos semiconductores utilizados en fotocatalisis.

El espectro solar está compuesto *grasso modo* de la siguiente manera: el 5% aproximadamente corresponde al rango de longitudes de onda entre 300 y 400 nm; el 43 % corresponde a la región visible entre 400 y 700 nm y el restante 52 % a longitudes de onda entre 700 y 2500 nm la región del cercano infrarrojo. Cabe señalar que la mayoría de los materiales empleados como fotocatalizadores requieren luz ultravioleta para producir pares electro-hueco por lo que solo aprovecharían una pequeña fracción del espectro solar. Lo anterior sugiere que se debe investigar en la forma en que fotocatalizadores convencionales ( $\text{TiO}_2$ ) absorban la parte visible del espectro. Se han propuesto diferentes estrategias para lograr esto, como dopar al semiconductor con algunos metales como bismuto, estaño, plata, níquel y cobalto por citar algunos (Sahoo *et al.*, 2013); dopándolo con no-metales como carbono y nitrógeno (Campos-González *et al.*, 2014),

Con el propósito de reducir la energía de banda prohibida y por ende aprovechar una fracción mayor de la luz solar, se ha propuesto acoplar diferentes fases del mismo semiconductor como anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$  así como acoplando diferentes semiconductores como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En algunos casos, esto tiene algunas ventajas adicionales, por ejemplo, la incorporación de metales (Ag, Au, Cu, Fe) hará que estos funcionen como una trampa de electrones disminuyendo la rapidez de recombinación; algo similar ocurre en el caso de los semiconductores acoplados, se promueve la transferencia de electrones entre las bandas de conducción, lo que también reduce la rapidez de recombinación del par hueco-electrón. Sin embargo, en algunos casos reducir la energía de banda prohibida también da lugar a que el proceso de recombinación del par hueco-electrón se incremente.

Un problema importante que surge al investigar fotocatalizadores que sean fotoactivos con luz visible, es la fuente de iluminación utilizada ya que el uso de la luz solar directa conlleva problemas de variaciones en intensidad dependiendo de las condiciones ambientales lo cual dará lugar a no reproducibilidad de los resultados (Amor *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2004). Lo anterior a llevado al uso de simuladores solares que son fuentes de luz que proporcionan una radiación con características espectrales muy parecidas a las del sol de manera controlada simulando incluso condiciones como la presencia de edificios o árboles.

## 7.6 Degradación fotocatalítica de verde de malaquita usando películas delgadas de $\text{TiO}_2$ modificado con Sn: Estudio de las rutas de reacción seguidas en la fotodegradación catalítica

En esta sección, se presenta un ejemplo de aplicación de la fotocatalisis, en el cual se utilizan como fotocatalizadores películas delgadas de óxido de titanio modificadas con diferentes cantidades de estaño con el propósito de investigar su respuesta al ser activadas con luz visible. Se uso como fuente de radiación un simulador solar que provee luz

solar simulada, de manera que se tenga la intensidad constante y por lo tanto la única variable a analizar sea el efecto que tienen los diferentes catalizadores.

Se presentan resultados de su caracterización fisicoquímica, así como de su desempeño fotocatalítico para la degradación del colorante verde de malaquita (VM) en solución acuosa. Se incluye el estudio para determinar que especies son las responsables de la degradación del colorante para tratar de establecer la ruta en que se lleva a cabo la reacción. Los fotocatalizadores se sintetizaron en forma de película delgada utilizando una variante de la técnica de ablación láser en que se combinan dos plasmas producidos simultáneamente que se propagan paralelos (González Zavala *et al.*, 2018); se eligió esta técnica ya que permite preparar películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con diferente contenido de estaño de manera simple variando las condiciones en que se produce el plasma de estaño.

Para la obtención de estos fotocatalizadores se utilizó un láser de Nd: YAG con emisión en 1064 nm, una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Las películas se depositaron en sustratos de vidrio, dentro de una cámara a una presión de trabajo de  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr. El haz láser se introduce a la cámara a través de ventanas transparentes de vidrio, enfocándolo con lentes esféricas sobre la superficie de los blancos. Se utilizaron blancos de óxido de titanio y estaño metálico, ambos con una pureza de 99.99%, 25.4 mm de diámetro y 6 mm de espesor. Los blancos se colocan de manera tal que las superficies se encuentran en el mismo plano y las líneas de expansión de los plasmas son paralelas, la distancia blanco-sustrato se conservó fija en 5.5 cm. Los tiempos de depósito fueron de 45 minutos.

Con la finalidad de obtener materiales de composición variable se hacen interactuar ambos plasmas y variando la energía de ablación sobre el blanco de estaño se puede controlar la cantidad que se incorpora en la película delgada de titanio-estaño, la fluencia que se usa en el blanco de titanio se fijó en 12 J/cm<sup>2</sup> para todos los experimentos mientras que para el blanco de estaño la fluencia se varió de 2 -12 J/cm<sup>2</sup>. Todos los depósitos se hicieron a temperatura ambiente.

Con el propósito de mejorar la calidad cristalina de los depósitos obtenidos posteriormente se les hizo un tratamiento térmico a 450°C durante 2 horas.

Los materiales obtenidos se caracterizaron para determinar la composición química elemental con espectroscopía de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), el entorno químico de los elementos presentes se investigó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy). Las propiedades ópticas, índice de refracción, ancho de banda prohibida y espesor se determinaron a partir de los espectros de transmitancia obtenidos por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis Spectroscopy).

La evaluación de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo en un sistema de reacción tipo *batch* colocando una película delgada con un área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>. Se utilizaron 25 ml de una solución de verde de malaquita con una concentración de 10 μmol/L. El sistema se irradió usando luz solar simulada utilizando un simulador solar a una densidad de potencia de 30 mW/cm<sup>2</sup>. El grado de degradación se siguió moni-

toreando la disminución en intensidad de la banda de absorbancia característica del VM localizada en 619 nm. Como primer paso se construyó una curva de calibración determinando la absorbancia en 619 nm de soluciones con concentraciones conocidas de verde de malaquita. Para determinar el grado de degradación como función del tiempo de irradiación, se adquirieron los espectros de absorbancia de alícuotas que se tomaron directamente del sistema de reacción, cada 15 minutos durante la primera hora y posteriormente cada 30 minutos durante 2 horas.

El porcentaje de conversión se obtuvo mediante la ecuación:

$$X = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (7.2)$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial y  $C_t$  la concentración al tiempo  $t$ . Se asumió que la reacción de degradación es de orden uno para calcular las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales usando el método integral graficando  $\ln(C_t)$  contra el tiempo  $t$ . Para investigar la ruta de reacción que sigue la degradación del verde de malaquita se llevó a cabo la reacción adicionando por separado moléculas reactivas, como la trietanolamina (TEOA), el alcohol isopropílico (IPA) y benzoquinona (BZQ), las cuales se usan como secuestradores de huecos ( $h^+$ ), radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y electrones ( $e^-$ ) (González Zavala *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).

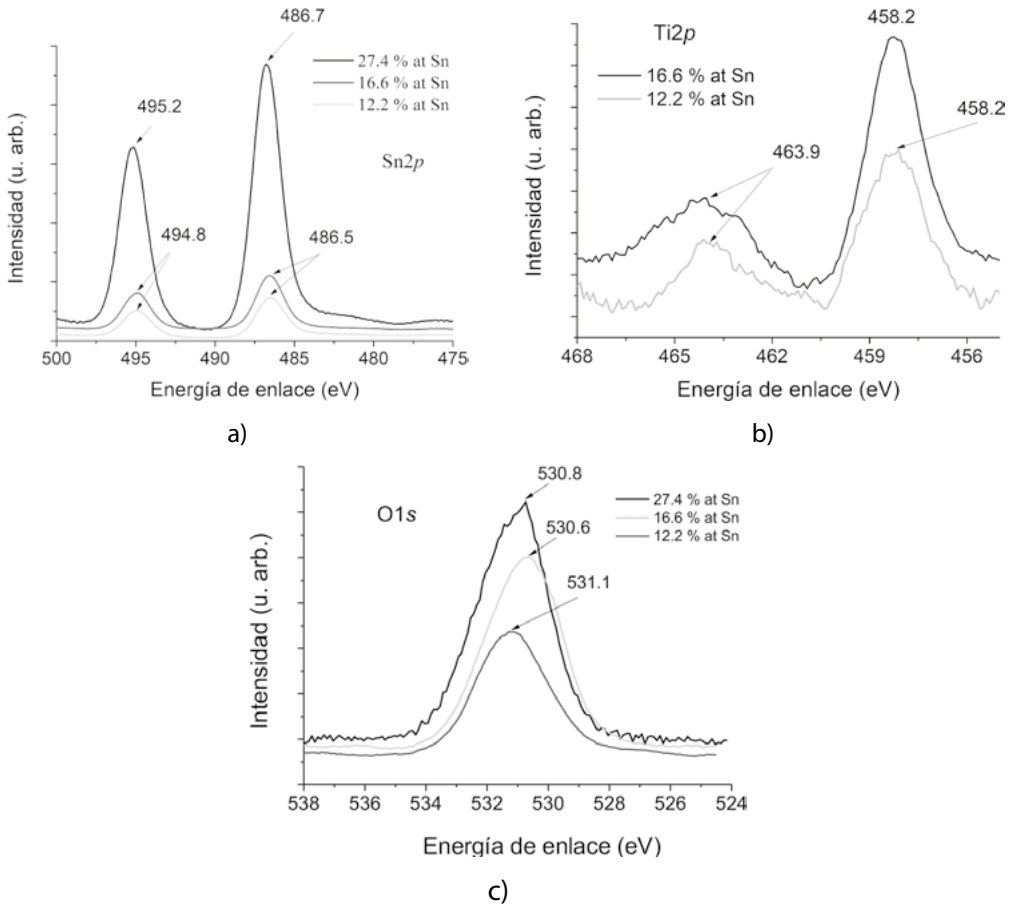
La caracterización composicional de los fotocatalizadores muestra que la cantidad de estaño contenido en las películas delgadas varía de 4.3 hasta 16.6 % at. en función de la fluencia utilizada para ablacionar el blanco de estaño. En la tabla 7.1 se muestran la composición química determinada por EDS para las diferentes fluencias utilizadas para la ablación del estaño; se incluyen los datos de una película solo de óxido de titanio y una solo de óxido de estaño.

**Tabla 7.1** Composición química de las películas delgadas depositadas a diferentes fluencias láser

F (J/cm <sup>2</sup> )	Ti (% at)	Sn (% at)	Sn/Ti
12 (Ti)	35	0	-
2	8.4	4.3	0.5
6	10.1	12.2	1.2
12	11.2	16.6	1.48
12 (Sn)	0	27.4	

Del estudio el entorno químico de los elementos presentes en la película delgada usando XPS, se observó en los espectros panorámicos que en los depósitos están presentes principalmente titanio, estaño y oxígeno; se observa también carbono, el cual es carbono adsorbido del ambiente, pero que usa para corregir el desplazamiento por carga en los espectros centrando la señal más intensa en 284.6 eV.

**Figura 7.2** Espectros XPS de las películas delgadas en las regiones de: a) Sn 2p, b) Ti 2p y c) O 1s



Algunos de los espectros de alta resolución de las regiones de estaño 2p, titanio 2p y oxígeno 1s se muestran en la figura 7.2. En la figura 7.2. a) se presentan los espectros en la región de Sn 2p de 3 películas delgadas, se observa que en el caso de la película con mayor contenido de estaño (27.4 % at.), el espectro se compone por 2 señales simétricas e intensas centradas en 486.7 y 495.2 eV atribuidas a los orbitales 3d 5/2 y 3d 3/2 del Sn con estado de oxidación +4, indicativo de la formación de SnO<sub>2</sub>.

Para las películas delgadas compuestas por titanio y estaño, se observa en la que tiene un contenido de 16.6 % at. de Sn un desplazamiento hacia energías de enlace menores, 486.4 y 494.8 eV, así como una disminución importante en la intensidad, lo cual puede atribuirse a un óxido con deficiencia de oxígeno, SnO<sub>2-x</sub> y una menor cantidad de estaño; la película con 12.2 % at de Sn presenta energías de enlace similares observándose que la intensidad disminuye aún más revelando un menor contenido de Sn.

Los espectros de la región de Ti2p se muestran en la figura 7.2. b), se observa que en las dos películas están presentes dos picos centrados en 458.2 y 463.9 eV correspondientes a los orbitales 2p 3/2 y 2p 1/2, respectivamente del titanio con estado de oxidación +4 revelando la formación de TiO<sub>2</sub>. La figura 7.2 c) muestra los espectros

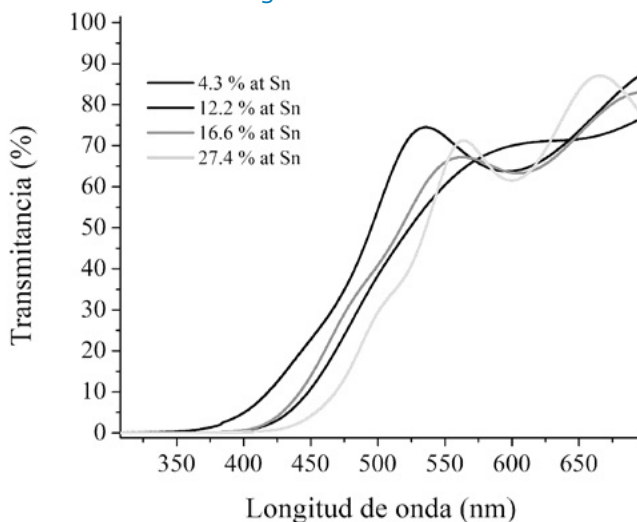
de la región del oxígeno O1S, que en general sugirieren que existe SnO<sub>2</sub>, así como TiO<sub>2</sub> y una mezcla de óxidos de Ti y Sn.

Las propiedades ópticas se determinaron de los espectros de UV-Vis mostrados en la figura 7.3, donde se presentan los espectros de transmitancia correspondientes a las películas delgadas depositadas, se observa que el borde de absorción de las películas se desplaza a longitudes de onda mayores al aumentar el contenido de Sn indicativo de una disminución de la energía de banda prohibida. A partir de estos espectros, el índice de refracción y el espesor fueron calculados con el método de Goodman, la energía de banda prohibida se determinó utilizando el método de Tauc (Goodman, 1978). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 7.2. Se observa claramente que la incorporación de estaño lleva a la disminución de la energía de banda prohibida, obteniéndose en los extremos una energía de banda prohibida de 3.2 eV para el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> y 2.7 eV en el caso del SnO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.2** Propiedades ópticas de las películas delgadas Ti-Sn

% at Sn	Índice de refracción	Espesor (nm)	Energía de banda prohibida (eV)
0			3.2
4.3	2.3	542	3.1
12.2	1.8	710	2.8
16.6	2.0	665	2.8
27.4	2.2	699	2.7

**Figura 7.3** Espectros de transmitancia de las películas delgadas de Ti-Sn

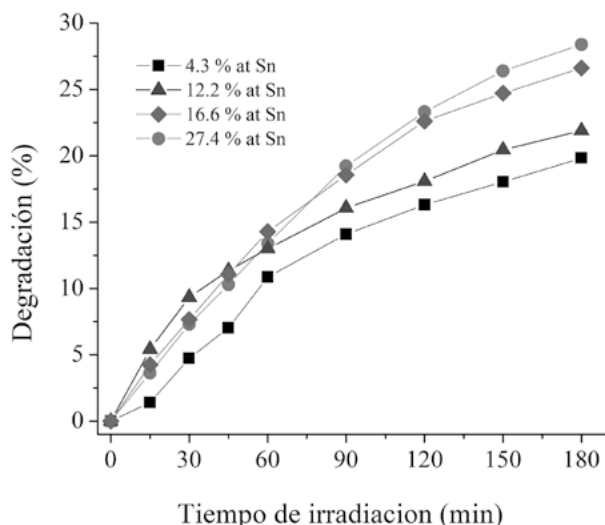




Las películas delgadas se evaluaron como fotocatalizadores en la reacción de fotodegradación del colorante verde de malaquita que se utilizó como molécula modelo. Los resultados obtenidos son interesantes, aun cuando se observan bajos porcentajes de degradación catalítica (19-28%), como se observa en la figura 7.4.

En este caso de estudio era de gran importancia determinar las constantes cinéticas de rapidez de reacción inicial en la zona conocida como región cinética o lineal y con bajas conversiones (Jean *et al.*, 1983). Un dato que es importante resaltar es que el proceso no catalizado usando las mismas condiciones de reacción, concentración de 10  $\mu\text{moles/l}$  y la radiación solar simulada presenta una menor degradación; el uso del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en el sistema de reacción incrementa el grado de degradación, además se observa que la modificación del  $\text{TiO}_2$  con Sn en este caso mejora notablemente la degradación fotocatalítica. Las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales se presentan en la tabla 7.3, se observa como con el incremento en el % at de Sn se incrementa paulatinamente la constante de rapidez de reacción inicial, alcanzando un máximo en el fotocatalizador que contiene 16.6 % at Sn, con un mayor contenido de Sn la constante de rapidez de reacción se ve disminuida ligeramente.

**Figura 7.4.** % de degradación de verde de malaquita usando los diferentes fotocatalizadores Ti-Sn



En la tabla 7.3 se presentan también las constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales de las reacciones catalizadas e influenciadas por el uso de moléculas reactivas trietanolamina (TEOA), 2-propanol (IPA) y benzoquinona (BZQ), que funcionan como secuestradoras de huecos ( $\text{h}^+$ ), radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) y de electrones ( $\text{e}^-$ ) respectivamente. El uso de estas moléculas en las reacciones permite obtener información de la ruta de reacción que sigue el proceso de degradación fotocatalítico.

**Tabla 7.3** Constantes cinéticas de rapidez de reacción iniciales

	$K_{\text{inicial}}$	$K_{\text{TEOA}}$	$K_{\text{IPA}}$	$K_{\text{BZQ}}$
No catalizado	0.0017	0.1724	0.0307	-
0	0.0019	0.0118	0.0012	-
4.3	0.0019	0.0112	0.0011	-
12.2	0.0024	0.0102	0.0022	-
16.6	0.0033	0.0140	0.0029	-
27.4	0.0023	0.0106	0.0022	-

Se ha reportado que los colorantes, entre los que destaca el verde de malaquita, tienen la habilidad de que al estar fotoexcitados emiten un electrón que se transfiere a la banda de conducción del semiconductor usado como fotocatalizador (Barbero & Vione, 2016). En este caso la radiación es absorbida por el colorante y no por el óxido semiconductor, lo que es diferente del proceso de fotocatalisis heterogénea, donde el fotocatalizador absorbe la radiación y produce moléculas reactivas transitorias como los huecos (atrapados sub-superficialmente y en la superficie), los radicales  $\bullet\text{OH}$  (atrapados en la superficie del catalizador o libres en la solución) y los  $e^-$  atrapados.

La degradación de la molécula del verde de malaquita inicia con la inyección de electrones de la molécula de colorante a la banda de conducción del semiconductor; esta ruta de reacción se destaca cuando se usa benzoquinona como molécula reactiva, ya que funciona como una trampa de los electrones que se generan en el colorante, la reacción simplemente se ve inhibida, no se observa la degradación del colorante y se observa además que hay problemas de interferencia en el espectro UV debido a la transformación de intermediarios que absorben radiación a la misma longitud de onda de la absorción máxima del colorante.

Cuando se usa la Trietanolamina (TEOA), ésta interacciona y bloquea los  $h^+$  fotogenerados en el semiconductor, en este caso se observa un incremento en la constante cinética de rapidez de reacción inicial; esto puede explicarse en términos de la recombinación del par electrón-hueco, ya que los huecos  $h^+$  interaccionan con la TEOA, inhibiéndose la recombinación del par hueco-electrón y promoviendo que los electrones fotogenerados reduzcan el oxígeno formando los radicales superóxido  $\bullet\text{O}_2$ .

El uso de una molécula reactiva como el 2-propanol (IPA), que interacciona con radicales transitorios como los hidroxilo  $\bullet\text{OH}$  nos permite observar que estos radicales si se forman y sobre todo hacen evidente su participación en la degradación del colorante debido a la ligera disminución de la constante de rapidez de reacción cuando se usa esta molécula como secuestrador de radicales  $\bullet\text{OH}$  respecto de la constante de rapidez de reacción inicial del proceso fotocatalizado sin molécula reactiva.

El caso del proceso no catalizado presenta diferencias en la ruta de reacción observada, sobre todo al observarse que en esa reacción se forman radicales  $\bullet\text{OH}$  en una proporción tal que al inhibirlos se incrementa la constante de rapidez de reacción inicial. Estos resultados son de gran importancia ya que permiten concluir que la mo-

lécua verde de malaquita se degrada fotocatalíticamente vía un proceso de reducción, principalmente con los radicales superóxido generados, no obstante que en el caso no catalizado hay una formación importante de radicales  $\cdot\text{OH}$  que intervienen disminuyendo la rapidez de reacción.

#### Agradecimientos:

Los autores agradecen al proyecto SIEA-UAEM con clave 4488 y al proyecto CONACyT CB-240998.

## Referencias

- Alrousan, D. M. A. *et al.* (2009). "Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle  $\text{TiO}_2$  films" en *Water Research*, vol. 43(1), pp. 47-54.
- Amor, C. *et al.* (2015). "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, pp. 261-268.
- Barbero, N. & D. Vione (2016). "Why dyes should not be used to test the photocatalytic activity of semiconductor oxides" en *Environmental Science & Technology*, vol. 50(5), pp. 2130-2131.
- Campos González, E. *et al.* (2014). "Advanced electrochemical oxidation of methyl parathion at boron-doped diamond electrodes" en *American Chemical Society*, vol. 58(3), pp. 315-321.
- Centi, G. & S. Perathoner (2003). "Remediation of water contamination using catalytic technologies" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41(1-2), pp. 15-29.
- Chatterjee, S., & T. K. Dutta (2008). "Complete degradation of butyl benzyl phthalate by a defined bacterial consortium: role of individual isolates in the assimilation pathway" en *Chemosphere*, vol. 70, pp. 933-941.
- Culp, S. J. & F. A. Beland (1996). "Malachite green: a toxicological review" en *Journal of the American College of Toxicology*, vol. 15(3), pp. 219-238.
- Diario PyME (2004). "Verde malaquita está totalmente prohibido". Disponible en <https://web.archive.org/web/20080228222720/http://www.diariopyme.cl/newtenberg/1565/article-57595.html>.
- Glaze, W. H., J. W. Kang & D. H. Chapin (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation" en *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9(4), pp. 335-352.
- Gogate, P. R. & A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions" en *Advances in Environmental Research*, vol. 8(3-4), pp. 501-551.
- Gomes, A. I. *et al.* (2009). "Inactivation of bacteria *e. coli* and photodegradation of humic acids using natural sunlight" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88(3-4), pp. 283-291.
- Gonçalves, M. S. T. *et al.* (2005). "Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dye-bath wastewater by heterogeneous photocatalysis" en *Dyes and Pigments*, 64(2), 135-139.
- González Zavala, F. *et al.* (2018). "Agmodified vanadium oxide photocatalytic thin films deposited by a two parallel ablation plasmas configuration" en *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vo. 13(2), pp. 511-518.

- González Zavala, F. *et al.* (2018). "Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications" en *Catalysis Today*, 305, 102-107.
- Goodman, A. M. (1978). "Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer" en *Applied Optics*, vol. 17(17), p. 2779.
- Miquel, Jean, M. Hernández Luna & J. L. Herce Vigil (1983). *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*, México: UNAM.
- Muruganandham, M. & M. Swaminathan (2004). "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension" en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81(4), pp. 439-457.
- Sahoo, C., A. K. Gupta & A. Pal (2005). "Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>" en *Desalination*, vol. 181(1-3), pp. 91-100.
- SES (1994). *The UV/oxidation handbook, solarchem environmental systems*, Markha: Ontario.
- Sohrabi, M. R. & M. Ghavami (2008). "Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO<sub>2</sub>: Effect of operational parameters" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153(3), pp. 1235-1239.
- Solís Casados, D. *et al.* (2013). "Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni<sub>x</sub>:TiO<sub>2</sub> thin films" en *Fuel*, vol. 110, pp. 17-22.
- Srivastava, S., R. Sinha & D. Roy (2004). "Toxicological effects of malachite green" en *Aquatic Toxicology*, vol. 66(3), pp. 319-329.
- Wang, H. *et al.* (2007). "Formation of hydrogen peroxide and degradation of phenol in synergistic system of pulsed corona discharge combined with TiO<sub>2</sub> photocatalysis" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 141(1), pp. 336-343.
- Wu, S. Z., K. Li & W. D. Zhang (2015). "On the heterostructured photocatalysts Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced visible light photocatalytic activity" en *Applied Surface Science*, vol. 324, pp. 324-331.
- Xu, D., *et al.* (2015). "Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 164, pp. 380-388.
- Xu, L. *et al.* (2015). "One-pot-solvothermal preparation and enhanced photocatalytic activity of metallic silver and graphene co-doped BiVO<sub>4</sub> ternary systems" en *Applied Surface Science*, vol. 332, pp. 682-693.

## ELECTROFOTOCATÁLISIS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES

Hugo Olvera Vargas<sup>ab</sup>, Gabriela Roa Morales<sup>c</sup>

## 8.1 Los fundamentos de la electrofotocatálisis

La electrofotocatálisis (EFC) es un proceso que combina la fotocatalísis heterogénea con la electroquímica. Esta técnica ha ganado enorme interés durante las últimas décadas en diversas aplicaciones, tales como: i) la producción de energía a través de la electrólisis del agua o la reducción de CO<sub>2</sub> (Xie *et al.*, 2016; Yang & Moon, 2018), y ii) la remediación ambiental, que incluye la degradación de contaminantes del agua, así como la inactivación de microorganismos patógenos (García Bessegato *et al.*, 2015). En el área del tratamiento de aguas, la EFC se cataloga dentro de los denominados procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POEA), los cuales están basados en la producción de los radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ). Estas especies se caracterizan por tener un alto poder oxidante ( $E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ V vs SHE}$ ) (Brillas *et al.*, 2009). Los orígenes de la EFC se remontan a los trabajos de Fujishima y Honda de 1972, quienes llevaron a cabo la electrólisis de agua usando ánodos de TiO<sub>2</sub> bajo radiación UV (Fujishima & Honda 1972). Sin embargo, las aplicaciones en el tratamiento de agua datan solamente de inicios de nuestro siglo.

En EFC, un fotocatalizador semiconductor, SC, es usado como electrodo para la producción de especies oxidantes (principalmente radicales  $\cdot\text{OH}$ ) a través de la excitación del fotocatalizador por acción de la radiación UV/Vis y bajo un potencial externo. Durante el proceso fotocatalítico, un electrón de la banda de valencia (BV) del fotocatalizador es excitado hacia la banda de conducción (BC), generando una vacante o hueco ( $h^+_{\text{BV}}$ ) y de esta manera, pares  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$  de acuerdo con la reacción 8.1. Para que esto suceda, la energía de los fotones incidentes debe ser mayor a la energía de la llamada “band gap” (banda prohibida o ancho de banda óptico, E<sub>bg</sub>) del fotocatalizador ( $h\nu > E_{\text{bg}}$ ). En fotocatalísis, la recombinación de los pares  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$  es un proceso rápido que genera calor (reacción 8.2) y limita la disponibilidad de estas especies altamente oxidantes, lo cual reduce la eficiencia del sistema fotocatalítico (Paramasivam *et al.*, 2012). Sin embargo, cuando un potencial externo es aplicado al semiconductor que funge como electrodo (el fotocatalizador es generalmente inmovilizado en un soporte

<sup>a</sup> Centre for Water Research, Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore, 1 Engineering Drive 2, 117576, Singapore.

<sup>b</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos, C.P. 62580, México.

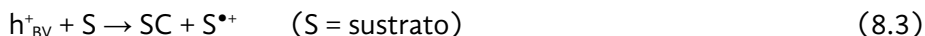
<sup>c</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Autónoma del Estado de México, Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, México.

conductor), los fotoelectrones ( $e^-_{BC}$ ) fluyen a través del circuito externo, favoreciendo así la separación de cargas  $h^+_{BV}/e^-_{BC}$  y como consecuencia, la eficacia del proceso fotocatalítico: EFC. Otra ventaja importante de la EFC en comparación con la fotocatalisis es que al estar inmovilizado en el electrodo, el fotocatalizador no tiene que ser removido de la solución al final del proceso, lo cual es procedimiento complicado.



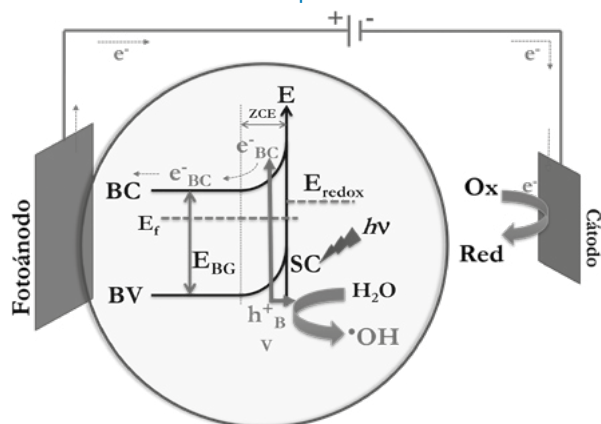
Cabe mencionar que cuando el semiconductor (fotoelectrodo) entra en contacto con el electrolito, por un lado, se forma una “unión” en la interfase (unión Schottky), la cual provoca un cambio en el potencial fermi del semiconductor ( $E_f$ ) al entrar en equilibrio con la solución. Este fenómeno es acompañado por un “doblaje de bandas”. Este doblaje de bandas favorece la separación de cargas  $h^+_{BV}/e^-_{BC}$  y puede ser modificado con un potencial externo; entre más grande el doblaje, mejor es la separación (Schneider *et al.*, 2014). La región en donde se lleva a cabo el doblaje de bandas se denomina zona de carga espacial (ZCE) (figura 8.1).

Las vacantes  $h^+_{BV}$  son fuertes agentes oxidantes, mientras que los  $e^-_{BC}$  son especies reductoras. Los contaminantes orgánicos son oxidados mediante tres mecanismos principales: 1) oxidación directa con  $h^+_{BV}$  (reacción. 8.3), 2) oxidación a través de  $\bullet\text{OH}$  formados mediante la oxidación de moléculas de agua en la superficie del fotoelectrodo (reacción 8.4) y 3) oxidación indirecta con  $\bullet\text{OH}$  producidos mediante la descarga del agua a altos potenciales (reacción 8.5). Generalmente es aceptado que la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  es el mecanismo de oxidación principal, puesto que la band gap (banda prohibida) del  $\text{TiO}_2$  (el semiconductor más utilizado en EFC) está por encima del potencial de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  para generar  $\bullet\text{OH}$ . Sin embargo, el debate para esclarecer el mecanismo predominante en la oxidación de los compuestos orgánicos (mecanismo 1 o 2) aún continúa. En cuanto al mecanismo 3, más detalles serán abordados en la sección 8.3.1.



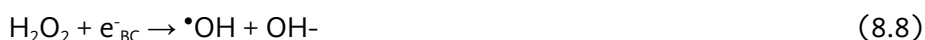
Por otro lado, el semiconductor juega en general el papel de ánodo (“fotoánodo”), mientras que los  $e^-_{BC}$  migran hacia el contraelectrodo (cátodo) en donde toman lugar las reacciones de reducción, principalmente la evolución de  $\text{H}_2$  según la reacción 8.6. Los principales mecanismos que se llevan a cabo durante la EFC son ilustrados en la fig. 8.1, en donde se ha incluido a los  $\bullet\text{OH}$  como los oxidantes principales.

**Figura 8.1.** Representación de los mecanismos principales que conducen a la formación de especies oxidantes durante la EFC



Con respecto a las reacciones catódicas, cuando un electrodo de carbono se usa como contraelectrodo se produce  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la reducción de  $\text{O}_2$  disuelto vía 2 electrones (reacción 8.7). De este modo, la eficiencia global del proceso se ve favorecida debido a la generación adicional de  $\cdot\text{OH}$  mediante la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por los  $e^-_{\text{BC}}$  a través de la reacción de tipo Fenton representada en la ecuación 8, o bien a través de la reacción de Fenton (reacción 8.9) si hay iones  $\text{Fe}^{2+}$  en la solución (Xu *et al.*, 2020).

Es sabido que el carbono es un buen material para la producción electrocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el bien conocido proceso “Electro-Fenton” (EF) (García-Rodríguez *et al.*, 2018). De hecho, cuando el EF se lleva a cabo en presencia de una fuente de radiación UV (fotoelectro-Fenton, FEF), la eficiencia es mejorada debido a las reacciones fotocatalíticas que contribuyen al proceso de oxidación: 1) la fotólisis de  $\text{Fe}^{3+}$  (reacción 8.10), 2) fotólisis de complejos  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilatos (reacción 8.11) y 3) la descomposición fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacción 8.12) (Olvera-Vargas *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2020).



Como ya se ha mencionado, el  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa ha sido el semiconductor fotocatalizador más ampliamente utilizado en EFC. Esto se debe a sus propiedades excepcionales, las cuales incluyen bajo costo, alta estabilidad química y térmica, buena posición energética de las BV y BC, alta actividad y estabilidad fotocatalítica, amplia banda prohibida de 3.23 eV, además de ser compatible con medio ambiente y tener un bajo costo.

## 8.2 Los fotocatalizadores

El  $\text{TiO}_2$  ha sido ampliamente utilizado para degradar una gran gama de contaminantes, principalmente orgánicos. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de tipo  $n$  con tres estructuras cristalinas principales: anatasa ( $E_{\text{bg}} = 3.23 \text{ eV}$ ), rutilo ( $E_{\text{bg}} = 3.02 \text{ eV}$ ) y brookita ( $E_{\text{bg}} = 3.14 \text{ eV}$ ). A pesar de que rutilo es la fase termodinámicamente más estable, anatasa es la fase cristalina más fotocatalíticamente activa debido a la mejor separación de pares  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$  (Schneider *et al.*, 2014). En la tabla 8.1 se muestran otros semiconductores que han sido usados en EFC con sus principales características. A pesar de haber pocos estudios con ZnO, hematita y derivados de Bi, estos materiales son altamente prometedores debido a sus propiedades.

**Tabla 8.1.** Semiconductores usados en EFC aparte del  $\text{TiO}_2$

Fotocatalizador	Características	Ref.
$\text{WO}_3$ ( $E_{\text{bg}} = 2.5\text{-}2.7 \text{ eV}$ )	Semiconductor tipo $n$ , con estructura monolítica principalmente. Aplicaciones limitadas debido a su toxicidad.	(Mohite <i>et al.</i> , 2016)
ZnO ( $E_{\text{bg}} = 3.4 \text{ eV}$ )	Semiconductor de tipo $n$ con dos estructuras cristalinas: wurtzita (la más estable en condiciones normales) y blenda. Es un material no tóxico y abundante en la naturaleza.	(Li <i>et al.</i> , 2013)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematita ( $E_{\text{bg}} = 2.2 \text{ eV}$ )	Semiconductor químicamente estable y de bajo costo. Fotosensible a la luz visible.	(Zhang <i>et al.</i> , 2015)
$\text{SnO}_2$ ( $E_{\text{bg}} = 3.5\text{-}3.8 \text{ eV}$ )	Semiconductor química y térmicamente estable. Limitado por su alta $E_{\text{bg}}$ .	(Yang <i>et al.</i> , 2015)
$\text{b-PbO}_2$ ( $E_{\text{bg}} = 1.4 \text{ eV}$ )	Material inestable en medio ácido, en donde los iones tóxicos de $\text{Pb}^{2+}$ son liberados en la solución.	(Cerro-Lopez <i>et al.</i> , 2014)
Derivados de Bi: $\text{BiVO}_4$ ( $E_{\text{bg}} = 2.5 \text{ eV}$ ), $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ( $E_{\text{bg}} = 2.8 \text{ eV}$ ), $\text{BiPO}_4$ ( $E_{\text{bg}} = 3.8 \text{ eV}$ )	Semiconductores con alta potencial en EFC. $\text{BiVO}_4$ y $\text{BiWO}_6$ son fotoactivos con la luz visible.	(Cong <i>et al.</i> 2016; Kim & Choi 2014; Sun <i>et al.</i> , 2012)
$\text{g-C}_3\text{N}_4$ ( $E_{\text{bg}} = 2.7 \text{ eV}$ )	Semiconductor orgánico no tóxico, de fácil preparación y bajo costo.	(Wang <i>et al.</i> , 2017)



### 8.2.1 Materiales modificados

La eficiencia del procesos fotoelectrocatalítico con  $\text{TiO}_2$  puede ser aumentada mediante diferentes estrategias: 1) la fabricación de nanoestructuras con una alta área superficial (mayor cantidad de sitios fotocatalíticos activos) y mayor eficiencia en la transferencia de carga, 2) dopaje con otros átomos tales como Fe, Cu, Cr, B, N (fotocatalizadores de segunda generación) y 3) materiales compuestos con metales (Pd, Pt, Au), otros semiconductores de la tabla 8.1, sulfuros metálicos como CdS y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , y materiales de carbono (fotocatalizadores de tercera generación). La presencia de un dopante u otro compuesto incrementa la eficiencia fotoelectrocatalítica debido a modificaciones en los niveles de energía ( $E_{\text{bg}}$ ) del fotocatalizador, tales como cambios en la estructura electrónica de las bandas de conducción y valencia. Además, los materiales modificados pueden tener una mayor respuesta a la luz solar, de la cual sólo el 5% corresponde a radiación UV. Con respecto a la presencia de agentes dopantes, se ha reportado que éstos reducen la banda prohibida del semiconductor ya sea mediante la formación de estados localizados del dopante y transiciones electrónicas hacia la banda de conducción, o a través de defectos creados por la formación de  $\text{Ti}^{3+}$  y la inserción de iones del electrolito, los cuales inducen centros de color visibles (García Bessegato *et al.*, 2015; Serpone 2006).

En cuanto a la modificación con metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd), los potenciales fermi de estos elementos son inferiores al potencial de la BC del  $\text{TiO}_2$ . Debido a estas diferencias de energía, los fotoelectrones ( $e^-_{\text{BC}}$ ) del  $\text{TiO}_2$  generados bajo el efecto de la radiación visible pueden ser transferidos hacia las nanopartículas del metal, evitando la recombinación de cargas (Zhang *et al.*, 2012). De igual manera, el acoplamiento de semiconductores impide la recombinación de cargas  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$  y extiende el rango de fotoexcitación del sistema si uno de los materiales es activo a la luz visible. Esto se hace a través de la transferencia de cargas de un semiconductor a otro. De forma general,  $\text{TiO}_2$  actúa como receptor de los  $e^-_{\text{BC}}$  generados por la fotoexcitación de otro semiconductor, el cual es generalmente depositado sobre la capa de  $\text{TiO}_2$  (Li *et al.*, 2014). Algunos de los efectos producidos por dopantes y la presencia de otros compuestos en materiales modificados son brevemente descritos en la tabla 8.2, en la cual se muestran algunos ejemplos de photoelectrodos modificados que han sido usados para degradar diversos contaminantes orgánicos. El desarrollo de foto (electro) catalizadores activos a la luz solar es un área de investigación con alta actividad alrededor del mundo. A la modificación de las propiedades ópticas de los semiconductores se le conoce como “band gap engineering” (ingeniería de brecha de banda).

**Tabla 8.2** Fotoelectrodos modificados usados en EFC

Material	Método de preparación	Efecto del dopante/compuesto	Aplicación	Ref.
TiO <sub>2</sub> NT- PbO <sub>2</sub>	Anodización usando Ti como soporte. El PbO <sub>2</sub> es sintetizado mediante electrodeposición usando Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	PbO <sub>2</sub> aumenta la actividad electrocatalítica del ánodo para la producción de ·OH. La interfaz TiO <sub>2</sub> /PbO <sub>2</sub> tiene una mejor transferencia de carga, lo cual incrementa la eficiencia fotoelectrocatalítica.	Degradación de rojo de metilo. Celda electroquímica de un compartimiento con Zn como contraelectrodo. 100% de degradación en 30 min.	(Cerro-Lopez et al., 2014)
TiO <sub>2</sub> NT/ SnO <sub>2</sub>	Anodización de Pt. El SnO <sub>2</sub> es depositado mediante dip-coating usando SnCl <sub>2</sub> como precursor y etoxilaminopropilo trisiloxano como agente aglutinante.	Mayor transferencia de carga debido a la presencia de SnO <sub>2</sub> . Mayor sobrepotencial para la evolución de O <sub>2</sub> favoreciendo la generación de ·OH. E <sub>bg</sub> inferior (2.93 eV vs 3.22 eV for TiO <sub>2</sub> ) con mayor eficiencia de fotoconversión y mejor separación de cargas.	Degradación de ácido benzoico en una celda electroquímica no dividida con Pt como contraelectrodo. Remoción total en 2 h y mineralización casi total en 210 min.	(Li et al., 2009)
TiO <sub>2</sub> NT/ CdS- PbS	Anodización de Pt. Dip-coating sucesivos usando Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S y Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> como precursores.	Buena transferencia de carga en la interface CdS/PbS. La fotoexcitación de PbS ocurre fácilmente generando pares h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> /e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> . Los e <sup>-</sup> son primero transferidos a la BC de CdS y enseguida al TiO <sub>2</sub> . Las vacantes h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> migran fácilmente del TiO <sub>2</sub> hacia el PbS, logrando una excelente separación de cargas h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> /e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> .	Degradación de Rodamina B en una celda de un compartimiento con Pt como cátodo. 82.8% de degradación en 1.5 h bajo radiación visible.	(Zhu et al., 2014)
B-TiO <sub>2</sub> NT	Anodización con NaBF <sub>4</sub> como fuente de B.	B introduce estados localizados en la band gap, reduciéndola a niveles susceptibles a la luz visible.	Degradación de amarillo ácido 1 en una celda no dividida con Ti/Ru como cátodo. La fuente de luz estaba situada en el centro del reactor. 100% de degradación y 95% de mineralización en 120 min.	(García Bessegato, Cardoso, et al., 2015)
CuInS <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> NT	Anodización de Pt. Las nanopartículas de CuInS <sub>2</sub> fueron depositadas en los nanotubos de TiO <sub>2</sub> mediante electrodeposición usando ultrasonido.	La heterounión n-n CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> favorece la transferencia de electrones y separación de cargas (h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> /e <sup>-</sup> <sub>BC</sub> ). TiO <sub>2</sub> funciona como receptor de electrones. Los fotoelectrones generados mediante la excitación CuInS <sub>2</sub> con luz visible (E <sub>bg</sub> = 1.5 eV) pasan a la banda de conducción de TiO <sub>2</sub> y enseguida al cátodo. Las vacantes h <sup>+</sup> <sub>BV</sub> acumuladas en ambos photocatalizadores promueven la oxidación del 2-clorofenol.	Degradación de 2-clorofenol en una celda no dividida. 81.95% de degradación y 51% de mineralización en 3 h.	(Li et al., 2014)

## 8.2.2 Síntesis de los fotoelectrodos

En EFC, la fabricación de los fotoelectrodos es esencial pues este tipo de materiales no se encuentran disponibles comercialmente. Los fotoelectrodos son generalmente preparados depositando el fotocatalizador sobre un sustrato conductor, en general Ti, acero inoxidable,  $\text{SnO}_2$  dopado con In (ITO) y  $\text{SnO}_2$  dopado con fluoro (FTO), entre otros. ITO y FTO son electrodos transparentes, los cuales son utilizados muy a menudo.

La técnica de depósito depende, primero, del sustrato y, segundo, de las propiedades de la capa depositada. A continuación se describen brevemente las técnicas de depósito más comunes: 1) dip-coating (recubrimiento por inmersión), el sustrato es sumergido en una suspensión de un precursor de Ti (generalmente alcóxidos de titanio (IV)), seguido de secado y tratamiento térmico (100-300 °C), 2) spin-coating (recubrimiento por centrifugación), en esta técnica el sustrato es colocado en una plataforma giratoria en donde se aplica una velocidad angular, y la suspensión del precursor fluye de forma radial del centro hacia el exterior, 3) spray printing, como su nombre lo indica, el precursor es depositado a través de un spray, al igual que el spin-coating, los depósitos con esta técnica presentan poca estabilidad mecánica, 4) deposición química de vapor (Chemical vapor deposition), se lleva a cabo usando un gas precursor a alta presión y temperatura, con ello se tiene buena adhesión, así como buen control del grosor de la capa y del nivel de cristalinidad, sin embargo, es un método más costoso, 5) magnetron Sputtering (bombardeo), técnica en fase gaseosa basada en la generación y depósito de un plasma en una cámara de vacío, 6) depósito de capa atómica, se utilizan sustratos en fase gaseosa, los cuales son depositados en pulsos secuenciales, permite depósitos uniformes en superficies pequeñas, 7) revestimiento de pulverización por plasma, el precursor en polvo es depositado a través de un plasma a altas temperaturas (entre 6,000 y 15,000 °C), se pueden depositar grandes superficies en poco tiempo con un depósito estable (Huang *et al.*, 2013; Zarei & Ojani 2017).

Con respecto a la síntesis de nanoestructuras tridimensionales con una elevada área superficial, la anodización de electrodos de Ti ha sido el método más utilizado. Este proceso es generalmente llevado a cabo en una celda electroquímica de un compartimento utilizando dos electrodos, en donde el cátodo es un material inerte como el Ni o Pt. Como electrolito se utiliza  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF o  $\text{NH}_4\text{F}$ , y se aplican potenciales de entre 10 y 60 V. De esta manera se forman nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  cuya estructura depende de las condiciones operatorias tales como el  $E_{\text{cell}}$ , la composición del electrolito, el tiempo de reacción, etc. (García-Segura & Brillas, 2017; García Bessegato *et al.*, 2015). La síntesis de nanopartículas en diversos sustratos se ha hecho mediante el método hidrotérmico a 180 °C, usando un precursor en suspensión que se coloca dentro de una autoclave cerrada herméticamente (Kerkez & Boz, 2014). Los ejemplos mostrados en la tabla 8.2 y más adelante en la tabla 8.3 incluyen los métodos empleados en la fabricación de los fotoelectrodos utilizados.

La estructura y propiedades fisicoquímicas de los fotoelectrodos determinan la eficiencia del proceso electrocatalítico. Por ello, la caracterización de los materia-

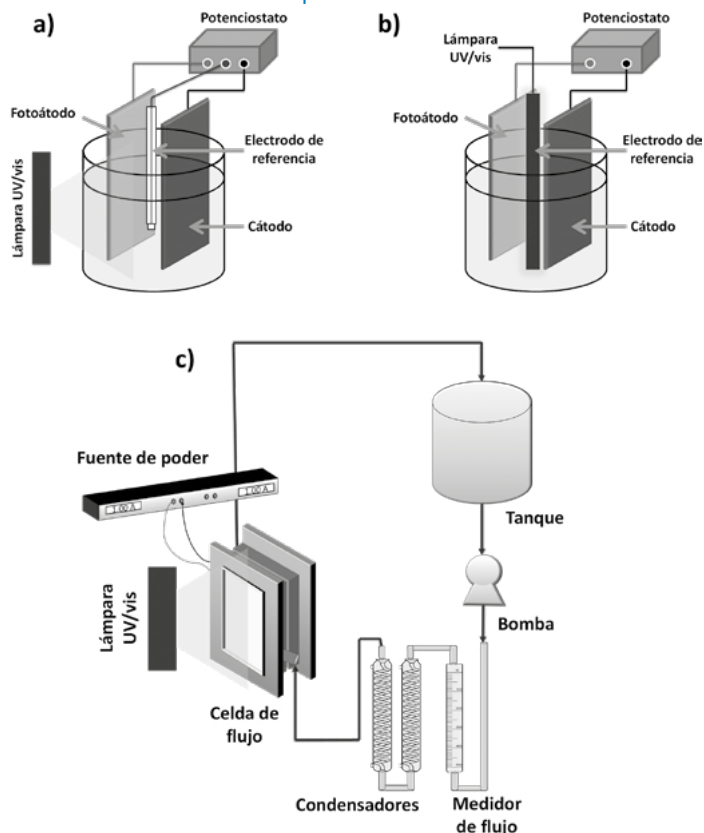
les es una parte fundamental en los estudios de EFC. Para este fin, diversas técnicas microscópicas, espectroscópicas y electroquímicas son aplicadas. La morfología de los depósitos es investigada principalmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), SEM de emisión de campo (FESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). La composición química es estudiada mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), mientras que la estructura cristalina es determinada mediante difracción de rayos X (XRD). La espectroscopia UV-vis, de infrarrojo cercano (NIR) y Raman son utilizadas para analizar las propiedades ópticas. Las propiedades electrónicas son evaluadas haciendo uso de técnicas electroquímicas que incluyen voltametría de barrido linear, voltametría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

### 8.3 Los sistemas electrofotocatalíticos

La mayor parte de los trabajos en EFC reportan el uso de reactores/celdas electroquímicas de un solo compartimento, con una configuración de dos o tres electrodos: el fotoánodo, el cátodo y el electrodo de referencia. La corriente es suministrada por una fuente de poder o un potencióstato, mientras que el fotoelectrodo es iluminado haciendo uso de diferentes fuentes de radiación. De hecho, la fuente de radiación es la característica principal que diferencia los sistemas usados en EFC de los sistemas empleados en otros POEA. El diseño de los reactores fotoelectrocatalíticos cambia en función de la posición de la fuente de luz, que puede ser al interior o al exterior del reactor.

De manera general, se utilizan lámparas UV, UV-vis y simuladores solares en el caso de fotocatalizadores sensibles a la radiación solar. En la Fig. 8.2 se ilustran los sistemas más comúnmente usados, que incluyen la celda no dividida con la fuente de luz en el exterior (Fig. 8.2a) o en el interior (Fig. 8.2b), así como los reactores de tipo “filter press” (Fig. 8-2c), los cuales operan en modo de recirculación. Pocas investigaciones se han hecho con reactores de dos compartimentos (Ding *et al.*, 2014), lo cual se debe a las limitaciones de diseño de estos sistemas, principalmente la alta resistencia ocasionada por el separador entre los compartimentos anódico y catódico. Es importante mencionar que la EFC aún se encuentra en etapa de desarrollo, por lo cual solo han sido reportados sistemas fotoelectrocatalíticos a escala laboratorio con capacidades no superiores a 2 L.

Figura 8.2 Sistemas fotoelectroquímicos más comúnmente usados en EFC



Otro aspecto importante de los procesos electrofotocatalíticos es la eficiencia y consumación energética. Por lo general, los POEA consumen altas cantidades de energía, lo cual representa una buena fracción de los costos de operación. El cálculo de la consumación y eficiencia energética en EFC es complicado debido a la dificultad de estimar la consumación de la radiación UV o vis. Con la finalidad de unificar las unidades y poder realizar comparaciones con otros procesos de oxidación avanzada (POA), la consumación energética es generalmente calculada como energía eléctrica requerida para degradar un contaminante en una orden de magnitud por unidad de volumen (Ec. 8.13).

$$E = \frac{Pt1000}{V \log (c_i - c_f)} \quad (8.13)$$

En donde  $P$  es la energía en kW,  $t$  es el tiempo de tratamiento (h),  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $c_i$  y  $c_f$  son las concentraciones inicial y final, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (García-Segura & Brillas, 2017).

### 8.3.1 Parámetros operacionales

En EFC, las variables con mayor efecto en la eficiencia del proceso son 1) el fotocatalizador, 2) el potencial aplicado ( $E_{\text{ánodo}}$ ) y 3) la intensidad de la fuente de radiación. Además, al tratarse de un proceso heterogéneo, una agitación eficiente es necesaria para evitar limitaciones por transporte de masa.

Como se mencionó en la sección 8.1, la aplicación de un potencial externo favorece la separación de cargas (pares  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$ ) puesto que los fotoelectrones ( $e^-_{\text{BC}}$ ) circulan en el circuito externo hacia el contraelectrodo (cátodo), evitando así su recombinación indeseada según la reacción 8.2. A  $E_{\text{ánodo}}$  mayores a un valor óptimo, la eficiencia disminuye debido a la redistribución de cargas en la superficie del fotoelectrodo, lo que acelera la recombinación de  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$ . Altos potenciales también pueden incurrir en modificaciones de la estructura del fotocatalizador, así como en la evolución de reacciones secundarias en detrimento de la oxidación de los contaminantes, tal como la evolución del  $O_2$  (reacción 8.4) (Yang *et al.*, 2016). Además, a potenciales altos no solo la eficiencia disminuye, sino que la consumación de energía aumenta. De hecho, en comparación con otros POEA, bajos potenciales son generalmente usados en EFC (referirse a la tabla 8.3 en la sección 8.4), razón por la cual este proceso ha tenido grandes avances durante los últimos años. A pesar de lo anterior, algunos trabajos han reportado que los pares  $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$  también pueden ser eficazmente formados mediante la descarga de  $TiO_2$  a altos potenciales en ausencia de radiación UV, esto mediante el denominado proceso de “electrofotocatálisis oscura” (Xu *et al.*, 2020). Así, aún en la oscuridad, los radicales  $\cdot OH$  pueden ser producidos por oxidación del agua con  $h^+_{\text{BV}}$  de manera similar a la oxidación anódica representada en la reacción 8.5. La eficiencia de la electrofotocatálisis oscura incrementa bajo la radiación UV a través del mecanismo clásico de EFC (Xu *et al.*, 2020).

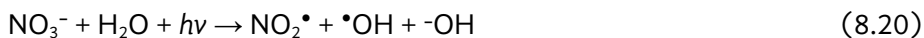
Con respecto a la fuente de radiación incidente, ésta determina la cantidad de vacantes ( $h^+_{\text{BV}}$ ) y electrones ( $e^-_{\text{BC}}$ ) que son generados. Sin embargo, el efecto de la intensidad de la radiación en la eficiencia del proceso no ha sido totalmente establecida, y por lo general se utilizan largas longitudes de onda para maximizar la cantidad de energía con la que se ilumina el fotoelectrodo



Otros parámetros importantes son el pH y la concentración de los contaminantes. En fotocátalisis el efecto del pH está relacionado con el valor en el cual la carga de la superficie del fotocatalizador es cero [“punto de carga cero” (PZC)], el cual es cercano a 6 para el  $TiO_2$  (Daghrir *et al.*, 2012). Sin embargo, este principio no aplica en EFC

debido a la polarización de los electrodos. Así, la eficiencia depende de la formación de las especies oxidantes inducida por la fotoexcitación del semiconductor, y mejorada por la influencia de un potencial externo. Por este motivo, el pH óptimo debe ser determinado experimentalmente, y este depende de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes y su interacción con la superficie del fotoelectrodo, así como de la reactividad de los  $\bullet\text{OH}$  y otras especies oxidantes. Como se puede ver en la tabla 8.3, por un lado, no existe un consenso en el pH óptimo del proceso, y altas eficiencias han sido obtenidas a diferentes valores de pH.

Por otro lado,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es el electrolito soporte más utilizado, que además de mantener una alta conductividad, contribuye a la formación de especies oxidantes adicionales de acuerdo con las reacciones 8.15 y 8.16.  $\text{Cl}^-$  también ha sido usado como electrolito soporte, con el cual se forman igualmente otras especies oxidantes que participan en la degradación de los contaminantes. Las reacciones que conducen a la formación de estas especies están representadas en las reacciones 8.17-8.19. De manera similar, la fotólisis de  $\text{NO}_3^-$  también genera oxidantes (reacción 8.20) que suman a la eficiencia del proceso. Sin embargo, el  $\text{NO}_3^-$  es raramente utilizado en POEA debido a sus implicaciones de toxicidad (García-Segura & Brillas, 2017).



Finalmente, las propiedades del contraelectrodo (cátodo) también juegan un rol importante en la eficiencia del sistema. Retomando lo dicho en la primera sección, el uso de electrodos de carbono (fibras de carbono, fieltro de carbono, grafito, grafeno, nanotubos de carbono (NTC), etc.) promueve la formación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través de la reducción del  $\text{O}_2$  disuelto (reacción 8.7). Al ser un buen aceptor de electrones, por una parte, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede capturar los  $e_{\text{BC}}^-$  que llegan al cátodo a través del circuito externo y generar  $\bullet\text{OH}$  mediante la reacción de tipo Fenton (reacción 8.8), aunque la validez de la reacción 8.8 aún sigue siendo discutida. Por otra parte, en presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$ , el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede generar radicales  $\bullet\text{OH}$  mediante la reacción de Fenton (reacción 8.9), los cuales aumentan la eficiencia en la degradación de los contaminantes orgánicos (sistema acoplado EFC-FEF) (Almeida *et al.*, 2015).

## 8.4 Aplicaciones en la degradación de contaminantes

**Tabla 8.3** Ejemplos representativos de la degradación de contaminantes mediante EFC

Contaminantes	Fotoelectrodo	Condiciones experimentales	Eficiencia	Ref.
Amarillo ácido 1 (colorante)	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> dopado con boro (B-TiO <sub>2</sub> NP). Sustrato: Ti Método de preparación: Anodización	Celda cilíndrica no dividida con Ti/Ru como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. V = 500 mL, electrolito = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.01 M, pH 2, E = 1.2 V vs Ag/AgCl, C <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> . Lámpara UV/vis de Hg de 125 W.	100% de degradación en 60 min. 93% de mineralización en 120 min.	(García Bessegato, Cardoso et al., 2015)
Rhodamina B (colorante)	WO <sub>3</sub> Sustrato: FTO Método de preparación: spray	Celda no dividida con recirculación. Acero inoxidable como contraelectrodo. V = 6 mL, electrolito = HClO <sub>4</sub> 0.01 M, V = 1.5 V, luz solar ( $I > 20 \text{ mW cm}^{-2}$ ), C <sub>0</sub> = 0.1 mM	98% de degradación en 160 min. 81.5% de mineralización en 160 min.	(Mohite et al., 2016)
Rojo de metilo (colorante)	TiO <sub>2</sub> -NT-PbO <sub>2</sub> Modo de preparación: Anodización (TiO <sub>2</sub> ) + electrodeposición (PbO <sub>2</sub> )	Celda no dividida con Zn como contraelectrodo. Electrolito = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, j = 30 mA cm <sup>-2</sup> , C <sub>0</sub> = 25 mM, radiación UV 365 nm.	100% de degradación en 30 min.	(Cerro-Lopez et al. 2014)
Ofoxacina (antibiótico)	Nanotubos de TiO <sub>2</sub> Sustrato: Ti Modo de preparación: anodización	Celda cilíndrica no dividida (sistema a tres electrodos). V = 70 mL, electrolito = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M, C <sub>0</sub> = 40 mg L <sup>-1</sup> , pH 3, lámpara de mercurio (dentro de la celda) 254 nm ( $I = 204 \mu\text{W cm}^{-2}$ ), E = 0.8 V vs SCE.	100% de degradación en 35 min. 70% de remoción de COD en 35 min.	(R. Li et al., 2014)
4-clorofenol	CuInS <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> NT Sustrato: Ti Modo de preparación: anodización para los nanotubos de TiO <sub>2</sub> , seguido por electrodeposición usando ultrasonido	Celda de cuarzo no compartimiento (sistema de tres electrodos). V = 100 mL, electrolito = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.01 M, lámpara de Xe de 500 W (radiación solar $I > 420 \text{ nm}$ ( $I = 35.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ), E = 0.6 V vs SCE.	81.95% de degradación en 3h. 51% de mineralización en 3 h.	(T. Li et al., 2014)
Atrazina (pesticida)	Nanopartículas de WO <sub>3</sub> Método de preparación anodización en presencia de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Celda de cuarzo no dividida con Pt como contraelectrodo. Electrolito = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M, C <sub>0</sub> = 20 mg L <sup>-1</sup> , radiación de 360 nm, E = 1.0 V vs Ag/AgCl.	100% de degradación en 180 min. 87.41% de mineralización en 22 h.	(Fernández-Domene et al., 2018)



Bisfenol A	<p>TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dopado con Sb</p> <p>Sustrato: DDB</p> <p>Modo de preparación: Dip-coating en pasos consecutivos, depósito de SnO<sub>2</sub>-Sb seguido de TiO<sub>2</sub>.</p>	<p>Celda de cuarzo no dividida con Pt como cátodo. V = 80 mL, pH 4, electrolito = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, lámpara UV de 300 W, V = 3.0 V.</p>	<p>100% de degradación en 3 h.</p> <p>100% mineralización en 8 h.</p>	(Fan <i>et al.</i> , 2016)
Tetraciclina (antibiótico)	<p>BiVO<sub>4</sub></p> <p>Sustrato: FTO</p> <p>Método de preparación: electrodeposición usando Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como sustrato</p>	<p>Celda de cuarzo no dividida con un sistema dual de cátodos: tela de carbono y Cu/hemina. Electrolito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, pH 7.4, lámpara de Xe l &gt; 420 nm, V = 0.8 V.</p>	<p>93.6% de degradación en 2 h.</p>	(Cheng <i>et al.</i> , 2019)
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<p>TiO<sub>2</sub></p> <p>Sustrato: Ti</p> <p>Método de preparación: dip-coating usando suspensiones de isopropóxido de titanio como precursor.</p>	<p>Celda de dos compartimientos con una ventana de cuarzo para la iluminación del fotoelectrodo. Contraelectrodo de Pt. Electrolito: NaCl 426 mg L<sup>-1</sup>, pH 7.0, CO = 0.25 mg L<sup>-1</sup>, V = -0.2 V vs SCE. Lámpara de Xe (I = 1.1 W cm<sup>-2</sup>)</p>	<p>70% de remoción en 75 min.</p>	(Paschoal <i>et al.</i> , 2009)
Agua residual textil	<p>Nanotubos de TiO<sub>2</sub></p> <p>Sustrato: Ti (tubular)</p> <p>Método de preparación: anodización</p>	<p>Reactor tubular no dividido. El contraelectrodo es DSA y la lámpara UV-B (315 nm y 0.128 mW cm<sup>-2</sup>) está situada en el centro del reactor. Agitación con O<sub>2</sub> inyectado desde el fondo a 1 L min<sup>-1</sup>. V = 8.5 L, pH 3.0 COD<sub>0</sub> = 153 mg L<sup>-1</sup>, V = 2.0 V</p>	<p>54.8% de remoción de color en 60 min.</p> <p>90% de decoloración en 15 min en combinación con O<sub>3</sub>.</p>	(Cardoso <i>et al.</i> , 2016)
E. coli	<p>TiO<sub>2</sub></p> <p>Sustrato: ITO (tubos cilíndricos)</p> <p>Modo de preparación: dip-coating en suspensión de AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25</p>	<p>Reactor tubular no dividido en modo de recirculación con la lámpara UV a 365 nm (I = 0.47 W m<sup>-2</sup>) en el centro. Malla de Ni en forma tubular como contraelectrodo. V = 1 L, electrolito = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, C<sub>0</sub> = 10<sup>3</sup> CFU mL<sup>-1</sup>, V = 1.4 V.</p>	<p>Inactivación total de E.coli en 140 min.</p>	(Pablos <i>et al.</i> , 2017)

### 8.4.1 Contaminantes orgánicos

La EFC ha sido aplicada en la degradación de un gran número de contaminantes, principalmente orgánicos, entre los que se encuentran colorantes, medicamentos, productos del cuidado personal y diversos químicos de origen industrial. Cabe mencionar que una buena parte de las investigaciones en EFC se ha hecho utilizando colorantes como contaminantes modelo. La tabla 8.3 presenta una colección de estudios representativos sobre la degradación de algunos contaminantes mediante EFC, en donde se incluye el tipo de fotoelectrodo, reactor, condiciones experimentales y eficiencias. De manera general, se requieren tiempos de tratamiento superiores a 30 min para lograr la degradación total del contaminante modelo, y en la mayoría de los casos, las soluciones tratadas requieren varias horas de tratamiento para alcanzar niveles de mineralización superiores al 70%. Como puede verse en la tabla 8.3, las condiciones experimentales son muy variadas y dependen principalmente de las propiedades de los fotoelectrodos.

Por ejemplo, el colorante amarillo ácido 1 fue totalmente degradado en 60 min de fotoelectrólisis en una celda de cuarzo cilíndrica no dividida, en la cual se usó un fotoánodo a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopado con boro (B- $\text{TiO}_2$  NP) (el contraelectrodo era Ti/Ru). En este estudio se encontró que la EFC es más eficiente que la electrocatálisis en ausencia de radiación y que la fotólisis sin un potencial externo. Se demostró que la presencia de B en la estructura del  $\text{TiO}_2$  mejora la utilización de la radiación UV/vis debido a la formación de niveles localizados del dopante con una band gap menor (2.27 eV en este caso). Bajo un potencial óptimo de 1.2 V vs Ag/AgCl, el colorante fue mineralizado en 93% después de 2 h de tratamiento (García Bessegato *et al.*, 2015). En otro estudio, el antibiótico tetraciclina fue degradado mediante EFC en un sistema equipado con dos cátodos. El fotoánodo era un electrodo transparente (FTO) con una capa de  $\text{BiVO}_4$  susceptible a la radiación visible. Uno de los cátodos era tela de carbón, en la cual se llevaba a cabo la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante la reacción 8.7. El segundo cátodo era un sustrato de Cu depositado con hemina (un complejo de porfirina con Fe), el cual posee propiedades catalíticas (“enzima sintética”) para la oxidación de compuestos orgánicos a través de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . De esta manera, los fotoelectrones  $e^-_{\text{BC}}$  producidos en el ánodo mediante la reacción 8.1 fueron utilizados en el cátodo de carbono para producir  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ecuación 7), el cual producía especies oxidantes a través de su descomposición catalítica en el cátodo de hemina. Con este sistema acoplado, se logró remover 93.6% de tetraciclina en 2 h de tratamiento con un potencial de 0.8 V y bajo irradiación visible (Cheng *et al.*, 2019).

### 8.4.2 Contaminantes inorgánicos

Aunque menos común, algunos contaminantes inorgánicos también han sido degradados mediante EFC, tales como  $\text{BrO}_3^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , esto a través de reducción electrofotocatalítica (Paschoal *et al.*, 2009; Sayão *et al.*, 2014). En la reducción electrofotocatalítica, el fotoelectrodo funciona como cátodo al aplicar un potencial negativo. Así, los fotoelectrones

generados son transferidos hacia la superficie del electrodo, desencadenando reacciones de reducción. Como ejemplo, la degradación de  $\text{BrO}_3^-$  se llevó a cabo mediante EFC usando un electrodo de  $\text{TiO}_2$  como fotocátodo en una celda electroquímica dividida con un electrodo de Pt en el compartimiento anódico, 70% del  $\text{BrO}_3^-$  fue reducido en  $\text{Br}^-$  con un potencial de  $-0.2 \text{ V vs SCE}$  bajo radiación UV durante 75 min. Los resultados mostraron que el  $\text{BrO}_3^-$  no fue reducido en ausencia de luz UV. Este fenómeno se debe a que los iones  $\text{BrO}_3^-$  adsorbidos en la superficie participan en la captura y separación de cargas, lo cual a su vez favorece su reducción en  $\text{Br}^-$  (Paschoal *et al.*, 2009). La reducción fotoelectroquímica en semiconductores es un proceso que no ha sido ampliamente explorado puesto que la mayor parte de los trabajos en EFC ha sido consagrada a los fotoánodos.

### 8.4.3 Aguas residuales reales

Debido a que esta técnica se encuentra aún en fase de desarrollo, muy pocos reportes han sido publicados con referencia al tratamiento de aguas residuales reales. Una de las razones principales es que la optimización del proceso requiere un control minucioso de las variables, lo cual es difícil lograr con efluentes reales debido a su complejidad. En un estudio, un agua residual proveniente de la industria textil fue tratada mediante diversos POA, incluyendo EFC (Cardoso *et al.*, 2016). El tratamiento se hizo en un reactor tubular equipado con un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$  en forma tubular, un “dimensionally stable anode” (DSA) como cátodo, y una fuente de radiación UV situada en el centro del reactor. Con  $2.0 \text{ V}$  de potencial y bajo aireación constante de  $\text{O}_2$  desde la base del reactor, el color fue removido en 54.8% en 60 min. La eficiencia del tratamiento fue significativamente mayor a pH ácido debido a la presencia de  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  en el agua, cuya concentración es mayor a valores de pH alcalinos; es sabido que estas especies son altamente reactivas con los  $\cdot\text{OH}$ , lo cual reduce la eficacia en la oxidación de los contaminantes. La combinación de EFC con  $\text{O}_3$  (alimentado en el reactor a través de una válvula) incrementó la eficiencia de decoloración, logrando 90% en sólo 15 min. Además, el proceso de EFC resultó ser el mayor consumidor de energía, con  $7.78 \text{ kWh m}^{-3} \text{ orden}^{-1}$  contra  $2.43 \text{ kWh m}^{-3} \text{ orden}^{-1}$  en el caso de la ozonación. También se ha reportado el tratamiento electrofotocatalítico de aguas residuales de origen farmacéutico (Fang *et al.*, 2013) y lixiviados de vertederos (Zhou *et al.*, 2015).

## 8.5 EFC aplicada a la desinfección

La EFC también ha sido aplicada en la desactivación de microorganismos patógenos, principalmente *E. coli*, aunque también se han hecho estudios con otras especies como *Clostridium perfringens*, *Enterococcus faecalis*, *Microcystis aeruginosa*, *Penicillium expansum*, etc., así como algunas culturas de micobacterias como *Mycobacterium smegmatis*, *M. avium*, *M. fortuitum*, *M. abscessus*, entre otras (García Bessegato, Guaraldo *et al.*,

2015). Los  $\bullet\text{OH}$  son los principales responsables de la inactivación de las células, aunque también pueden participar (pero en menor grado) otras especies oxidantes reactivas tales como  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El ataque constante de los  $\bullet\text{OH}$  a la pared celular causa daños a la membrana de las células, lo cual aumenta la permeabilidad y termina en lisis y muerte celular. El material celular liberado en la solución puede ser degradado y mineralizado por acción de los  $\bullet\text{OH}$  (Olvera-Vargas *et al.*, 2019).

Un estudio reportó la inactivación total de *E. coli* mediante EFC ( $k = 2.23 \times 10^4$  CFU L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> at 1.0 V) en un reactor tubular con una capacidad de 1 L y equipado con un fotoánodo de TiO<sub>2</sub> depositado sobre ITO transparente. En esta investigación la aplicación de un potencial externo aceleró considerablemente la cinética de desinfección, lo cual no solo facilitó la separación de cargas generadas por la excitación del fotocatalizador, sino que tuvo un efecto importante en atraer las células hacia la superficie del electrodo mediante fuerzas electrostáticas, y así favorecer el ataque de los  $\bullet\text{OH}$  y otras especies oxidantes a la pared celular (Pablos *et al.*, 2017).

## 8.6 Conclusiones y perspectivas

La EFC ha demostrado ser una técnica eficiente y prometedora en el tratamiento de aguas. Su principal ventaja es que la aplicación de un potencial/corriente externo favorece la separación de cargas ( $h_{\text{BV}}^+ / e_{\text{BC}}^-$ ) en favor de la oxidación de los contaminantes. Gran cantidad de investigaciones han demostrado su capacidad para degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos refractarios, que incluyen colorantes, farmacéuticos, productos del cuidado personal, pesticidas y químicos industriales. Esta técnica también ha sido aplicada para degradar contaminantes inorgánicos como  $\text{BrO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ , así como microorganismos patógenos.

El éxito de la EFC reside en el constante desarrollo de fotoelectrodos semiconductores con nanoestructuras, dopantes y compositos, los cuales son capaces de incrementar la eficiencia electrofotocatalítica y extender el rango de absorción hasta la región visible del espectro electromagnético. La mayor parte de los trabajos hechos en esta área han sido desarrolladas en sistemas a escala laboratorio (reactores de tipo batch o celdas de recirculación) usando soluciones sintéticas de contaminantes modelo con bajas concentraciones. De forma general, las degradaciones de los contaminantes son altas, con reducciones de COT/DQO inferiores en tiempos de tratamiento más largos. A pesar del gran avance de este proceso en los últimos años, aún es necesario atender diversos puntos que conduzcan al desarrollo de tecnologías de EFC para tratar aguas residuales a escala industrial. A continuación se enumeran las áreas de oportunidad de procesos electrofotocatalíticos:

- Desarrollo continuo de fotoelectrodos con alta estabilidad con los cuales se pueda incrementar la eficiencia del proceso bajo la radiación solar.
- Desarrollo de reactores novedosos a escala piloto con vista a aplicaciones a nivel industrial. La conceptualización de reactores electrofotocatalíticos

debe considerar el uso de fuentes de energía renovables: i) radiación solar para activar los fotocatalizadores y ii) uso de tecnologías fotovoltaicas o eólicas para suministrar la energía al sistema. Esta tarea debe ser acompañada de estudios económicos minuciosos que consideren tanto gastos operacionales como gastos de inversión.

- Más investigaciones en el tratamiento de aguas residuales reales que permitan evaluar el efecto de las matrices reales en la eficiencia del sistema. Los reportes con efluentes reales son muy escasos.
- Igualmente se requiere impulsar la evaluación de la toxicidad durante el tratamiento electrofotocatalítico debido a la formación de intermediarios de degradación tóxicos, sobre todo tomando en cuenta que los niveles de mineralización son generalmente bajos. Este punto está ligado a la investigación de los mecanismos de degradación de los contaminantes durante el tratamiento, la cual ha sido limitada en trabajos sobre la EFC.
- Combinación con otros procesos de tratamiento tales como biológicos, membranosos y otros POA, con la finalidad de aumentar la eficiencia y disminuir el tiempo de tratamiento.

## Referencias

- Almeida, L. C., B. F. Silva & M. V. B. Zanoni (2015). "Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: Kinetics study and oxidation pathway" en *Chemosphere*, vol. 136, pp. 63-71.
- Brillas, E., I. Sirés & M. A. Oturan (2009). "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry" en *Chemical Reviews*, vol. 109(12), pp. 6570-6631.
- Cardoso, J. C., Garcia Bessegato, G. & M. V. B. Zanoni (2016). "Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile waste-water decolorization" en *Water Research*, vol. 98, pp. 39-46.
- Cerro Lopez, M. *et al.* (2014). "Formation and growth of PbO<sub>2</sub> inside TiO<sub>2</sub> nanotubes for environmental applications" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 144, pp. 174-181.
- Cheng, L. *et al.* (2019). "A dual-cathode photoelectrocatalysis-electroenzymatic catalysis system by coupling BiVO<sub>4</sub> photoanode with hemin/Cu and carbon cloth cathodes for degradation of tetracycline" en *Electrochimica Acta*, vol. 298, pp. 561-569.
- Cong, Y. *et al.* (2016). "Enhanced photoelectrocatalytic activity of a novel Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiPO<sub>4</sub> composite electrode for the degradation of refractory pollutants under visible light irradiation" en *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55(5), pp. 1221-1228.
- Daghrir, R., P. Drogui & D. Robert (2012). "Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications" en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 238, pp. 41-52.
- Ding, X., Z. Ai & L. Zhang (2014). "A dual-cell wastewater treatment system with combining anodic visible light driven photoelectro-catalytic oxidation and cathodic electro-Fenton oxidation" en *Separation and Purification Technology*, vol. 125, pp. 103-110.
- Fan, J. *et al.* (2016). "Double-layer 3d macro-mesoporous metal oxide modified boron-doped diamond with enhanced photoelectrochemical performance" en *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8(42), pp. 28306-28315.

- Fang, T. *et al.* (2013). "Removal of COD and colour in real pharmaceutical wastewater by photoelectrocatalytic oxidation method" en *Environmental Technology*, vol. 34(6), pp. 779-786.
- Fernández-Domene, R. M. *et al.* (2018). "Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO<sub>3</sub> nanosheets" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 350, pp. 1114-1124.
- Fujishima, A. & K. Honda (1972). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode" en *Nature*, vol. 238(5358), pp. 37-38.
- García Bessegato, G. *et al.* (2015). "Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications" en *Electrocatalysis*, vol. 6(5), pp. 415-441.
- García Bessegato, G., J. C. Cardoso & M. V. B. Zanoni (2015). "Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO<sub>2</sub> nanotube anodes" en *Catalysis Today*, vol. 240, pp. 100-106.
- García Rodríguez, O. *et al.* (2018). "Mineralization of electronic wastewater by electro-Fenton with an enhanced graphene-based gas diffusion cathode" en *Electrochimica Acta*, vol. 276, pp. 12-20.
- García Segura, S. *et al.* (2013). "Solar photoelectrocatalytic degradation of acid orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 132, pp. 142-150.
- García Segura, S. & E. Brillas (2017). "Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters" en *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photo-Chemistry Reviews*, vol. 31, pp. 1-35.
- Huang, J. Y., K. Q. Zhang & Y. K. Lai (2013). "Fabrication, modification, and emerging applications of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by electrochemical synthesis: a review" en *International Journal of Photoenergy*, 19 p.
- Kerkez, Ö. & İ. Boz (2014). "Photo(electro)catalytic activity of Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>-modified TiO<sub>2</sub> nanorod array thin films under visible light irradiation" en *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75(5), pp. 611-618.
- Kim, T. W. & K. S. Choi (2014). "Nanoporous BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting" en *Science*, vol. 343(6174), pp. 990-994.
- Li, P. (2009). "Constructing stake structured TiO<sub>2</sub>-NTS/SB-Doped SnO<sub>2</sub> electrode simultaneously with high electrocatalytic and photocatalytic performance for complete mineralization of refractory aromatic acid" en *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113(6), pp. 2375-2383.
- Li, R. *et al.* (2014). "Photoelectrocatalytic degradation of ofloxacin using highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays" en *Electrocatalysis*, vol. 5(4), pp. 379-386.
- Li, T. *et al.* (2014). "Fabrication of n-type CuInS<sub>2</sub> modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays heterostructure photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic properties" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 156, pp. 362-370.
- Li, Z. *et al.* (2013). "Layer-by-layer growth of ultralong ZnO vertical wire arrays for enhanced photoelectrocatalytic activity" en *Materials Letters*, vol. 97, pp. 52-55.
- Mohite, S. V., V. V. Ganbavle & K. Y. Rajpure (2016). "Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO<sub>3</sub> photoelectrode" en *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 655, pp. 106-113.
- Olvera Vargas, H. *et al.* (2015). "Electro-Fenton and solar photo-electro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale" en *Separation and Purification Technology*, vol. 146, pp. 127-135.
- Olvera Vargas, H. *et al.* (2019). "Sequential 'electro-chemical peroxidation-electro-Fenton' process for anaerobic sludge treatment" en *Water Research*, vol. 154, pp. 277-286.







## ELECTROOXIDACIÓN EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL

Patricio Javier Espinoza Montero<sup>a</sup>, Bernardo A. Frontana Uribe<sup>bc</sup>

### 9.1 Fundamentos de electrocatálisis

La electrocatálisis puede ser definida como la catálisis heterogénea de una reacción electroquímica, la cual ocurre en la interface electrodo–electrolito y donde el electrodo juega el doble rol de donador/aceptor de electrones y de catalizador (Sun S. G. *et al.*, 2007). Un electrodo actúa como un catalizador de las reacciones, ya que participa ya sea aportando sitios para la adsorción de intermediarios (Mecanismo de Transferencia Interna) o bien como un transportador de electrones que transfiere la carga por efecto túnel a especies en la interfase (Mecanismo de Transferencia Externa). Esta disciplina estudia las reacciones electroquímicas que ocurren a un mismo valor de sobrepotencial, pero que sucede con velocidades diferentes dependiendo del material de electrodo como efecto de la catálisis. La diferencia en la función trabajo del material y la energía de interacción entre este y el compuesto a transformar es determinada por la constante heterogénea de transferencia electrónica ( $k^{\circ}$ ) (Munichandraiah, 2010).

En las últimas décadas, la electrocatálisis ha tenido un despunte por su amplio campo de aplicación, entre ellos el ambiental. En el área ambiental las tecnologías electroquímicas son consideradas químicamente verdes o amigables con el medio ambiente, ya que el principal reactivo es el electrón, por lo que, se han generados varios libros y reportes haciendo énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales y agua de consumo humano (Anglada *et al.*, 2009; Brillas, Sirés, & Oturan, 2009; Cañizares *et al.*, 2009; Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Ibanez & Rajeshwar, 1997; Kapałka *et al.*, 2010; Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Martínez-Huitle *et al.*, 2015; Panizza & Cerisola, 2009; Rajeshwar *et al.*, 1994; Sirés *et al.*, 2014; Subba Rao & Venkatarangaiah, 2014; Wu *et al.*, 2014). Además, las especies oxidantes de importancia para el tratamiento de contaminantes se pueden electrogenerar, sin necesidad de adicionar un oxidante al efluente en tratamiento. Las principales tecnologías electroquímicas utilizadas para la remediación de aguas residuales son: la electrocoagulación, la electroflotación, la electrodiálisis, la electroreducción, la oxidación electroquímica y la oxidación electroquímica avanzada (OEA) (Cañizares *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2014).

<sup>a</sup> Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas, Av. 12 de Octubre 1076 y Roca, Apartado postal: 17 01 21 84, Quito, Ecuador. [pespinoza646@puce.edu.ec](mailto:pespinoza646@puce.edu.ec)

<sup>b</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México. [bafontu@unam.mx](mailto:bafontu@unam.mx)

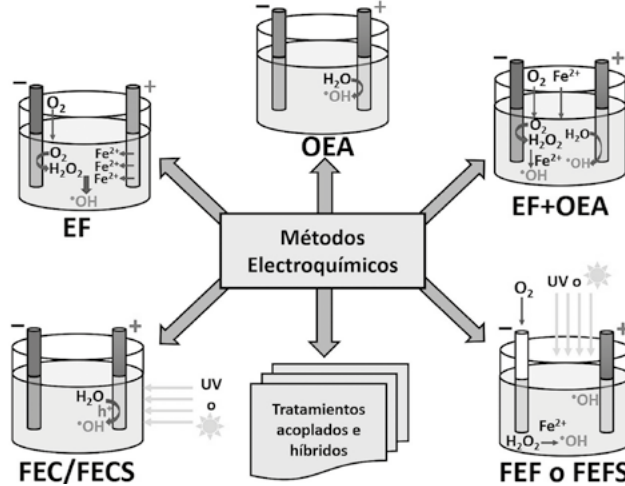
<sup>c</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CIIQS UAEM-UNAM), carretera Toluca-Atzacomulco km. 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México.

## 9.2 Oxidación Electroquímica Avanzada (OEA)

El simple hecho de someter una molécula a una oxidación electroquímica, provoca un cambio en su estructura química por las reacciones redox que se desencadenan en ella. A este proceso se le denomina una oxidación directa, ya que la especie se oxida en la interfase electrodo-disolución mediante uno de los mecanismos previamente mencionados. Sin embargo, no es del todo cierto que la desaparición de la especie contaminante primaria asegure que la toxicidad del efluente haya desaparecido, ya que la reacción electroquímica puede degradar la molécula objetivo generando otras moléculas oxidadas más tóxicas aún. Además, existe un límite en el aumento del potencial que es posible aplicar en la celda electroquímica y no es posible degradar oxidativamente con electrólisis directa la totalidad de las especies generadas. En estos casos y sobre todo cuando se quiere asegurar la mineralización de las especies orgánicas (oxidación de los átomos que constituyen una molécula orgánica a su estado más oxidado, ej.:  $C \rightarrow CO_2$  o  $CO_3^{2-}$ ,  $N \rightarrow NO_3^-$ ,  $S \rightarrow SO_4^{2-}$ ) entonces se emplean los procesos de oxidación electroquímicos avanzados (POEA). Estos métodos son indirectos, ya que se basan en la generación electroquímica de especies muy oxidantes. Estas pueden degradar en la disolución, y no en la interfase electrodo/disolución, al contaminante y sus intermediarios hasta el estado más oxidado. La opción más simple consiste en generar las especies oxidantes fuertes (poseen potencial redox muy positivo) por oxidación de un precursor presente en la disolución que se está tratando (ej.,  $SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-}$ , etc.). Un caso particular es la especie  $\bullet OH$  ( $H_2O \rightarrow \bullet OH$ ) ya que en términos de la cinética electroquímica, se puede considerar un proceso directo (*vide infra*).

La alta reactividad de este radical implica que las oxidaciones que induce en moléculas orgánicas, ocurren dentro de la interfase, por lo que este radical no reacciona en el seno de la disolución como otras especies altamente oxidantes que se pueden electrogenerar. También es posible obtener estos oxidantes fuertes por métodos combinados como: electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton (FEF) y foto-electrocatalisis (FEC) y los procesos electroquímicos asistidos por el sol como fuente de luz (foto-electrocatalisis solar (FECS) y foto-electro-Fenton solar (FEFS)) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). Sin embargo, la OEA es el procedimiento más popular entre los procesos electroquímicos empleados para eliminar contaminantes orgánicos de aguas residuales. Los POEA se pueden clasificar de acuerdo con la figura 9.1. (Martínez-Huitle & Brillas, 2009).

**Figura 9.1** Clasificación general de los POEA más importantes utilizadas para eliminar la materia orgánica de las aguas residuales y el agua potable

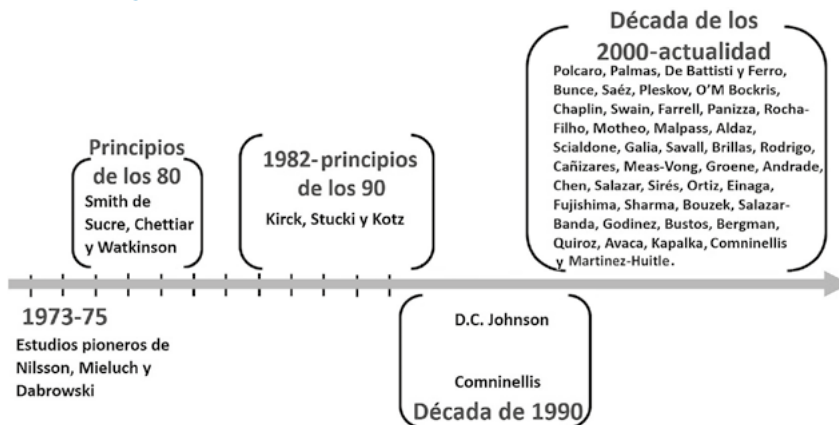


Fuente: (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

### 9.3 Historia de los POEA

Desde el comienzo de la investigación, los estudios pioneros realizados por Dabrowski en la década de 1970, Kirk, Stucki, Kotz, Chettiar y Watkinson en la década de 1980, y Johnson, De Battisti y Comninellis en la década de 1990, permitieron la elucidación de los fundamentos de OEA (Martínez-Huitle *et al.*, 2015). A partir del 2000, diversos grupos de investigación en el mundo han estudiado la viabilidad de la OEA para la descontaminación de aguas residuales, algunos de los cuales van desde el laboratorio hasta los sistemas a escala piloto e industriales, contribuyendo a la comprensión de esta tecnología (Martínez-Huitle *et al.*, 2015), (Nidheesh *et al.*, 2019) (Ver Figura 9.2.).

**Figura 9.2** Los POEA desde su aparición hasta el presente

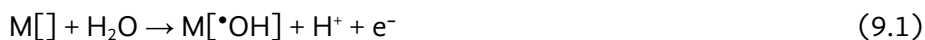


Fuente: (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

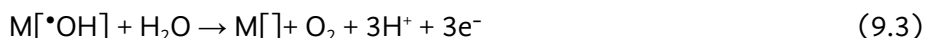
## 9.4 Fundamento y mecanismo de los POEA

Basándonos en los mecanismos propuestos por Feng y Johnson en 1990 (Feng & Johnson, 1990), Comninellis en 1994 (Comninellis, 1994) y Comninellis & De Battisti en 1996 (Comninellis & De Battisti, 1996), la EO ofrece dos opciones para oxidar compuestos orgánicos: (i) Oxidación directa o transferencia de electrones directa desde el contaminante hacia el ánodo, que no es tan efectiva y genera alta concentración de moléculas provenientes de la degradación oxidativa y (ii) la oxidación indirecta con especies electrogeneradas altamente reactivas, producidas por la descarga de agua o iones presentes en el ánodo (ej.  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , etc.). El poder oxidante de estas especies provoca una mineralización total o parcial, dependiendo del tiempo de aplicación de la corriente y/o potencial, y del material del ánodo. Esto da como resultado dos posibilidades para el tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso mediante POEA (Brillas & Martínez-Huitle, 2015): (i) La conversión electroquímica, en la cual la materia orgánica refractaria y contaminante es transformada en compuestos biodegradables bajo la acción del “oxígeno activo” quimisorbidos en la superficie del electrodo (MO), y (ii) la combustión electroquímica, donde los contaminantes orgánicos son mineralizados completamente a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e iones inorgánicos, por acción del “oxígeno activo” fisisorbido (ej.,  $\cdot\text{OH}$ ) (Martínez-Huitle *et al.*, 2009; Nidheesh *et al.*, 2019) u otras especies altamente oxidantes (peroxodisulfatos, percarbonatos, perfosfatos etc.). En los dos casos se requiere la aplicación de altos potenciales de ánodo, donde la reacción de evolución de oxígeno (REO) entra en competencia y puede afectar la eficiencia del proceso. Para el caso de la OE directa del contaminante, se podría evitar la interferencia por la REO, ya que se lo puede llevar a cabo a valores de potencial más bajos que el de la evolución de  $\text{O}_2$ . En este caso la velocidad de reacción suele ser lenta y depende en gran medida de la actividad electrocatalítica del ánodo (Cañizares *et al.*, 2009; Martínez-Huitle *et al.*, 2009; Feng & Johnson, 1990).

Las especies de mayor interés por el poder oxidante que posee, frente a moléculas orgánicas, es el  $\cdot\text{OH}$  que es muy reactivo, y puede estar fisisorbido o quimisorbido dependiendo del material de electrodo. Los primeros estudios del mecanismo de oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en medio acuoso empleando esta especie fue reportado por Feng y Johnson en 1990 (Feng & Johnson, 1990), ellos propusieron un mecanismo basado en especies activas de oxígeno que se generaban en valores de potencial cercanos a la reacción de evolución de oxígeno (REO). Este proceso implica una transferencia de oxígeno desde el  $\text{H}_2\text{O}$  hacia los compuestos orgánicos a través de los radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del electrodo, generados por la descarga electroquímica del agua (reacción 9.1 y 9.2), de manera equivalente a como se oxidaban catalíticamente alcoholes en Pt y Au (Kahyaoglu *et al.*, 1984).



Donde  $M[\ ]$  representa los sitios activos de la superficie del electrodo donde los  $\bullet\text{OH}$  pueden ser adsorbidos. Para generar los  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del electrodo la variable más importante es el potencial aplicado, al no tener un control adecuado de éste, se corre el riesgo de que la reacción predominante sea la reacción de evolución de oxígeno (REO) (reacción 9.3); a pesar de que esta siempre ocurre, no deberá ser la reacción predominante.



Comninellis en 1994 empleando Pt, Ti/IrO<sub>2</sub> y Ti/SnO<sub>2</sub> como material de electrodo (Comninellis, 1994) propuso un mecanismo de OEA teniendo en cuenta la simultánea evolución de oxígeno. Este mecanismo se fundamentó en que, a valores de potencial cercanos a los que se produce la evolución de oxígeno, se genera una cantidad significativa de  $\bullet\text{OH}$  en las superficies de los ánodos, las cuales sirven para la degradación por oxidación de algún contaminante orgánico. En su experimento fue clave la cuantificación de  $\bullet\text{OH}$  por “spin trapping”. En la superficie de los ánodos de Pt e IrO<sub>2</sub>, la concentración de  $\bullet\text{OH}$  fue casi cero, mientras que en la superficie del SnO<sub>2</sub> hubo una mayor acumulación de  $\bullet\text{OH}$ . En 1996 Comninellis y De Battisti (Comninellis & De Battisti, 1996) publicaron nuevas evidencias del mecanismo propuesto en 1994 de la OEA con la simultánea evolución de oxígeno (Comninellis, 1994).

Como la OEA se basa fundamentalmente en la formación de  $\bullet\text{OH}$  como intermedio clave de la reacción de oxidación, entonces el grado de interacción entre electrodo y radical hidroxilo es clave para la producción de altas concentraciones de  $\bullet\text{OH}$  en la superficie. Esta interacción siempre será dependiente del material de electrodo (tabla 9.1) (Martínez-Huitle *et al.*, 2015). Así, mientras más favorable es la REO en un material, menos habilidad tiene éste para generar  $\bullet\text{OH}$  en la interfase, ya que estos están fuertemente quimisorbidos en la superficie y la reactividad frente a moléculas orgánicas es poca.

En el 2003 con el primer reporte de la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso empleando un ánodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) (Marselli *et al.*, 2003), se introdujo una nueva generación de materiales de electrodo que revolucionarían la OEA (Emamjomeh & Sivakumar, 2009). Este electrodo como se observa en la tabla 1 se caracteriza por una alta reactividad frente a moléculas orgánicas de todo tipo, gracias a la generación de  $\bullet\text{OH}$  débilmente adsorbidos a la superficie; esta particularidad hace posible que el BDD logre una mineralización de la materia orgánica con una alta eficiencia (Cañizares *et al.*, 2009; Martínez-Huitle *et al.*, 2006; Panizza & Cerisol, 2009; Emamjomeh & Sivakumar, 2009). Además, el uso del BDD permitió que el primer modelo desarrollado sobre óxidos metálicos sea reforzado (Marselli *et al.*, 2003). Con este desarrollo y siguiendo el nuevo modelo propuesto por Comninellis en 2000, los materiales de electrodo para OEA se clasificaron según su poder catalítico para la REO (reacción limitante de la degradación electroquímica). En

este contexto, los materiales del ánodo se dividen en dos tipos: (i) electrodos activos y (ii) no activos, tabla 9.1. Los ánodos activos (ej.: Pt, IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub>), presentan bajos sobrepotenciales de evolución de oxígeno (facilitan la REO). En consecuencia estos electrodos son adecuados para llevar a cabo oxidación selectiva de moléculas orgánicas, mediante una oxidación o conversión electroquímica parcial (Cañizares *et al.*, 2009; Martínez-Huitile *et al.*, 2006). Esto se debe a que las especies electrogeneradas de la descarga de agua en el ánodo están presentes como “oxígeno activo” sometido a quimisorción (oxígeno en la red de un ánodo de óxido metálico (MO)), lo que limita la cantidad de •OH disponibles en la interfase. A la inversa, los ánodos no activos (ej.: PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y BDD), presentan un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, son electrocatalizadores deficientes para la REO, y se espera que ocurra una oxidación electroquímica directa del contaminante en la superficie del electrodo, ya sea de manera indirecta mediante las especies electrogeneradas con alto poder oxidante oxidantes (ej.: •OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, persulfatos, etc.).

**Tabla 9.1** Clasificación de ánodos basados en su poder oxidante y potencial de evolución de O<sub>2</sub> en medio ácido

Tipos de ánodo	Composición	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial para REO (V) <sup>b</sup>	Electrocatalisis para la REO	Entalpía de absorción de M-•OH	Poder oxidativo del ánodo
Activo	RuO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> (DSA® – Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7	0,18	Buena		
	IrO <sub>2</sub> – Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DSA® – O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8	0,25			
	Ti/Pt	1,7 – 1,9				
	Carbono y grafito	1,7	0,30			
No activo	Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0	0,50	Pobre		
	Ti/SnO <sub>2</sub> – Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 – 2,2	0,70			
	p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,3			

Fuente: (Martínez-Huitile *et al.*, 2015).

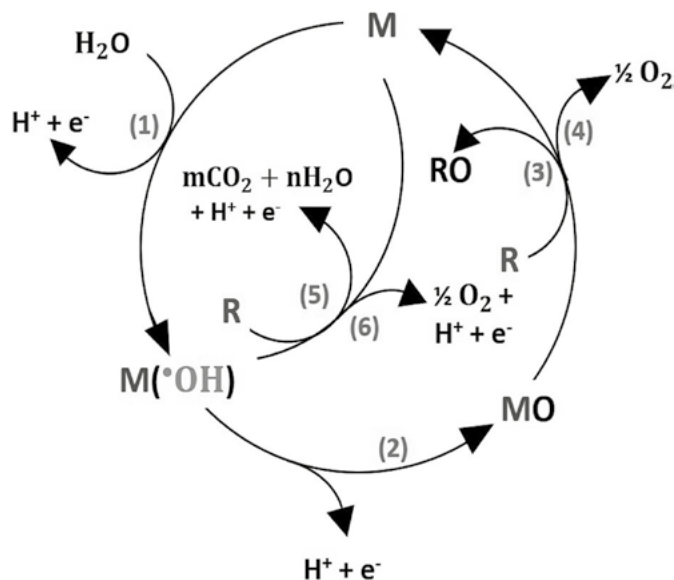
El modelo completo propuesto (fig. 9.3) asume que la reacción inicial en ambos tipos de ánodos (genéricamente denotado como M) corresponde a la oxidación de las moléculas de agua que conducen a la formación de un •OH fisorbido (M(•OH), la reacción (1) de la figura 3, reacción 9.4) (Marselli *et al.*, 2003). Este radical puede tener una quimisorción (un enlace más fuerte) y entonces provocar la formación de un óxido superior

del sustrato (la reacción (2) de la figura 9.3, reacción 9.5). Esto puede ocurrir cuando se dispone de estados de oxidación más altos para un ánodo de óxido metálico, si éste fuera polarizado por encima del potencial estándar para la evolución del oxígeno.



El BDD no presenta un estado de oxidación superior, por lo que, no se favorece la formación de MO. En este caso la oxidación de la materia orgánica ocurre de manera directa al reaccionar con los  $\cdot OH$  fisisorbido en la superficie, de acuerdo con la reacción (5) del esquema de la figura 9.3.

**Figura 9.3** Mecanismo propuesto de la oxidación anódica de compuestos orgánicos con evolución simultánea de oxígeno en ánodos no activos y en ánodos activos

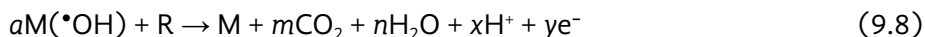


Nota: (1) descarga de agua a  $\cdot OH$ ; (2) formación del óxido metálico superior, MO en ánodos activos; (3) oxidación parcial (selectiva) de los compuestos orgánicos; (4) la evolución del oxígeno por descomposición química del óxido metálico superior; (5) combustión de los compuestos orgánicos, R, a través de  $\cdot OH$  en ánodos no activos; (6) Evolución del oxígeno por oxidación electroquímica de radicales hidroxilo. Fuente: (Marselli *et al.*, 2003).

De acuerdo con la reacción (3) del esquema de la figura 9.3, el par redox MO/M actúa como mediador en la oxidación de moléculas orgánicas, este proceso puede competir con la REO como reacción secundaria, reacción 9.6 y 9.7, (reacción 4 de la figura 9.3).



En contraste, la superficie de un ánodo no activo interactúa débilmente con  $\bullet\text{OH}$ , lo cual permite una reacción directa entre las moléculas orgánicas y el  $\text{M}(\bullet\text{OH})$ . El producto de la reacción en este caso puede llegar a ser una oxidación completa hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , de acuerdo con la reacción 9.8 (Feng & Johnson, 1990; Comninellis, 1994):



donde R es un compuesto orgánico con  $m$  átomos de carbono sin ningún heteroátomo, que necesita  $a (= 2m + n)$  átomos de oxígeno para ser totalmente mineralizado a  $\text{CO}_2$ . Para el caso de la reacción de oxidación que involucra al par redox  $\text{MO}/\text{M}$ , reacción 9.6, es mucho más selectiva que la reacción de mineralización, reacción 9.8. En la mineralización se involucra el  $\bullet\text{OH}$  fisisorbido en fase heterogénea (Cañizares *et al.*, 2009; Martínez-Huitle *et al.*, 2006; Panizza & Cerisola, 2009; Feng & Johnson, 1990; Comninellis, 1994) esta compete con las reacciones secundarias que puede sufrir  $\text{M}(\bullet\text{OH})$ , como es la oxidación directa a  $\text{O}_2$ , reacción 9.9, o la reacción indirecta de dimerización del  $\bullet\text{OH}$  a peróxido de hidrógeno, reacción 9.10:



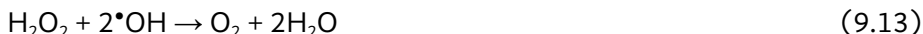
Un electrodo no activo actúa como un sustrato “inerte” receptor de electrones, su capacidad adsorptiva es muy escasa, por lo que, las reacciones predominantes serán las de esfera externa con los contaminantes orgánicos y la oxidación del agua hasta  $\bullet\text{OH}$ , reacción 9.4. La reacción 9.4 es posible solo cuando se impone el potencial adecuado para que el agua se oxide hasta  $\bullet\text{OH}$  (reacción predominante), y no hasta  $\text{O}_2$ . Consecuentemente cuando la REO es predominante la velocidad de degradación de la materia orgánica cae drásticamente. Por ello es necesario controlar adecuadamente el potencial de electrodo.

El modelo propuesto en la figura 9.3 supone que la reactividad química del  $\bullet\text{OH}$  fisisorbidos,  $\text{M}(\bullet\text{OH})$ , depende fuertemente de la fuerza de interacción  $\text{M}\cdot\bullet\text{OH}$ . Por lo tanto, el ánodo de BDD, por la pobre interacción con el  $\bullet\text{OH}$ , en la actualidad es considerado uno de los mejores electrodos no activos que presenta este comportamiento. Esto lo convierte en el ánodo preferido para el tratamiento de contaminantes orgánicos mediante oxidación electroquímica avanzada (OEA).

Con el fin de comprender mejor los mecanismos involucrados en los procesos de oxidación electroquímica avanzada (POEA), Kapalka *et al.* en el 2009, estudiaron el perfil de concentración de los radicales hidroxilo en la superficie del electrodo de BDD durante una reacción de evolución de oxígeno, al oxidar metanol a ácido fórmico (Kapalka *et al.*, 2009). Para determinar teóricamente el perfil de concentración de los  $\bullet\text{OH}$  en la superficie del electrodo en ausencia de compuestos orgánicos los autores



consideraron lo siguiente: que los radicales hidroxilos electrogenerados reaccionan entre sí para formar peróxido de hidrógeno, reacción 9.11. El peróxido de hidrógeno se puede oxidar hasta oxígeno, por descarga directa en la superficie del electrodo, reacción 9.12, o con la ayuda de  $\cdot\text{OH}$  presentes en la superficie, reacción 9.13.



Asumiendo que la reacción 9.1 es el paso determinante en la velocidad de la reacción, y que se necesitan cuatro  $\cdot\text{OH}$  (cuatro electrones) para la evolución del oxígeno. Se considera un balance de masa de los radicales hidroxilos aplicando la ley de Fick en una dimensión y que la difusión ocurre en una capa estacionaria, donde la concentración de  $\cdot\text{OH}$  a dilución infinita es cero ( $x = \infty$ ), y que la mayor concentración de  $\cdot\text{OH}$  es en la superficie del material anódico ( $x = 0$ ). El flujo de  $\cdot\text{OH}$  en la superficie del electrodo se expresó en términos de la densidad de corriente, permitiendo la determinación del perfil de concentración de los radicales hidroxilos durante la evolución del oxígeno en función de la distancia desde la superficie del electrodo. Encontraron que a la densidad de corriente ( $j = 300 \text{ A m}^{-2}$ ), el espesor de la capa de reacción es de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  mientras que la concentración de  $\cdot\text{OH}$  en el electrodo alcanza el valor de varias decenas de  $\mu\text{M}$ . Estos cálculos explican porque en un electrodo no activo como el BDD, la mineralización ocurre rápidamente dentro de la interfase. En estas condiciones el transporte de masa del compuesto orgánico no está limitado por la difusión de la especie dentro de la capa de difusión para reaccionar con los  $\cdot\text{OH}$  electrogenerados, sino que es posible tener reacciones homogéneas entre estas especies y el analito en esta región del electrodo. En este caso es muy importante tener un control adecuado de la transferencia de masa de las especies orgánicas hacia el ánodo, para aprovechar los  $\cdot\text{OH}$  electrogenerados, teniendo en cuenta que la vida media de estos radicales es corta.

Cuando están presentes los contaminantes orgánicos, es posible determinar el perfil de concentración de los radicales hidroxilos mediante un tratamiento matemático análogo. Sin embargo, las hipótesis consideradas son:

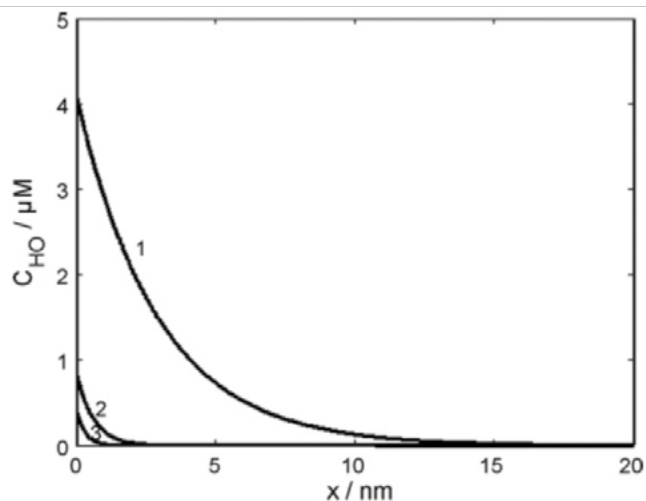
- La oxidación de la materia orgánica R se realiza solo por ataque de los  $\cdot\text{OH}$  cerca de la superficie del electrodo (reacción 9.14):



- La concentración de compuestos orgánicos es lo suficientemente alta como para ser considerada una constante en la capa de reacción.
- La REO a través de la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es despreciable.

Se concluye que la concentración de  $\bullet\text{OH}$  disminuye exponencialmente con la distancia desde la superficie del electrodo. El espesor de la capa de reacción depende de la concentración del compuesto orgánico, de la constante de velocidad de oxidación de la materia orgánica (a través de los  $\bullet\text{OH}$ ) y de la densidad de corriente aplicada. El perfil de concentración simulado de  $\bullet\text{OH}$  durante la oxidación del metanol y el ácido fórmico (0,25-1 M) a  $300 \text{ A m}^{-2}$  mostró que cuanto más alta es la concentración de ácido fórmico, más baja es la concentración superficial de  $\bullet\text{OH}$  y más pequeño es el espesor de la capa de reacción. En este marco, la comparación del perfil de concentración  $\bullet\text{OH}$  para el ácido fórmico, metanol, y etanol 1 M mostró que, en función de la constante de velocidad, el espesor de la capa de reacción varió unos pocos nanómetros (Kapałka et al., 2009). Esta distancia indica que la reacción de oxidación de compuestos orgánicos ocurre dentro de la interfase muy rápidamente. Este comportamiento explica porque la OEA, a pesar de ser en principio una técnica indirecta, se comporta en realidad como una reacción directa (ocurre en la superficie del electrodo).

**Figura 9.4** Simulación de la concentración de los  $\bullet\text{OH}$  durante la degradación de 1) Ácido fórmico; 2) Metanol; 3) Etanol



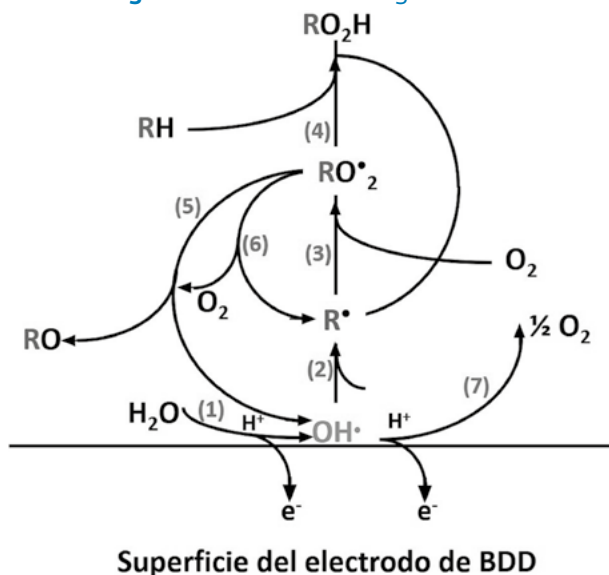
Fuente: (Kapałka et al., 2009).

## 9.5 Efecto del oxígeno molecular durante la degradación por OEA

Comninellis *et al.*, en el 2008, estudiaron la influencia de burbujear oxígeno/aire durante la degradación de materia orgánica por electrooxidación avanzada empleando un ánodo de BDD (Comninellis *et al.*, 2008). Se demostró que el oxígeno molecular disuelto en una solución acuosa contribuye a la degradación del ácido acético en los electrodos BDD, a temperatura ambiente. Para lograrlo, es necesario garantizar un transporte eficiente de  $\text{O}_2$  molecular a la interfaz (por ej., con electrodos porosos denominados electrodos de

difusión de gases). Los resultados de este estudio permitieron proponer un mecanismo adicional para la oxidación inducida electroquímicamente de compuestos orgánicos a través de oxígeno molecular disuelto en soluciones aireadas en un electrodo de BDD (fig. 9.5). El oxígeno molecular puede reaccionar con las especies orgánicas radicalarias formadas luego del ataque con  $\cdot\text{OH}$ , favoreciendo la oxidación de las especies orgánicas (introducción de oxígeno a molécula orgánica). Esto indica que la concentración de los radicales hidroxilos, del oxígeno molecular y de las especies orgánicas afectan la tasa de mineralización orgánica.

Figura 9.5 Oxidación de agua a  $\cdot\text{OH}$



Nota: (1) Oxidación de agua a  $\cdot\text{OH}$ ; (2) deshidrogenación del compuesto orgánico RH vía  $\cdot\text{OH}$  y formación de radical libre orgánico  $\text{R}\cdot$ ; (3) la adición de oxígeno molecular a  $\text{R}\cdot$  que resulta en la formación de un radical peroxi orgánico  $\text{RO}\cdot_2$ ; (4) deshidrogenación de RH a través de  $\text{RO}\cdot_2$  que da como resultado la formación de hidroperóxido  $\text{ROOH}$  y la regeneración de  $\text{R}\cdot$ ; (5) descomposición de  $\text{RO}\cdot_2$  que conduce a la regeneración de  $\cdot\text{OH}$  y formación de  $\text{RO}$ ; (6) descomposición de  $\text{RO}\cdot_2$  a  $\text{R}\cdot$ ; y (7) la evolución del oxígeno, una reacción secundaria. Fuente: (Kapałka *et al.*, 2008).

Una de las nuevas tendencias para mejorar la eficiencia de los procesos de oxidación electroquímica avanzada en el tratamiento de aguas residuales fue propuesto por Fierro (Fierro *et al.*, 2009). Ellos proponen un nuevo enfoque para realizar la oxidación electroquímica avanzada de sustancias orgánicas, éste consiste en trabajar en condiciones galvanostáticas con potencial “amortiguado” fijado con la reacción de evolución del oxígeno (REO) que es una reacción secundaria. Así, el potencial de trabajo está fijado por la naturaleza del material del electrodo y se amortigua durante la oxidación orgánica mediante la reacción secundaria de REO. Este principio se ha utilizado para la oxidación

selectiva de algunos compuestos orgánicos modelo en el ánodo de Ti/IrO<sub>2</sub>. Esta propuesta requiere el gasto de electricidad adicional para producir O<sub>2</sub> durante la reacción de degradación electroquímica. El oxígeno generado puede favorecer la degradación mediante el mecanismo descrito en la figura 9.5.

Otra propuesta para aumentar la concentración de O<sub>2</sub> es emplear altas presiones para aumentar la solubilidad del oxígeno en solución (Kapałka *et al.*, 2008). La inyección de oxígeno a presión aumenta el oxígeno disuelto que no solo favorece la degradación por la vía que se muestra en la figura 9.5 en el ánodo, sino que también promueve la conversión efectiva del mismo a peróxido de hidrógeno en la superficie del cátodo. El cátodo tiene que ser de fabricado con un material carbonoso para favorecer la reducción a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sun *et al.*, 2018).

Con las dos reacciones electroquímicas trabajando en paralelo, la cantidad de oxidantes en la solución es considerablemente mayor, lo que aumenta la tasa de oxidación homogénea y, en consecuencia, mejora la eficiencia de la corriente y la eliminación. Este modo de trabajar se le denomina una reacción electroquímica apareada, donde las reacciones que se llevan a cabo en ambos electrodos son útiles para un fin determinado y presenta muchas ventajas. Como en la propuesta anterior, el potencial de electrodo en condiciones galvanostáticas se amortigua durante la oxidación orgánica por la REO. Este concepto se utilizó para la oxidación selectiva de alcoholes secundarios a las cetonas correspondientes y la oxidación de fenol a benzoquinona utilizando el ánodo de Ti / IrO<sub>2</sub>. Luego, el fenol se oxidó selectivamente con una menor eficiencia de corriente (> 1%) utilizando el método descrito anteriormente, logrando la formación de hidroquinona, p-benzoquinona y pirocatecol.

El hecho de que la selectividad aromática total sea cercana al 100% indica que en el potencial anódico de trabajo (1,7 V) amortiguado por la REO, en el ánodo Ti / IrO<sub>2</sub> los productos de oxidación del fenol son estables en estas condiciones y por eso se detectan en alta concentración. Por otro lado, la alta selectividad de la región hacia la formación de benzoquinona (relación para/orto: 3 a 1) indicó que había una orientación específica de fenol en la superficie de IrO<sub>2</sub> durante la electrooxidación. De hecho, en ausencia de cualquier interacción con el electrodo, el producto principal es pirocatecol (relación para / orto: 1 a 2). Entonces, este nuevo enfoque puede ser una forma viable de reducir el consumo de energía, aumentando la eficiencia para aplicaciones industriales reales. Sin embargo, son necesarios más estudios para establecer las condiciones de operación.

## 9.6 Ventajas y desventajas de los POEA

Algunas de las ventajas más importantes de la tecnología OEA (Kapałka *et al.*, 2010) son la alta eficiencia, las condiciones de funcionamiento moderadas, la facilidad de automatización, la versatilidad y los bajos costos, especialmente cuando se utilizan con energía renovable de fuentes eólicas y solares. Por esta razón, varios grupos han estudiado estos procesos con una amplia variedad de tipos de aguas residuales sintéticas y reales, lo

que ha permitido comprender el efecto de las condiciones de operación, determinando las ventajas y las desventajas (Anglada *et al.*, 2009; Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Brillas *et al.*, 2009; Cañizares *et al.*, 2009; Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Kapałka *et al.*, 2010; Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Martínez-Huitle *et al.*, 2015; Marco Panizza & Cerisola, 2009; Subba Rao & Venkatarangaiah, 2014; Wu *et al.*, 2014). Por esta razón, su aplicación en gran escala está en proceso de desarrollo. Las ventajas y desventajas se resumen en la tabla 9.2 (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

**Tabla 9.2 Principales características de la tecnología OEA**

<b>Habilidades</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de especies reactivas de oxígeno (ej., <math>\cdot\text{OH}</math>).</li> <li>• Producción de oxidantes fuertes a partir de sales.</li> <li>• Inactivación de microorganismos.</li> <li>• Factibilidad de trabajar en todo el rango pH.</li> <li>• Degradación efectiva de diferentes contaminantes orgánicos en aguas residuales: (i) Industria química (química fina), industria de pulpa y papel, industria petroquímica, industria farmacéutica, industria textil, industria de curtimientos, industria alimentaria, lixiviados de vertederos; (ii) Agroindustria (aceite de oliva y estiércol lechero) y (iii) Aguas residuales urbanas y domésticas.</li> </ul>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se trabaja a presión y temperatura ambiental.</li> <li>• Gran robustez.</li> <li>• Versatilidad para tratar grandes volúmenes.</li> <li>• Facilidad de automatización.</li> <li>• Adición de reactivos no tóxicos para aumentar la conductividad.</li> <li>• Tecnología compacta atractiva.</li> <li>• Aplicación como tratamiento previo o posterior al tratamiento con otras tecnologías de depuración como: tratamiento biológico, oxidación por Fenton, Intercambio iónico, filtración por membrana, biorreactores de membrana, tecnologías electroquímicas.</li> </ul>
<b>Desventajas / desafíos a seguir estudiando</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Posible formación de subproductos halogenados.</li> <li>• Adsorción en los electrodos y fenómenos de corrosión.</li> <li>• Altos costos de operación debido al alto consumo de energía (pero es posible el acoplamiento con fuentes de energía renovables y con autogeneración de electricidad).</li> <li>• Posible baja conductividad del efluente.</li> <li>• Optimización de las condiciones hidrodinámicas del reactor.</li> <li>• Costo de electrodos con alto sobrepotencial de evolución de <math>\text{O}_2</math>.</li> </ul>

Fuente: (Martínez-Huitle *et al.*, 2015).

Una vida útil corta o un alto costo de algunos materiales de electrodo y la baja eficiencia de la corriente en algunas condiciones son limitaciones importantes. Algunos inconvenientes intrínsecos, como las limitaciones de transporte de masa, el bajo rendimiento del espacio-tiempo y la relación de área de superficie a volumen, y el aumento gradual de la temperatura aún no se han resuelto satisfactoriamente y requieren mayor estudio para proponer soluciones novedosas (Díaz, 2014). Además, el efecto del pH, la concentración, el tipo de contaminante, la conductividad del efluente, el diseño del reactor

electroquímico y la disposición de los electrodos, la distribución de densidad de potencial o corriente que implican un mejor conocimiento del reactor y la aparición de reacciones no deseadas en el rendimiento del proceso son elementos cuya cabal comprensión permitirán un amplio desarrollo y aplicación. Sin embargo, en términos generales, el enfoque de los POEA es lo suficientemente maduro como para ser una herramienta útil para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por contaminantes recalcitrantes.

## 9.7 Oxidación electroquímica avanzada indirecta

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han desarrollado para remover compuestos orgánicos persistentes (COP) de agua residual y son métodos amigables con el medio ambiente, basados en la producción *In situ* de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ), que es el oxidante más fuertes en soluciones acuosas. Entre los POA emergentes, los procesos electroquímicos avanzados han tenido un avance significativo. Usando sólo electrones como reactivos, bajo condiciones particulares, se puede lograr la degradación de COP a dióxido de carbono y agua. El mecanismo de electrooxidación depende principalmente de las propiedades electrocatalíticas del material anódico. Dado que los COP se oxidan a altos potenciales, se requiere un ánodo con alto sobrepotencial de oxígeno. Los estudios de procesos de oxidación avanzados electroquímicos (POEA) para el tratamiento de aguas empezaron en la década de 1970 gracias a los descubrimientos y desarrollo de nuevos materiales para electrodos. En la década de 1980, se realizaron varias investigaciones que desarrollaron óxidos metálicos (Kirk *et al.*,1985; Stucki *et al.*,1991; Trasatti, 1980).

La desinfección electroquímica de agua alcanzó madurez técnica en la década del 2000, ya que se desarrollaron materiales de electrodos suficientemente estables y eficientes, en particular ánodos dimensionalmente estables (ADE) basados en mezclas de óxido de iridio o rutenio sobre substratos de Ti. Hoy en día, tales materiales de electrodos son ampliamente usados en la desinfección de piscinas. Adicionalmente, en los últimos 30 años han aparecido nuevos materiales de electrodos como el electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés). Los primeros estudios electroquímicos sobre este material fueron reportados por Pelskov *et al.* (Pelskov *et al.*,1987) y Carey *et al.* (Carey *et al.*,1995). El creciente interés en ánodos de BDD se debe a sus propiedades únicas tales como: una gran ventana electroquímica, excelente estabilidad electroquímica, e inercia química en medios ácidos y alcalinos (Nidheesh *et al.*, 2019). Por sus extraordinarias propiedades, los electrodos de BDD permiten la completa remoción de la materia orgánica (mineralización). La oxidación electroquímica de especies en soluciones acuosas puede llevarse a cabo mediante la transferencia de electrones o mediante la transferencia de átomos de oxígeno, alternativamente, ambas vías pueden coexistir simultáneamente.

La oxidación indirecta usa una especie mediadora electrogenerada que actúa como oxidante de los COP. La acción del oxidante ocurre cerca de la superficie del electrodo

(en la capa límite de difusión) si el oxidante es muy reactivo e inestable (por ej., el radical hidroxilo), o bien, si el oxidante es lo suficientemente estable como para difundir en la disolución (por ej., cloro activo) ocurrirá en el seno de la disolución. La producción de oxidantes *in situ* presenta varias ventajas tales como: (i) se puede alcanzar la completa mineralización y se puede considerar la reutilización del agua tratada; o (ii) en otros casos, la acción del oxidante en el seno de la reacción permite superar las limitaciones de la transferencia de masa y así tratar soluciones diluidas.

En esta sección se aborda la oxidación electroquímica indirecta empleando oxidantes fuertes electrogenerados a partir de la oxidación de agua y de sales (cloruros, sulfatos y fosfatos). Estas sales están presentes en el agua residual o se añaden como electrolito soporte para incrementar la conductividad iónica de la solución, para reducir el costo energético del proceso (Cañizares *et al.*, 2011).

En primer lugar, se presentará la oxidación de orgánicos a través de la mediación de especies reactivas de oxígeno (ERO). Estas especies (ozono, peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilos) se forman en el electrodo por la descarga de agua. Después, se presentará la electrogeneración de oxidantes a partir de sales: cloro activo y peroxicompuestos. En cada caso, se discutirán varios aspectos: (i) las propiedades reactivas con compuestos orgánicos, (ii) las condiciones operacionales para la electrosíntesis, y (iii) algunos ejemplos del acoplamiento de la electrosíntesis de oxidantes fuertes a través de las reacciones con compuestos orgánicos.

### 9.7.1 Especies reactivas de oxígeno

Las especies reactivas de oxígeno (ERO) son especies químicas muy reactivas que contienen oxígeno en un estado de oxidación diferente al 2-, como es peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), el ozono ( $O_3$ ) y el radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ). Su reactividad química es oxidante y se debe a la electronegatividad del oxígeno y su tendencia a generar especies en estado de oxidación 2- o bien al electrón desapareado de la molécula de oxígeno. El papel de las ERO ha sido subrayado por su alta actividad desinfectante al destruir microorganismos y bacterias. La tabla 9.3 muestra el potencial Redox de algunas ERO (Egerton & Christensen, 2004).

**Tabla 9.3** Potencial redox de algunos ERO

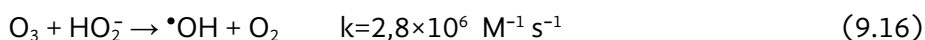
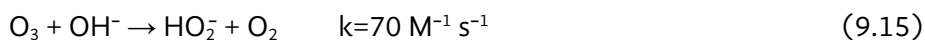
Oxidante	Potencial Redox (V vs. ENH)
$\bullet OH$	2,80
$\bullet O$	2,42
$O_3$	2,10
$H_2O_2$	1,78

Fuente: (Egerton & Christensen, 2004).

El material del electrodo, la composición del electrolito, la corriente aplicada (o voltaje), pH y temperatura son parámetros clave en la generación electroquímica de estas especies. El material del electrodo es considerado como el parámetro más importante en la electrogeneración y el rendimiento de los oxidantes electrogenerados. Para la generación de ERO se requiere un material de un alto sobrepotencial de oxígeno, de lo contrario, una gran cantidad de la corriente aplicada se desperdiciará para producir oxígeno como reacción secundaria, reduciendo la eficiencia del proceso. Algunos materiales de electrodos como el  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ -basado en ADE y BDD exhiben un alto sobrepotencial de oxígeno. Estos materiales de electrodo son capaces de retardar la reacción de evolución de oxígeno favorecida termodinámicamente, mejorando así la eficiencia de la generación de los EROs (Malpass *et al.*, 2006; Martínez-Huitle & Brillas, 2008; Panizza & Cerisola, 2005). Este aspecto se discutirá para los ERO seleccionados ozono, peróxido de hidrógeno y el radical hidroxilo.

### 9.7.1.1 Ozono

El ozono es un oxidante fuerte usado para el tratamiento de agua y desinfección ( $E^\circ = 2,10 \text{ V vs. ENH}$ ). En muchas aplicaciones puede remplazar al cloro y su principal ventaja es que evita la formación de subproductos clorados no deseados, y el olor remanente. Una aplicación del  $\text{O}_3$  cada vez más importante es en el tratamiento del agua potable para mejorar el sabor y el color. El  $\text{O}_3$  también es usado para desinfectar agua de la industria farmacéutica en circuitos de agua purificada e industrias electrónicas donde se necesitan estándares extremos de purificación. Sin embargo, el ozono es inestable en agua y dependiendo de la pureza del agua, la vida media del ozono está en el rango de segundos a horas. El principal oxidante de interés para los POA que se forma por la descomposición del ozono en el agua es el radical hidroxilo, el cual se cataliza en medio alcalino (Reacción 9.15 y 9.16) (Von Gunten, 2003).



Sin embargo, para diferentes aplicaciones de ozono las dos especies tienen su importancia. Mientras que la desinfección ocurre predominantemente a través del ozono mismo, los procesos de destrucción de moléculas orgánicas pueden ocurrir a través de los dos oxidantes de manera sinérgica, ozono y  $\bullet\text{OH}$ . El ozono es un oxidante muy selectivo en comparación con el  $\bullet\text{OH}$  que reacciona demasiado rápido y sin selectividad con algunos compuestos disueltos en el agua. En la tabla 9.4 se muestra la velocidad de reacción de compuestos orgánicos con estas dos especies.

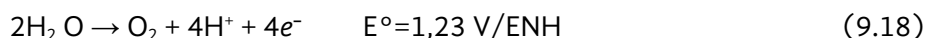
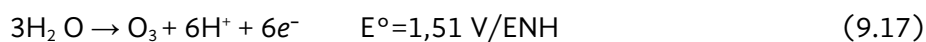


**Tabla 9.4** Constantes de velocidad de reacción de compuestos orgánicos seleccionados con ozono y radicales  $\bullet\text{OH}$

Componente		$k_{\text{O}_3} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k \bullet\text{OH} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Orgánicos	Fenol	$1,3 \times 10^3$	$6,6 \times 10^9$
	Ácido acético	$3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^7$
	Ácido maleico	$1 \times 10^3$	$1,2 \times 10^{10}$
Pesticidas	Atrazina	6	$3 \times 10^9$
	Alaclor	3,8	$7 \times 10^9$
Solventes	Cloro etano	$1,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{10}$
	Cloro benceno	0,75	$5,6 \times 10^9$
	Benceno	2	$7,9 \times 10^9$
	Tolueno	14	$5,1 \times 10^9$
	Etanol	0,37	$1,9 \times 10^9$
Farmacéuticos	Diclofenaco	$1 \times 10^5$	$7,9 \times 10^9$
	Carbamazepina	$3 \times 10^5$	$8,8 \times 10^9$
	Sulfametoxazol	$2,5 \times 10^6$	$5,5 \times 10^9$

Fuente: (Chaplin, 2014; Hoigné & Bader, 1983; Von Gunten, 2003).

Una de las formas de producir ozono es empleando una bobina de alta tensión que produce el efecto corona, el cual se basa en pasar una descarga eléctrica de alto voltaje a través de oxígeno o aire seco. La baja concentración de  $\text{O}_3$  obtenida y el alto costo en energía que se requiere para obtenerla han limitado su viabilidad como oxidante en algunas aplicaciones potenciales de larga escala. Por ello, el interés del desarrollo de la tecnología de producción electroquímica de ozono ( $\text{PEO}_3$ ) en la degradación de contaminantes no deja de llamar la atención (Abbasia & Soleymanib, 2014). Las principales ventajas de los  $\text{PEO}_3$  son que se trata de una tecnología de bajo voltaje de corriente continua y el ozono se puede producir directa y continuamente en el agua. Sin embargo, durante la electrólisis del agua la evolución del oxígeno es la principal reacción que compite con la producción de ozono. Termodinámicamente, la evolución del oxígeno es más favorecida en comparación con la producción de ozono (reacción 9.17 y 9.18). Por lo tanto, la producción de ozono es posible solo si se usan ánodos de materiales con altos sobrepotenciales de evolución de oxígeno y que favorezcan cinéticamente la reacción de producción de  $\text{O}_3$ .

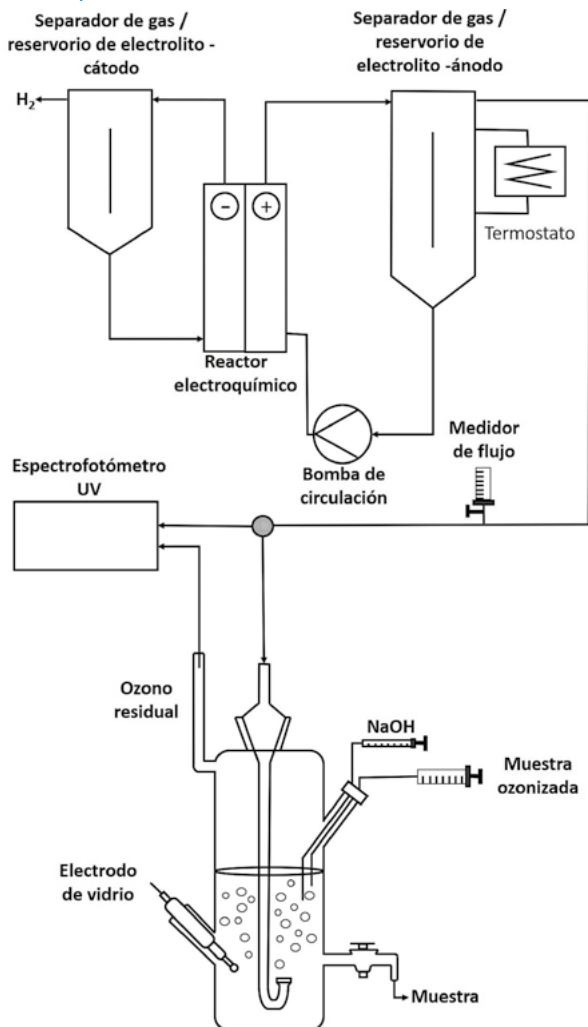


Diferentes materiales han sido probados para la producción de  $O_3$  tales como BDD (Meas *et al.*, 2011),  $SnO_2$ , Pt, carbón vítreo,  $IrO_2/Nb_2O_5$  o  $IrO_2/Ta_2O_5$ , o  $PbO_2$ . Para todos los casos, la electrólisis debe realizarse a bajas temperaturas, altas densidades de corriente y un bajo pH interfacial. Otro parámetro importante es la composición de la solución, se ha demostrado que la adición de fluoruro en forma de  $HBF_2$  o  $KPF_6$  permite aumentar la eficiencia de la corriente (Sirés *et al.*, 2014; Anglada *et al.*, 2009). Sin embargo, la adición de tales componentes puede no ser compatibles con las aplicaciones en el campo del tratamiento de agua residual, ya que podrían resultar indeseables en un tren de tratamiento.

Una contribución significativa a la tecnología  $PEO_3$  fue hecha por Stucki *et al.* (Stucki *et al.*, 1985). Estos autores desarrollaron un generador electroquímico de ozono que lo produce directamente en agua con un ánodo de  $PbO_2$  poroso en contacto con un electrolito de polímero sólido (EPS). No se requiere electrolito, y el ozono se genera a temperatura ambiente. La eficiencia de corriente fue cercana al 14%. En los reactores electroquímicos convencionales, el  $O_3$  se produce generalmente con un ánodo de BDD, con una eficiencia de corriente mucho menor. Kraft *et al.*, (Kraft *et al.*, 2006) combinaron ánodos de diamante depositado sobre Nb y la tecnología EPS. Se logró una eficiencia de corriente que alcanzó el 24% con una corriente aplicada de 2 A y un caudal de  $40 L h^{-1}$  a  $20 ^\circ C$ . De manera simultánea, Arihara *et al.* (Arihara *et al.*, 2007) desarrolló una celda con una membrana de electrolito de polímero colocada entre una placa de diamante conductora y un cátodo de malla de Pt, alcanzando eficiencia de corriente del 47% a  $20 ^\circ C$ . Esta tecnología  $PEO_3$  es adecuada para producir  $O_3$  en pequeñas cantidades (hasta  $50 m^3 h^{-1}$ ).

Un proceso combinado fue presentado por Santana *et al.* (Santana *et al.*, 2009) para tratar una solución que contiene un tinte textil (fig. 9.6). El reactor electroquímico de ozono presentó una eficiencia de corriente de 21% en peso con un consumo de energía específico de  $70 Wh g^{-1}$ . El electrolito fue una solución de 3 M  $H_2SO_4$  que contenía  $KPF_6$  a  $0 ^\circ C$ . El gas que salía del compartimento anódico del reactor electroquímico se introdujo dentro del reactor de burbujas de la columna. Se demostró que la decoloración total se alcanzó rápidamente, con una alta tasa de mineralización ( $> 70\%$ ) después de 1 h de ozonización.

**Figura 9.6** Configuración experimental para la generación de ozono electroquímico y la ozonización en condiciones semi-batch de soluciones acuosas que contienen el colorante textil RO122



Fuente: (Santana *et al.*, 2009).

### 9.7.1.2 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno puede producirse por la reducción electroquímica de oxígeno en el cátodo intercambiando  $2e^-$  y  $2H^+$  o por la descomposición de otros oxidantes en la capa límite de difusión de la interfase electrodo-disolución. Para producir  $H_2O_2$  electroquímicamente, se requiere un suministro de gas oxígeno en la celda electroquímica. Esta reacción está en competencia con la reacción de reducción a agua mediante la transferencia de  $4e^-$  y  $4H^+$ , por lo que las condiciones experimentales deben de ser cuidadosamente seleccionadas para favorecer la transferencia de  $2e^-$  (reacción 9.19 y 9.20). Se pueden utilizar diferentes materiales para la producción de peróxido de hi-

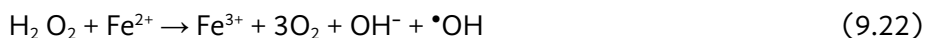
drógeno pero los más efectivos son los de base carbón: grafito, carbón vítreo, cátodos de difusión de oxígeno o diamante dopado con boro (Espinoza-Montero *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2019).



Aunque el peróxido de hidrógeno no es un oxidante muy fuerte ( $E^\circ = 1,78 \text{ V vs. ENH}$ ), es posible activarlo combinándolo con ozono, lo que resulta en la formación de radicales hidroxilos (reacción 9.21). Esto puede ser logrado al acoplar la reacción anódica de oxidación de agua a ozono y la reducción en el cátodo de reducción de oxígeno a peróxido.



En presencia de cantidades catalíticas de hierro (II) o cobre (I), el peróxido de hidrógeno electrogenerado se descompone en radicales hidroxilo (reacción 9.22); a este proceso se le denomina electro-Fenton (Oturán *et al.*, 2009) y es revisado a profundidad en otro capítulo de esta obra. También es posible usar un ánodo de sacrificio donde su corrosión electroquímica aporta los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  a la solución acuosa.



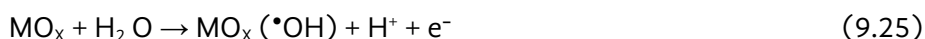
Esta reacción se realiza en condiciones ácidas (pH en el rango de 2-4) para evitar complejos de Fe(II) y Fe(III) o bien la formación de especies metálicas insolubles que no activan el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El papel de los radicales hidroxilos es ampliamente desarrollado en esta obra por lo que no se abundará más en la química homogénea de esta especie. La reactividad del peróxido de hidrógeno es revisada también en otro capítulo y se recomienda al lector interesado a consultarlo.

### 9.7.1.3 Radicales hidroxilos

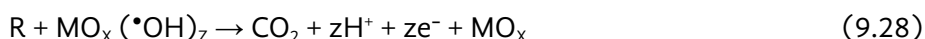
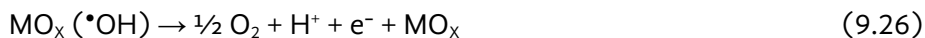
Los radicales  $\bullet\text{OH}$  son los oxidantes más fuertes en una solución acuosa. La tabla 9.5 ilustra la gran reactividad de los radicales hidroxilos con los compuestos orgánicos (reacción 9.24). En el caso de oxidación por transferencia de oxígeno, el primer paso del proceso es la generación de radicales hidroxilos adsorbidos. Los radicales hidroxilos son generados por la descarga de agua (un electrón por molécula de agua, reacción 9.23) (Pourbaix, 1974; Trasatti, 1980; Vitt & Johnson, 1992). Esta reacción es el paso limitante del proceso de oxidación para numerosos materiales, en especial para aquellos que tienen bajos sobrepotenciales de oxígeno, como los óxidos metálicos (Comninellis, 1994; Merga *et al.*, 1994; Trasatti, 1980; Yeo *et al.*, 1989). Estos materiales también se les denomina como activos ya que fácilmente generan oxígeno molecular al oxidar agua en su superficie.



La oxidación electroquímica en un ánodo dimensionalmente estable fabricado con un óxido metálico (ej., RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, etc.) ha sido ampliamente estudiada durante la década de 1980. Trasatti sugirió un esquema general del mecanismo de oxidación que involucra un primer paso de radicales adsorbidos (reacción 9.25) (Trasatti, 1980).



Estos radicales pueden ser fisisorbidos o quimisorbidos. Los radicales fisisorbidos al estar débilmente enlazados a la superficie, en lugar de favorecer las transferencias electrónicas que da lugar a oxígeno molecular (reacción 9.26 y 9.27), reaccionan rápidamente con la materia orgánica siguiendo la reacción 9.28. En caso de existir gran cantidad de ellos, pueden provocar la oxidación de los compuestos hasta dióxido de carbono.



**Tabla 9.5** Lista de varios compuestos orgánicos y su constante de velocidad con radicales hidroxilo

Compuesto orgánico	Constante de velocidad del radical hidroxilo (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Ácido acético	1,6×10 <sup>7</sup>
Anisol	5,4×10 <sup>9</sup>
Benceno	8,0×10 <sup>9</sup>
Bromobenceno	4,4×10 <sup>9</sup>
Clorobenceno	5,5×10 <sup>9</sup>
Etanol	1,9×10 <sup>9</sup>
Formaldehido	0,8×10 <sup>9</sup>
Ácido fórmico	1,3×10 <sup>8</sup>
Ácido maléico	6,0×10 <sup>9</sup>
Nitrobenceno	3,9×10 <sup>9</sup>
P-Nitrofenol	3,8×10 <sup>9</sup>
Fenol	6,6×10 <sup>9</sup>
Resorcinol	1,2×10 <sup>10</sup>
Estireno	6,0×10 <sup>9</sup>

Ácido succínico	$3,1 \times 10^8$
Tolueno	$5,1 \times 10^9$
Xileno-P	$7,5 \times 10^9$

Fuente: (Buxton *et al.*, 1988; Chaplin, 2014; Sudhakaran & Amy, 2013).

Los radicales hidroxilos quimisorbidos modifican la actividad del electrodo provocando óxidos superiores en la superficie (reacción 9.29), lo que no permite alcanzar una completa mineralización de las especies orgánicas (reacción 9.30). Este es el caso de ánodos que son cubiertos con óxidos metálicos, tales como óxidos de iridio ( $\text{IrO}_3/\text{IrO}_2$ ):



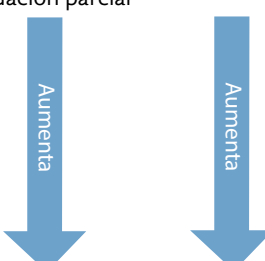
En el caso del platino, se ha observado que ciertas especies generadas durante el proceso de degradación pueden tener adsorción específica al electrodo, lo que retarda la progresión de las moléculas orgánicas y favorece la formación de oxígeno (Więckowski, 1981). Consecuentemente, la oxidación electroquímica depende fuertemente de la naturaleza del material del electrodo, lo que influye en la selectividad y eficiencia del proceso.

Para caracterizar los materiales del ánodo, Comninellis sugiere que los materiales de los electrodos se pueden clasificar en dos tipos: electrodos activos y no activos frente a la producción de  $\bullet\text{OH}$  en presencia de la REO (tabla 9.5) (Panizza & Cerisola, 2009). En la figura 9.3 se representa las diferentes vías que puede tomar una reacción electroquímica cuando se polariza a alto potencial un electrodo en medio ácido. En el caso de los electrodos no activos hay una débil interacción (fisorción) entre el electrodo M y los radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ). Por lo que, la oxidación de materia orgánicos ocurre a través de esta especie radicalaria. La formación de los  $\bullet\text{OH}$  compite con la REO, por lo que, no se debe descuidar el potencial anódico. Este es el caso típico de los electrodos de diamante dopado con boro. Para los electrodos activos hay una interacción fuerte entre el electrodo M y los radicales hidroxilos. En este último caso, ocurre una transferencia de oxígeno entre los radicales hidroxilos y la superficie del ánodo para formar un óxido en la superficie del electrodo. El par  $\text{MO}/\text{M}$  puede actuar como mediador en la oxidación selectiva de sustancias orgánicas, la superficie redox, éste es el caso del  $\text{RuO}_2$  y  $\text{IrO}_2$  (Comninellis, 1994).

Si bien esta terminología es actualmente muy usada en la bibliografía, es difícil describir el comportamiento anódico de los materiales considerando solo la actividad del material. Los electrodos  $\text{RuO}_2$  y BDD representan los dos casos extremos de la adsorción de los radicales hidroxilos y como se observa esta característica provoca un cambio en la cinética de la reacción electroquímica de producción de  $\bullet\text{OH}$  (tabla 9.6). Éste es el origen del mayor sobrepotencial requerido para lograr la oxidación de agua

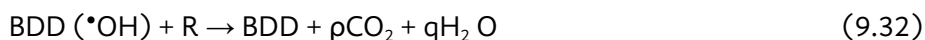
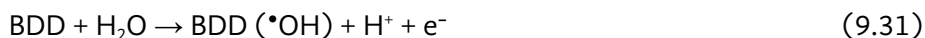
para generar oxígeno, lo que se traduce en un cambio en el potencial necesario para alcanzar la descarga de agua a oxígeno que genera la barrera anódica.

**Tabla 9.6** Potenciales para reacciones de evolución de oxígeno en diferentes ánodos en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Ánodo	Potencial de barrera anódica E vs. SHE	Condiciones	Selectividad	Adsorción
RuO <sub>2</sub>	1,47	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
IrO <sub>2</sub>	1,52	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Pt	1,60	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Grafito pirolítico orientado	1,70	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
SnO <sub>2</sub>	1,90	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
PbO <sub>2</sub>	1,90	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Diamante Dopado con Boro (BDD)	2,30	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mineralización total	Fisorción

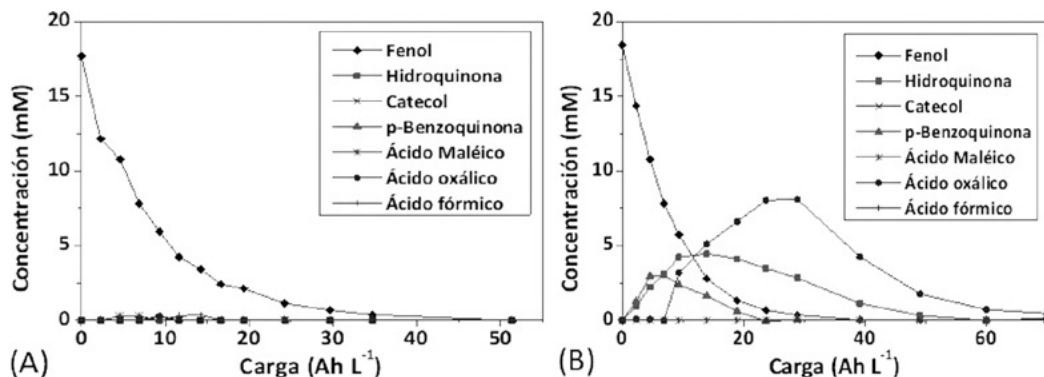
Fuente: (Panizza & Cerisola, 2009).

Al comparar el sobrepotencial de evolución de oxígeno del PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y BDD frente al platino, estos materiales tienen valores más altos. Esto significa que, la producción de especies altamente oxidantes es débilmente adsorbida en la superficie del electrodo, y están disponibles para la mineralización de materia orgánica. El sobrepotencial de evolución de oxígeno aumenta a medida que disminuye la fuerza de adsorción de los radicales hidroxilos en la superficie del electrodo. Así, los materiales de electrodo que favorecen la quimisorción (activos) tienden a provocar una oxidación selectiva (oxidación parcial), como el platino, el IrO<sub>2</sub> o el RuO<sub>2</sub>. Por el contrario, el BDD muestra una menor capacidad de adsorción de las especies radicalarias, por lo que los radicales hidroxilos están disponibles en la superficie del electrodo, y son capaces de reaccionar rápidamente, favoreciendo la mineralización completa (reacción 9.31 y 9.32):



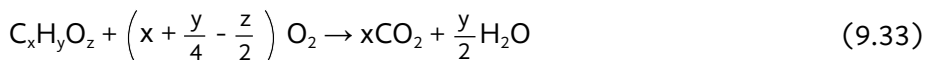
Para ilustrar este hecho, una comparación del desempeño de dos materiales de electrodos (PbO<sub>2</sub>, BDD) usados en el mismo dispositivo de electrólisis, exhibe una gran diferencia de la actividad de estos materiales hacia el fenol (fig. 9.7) (Weiss *et al.*, 2008). La tasa de desaparición del fenol es la misma en ambos materiales, sin embargo, el número y la cantidad de productos intermedios son más altos con PbO<sub>2</sub>; en particular, las quinonas producidas por su oxidación son incluso más tóxicas que el fenol. La pérdida de la toxicidad de la solución se alcanza cuando se eliminan todos los compuestos aromáticos, lo que lleva a un tiempo adicional requerido utilizando un ánodo de PbO<sub>2</sub>.

Figura 9.7 Degradación de fenol y formación de derivados durante la electrolisis



Nota: 1 L de solución de fenol 0,02 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Caudal = 200 L h<sup>-1</sup>,  $i = 142 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $i_{\text{lim}} = 108 \text{ mA cm}^{-2}$ . Reactor sin separador; cátodo: Zr; ánodo: (A) BDD, (B) PbO<sub>2</sub>. Fuente: (Weiss *et al.*, 2008).

Gracias a que el electrodo de BDD no es selectivo y la mineralización es rápida, es posible definir el progreso de la electrólisis en función de la demanda química de oxígeno (DQO), un parámetro global que no depende de la naturaleza de las sustancias orgánicas y de los intermediarios, parámetro que se relaciona con el grado de oxidación logrado.



De acuerdo con Panizza *et al.* (M Panizza, Michaud, Cerisola, & Comninellis, 2001), se puede desarrollar un modelo cinético para la mineralización de la materia orgánica usando un ánodo de BDD haciendo las siguientes suposiciones: (i) la adsorción de la materia orgánica en la superficie del electrodo es despreciable, y (ii) la reacción de los radicales hidroxilo en la materia orgánica es rápida y controlada por la transferencia de masa de la materia orgánica a la superficie del electrodo. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente límite,  $i_{\text{lim}}$ , se puede definir por la siguiente ecuación en función de la DQO (Ec. 9.34).

$$i_{\text{lim}} = 4Fk_m [DQO] \quad (9.34)$$

Donde,  $k_m$  es el coeficiente de la transferencia de masa promedio del reactor ( $\text{m s}^{-1}$ ) y  $F$  es la constante de Faraday.

Bajo condiciones galvanostáticas, se definen dos diferentes regímenes operacionales: (i) bajo la transferencia de carga y (ii) bajo la transferencia de masa. La tabla 9.7 contiene la ecuación del modelo que describe la variación del DQO y la eficiencia de corriente instantánea (ECI) como función de tiempo durante la electrólisis en el ánodo del BDD de una solución que contiene compuestos orgánicos. Este modelo es muy útil porque permite la predicción de la variación del DQO durante la electrolisis, cualquiera que sea el contenido de la materia orgánica de la solución.



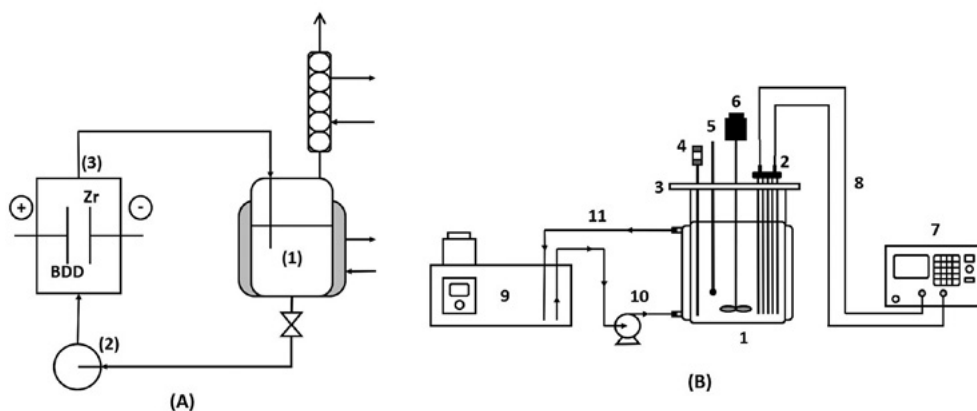
**Tabla 9.7** Ecuaciones que describen la demanda química de oxígeno (DQO) ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ ) y la eficiencia de la corriente instantánea (ECI) en electrooxidaciones con el electrodo BDD

	Eficiencia de corriente instantánea (ECI)	Demanda química de oxígeno (DQO) ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ )
$i_{\text{appl}} < i_{\text{lim}}$ bajo control de la transferencia de carga	$ECI=1$	$DQO(t)=DQO^{\circ} \left(1 - \frac{Ak_m}{V_R} t\right)$
$i_{\text{appl}} > i_{\text{lim}}$ bajo control de la transferencia de masa	$ECI=\exp\left(-\frac{Ak_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$	$DQO(t)=\alpha DQO^{\circ} \exp\left(1 - \frac{Ak_m}{V_R} t\right)$

Fuente: (Panizza & Cerisola, 2005).

Otra ventaja es la irreversibilidad de oxidación vía radicales hidroxilos, gracias a esto no se requiere un separador en la celda electroquímica y se disminuye el potencial de celda necesario para lograr la mineralización, afectando positivamente en el costo del tratamiento. La configuración de una celda electroquímica utilizada en escala de laboratorio consiste en electrodos monopolares planos en modo discontinuo o recirculado. Este diseño simple permite un control efectivo y reproducible de las condiciones hidrodinámicas y facilita el cálculo del coeficiente de transferencia de masa. La figura 9.8 presenta una típica configuración en un proceso recirculado (A) y en un reactor Batch (B).

**Figura 9.8** Proceso recirculado con un reactor electroquímico de un solo compartimiento

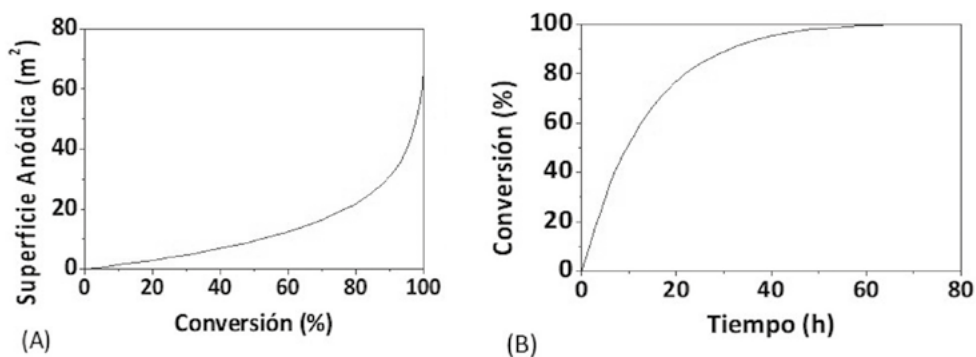


Nota: (A) Proceso recirculado con un reactor electroquímico de un solo compartimiento, (1) tanque de 0,5 L, (2) bomba centrífuga y (3) celda electroquímica. (B) (1) sistema de reactor por lotes, (2) electrodos BDD, (3) tapa, (4) celda de muestreo, (5) termómetro, (6) mezclador mecánico, (7) fuente de alimentación de CC, (8) conexiones eléctricas, (9) termostato, (10) bomba y (11) flujo del refrigerante. Fuente: (Lan *et al.*, 2017).

Varios modelos numéricos propuestos en la literatura destacan el rol de los radicales hidroxilos durante la electrooxidación de la materia orgánica en un ánodo de BDD. Se ha demostrado que la región de actividad química de los radicales hidroxilo es muy cercana a la superficie del BDD ( $< 20 \text{ nm}$ ) (Groenen-Serrano *et al.*, 2013; Marselli *et al.*, 2003).

Sólo las sustancias orgánicas que alcancen la superficie del ánodo pueden ser oxidados por la electrogeneración de radicales hidroxilos. Por esta razón, la oxidación electroquímica vía radicales hidroxilos se considera una oxidación directa, aunque sea mediada por la presencia del radical hidroxilo. Por lo tanto, este proceso heterogéneo está sujeto a limitaciones por la transferencia de masa, por lo que la agitación del reactor juega un papel primordial en la velocidad de la degradación. Usando el modelo presentado en la tabla 7, la relación A/VR requerida para obtener la conversión deseada de DQO puede calcularse para 1 h de electrólisis de 1 m<sup>3</sup> de una solución contaminada bajo una densidad de corriente constante igual al valor límite calculado a t = 0. La figura 9.9A muestra que deben usarse áreas de superficie muy altas en el ánodo cuando la conversión de DQO deseada tiende al 100%. La figura 9.9B muestra como el tiempo de electrólisis varía con el fin de alcanzar un determinado valor de conversión.

Figura 9.9 Superficie necesaria



Nota: (A) Superficie necesaria, A, en función de la conversión  $[(\text{COD}^\circ - \text{COD}(t)) / \text{COD}^\circ]$ . (B) Valor de conversión en función del tiempo. Condiciones de operación  $V = 1 \text{ m}^3$ ,  $i = i_{\text{lim}}^\circ = 241 \text{ A m}^{-2}$ ,  $A = 1 \text{ m}^2$ . Fuente: (Kreysa, 2014).

Para hacer que el proceso sea más eficiente, la densidad de la corriente aplicada se puede modular para operar donde la reacción secundaria de la evolución del oxígeno sea minimizada. Otra alternativa para mejorar la eficiencia puede ser, usar la superficie del electrodo para generar otro oxidante fuerte (el cloro activo o los peroxi-compuestos), además del radical hidroxilo, a partir de la oxidación del electrolito soporte que sea estable y difunda a través de la interface a la disolución. De esta manera reacciona oxidativamente con el compuesto refractario generando dos rutas paralelas de degradación (Sun *et al.*, 2018). Además, la electrosíntesis de oxidantes fuertes diferentes al radical hidroxilo puede generar oxidaciones incompletas que no requieren tanta energía como la mineralización y provocando de esta manera productos de oxidación incompleta que son biodegradables y fáciles de desechar.

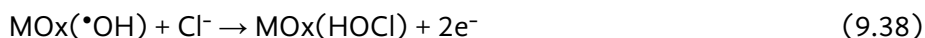
## 9.7.2 Cloro activo

La presencia o adición deliberada de iones  $\text{Cl}^-$  en una disolución durante el tratamiento electroquímico de un efluente, puede acelerar el proceso de degradación de la materia orgánica. En efecto la materia orgánica puede oxidarse sobre el ánodo y también en el seno de la disolución químicamente con las especies oxidantes formadas. Así, la oxidación de anión cloruro (reacción 9.35) puede generar lo que se denomina en la literatura “cloro activo” que es una mezcla de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$  que puede ser generada electroquímicamente al hidrolizar el cloro electrogenerado. Esta mezcla puede usarse para degradar con alta eficiencia ciertos colorantes y contaminantes. La especie predominante depende del pH como se observa en el diagrama de distribución relativa de especies de cloro (fig 9.10). A 25 °C para una concentración de cloruro de  $5 \times 10^{-3}$  M, la hidrólisis de  $\text{Cl}_2$  es casi completa en el rango de  $2.5 < \text{pH} < 6$  generando ácido hipocloroso. El hipoclorito es la especie dominante en el rango de pH arriba de 6. Por ello el valor del pH afecta la eficiencia de la formación de cloro activo: un bajo pH favorece la reacción de evolución de cloro. En contraste, se espera que un alto pH favorezca la oxidación de agua sobre la de cloruro. La oxidación del anión cloruro puede ser directa sobre el electrodo o por vía indirecta con los radicales hidroxilos generados en la electrooxidación.

Oxidación directa del anión cloruro a cloro:

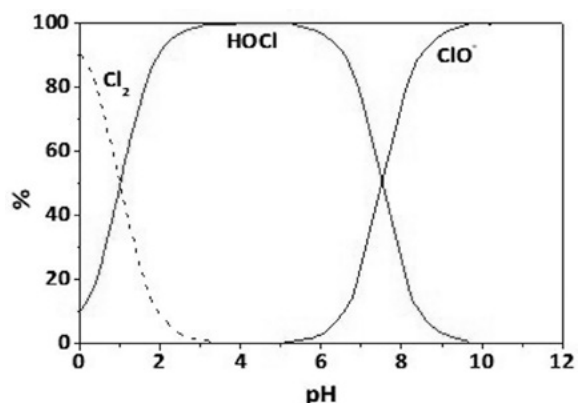


Oxidación indirecta del anión cloruro:



Debido a su poder de oxidación y su estructura química caracterizada por el enlace de polarización Cl-O, las reacciones de  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  con la materia orgánica pueden ser descritas como: (i) reacciones de oxidación, (ii) reacciones de adición y (iii) reacciones de sustitución electrofílica en sitios nucleofílicos (Deborde & Von Gunten, 2008). En contraste a los radicales hidroxilos, la reacción entre la materia orgánica y  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  es más selectiva.

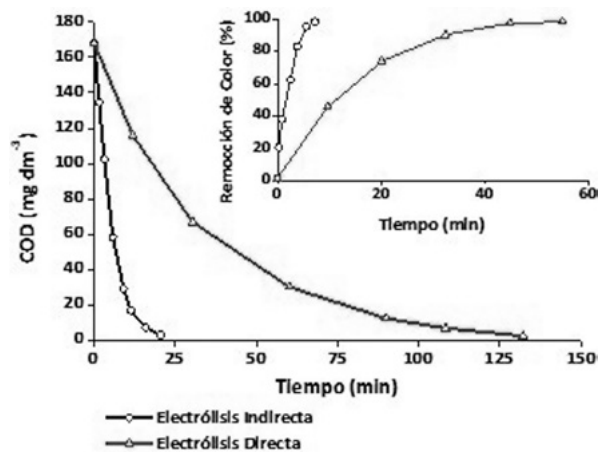
**Figura 9.10** Distribución relativa de las principales especies de cloro acuoso en función del pH a 25 °C y para una concentración de cloruro de  $5 \times 10^{-3}$  M



Fuente: (Deborde & Von Gunten, 2008).

Panizza *et al.* (Panizza *et al.*, 2007) compararon la disminución de DQO y la remoción de color para la electrólisis directa e indirecta empleando cloro activo de una solución de azul de metileno (Fig. 9.11); esta electrólisis indirecta facilita la mineralización y decoloración. El cloro activo posee propiedades de blanqueo (ruptura de sistemas conjugados por oxidación) y la electrólisis indirecta permite superar las limitaciones de transferencia de masa al electrodo acelerando el proceso. La cloración electroquímica se puede usar para la desinfección del agua, el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos refractarios e iones de cloruro, lixiviados de vertederos, productos farmacéuticos, pesticidas, colorantes, etc. (Gonzalez-Rivas *et al.*, 2019).

**Figura 9.11** Comparación de la variación de la DQO y la eliminación del color (inserto) durante la electrólisis directa y mediada [ $[Cl^-] = 1,2 \text{ g L}^{-1}$ ]



Fuente: (Panizza *et al.*, 2007).

Varios estudios usando electrodos ADE muestran que el uso del cloruro de sodio como electrolito (donde se genera cloro activo), mejora la eficiencia o facilita la oxidación anódica de algunos compuestos orgánicos tales como fenol, glucosa, colorantes, pesticidas y disruptores endócrinos. Esta degradación es más rápida, en comparación con otras sales como el sulfato de sodio, carbonato de sodio y nitrato de sodio. Como ejemplo, la oxidación de metomilo (un pesticida) utilizando un ánodo de Ti/RuO<sub>2</sub> no se produce en ausencia de cloruros, mientras que tiene lugar en presencia de NaCl (Grgur & Mijin, 2014).

Entre todos los parámetros que influyen en la producción de cloro activo, el material del ánodo es el parámetro clave para su generación. Los ánodos activos de ADE, como RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>, son los ánodos ideales para producir cloro activo. Kraft *et al.* comparó la eficiencia de producción de hipoclorito para el ánodo dimensionalmente estable utilizando recubrimientos activos de IrO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>, electrodos de platino y BDD (Kraft, 2008). Se destacó que el ADE claramente supera a BDD y Pt para la generación de cloro activo. De hecho, en el caso de electrodos inactivos como el BDD, la formación de cloro activo compite con la descarga de agua. Sin embargo, los estudios comparativos sobre los electrodos de IrO<sub>2</sub> y BDD para la oxidación electroquímica de la orina humana artificial que contiene NaCl y NH<sub>4</sub>Cl fueron investigados por Li *et al.* (Li *et al.*, 2015). Se encontró que los productos finales de iones inorgánicos, incluyendo ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se formaron en BDD, y para el electrodo de IrO<sub>2</sub>, las sustancias finales altamente tóxicas, incluyendo N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y NO<sub>2</sub>, se dejaron en la solución. Esta oxidación completa se atribuyó a la baja actividad de oxidación de los radicales hidroxilos que fueron fuertemente quimisorbidos en la superficie del electrodo activo de IrO<sub>2</sub>.

Además de la reacción directa de transferencia de electrones entre el cloruro y el electrodo, la vía de electrooxidación de Cl<sup>-</sup> puede incluir reacciones de oxidación química con radicales hidroxilos (*vide supra*). Esto conduce a la formación de subproductos no deseados durante la formación electroquímica de cloro activo, siendo estos subproductos: radical cloro, cloritos, cloratos y percloratos (Sirés *et al.*, 2014). Estas especies no son deseadas ya sea porque tienen un menor potencial de oxidación y no aportan a la destrucción del contaminante (clorato y perclorato), o bien pueden generar especies orgánicas cloradas (compuestos orgánicos halogenados, COH) o cloro-aminas; ambas familias de compuestos son potencialmente tóxicos. Las reacciones posibles del cloruro durante una electrolisis, en presencia o ausencia de radicales hidroxilos, se encuentran en la tabla 9.8.

El ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> en mamíferos provocan daño oxidativo a los glóbulos rojos y en exceso producen anemia hemolítica y formación de metahemoglobina (Siddiqui, 1996). La Organización Mundial de la Salud propuso un valor de referencia para el agua potable de 0.2 mg L<sup>-1</sup> para ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> y 0.7 mg L<sup>-1</sup> para ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Se sospecha que el perclorato altera la glándula tiroides y es un potencial carcinogénico. La OMS recomienda que el agua potable contenga un máximo de 0,07 y 0,015 mg L<sup>-1</sup> para la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2008). Por ejemplo, el tratamiento por electrooxidación con BDD

de lixiviado de vertedero que contiene 2587 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> ha llevado a la formación de cloroformo (55% de la cantidad total de COH), trihalometanos, haloacetos, haloacetos y 1,2-dicloroetano. Tales subproductos son altamente tóxicos, a menudo con tasas de toxicidad más altas que las sustancias orgánicas iniciales (McIntyre & Mills, 2012). Por ello en ese tipo de tratamiento indirecto, la formación de dichos subproductos debe minimizarse o evitarse y se deben realizar estudios específicos para probar su inexistencia o concentración. La degradación de estos COH es posible para algunos de ellos extendiendo la duración de la electrólisis como indica Costa *et al.*, usando un ánodo BDD para el tratamiento de solución de ácido negro que contiene NaCl (Costa *et al.*, 2009), pero esto puede ya no hacer económicamente viable el proceso.

**Tabla 9.8** Reacciones de las especies de cloruro durante la electrólisis

Reacciones		
a	$\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{e}^-$ $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 1,36 \text{ V}$
b	$\text{Cl}^- + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}^\bullet$	$k = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
c	$\text{HOCl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ + 3/2 \text{O}_2 + 6\text{e}^-$ $6\text{OCl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 3/2 \text{O}_2 + 6\text{e}^-$	$E^\circ = 0,46 \text{ V}$
d	$\text{OCl}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	(Solución alcalina)
e	$\bullet\text{OH} + \text{OCl}^- \rightarrow \bullet\text{ClO} + \text{OH}^-$ $\bullet\text{OH} + \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$k = 9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k > 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
f	$\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	(Solución alcalina)
g	$\bullet\text{OH} + \text{ClO}_2^- \rightarrow \bullet\text{ClO}_2 + \text{H}^+$ $\bullet\text{OH} + \bullet\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$k = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
h	$\text{ClO}_3^- \rightarrow \bullet\text{ClO}_3 + \text{e}^-$ $\bullet\text{ClO}_3 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HClO}_4$	

Fuente: (Lan *et al.*, 2017).

En los últimos años, numerosos reportes (Kraft, 2007; Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Martínez-Huitle *et al.*, 2015; Peralta-Hernández *et al.*, 2012) han recopilado los estudios realizados sobre la oxidación electroquímica de soluciones sintéticas o aguas residuales que contienen sustancias orgánicas en presencia o ausencia de cloruro de sodio. Las condiciones de operación pueden afectar la eficiencia de la degradación orgánica y fomentar la formación de productos no deseados. En algunos casos determinar las condiciones óptimas de electrólisis no es fácil ya que el sistema de degradación es complejo con posibles interacciones entre los parámetros. Sin embargo, estos resultados proporcionan evidencia de tendencias generales de los parámetros de trabajo que tienen que

ajustarse. Así, se puede seleccionar el material del ánodo y su morfología, la intensidad de la corriente aplicada y la concentración de sustancias orgánicas, la concentración óptima de cloruros, la geometría de la celda y su hidrodinámica. La especie hipoclorito generada es reducible, por lo que es deseable cuando se realizan tratamientos con “cloro activo” trabajar en celda dividida con lo que se evita la destrucción catódica del oxidante (De Moura *et al.*, 2014).

Debido al alto sobrepotencial de la evolución del oxígeno en el ánodo BDD, la oxidación de los iones de cloruro conduce a la formación de clorato y perclorato. Bergmann *et al.* (Bergmann *et al.*, 2009) mostró que la producción de perclorato en el ánodo BDD es aproximadamente 50–100 veces mayor que en el platino y el ánodo ADE. Además, la estructura porosa del ánodo ADE mejora la generación de cloro activo al mantener un pH bajo, lo que favorece localmente la evolución del hipoclorito. Por el contrario, si la celda electroquímica no está dividida, aumentar la velocidad de flujo (o la velocidad de agitación) conduce a la reducción del hipoclorito en el cátodo y dificulta el proceso de oxidación indirecta (Scialdone *et al.*, 2009).

En el caso del BDD, para evitar o limitar la formación de productos no deseados como los cloratos, percloratos o COH es importante controlar la producción de radicales hidroxilos y por ello la correcta selección de la intensidad de corriente aplicada será un factor clave en la degradación y la producción de los productos no deseados:

- Cuando el proceso está limitado por la transferencia de carga y cuando la cinética de la reacción entre los compuestos orgánicos y los radicales hidroxilo es rápida, hay suficientes materiales orgánicos en la superficie del ánodo para eliminar el  $\cdot\text{OH}$  en la superficie del ánodo y, por lo tanto, inhibir la formación de perclorato (Donaghue & Chaplin, 2013).
- Mientras está bajo control de transferencia de masa, se producen muchos radicales hidroxilos; En consecuencia, muchos átomos de oxígeno pueden transferirse a las especies de cloro y sustancias orgánicas para formar percloratos y COH.

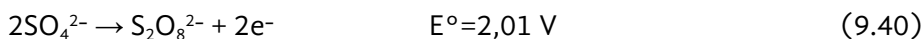
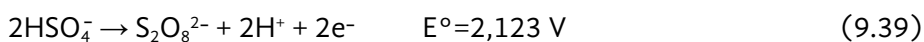
Por ejemplo, para el electrodo de BDD, la electrólisis de una solución que contiene un antibiótico (ciprofloaxina) y 2,2 mM de cloruro se ha demostrado que la remoción de TOC a  $i \approx i_{\text{lim}}^{\circ}$  alcanzó el 90%. Esto se reduce drásticamente al 40% cuando  $i/i_{\text{lim}} > 30$  con una cantidad significativa de COH (medido como halógenos orgánicos adsorbibles, AOX). Además, la formación de  $\text{ClO}_4^-$  solo se observó a densidades de corriente elevadas de ( $i/i_{\text{lim}} > 30$ ) y apareció cuando la materia orgánica estaba cerca de degradarse completamente (Lan *et al.*, 2017).

En el caso de la formación de compuestos orgánicos clorados, que son persistentes al tratamiento electroquímico, se requerirá un segundo paso para eliminarlos, como la adsorción sobre carbón activado.

### 9.7.3 Peroxicompuestos

#### 9.7.3.1 Anión peroxodisulfato (persulfato) y radicales sulfato

Los iones sulfato en los procesos electroquímicos de degradación se pueden presentar en los efluentes de manera natural, o se puede añadir como electrolito soporte para que la solución mejore su conductividad iónica. A diferencia de los cloruros, los sulfatos no se consideran tan contaminantes; la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos los ha incluido en los estándares secundarios de agua potable con una concentración máxima de 1,43 mM. Durante una oxidación electroquímica es posible formar el peroxodisulfato,  $S_2O_8^{2-}$  a partir de la oxidación de especies de sulfato a potenciales muy altos (reacción 9.39 y 9.40) ( $> 2V/SHE$ ):



La producción electroquímica de peroxodisulfatos depende fuertemente del material del electrodo seleccionado, ya que se requieren valores de potencial muy altos y solo electrodos con valor alto del sobrepotencial para la reacción de evolución del oxígeno serán más eficientes en su producción. Antes del año 2000, el platino era la primera elección de ánodo para la electrosíntesis de peroxodisulfatos. Elbs y Schönherr (Elbs & Schönherr, 1895), utilizando sulfato de amonio, obtuvieron una eficiencia de corriente del 85% y asignaron la alta eficiencia de corriente al efecto catalítico de varios cationes no especificados. Según Smit y Hoogland (Smit & Hoogland, 1971), la cobertura de la superficie del platino por el oxígeno fue reemplazada cada vez más por regiones en la superficie del electrodo con iones  $SO_4^{2-}$  adsorbidos, en las cuales se promueve la formación de  $S_2O_8^{2-}$  en lugar de la evolución de oxígeno. Otra explicación es dada por Kasatkin y Rakov (Kasatkin & Rakov, 1965) y propone que ciertos iones bloquean los centros activos del electrodo y favorecen la recombinación del oxígeno atómico, que a su vez, reacciona con las especies de sulfato. Utilizando un ánodo BDD, se ha demostrado que la formación de ácido peroxodisulfúrico coincide con la formación de oxígeno (Kasatkin & Rakov, 1965; Serrano *et al.*, 2002). Provent *et al.* (Provent *et al.*, 2004) y Khamis *et al.* (Khamis *et al.*, 2010) han evidenciado la formación de peroxodisulfato en la superficie BDD utilizando microelectrodos y microscopios electroquímicos de barrido, respectivamente.

En soluciones de ácido sulfúrico, el anión sulfato, el anión hidrógenosulfato y el ácido sulfúrico no disociado coexisten (Khamis *et al.*, 2010; Librovič & Maiorov, 1977). Solo el  $HSO_4^-$  y  $H_2SO_4$  reaccionan con los radicales  $\bullet OH$  para formar los radicales sulfato (reacciones 9.41-9.43) (Caro, 1898; Kolthoff & Miller, 1951; Palme, 1920).



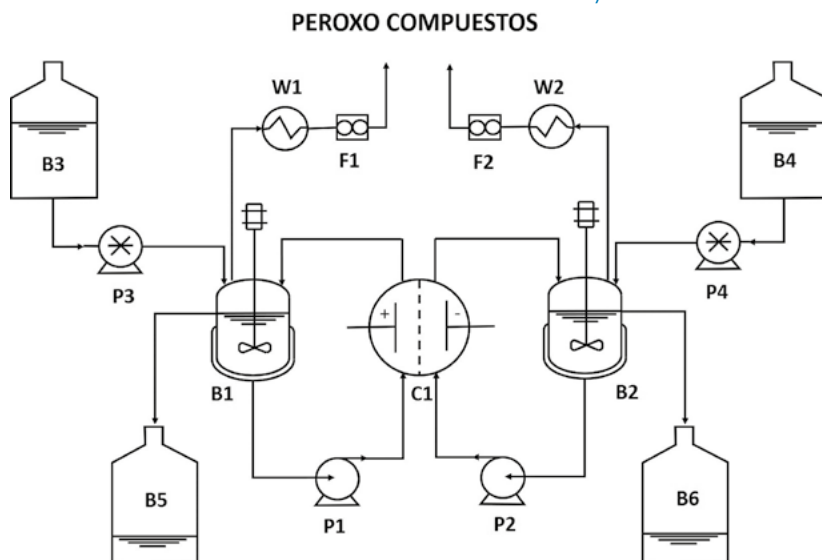




Las constantes de velocidad  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  son  $4,7 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $1,4 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $7,6 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente (Caro, 1898).

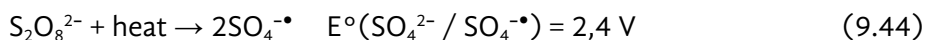
Para producir peroxodisulfato electroquímicamente con una alta eficiencia de corriente, es necesario usar una celda dividida, como la que se muestra en la figura 9.12; esto evita la reducción del peroxodisulfato en el cátodo. Serrano *et al.* (Serrano *et al.*, 2002a) logró una alta eficiencia de corriente (95%) para la electrosíntesis de ácido peroxodisulfúrico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado ( $> 2\text{M}$ ) para temperaturas moderadas ( $8\text{--}10^\circ\text{C}$ ). Esta eficiencia de corriente es mayor que la obtenida en la electrosíntesis industrial en electrodos de platino (alrededor del 70% al 75%) (Balej & Kadeřávek, 1979; Gonway *et al.*, 1981).

**Figura 9.12** Configuración utilizada para la oxidación electroquímica del ácido sulfúrico en los ánodos de Si/BDD



Nota: C1: celda electroquímica; B1 y B2: tanque termorregulado anódico y catódico (resp.) (250 mL); B3 y B4 alimentan el tanque anódico y catódico (10 L); B5 y B6: tanque de purga; P1 y P2: bomba centrífuga que alimenta los compartimentos anódico y catódico. Fuente: (Serrano *et al.*, 2002b).

La reacción de peroxodisulfato con la materia orgánica a temperatura ambiente no es muy eficiente. El peroxodisulfato debe activarse para lograr una alta reactividad. Esta activación puede llevarse a cabo mediante una reacción con un metal como el platino, o suministrando energía lo que permite romper el enlace peroxo y da lugar a la formación de radicales de sulfato.



Generalmente, el  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  es más propenso a la reacción de transferencia de electrones que  $\cdot\text{OH}$  por lo que puede oxidar rápidamente generando especies catiónicas orgánicas que se oxidan rápidamente. En contraste al  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , el  $\cdot\text{OH}$  extrae más rápidamente átomos de hidrógeno de moléculas orgánicas provocando su oxidación por esta vía. Por lo tanto, la oxidación basada en  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  se presenta como un tratamiento electroquímico oxidativo indirecto útil en los POA, con la diferencia de que los POA clásicos están basados en la producción de  $\cdot\text{OH}$ . El radical sulfato tiene algunas características únicas, como ser un aceptor de electrones muy fuerte que permite la degradación de compuestos persistentes y estables frente al radical hidroxilo. Los  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  son capaces de oxidar contaminantes como el tricloroeteno (Liang *et al.*, 2008), el metil-ter-butyl éter (George *et al.*, 2001), los etenos clorados (Shah *et al.*, 2013) y los compuestos perfluorados (Hori *et al.*, 2004). La tabla 9.9 enumera la constante cinética de la oxidación de algunos compuestos orgánicos con radicales de sulfato (Neta, Madhavan, Zemel, & Fessenden, 1977). Como se observa, la velocidad es comparable con la del radical hidroxilo (tabla 9.5), por lo que durante una oxidación electroquímica avanzada con electrodos de alto sobrepotencial de hidrógeno (ej. BDD) las dos especies pueden estar contribuyendo a la degradación eficiente de los compuestos orgánicos contaminantes. Además, el peroxodisulfato es relativamente estable y puede producirse en altas concentraciones, evitando así problemas de limitación de uso y transporte.

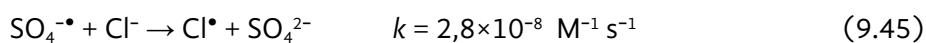
**Tabla 9.9** Constantes de velocidad de reacción del  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  con compuestos aromáticos a pH = 7

Compuesto aromático	Constante de velocidad ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Anisol	$4,9 \times 10^9$
Acetanilida	$3,6 \times 10^9$
Benceno	$3 \times 10^9$
Ácido benzoico	$1,2 \times 10^9$
Acetofenona	$3,1 \times 10^8$
Benzamida	$1,9 \times 10^8$
Ion de trimetilaniolinio	$1,5 \times 10^8$
Benzonitrilo	$1,2 \times 10^8$
Nitrobenceno	$\leq 10^6$
Ácido p-metoxibenzoico	$3,5 \times 10^9$
Ácido p-hidroxibenzoico	$2,5 \times 10^9$
Ácido m-toluico	$2 \times 10^9$
Ácido p-toluico	$1,8 \times 10^9$
Ácido o-toluico	$1,4 \times 10^9$

Ácido benzoico	$1,2 \times 10^9$
Ácido p-bromobenzoico	$1 \times 10^9$
Ácido o-bromobenzoico	$8,7 \times 10^8$
Ácido p-clorobenzoico	$3,6 \times 10^8$
Ácido p-acetilbenzoico	$2 \times 10^8$
Ácido Tereftálico	$1,7 \times 10^8$
Ácido p-cianobenzoico	$3,3 \times 10^7$
Ácido p-nitrobenzoico	$\geq 10^6$

Se ha demostrado en numerosos estudios electroquímicos dedicados a los procesos de oxidación avanzada que el uso de sulfato de sodio como electrolito mejora la remoción de la materia orgánica. Por ejemplo, Muruganathan *et al.* (Muruganathan *et al.*, 2010) observaron que la mineralización efectiva de ketoprofeno mejora cuando el electrolito soporte es  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en comparación con el  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NaCl}$ . Rodrigo *et al.* consiguió la mayor eliminación de DQO de los residuos del molino de aceite de oliva y la mayor tasa de descomposición de los cianuros obtenidos utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito, en comparación con el  $\text{NaCl}$  (Canizares *et al.*, 2006; Cañizares *et al.*, 2005). Estos autores explicaron que este fenómeno se debía a la generación de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , que forma de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  el cual es más reactivo que el peroxodisulfato.

Un aspecto importante en los procesos basados en radicales está relacionado con la composición de la matriz de agua. Lutze *et al.* demostró que la presencia de iones cloruro y bicarbonato puede afectar los procesos de oxidación basados en  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  (Lutze *et al.*, 2015). De hecho, la reacción entre los radicales sulfato y los cloruros conduce a la formación de un radical de cloruro ( $\text{Cl}^{\bullet}$ ) que puede formar compuestos orgánicos halogenado, ya que estos radicales de halógeno inician una cascada de reacciones con las insaturaciones de moléculas orgánicas (reacción 9.45 y 9.46) (McElroy, 1990). A un pH bajo ( $< 5$ ), se favorece la reacción del clorato no deseado, mientras que a un pH mayor ( $> 5$ ) los radicales de cloruro reaccionan con el agua para formar radicales hidroxilos. La conversión de radicales de sulfato en radicales hidroxilos puede verse obstaculizada por la presencia de bicarbonatos que eliminarán el  $\text{Cl}^{\bullet}$ .



Con el fin de tratar las aguas residuales industriales con bajas concentraciones de especies orgánicas biorrefractarias, Vatistas *et al.* propone un nuevo proceso combinado de dos pasos donde separa la producción electroquímica de peroxodisulfatos y posteriormente lo activa calentando la disolución (conversión de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) lo que provoca la oxidación de compuestos orgánicos (Vatistas *et al.*, 2005). El primer paso consiste en

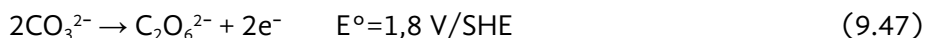
sintetizar electroquímicamente el peroxodisulfato a través de radicales hidroxilos utilizando un ánodo BDD y a baja temperatura ( $T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con una alta concentración de iones de sulfato. El peroxodisulfato, que es relativamente estable en estas temperaturas, puede producirse en altas concentraciones. El segundo paso consiste en introducir el peroxodisulfato en las aguas residuales precalentadas ( $T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), donde se activa y los contaminantes orgánicos se oxidan de manera eficiente.

En otro ejemplo, se ha explorado el tratamiento electroquímico de efluentes reales generados en la industria petrolera en medio de sulfatos, los resultados alentadores usando Ti/Pt en una celda batch se explican por la alta producción de persulfatos que se puede obtener en estas condiciones. Sin embargo, empleando BDD se obtiene mejores resultados, debido a una combinación de rutas de degradación donde participan los radicales OH fisisorbidos y el radical sulfato, ambos electrogenerados (Rocha *et al.*, 2012).

### 9.7.3.2 Peroxodicarbonatos

El uso de ánodos con un alto sobrepotencial de oxígeno para el tratamiento electroquímico de soluciones que contienen carbonatos o fosfatos puede llevar a una oxidación electroquímica indirecta con la mediación de peroxodicarbonato ( $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ ) o peroxodifosfato ( $\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ ), respectivamente.

El peroxodicarbonato ( $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ ) y el percarbonato ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) tienen una amplia gama de usos como oxidantes y agentes de blanqueo. La principal ventaja es que estos compuestos son productos biodegradables, no tóxicos y seguros para el medio ambiente. El peroxodicarbonato se puede obtener por oxidación de carbonato, pero posee valores de potencial mucho menor que las anteriores, por lo que también su poder oxidante es limitado (reacción 9.47).



Saha *et al.* (Saha, Furuta, & Nishiki, 2003) informaron sobre un método para la producción de peroxodicarbonato en BDD en 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Se encontró que la eficiencia de corriente de la formación de peroxodicarbonato de sodio dependía significativamente de la densidad de corriente, el material del ánodo, la concentración de electrolito, el pH y la geometría de la celda. La eficiencia de corriente máxima para producir peroxodicarbonato de sodio fue del 82% a una densidad de corriente de  $0,05\text{ A cm}^{-2}$  después de 30 min de electrólisis en una solución 1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en una celda no dividida a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Velázquez-Peña *et al.* (Velázquez-Peña *et al.*, 2013) compararon la influencia de la geometría de la celda a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{pH} > 10$ , encontrando que la formación de peroxocarbonatos se favorece a bajas densidades de corriente y a altas concentraciones de carbonatos, utilizando una celda dividida.

Otra forma de generar peroxodicarbonato saturando con  $\text{CO}_2$  una solución de NaOH (Saha *et al.*, 2004) lo que genera bicarbonato (reacción 9.48). La oxidación de

estas disoluciones a 5 °C con una densidad de corriente de 50 mA cm<sup>2</sup> después de 30 min de electrólisis permite la obtención del oxidante con una eficiencia de corriente del 70% (reacción 9.49).



Chardon *et al.* (Chardon *et al.*, 2017) realizaron la electrólisis de soluciones concentradas de carbonato a bajas temperaturas en una celda no dividida usando una concentración inicial de 1,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 720 mA cm<sup>2</sup> a pH = 11.

El modelado de la generación electroquímica de peroxodicarbonato, teniendo en cuenta su descomposición química, indican la necesidad de una alta densidad de corriente para que la reacción sea eficiente. Se ha demostrado el drástico efecto del pH en la degradación con esta especie, ya que después de 24 h los contaminantes se eliminaron completamente a pH = 11, mientras que el 75% de ellos aún están presentes a pH = 3,3. En caso de requerir estabilizar el peroxodicarbonato generado, puede usarse metasilicato de sodio durante la electrólisis que forma un aducto que permite su aislamiento (Ruiz *et al.*, 2007).

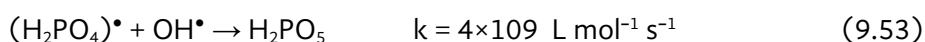
### 9.7.3.3 Peroxofosfatos

Los peroxofosfatos tienen una amplia gama de aplicaciones, entre ellas el tratamiento de aguas residuales y el tratamiento de aguas contaminadas por petróleo. Debido a sus propiedades similares al peroxodisulfato, el peroxodifosfato (P<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>4-</sup>) también se puede usar en otros procesos como sustituto; esto es más amigable con el medio ambiente, ya que los fosfatos se pueden eliminar de los desechos acuosos más fácilmente que los sulfatos. El ácido peroxodifosfórico no se produce comercialmente; en cualquier caso, solo el peroxofosfato tetrapotásico se produce a escala comercial. La electrosíntesis de K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se puede realizar en un ánodo de platino en condiciones alcalinas, con una eficiencia de corriente baja debido a la competencia de la descarga de agua. La adición de ciertos reactivos (fluoruro, tiocianato o nitrato) bloquea los sitios del ánodo de la evolución del oxígeno en el proceso. En consecuencia, se favorece la oxidación directa de fosfato a peroxodifosfato sobre el proceso de oxidación con agua; como resultado, se obtienen mayores eficiencias de corriente (70% -75%). Sin embargo, algunos de los reactivos pueden ser tóxicos o altamente corrosivos para el platino. Por lo tanto, para obtener peroxodifosfato libre de impurezas, se requiere una purificación extensa. Esto aumenta los costos de fabricación considerablemente y, por lo tanto, no es una opción para el tratamiento de aguas residuales.



En este contexto, Canizares *et al.* (Canizares *et al.*, 2005) demostraron que la producción de peroxodifosfato por electrólisis en electrodo de BDD a partir de  $K_3PO_4$  ( $< 1$  M) en condiciones alcalinas ( $pH = 12,5$ ,  $i = 1250$  A  $m^{-2}$ ,  $T = 25$  °C); se obtiene un producto de alta calidad con buena eficiencia faradaica, buena conversión y buen rendimiento (superior al 70%). Sin embargo, observaron que la electrólisis a altas concentraciones de  $K_3PO_4$  daña la superficie del electrodo de diamante y aparecen pequeños círculos de corrosión por lo que recomendaron el uso de  $K_3PO_4$  es soluciones más diluidas.

Además, la electrólisis de las soluciones de fosfato diácido en pH ácido conduce a la generación del ácido peroxomonofosfórico (reacción 9.52 y 9.53) (Weiss *et al.*, 2008). En estas condiciones, el dihidrogenofosfato se oxida en el ánodo y forma el radical asociado, el cual reacciona con los radicales hidroxilos generados por la oxidación del agua para formar el ácido final. Sin embargo, el proceso es menos eficiente que la generación de peroxodifosfato en soluciones alcalinas, debido a la menor estabilidad química del compuesto de peroxomonofosfórico.



## 9.8 Conclusión

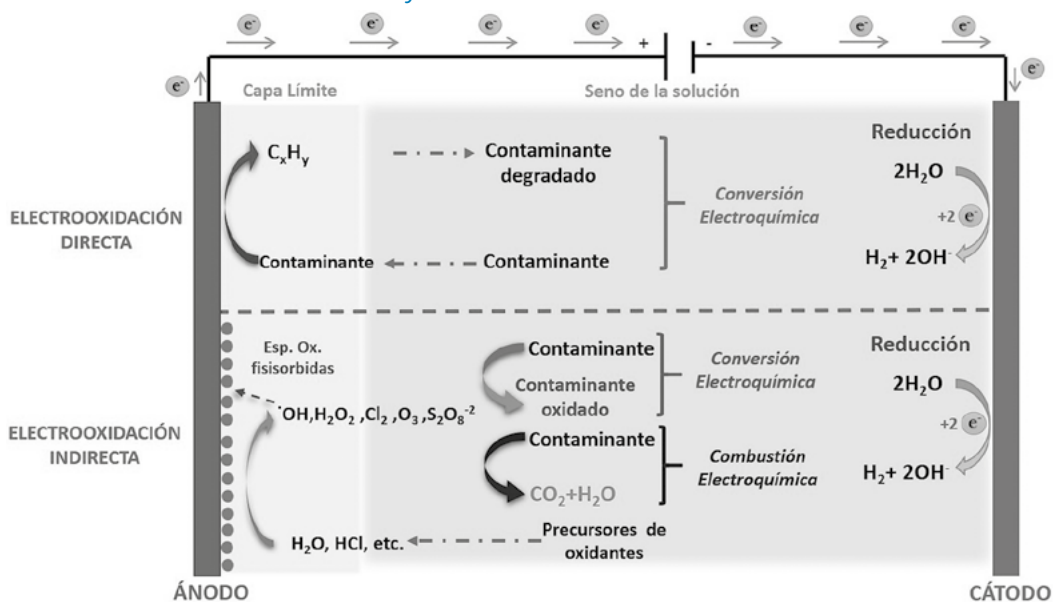
Si las aguas residuales se tratan en el lugar de origen, la electroquímica se puede considerar como una buena opción para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes. Este proceso se puede utilizar solo o combinado con otros procesos. Las dos vías de realizar este tratamiento son: a) La oxidación electroquímica directa que consiste en la transferencia de electrones entre las especies electroactivas y el ánodo y b) la oxidación electroquímica avanzada o oxidación electroquímica indirecta, que emplea especies altamente oxidantes electrogeneradas. La vía directa ha revelado las siguientes limitaciones:

- No todos los contaminantes son electroactivos.
- Durante la oxidación anódica, pueden ocurrir adsorciones y el ensuciamiento en la superficie del ánodo, lo que puede afectar o bloquear la transferencia de electrones.
- La tasa de remoción orgánica está limitada por la transferencia de masa, debido al agotamiento de la materia orgánica en la solución. Esta limitación por transferencia de masa conduce a una disminución en la eficiencia de la corriente durante la electrólisis, lo que aumenta considerablemente el costo energético.

La oxidación electroquímica indirecta permite superar todas estas limitaciones. Los mediadores son oxidantes fuertes que son electrogenerados en el electrodo a partir del agua (radicales hidroxilos), oxígeno (ozono y peróxido de hidrógeno), o de sales

(cloro activo o peroxocompuestos). Las sales ya pueden estar presentes en el efluente, o pueden agregarse para hacer que la solución sea conductora. Una comparación de ambos enfoques se presenta en la figura 9.13.

**Figura 9.13** Comparación entre un método de electrooxidación directa y la electrooxidación indirecta



Los mediadores electrogenerados se pueden clasificar en uno de los dos grupos siguientes:

1. Especies muy reactivas con fuerte poder oxidante. Para este caso, la reacción química con sustancias orgánicas no es selectiva y se puede alcanzar una mineralización completa; además la oxidación es irreversible. No se requiere el uso de una celda electroquímica dividida, y la implementación tecnológica es más simple. Además, podría considerarse la reutilización de aguas residuales tratadas. Los radicales hidroxilos, producidos por oxidación de agua directa, pertenecen a este grupo o bien los radicales sulfatos obtenidos de persulfatos electrogenerados son ejemplos de este grupo. Su vida media es muy baja ( $10^{-9}$  s en el agua) y su acción se realiza exclusivamente cerca del ánodo, como la oxidación directa, en consecuencia el uso de estas especies tiene limitaciones de transferencia de masa.
2. Los otros oxidantes electrogenerados presentados en este capítulo pertenecen al grupo de oxidantes selectivos (menos poder oxidante). En condiciones específicas, son lo suficientemente estables como para poder realizar reacciones químicas homogéneas con materia orgánica. Su principal ventaja es su capacidad para tratar soluciones diluidas, o incluso microcontaminantes. La mineralización completa de sustancias orgánicas no es factible, o es difícil

de lograr. En este contexto, el acoplamiento de procesos puede ser una buena opción. Por ejemplo, la oxidación electroquímica indirecta permite que la solución se vuelva biodegradable antes de ser tratada biológicamente.

Las condiciones operativas, como el pH, la hidrodinámica de la celda o la densidad de corriente aplicada, entran en juego en el desempeño del proceso, no solo para la tasa de conversión y eficiencia faradaica, sino también para la estabilidad del oxidante electrogenerados. Sin embargo, el material del ánodo es el parámetro más importante a considerar en esta aplicación. Debido a que todos los oxidantes se forman a altos potenciales, la reacción competitiva es la formación de oxígeno. Se requiere un material de ánodo con un alto sobrepotencial de oxígeno. En este contexto, el desarrollo del electrodo de diamante dopado con boro (BDD) tuvo un impacto significativo en la electrosíntesis de los siguientes oxidantes fuertes: ozono, radicales hidroxilos, peroxodisulfato (cuya forma activada es el radical sulfato), peroxodifosfato y peroxodicarbonato. Este material tiene alta eficiencia de corriente, como buena resistencia a la corrosión, resistencia a la pasivación, desgraciadamente aún su alto costo evita la masificación de la técnica.

En presencia de cloruros y empleando un electrodo BDD se debe tener más cuidado de las condiciones experimentales. Por ejemplo, si la intensidad de la corriente aplicada es mucho más alta que la intensidad de corriente límite, puede ocurrir la formación de subproductos como cloratos, percloratos o compuestos orgánicos halogenados que son potencialmente tóxicos. Por lo tanto, se necesita un estudio específico para buscar las condiciones operativas adecuadas para limitar la formación de especies tóxicas no deseadas. Se dará preferencia a ADE ( $\text{IrO}_2$  /  $\text{RuO}_2$ ), que han demostrado ser los ánodos más eficientes para la generación de cloro activo; estos ánodos tienen buen desempeño en la industria cloro-alkali y en la desinfección de piscinas privadas, por lo que se asegura una buena estabilidad en la oxidación del ion cloruro.

## Referencias

- Abbasia, M. & A. R. Soleymanib (2014). "Electrochemical ozone production for degradation of organic pollutants via novel electrodes coated by nanocomposite materials" en Ajay Kumar Mishra (ed.) *Nanocomposites in wastewater treatment*: Jenny Stanford Publishing, 292 p.
- Anglada, Á., A. Urtiaga & I. Ortiz (2009). "Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: Fundamentals and review of applications" en *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 84(12), pp. 1747-1755.
- Arihara, K., C. Terashima & A. Fujishima (2007). "Electrochemical production of high-concentration ozone-water using freestanding perforated diamond electrodes" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154(4), pp. E71-E75.
- Balej, J., & M. Kadeřávek (1979). "Influence of sulphuric acid concentration on current yield of peroxodisulphate" en *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 44(5), pp. 1510-1520.
- Barrera Díaz, C. E. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, Barcelona: Reverté.



- Bergmann, M. E. H., J. Rollin & T. Iourtchouk (2009). "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes" en *Electrochimica Acta*, vol. 54(7), pp. 2102-2107.
- Brillas, E. & C. A. Martínez Huitle (2015). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 87, núm. 4, pp. 166-167; 603-643.
- Brillas, E., R. Sauleda & J. Casado (1997). "Peroxicoagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144.
- Buxton G. V., Greenstock C.L. (1988). "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$  in aqueous solutions)" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 17 (2), p. 513.
- Cañizares, P. *et al.* (2005). "Electrochemical treatment of diluted cyanide aqueous wastes" en *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 80(5), pp. 565-573.
- Cañizares, P. *et al.* (2005). "Electrochemical synthesis of peroxodiphosphate using boron-doped diamond anodes" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152(11), pp. D191-D196.
- Cañizares, P. *et al.* (2006). "Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes" en *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 81(8), pp. 1331-1337.
- Cañizares, P. *et al.* (2009). "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes" en *Journal of Environmental Management*, vol. 90(1), pp. 410-420.
- Cañizares, P. *et al.* (2009). "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39(11), p. 2143.
- Carey, J. J., C. S. Christ Jr. & S. N. Lowery (1995). *Method of electrolysis employing a doped diamond anode to oxidize solutes in wastewater*. Google patents. Disponible en <https://patents.google.com/patent/US5399247A/en>.
- Caro, H. (1898). "Hauptversammlung des vereins deutscher chemiker am 1. bis 4. juni 1898 zu darmstadt" en *Angewandte Chemie*, vol. 11, pp. 845-846.
- Chaplin, B. P. (2014). "Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications" en *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16(6), pp. 1182-1203.
- Chardon, C. P. *et al.* (2017). "Efficient Electrochemical Production of Peroxodicarbonate Applying DIACHEM® Diamond Electrodes" en *ChemistrySelect*, vol. 2(3), pp. 1037-1040.
- Cominellis, C. (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment" en *Electrochimica Acta*, vol. 39(11-12), pp. 1857-1862.
- Cominellis, C., & A. de Battisti (1996). "Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution" en *Journal de Chimie Physique*, vol. 93, pp. 673-679.
- Cominellis, C., *et al.* (2008). "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D" en *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 83(6), 769-776.
- Costa, C. R., F. Montilla, E. Morallón & P. Olivi (2009). "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions" en *Electrochimica Acta*, vol. 54(27), pp. 7048-7055.

- De Moura, D. C. *et al.* (2014). "Active chlorine species electrogenerated on Ti/RuO<sub>2</sub>. 3TiO<sub>2</sub> surface: electrochemical behavior, concentration determination and their application" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 731, pp. 145-152.
- Deborde, M. & U. R. S. Von Gunten (2008). "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: a critical review" en *Water Research*, vol. 42(1-2), pp. 13-51.
- Donaghue, A., & B. P. Chaplin (2013). "Effect of select organic compounds on perchlorate formation at borondoped diamond film anodes" en *Environmental Science & Technology*, vol. 47(21), pp. 12391-12399.
- Egerton, T. A. & P. A. Christensen (2004). "Photoelectrocatalysis processes" en Simon Parsons (ed.) *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, London, UK: IWA Publishing, p. 169.
- Elbs, K., & O. Schönherr (1895). "Studien über die Bildung von Überschwefelsäure." en *Zeitschrift Für Elektrochemie*, vol. 2(12), pp. 245-252.
- Emamjomeh, M. M., & M. Sivakumar (2009). "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes" en *Journal of Environmental Management*, 90(5), pp. 1663-1679.
- EPA (2008). *Interim drinking water health advisory for perchlorate*: U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C.
- Espinoza Montero, P. J. *et al.* (2013). "Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD Electrodes" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160(7), pp. G3171-G3177.
- Feng, J., & D. C. Johnson (1990). "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137(2), pp. 507-510.
- Fierro, S., *et al.* (2009). "Pseudo-potentiostatic electrolysis by potential buffering induced by the oxygen evolution reaction" en *Electrochemistry Communications*, vol. 11(7), pp. 1358-1361.
- Foller, P. C. & C. W. Tobias (1982). "The anodic evolution of ozone" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129(3), pp. 506-515.
- George, C., H. El. Rassy & J. M. Chovelon (2001). "Reactivity of selected volatile organic compounds (VOCs) toward the sulfate radical (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)" en *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 33(9), pp. 539-547.
- Conway, B. E. *et al.* (1981). *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol. 4., New York: Plenum Press.
- González Rivas, N., H. Reyes Pérez & C. E. Barrera Díaz (2019). "Recent Advances in Water and Wastewater Electrodisinfection" en *ChemElectroChem*, vol. 6(7), pp. 1978-1983.
- Grgur, B. N. & D. Ž. Mijin (2014). "A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 429-438.
- Groenen Serrano, K. *et al.* (2013). "Role of hydroxyl radicals during the competitive electrooxidation of organic compounds on a boron-doped diamond anode" en *Electrocatalysis*, vol. 4(4), pp. 346-352.
- Hoigné, J. & H. Bader (1983). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: dissociating organic compounds" en *Water Research*, vol. 17(2), pp. 185-194.
- Hori, H. *et al.* (2004). "Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches" en *Environmental Science & Technology*, vol. 38(22), pp. 6118-6124.

- Ibanez, J. G. & K. Rajeshwar (1997). *Environmental electrochemistry*: Academic Press.
- Ibanez, J. G, B. A. Frontana Uribe & R. Vásquez Medrano (2016). "Paired Electrochemical Processes: Overview, Systematization, Selection Criteria, Design Strategies, and Projection" en *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 60(4), pp. 247-260.
- Jiang, P. Y. (1992). "Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals" en *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88(12), pp. 1653-1658.
- Kahyaoglu, A., B. Beden & C. Lamy (1984). "Oxydation electrocatalitique du glycerol sur electrodes d'or et de platine en milieu aqueux" en *Electrochimica Acta*, vol. 29(10), pp. 1489-1492.
- Kapalka, A., G. Fóti & C. Comninellis (2009). "The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes" en *Electrochimica Acta*, vol. 54(7), pp. 2018-2023.
- Kapalka, A. et al. (2010). "Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment" en C. Comninellis, G. Chen (eds.) *Electrochemistry for the Environment*, Springer Verlag: New York
- Kapalka, A. et al. (2008). "Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode" en *Electrochemistry Communications*, vol. 10(9), pp. 1215-1218.
- Kasatkin, E. V. & A. A. Rakov (1965). "Kinetics and mechanism of low-temperature electrochemical oxidation at high anode potentials" en *Electrochimica Acta*, vol. 10(2), pp. 131-140.
- Khamis, D., E. Mahé, F. Dardoize & D. Devilliers (2010). "Peroxdisulfate generation on boron-doped diamond microelectrodes array and detection by scanning electrochemical microscopy" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 40(10), pp. 1829-1838.
- Kirk, D. W., H. Sharifian & F. R. Foulkes (1985). "Anodic oxidation of aniline for waste water treatment" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 15(2), pp. 285-292.
- Kolthoff, I. M. & I. K. Miller (1951). "The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium<sup>1</sup>" en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73(7), pp. 3055-3059.
- Kraft, A. (2007). "Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material" en *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2(5), pp. 355-385.
- Kraft, A. (2008). "Electrochemical water disinfection: a short review" en *Platinum Metals Review*, vol. 52(3), pp. 177-185.
- Kraft, A., et. al (2006). "Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte" en *Electrochemistry Communications*, vol. 8(5), pp. 883-886.
- Kreysa, Gerhard, K. Ota, R. F. Savinell (eds.) (2014). *Encyclopedia of applied electrochemistry*, New York: Springer.
- Lan, Y. et al. (2017). "On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode" en *Electrochimica Acta*, vol. 231, pp. 309-318.
- Li, H. et al. (2015). "Electrocatalytic oxidation of artificial human urine by using BDD and IrO<sub>2</sub> electrodes" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 738, pp. 14-19.
- Liang, C. et al. (2008). "Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media" en *Chemosphere*, vol. 70(3), pp. 426-435.
- Librovich, N. B. & V. D. Maiorov (1977). "Ionic-molecular composition of aqueous sulfuric acid solutions at 25°" en *Russian Chemical Bulletin*, vol. 26(3), pp. 621-623.
- Lutze, H. V, N. Kerlin & T. C. Schmidt (2015). "Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: formation of chlorate, interconversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate" en *Water Research*, vol. 72, pp. 349-360.

- Malpass, G. R. P. *et al.* (2006). "Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137(1), pp. 565-572.
- Marselli, B. *et al.* (2003). "Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes" en *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150(3), p. D79.
- Martínez Huitle, C. A. & E. Brillas (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 87(3-4), pp. 105-145.
- Martínez Huitle, C. A. & S. Ferro (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes" en *Chemical Society Reviews*, vol. 35(12), pp. 1324-1340.
- Martínez Huitle, C. A. *et al.* (2015). "Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review" en *Chemical Reviews*, vol. 115(24), pp. 13362-13407.
- Martínez Huitle, C. A. *et al.* (2015). "Single and coupled electrochemical processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review" en *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 13362-13407
- Martínez Huitle, C. A. & E. Brillas (2008). "Electrochemical alternatives for drinking water disinfection" en *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47(11).
- McElroy, W. J. (1990). "A laser photolysis study of the reaction of sulfate (1-) with chloride and the subsequent decay of chlorine (1-) in aqueous solution" en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94(6), pp. 2435-2441.
- McIntyre, A. D., & C. F. Mills (2012). *Ecological toxicology research: effects of heavy metal and organohalogen compounds*: Springer Science & Business Media.
- Meas, Y., L. A. Godínez & E. Bustos (2011). "Ozone generation using boron-doped diamond electrodes" en *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization and applications*: Wiley, pp. 311-331.
- Merga, G. *et al.* (1994). "Reactions of OH and SO<sub>4</sub>.<sup>bul.</sup>-with some halobenzenes and halotoluenes: a radiation chemical study" en *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98(37), pp. 9158-9164.
- Michaud, P., *et al.* (2000). "Preparation of peroxodisulfuric acid using boron-doped diamond thin film electrodes" en *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3(2), pp. 77-79.
- Morais da Silva, L., L. A. de Faria & J. F. C. Boodts (2003). "Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency" en *Electrochimica Acta*, vol. 48(6), pp. 699-709.
- Munichandraiah, N. (2010). "Electrocatalysis" en *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 90, núm. 2, pp. 261-270
- Murugananthan, M. *et al.* (2010). "Anodic oxidation of ketoprofen-An anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 180(1-3), pp. 753-758.
- Neta, P. *et al.* (1977). "Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds" en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99(1), pp. 163-164.
- Nidheesh, P. *et al.* (2019). "Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 1. Applications in Water and Wastewater Treatment" en *ChemElectroChem*, vol. 6(8), pp. 2124-2142.
- Oturan, N. *et al.* (2009). "Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review" en *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 19(5), pp. 235-255.

- Palme, H. (1920). "Studien über die Zersetzung der Überschwefelsäure" en *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 112(1), 97–130.
- Panizza, M., et al. (2007). "Electrochemical degradation of methylene blue" en *Separation and Purification Technology*, vol. 54(3), pp. 382-387.
- Panizza, M. & G. Cerisola (2005). "Application of diamond electrodes to electrochemical processes" en *Electrochimica Acta*, vol. 51(2), pp. 191-199.
- Panizza, M. & G. Cerisola (2009). "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants" en *Chemical Reviews*, vol. 109(12), pp. 6541-6569.
- Panizza, M., et al. (2001). "Anodic oxidation of 2-naph-thol at boron-doped diamond electrodes" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 507(1-2), pp. 206-214.
- Pelskov, Y. V. et al. (1987). "Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 228(1-2), pp. 19-27.
- Peralta Hernández, J. M. (2012). "A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes" en *International Journal of Electrochemistry*, 18 p.
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*. Hoston, Texas: National Association of Corrosion Engineers.
- Provent, C. et al. (2004). "Boron-doped diamond electrodes and microelectrode-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate" en *Electrochimica Acta*, vol. 49(22–23), pp. 3737-3744.
- Rajeshwar, K. et al. (1994). "Electrochemistry and the environment moving I static I" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, pp. 1077-1091.
- Rocha, J. H. B. et al. (2012). "Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry" en *Fuel Processing Technology*, vol. 96, pp. 80-87.
- Ruiz, E. J. et al. (2007). "Electrochemical syntheses of sodium percarbonate" en *Aqueous Solution. ECS Transactions*, vol. 3(18), pp. 29-35.
- Saha, M. S., T. Furuta & Y. Nishiki (2003). "Electrochemical synthesis of sodium peroxycarbonate at boron-doped diamond electrodes" en *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6(7), pp. D5-D7.
- Saha, M. S., T. Furuta & Y. Nishiki (2004). "Conversion of carbon dioxide to peroxycarbonate at borondoped diamond electrode" en *Electrochemistry Communications*, vol. 6(2), pp. 201-204.
- Sánchez Carretero, A. et al. (2011). "Production of strong oxidizing substances with BDD anodes" en *Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization, and applications*, pp. 281-310.
- Santana, M. H. P. et al. (2009). "Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164(1), pp. 10-17.
- Scialdone, O. et al. (2009). "Electrochemical oxidation of organics in water: role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl" en *Water Research*, vol. 43(8), pp. 2260-2272.
- Serrano, K. et al. (2002a). "Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes" en *Electrochimica Acta*, vol. 48(4), pp. 431-436.
- Serrano, K., et al. (2002b). "Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes" en *Electrochimica Acta*, vol. 48(4), pp. 431-436.
- Shah, N. S., et al. (2013). "Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/ peroxides: a comparative study" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 263, pp. 584-592.

- Siddiqui, M. S. (1996). "Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate" en *Water Research*, vol. 30(9), pp. 2160-2170.
- Sirés, I., et al. (2014). "Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21(14), pp. 8336-8367.
- Smit, W. & J. G. Hoogland (1971). "The mechanism of the anodic formation of the peroxodisulphate ion on platinum—I. Establishment of the participating anion" en *Electrochimica Acta*, vol. 16(1), pp. 1-18.
- Stucki, S. et al. (1991). "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21(2), pp. 99-104.
- Stucki, S. et al. (1985). "In situ production of ozone in water using a membrane electrolyzer" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132(2), pp. 367-371.
- Subba Rao, A. N. & V. T. Venkatarangiah (2014). "Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21(5), pp. 3197-3217.
- Sudhakaran, S. & G. L. Amy (2013). "QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification" en *Water Research*, vol. 47(3), pp. 1111-1122.
- Sun, S. G., P. A. Christensen & A. Wieckowski (2007). *In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis*: Elsevier, 558 p.
- Sun, Y. et al. (2018). "Efficient electrochemical hydrogen peroxide production from molecular oxygen on nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts" en *ACS Catalysis*, vol. 8(4), pp. 2844-2856.
- Trasatti, S. (1980). "Preliminary note electrocatalysis by oxides—attempt at a unifying approach" en *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 111, pp. 125-131.
- Vatistas, N., et al. (2005). "21. Oxidant Production on BDD Anodes and Advanced Oxidation Processes" en *Diamond Electrochemistry*, pp. 1-26.
- Velázquez Peña, S. et al. (2013). "Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 230, pp. 272-278.
- Vitt, J. E. & D. C. Johnson (1992). "The Importance of Anodic Discharge of H<sub>2</sub>O in Anodic Oxygen-Transfer Reactions" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139(3), pp. 774-778.
- Von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation" en *Water Research*, vol. 37(7), pp. 1443-1467.
- Weiss, E., K. Groenen Serrano & A. Savall (2008). "A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, pp. 329-337.
- Weiss, E., Sáez, et al. (2008). "Electrochemical synthesis of peroxomonophosphate using boron-doped diamond anodes" en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38(1), pp. 93-100.
- Więckowski, A. (1981). "The classification of adsorption processes of organic compounds on platinum electrode. The role of water molecules chemisorbed on platinum" en *Electrochimica Acta*, vol. 26(8), pp. 1121-1124.
- Wu, W., Z. H. Huang & T. T. Lim (2014). "Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water" en *Applied Catalysis A: General*, vol. 480, pp. 58-78.



- Yeo, I. *et al.* (1989). "Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bis-muth-doped lead dioxide" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136(5), pp. 1395-1401.
- Zhou, W. *et al.* (2019). "Activated carbon as effective cathode material in iron-free Electro-Fenton process: integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogeneration, activation, and pollutants adsorption" en *Electrochimica Acta*, vol. 296, pp. 317-326



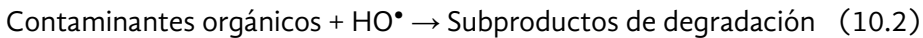


## PROCESOS FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

Montserrat Castañeda Juárez<sup>a</sup>, Luis Antonio Castillo Suárez<sup>a</sup>,  
Ivonne Linares Hernández<sup>a</sup>, Flor Avendaño Sanjuan<sup>b</sup>

### 10.1 Reacción Fenton

La reacción de Fenton fue reportada por primera vez en 1894 por H. J. Fenton, y se describe como la formación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) a través de la reacción que ocurre entre iones ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), como lo muestra la reacción 10.1. Los radicales formados, tienen un elevado potencial de oxidación ( $E^\circ=2.80\text{ V}$ ) y pueden atacar sustratos orgánicos e inducir efectos como la desmineralización, desfenolización, decoloración, desintoxicación y la eliminación de DQO en aguas residuales (reacción 10.2):



Existen diversos parámetros que influyen sobre la reacción de Fenton, algunos de ellos se describen a continuación.

#### 10.1.1 Dosis de $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe}^{2+}$

La eficiencia de la reacción de Fenton incrementa al aumentar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{Fe}^{2+}$ , porque hay una mayor producción de radicales  $\text{HO}^\bullet$ . Sin embargo, un exceso en la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se convierten en demanda química de oxígeno (DQO) remanente (Arimi, 2017) y produce radicales hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$   $E^\circ=1.65\text{ V}$ ) (reacción 10.3), los cuales disminuyen la eficiencia de la reacción (reacción 10.4); por otro lado, la reacción entre dos radicales  $\text{HO}^\bullet$  puede generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacción 10.5) (Ameta *et al.*, 2018).

La concentración óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{Fe}^{2+}$  depende del tipo y la concentración de los contaminantes, pero en general, algunos autores señalan que la relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  debe ser menor a 10 (Mirzaei *et al.*, 2017).



<sup>a</sup> Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México.

<sup>b</sup> Universidad Iberoamericana. Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, Ciudad de México, C.P. 01219, Departamento de Ingeniería Química.



### 10.1.2 Temperatura

El incremento de temperatura aumenta la velocidad de reacción entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$  generando  $\text{HO}^\bullet$  adicionales, además, mejora la eficiencia de eliminación de materia orgánica, ya que es superada la energía de activación facilitando las reacciones de oxidación (Mirzaei *et al.*, 2017). Sin embargo, ocurre la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en agua y oxígeno, para minimizar este efecto se debe reducir la dosis a altas temperaturas. Una desventaja de operar a temperaturas elevadas es que se genera  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , disminuyendo la remoción de DQO. Las temperaturas óptimas para la reacción de Fenton se encuentran en el rango de 25 a 50°C, mejorando la remoción de carbón orgánico total (COT) del 45 al 60% (Arimi, 2017).

### 10.1.3 pH

El pH es el parámetro de mayor influencia en el rendimiento de la reacción de Fenton, el proceso es favorecido a valores de pH ácidos, siendo de 2.5 a 3 los valores óptimos, esto se complementa con el potencial de oxidación de los  $\text{HO}^\bullet$ , el cual disminuye al incrementar el pH.

A valores de pH altos, se forman óxidos y oxo-hidróxidos de hierro (Arimi, 2017), disminuyendo la eficiencia del proceso.

## 10.2 Procesos Fenton

Las reacciones de Fenton pueden ser llevadas a cabo de forma homogénea o heterogénea, dependiendo del precursor de  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 10.2.1 Fenton homogéneo

En el proceso de Fenton homogéneo los catalizadores (iones ferrosos) se disuelven uniformemente en la solución, favoreciendo la producción de  $\text{HO}^\bullet$  a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para poder llevar a cabo este proceso es necesaria la adición de sales de Fe como  $\text{FeSO}_4$ . La primera etapa de esta reacción involucra la generación constante de  $\text{HO}^\bullet$ , posteriormente, debido al consumo de  $\text{Fe}^{2+}$ , y a la generación de  $\text{Fe}^{3+}$ , la eficiencia de la reacción disminuye, esto se debe a que se producen radicales hidroperoxilo, como lo muestra la reacción 10.6.



Sin embargo, las limitaciones de la reacción de Fenton homogéneo se deben principalmente a la alta concentración de iones de Fe ( $50\text{-}80 \text{ mg L}^{-1}$ ) que son requeridas para la

remoción efectiva de compuestos orgánicos, por lo que se deben aplicar tratamientos posteriores, para minimizar la cantidad de Fe en los efluentes (Mirzaei *et al.*, 2017). Además en este proceso, ocurre la generación de grandes cantidades de lodos (Ameta *et al.*, 2018), debido a la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  como resultado del aumento de pH.

### 10.2.2 Fenton heterogéneo

El Fenton heterogéneo tiene como objetivo ampliar el rango de pH y reducir los problemas asociados con la separación de Fe en los efluentes; para ello se realiza la inmovilización de especies de Fe en soportes sólidos, en donde la formación de  $\text{HO}^\bullet$  ocurre por la reacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa y la especie de hierro fijada en la superficie del material. La ventaja es la baja cantidad de Fe requerida en el material. Las desventajas son la quimisorción de compuestos presentes en solución formando complejos metálicos, y la lixiviación de Fe a la solución, ya que a altas temperaturas se deteriora el medio de soporte a partículas finas (Mirzaei *et al.*, 2017).

Para minimizar estas desventajas, se debe tener en cuenta las propiedades del catalizador como: área superficial, volumen de poro, densidad, porosidad y tamaño de poro, para ello, se han desarrollado diferentes métodos de dopaje los cuales modifican la estructura de los materiales para lograr un mayor rendimiento catalítico, mejorando la actividad, selectividad y estabilidad (Mirzaei *et al.*, 2017). Dentro de estos métodos se encuentran los electroquímicos, el método sol-gel, precipitación, impregnación, evaporación, entre otros. En general, han sido utilizados como materiales soporte la sílica, arcillas, carbón activado, resinas, óxidos de hierro insolubles como goethita, magnetita o hematita y zeolitas (Ameta *et al.*, 2018).

## 10.3 Clasificación de los procesos Fenton

### 10.3.1 Foto-Fenton / Solar-Fenton

Este tipo de procesos son asistidos por luz UV (Foto-Fenton) (FF) o radiación solar (Solar-Fenton) (SF), y tiene la ventaja de regenerar constantemente  $\text{Fe}^{2+}$ , mejorando el rendimiento de la reacción (reacción 10.7).



La desventaja de este sistema implica la necesidad de operar a pH entre 2.8-3.5, para asegurar que el  $\text{Fe}^{2+}$  y las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  ejerzan su función catalítica, evitando la precipitación de hierro inactivo (oxo-hidróxidos) y maximizando la concentración de especies fotoactivas (Clarizia *et al.*, 2017; Rahim Pouran *et al.*, 2015; Villegas-Guzman *et al.*, 2017).

Los procesos de FF y SF han sido aplicados para la remoción de contaminantes emergentes: plaguicidas, colorantes, fármacos, nitrobenzeno, clorofenoles, bifenilos

policlorados, entre otros. Algunos estudios han reportado que los policarboxilatos, aminopolicarboxilatos y oxalatos forman complejos estables con Fe(III), permitiendo que el proceso se realice a pH cercano a la neutralidad (Clarizia *et al.*, 2017; Hernandez-esparza & Prato-garcia, 2009).

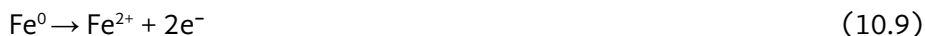
### 10.3.2 Electro-Fenton / Foto Electro-Fenton

En el proceso de Electro-Fenton (EF), además de las reacciones básicas antes descritas, el mecanismo incluye la generación electrolítica *in situ* de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el cátodo, por la reducción de oxígeno (reacción 10.8); y la producción de Fe<sup>2+</sup> en el ánodo, por la oxidación de Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup> (reacción 10.9) (He & Zhou, 2017; Sruthi *et al.*, 2018).

Cátodo



Ánodo



El proceso de Foto Electro-Fenton (FEF) es una mejora del EF, el cual es foto asistido mediante luz ultravioleta (UVA y UVC) o solar para llevar a cabo la foto-excitación de los complejos de Fe<sup>3+</sup> formados en la reacción de Fenton (reacción 10.10 y 10.11) para producir Fe<sup>2+</sup> y HO•, por lo que aumenta la eficiencia del proceso. El ion Fe<sup>2+</sup> fotogenerado puede posteriormente catalizar la reacción de Fenton, formando Fe<sup>3+</sup> y cerrando el ciclo (reacción 10.12 y 10.13) (Ganiyu *et al.*, 2018).



### 10.3.3 Galvano-Fenton

El sistema Galvano-Fenton (GF) tiene como finalidad producir *in situ* el ión Fe<sup>2+</sup> (Lugo-Lugo *et al.*, 2014), (reacción 10.9), por la diferencia de potencial eléctrico entre dos placas metálicas llamadas electrodos, las reacciones que describen este proceso, se basan en el potencial de celda, el cual resulta de  $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ . A diferencia de los procesos EF, este no requiere energía eléctrica para la generación del catalizador. Las reacciones en el proceso GF se relacionan: con la generación del Fe<sup>2+</sup>, la formación del HO• por la dosificación externa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la oxidación de materia orgánica (Alcalá-Delgado *et al.*, 2018) (reacción 10.10 y 10.12).

### 10.3.4 Sono Fenton / Sono Foto-Fenton

Las ondas de ultrasonido tienen una frecuencia mayor al límite superior de la audición humana (aproximadamente 20 kHz). Cada onda de ultrasonido crea ciclos de expansión y compresión; en el ciclo de expansión se puede generar cavitación acústica (burbujas microscópicas). Estas cavidades o burbujas se generan entre las moléculas de agua, y como consecuencia de su rompimiento, se produce presión y temperatura elevada, además de HO• (reacción 10.14). Como consecuencia del proceso, pueden eliminar compuestos orgánicos por pirólisis directa o por oxidación. La desventaja del proceso es su baja producción de HO•.



El método de Sono-Fenton (SOF) aprovecha las ventajas del ultrasonido y del reactivo de Fenton para mejorar la degradación de contaminantes orgánicos. Durante el proceso, el Fe<sup>2+</sup> es continuamente generado por las ondas de ultrasonido (reacción 10.15 y 10.16), además ayuda a la destrucción de lodos generados (Rahman *et al.*, 2019).

Durante el proceso de sono-foto-Fenton (SFF), con la aplicación de luz UV, la cantidad de HO• incrementa aún más. Se ha demostrado que la cantidad de sales de hierro requerida es menor en el proceso SFF respecto al SOF, además en el SFF la cantidad de hierro presente en el agua tratada es menor (Ameta *et al.*, 2018).



### 10.3.5 Fenton-like

En la reacción de Fenton-like, el Fe<sup>3+</sup> generado en la reacción de Fenton convencional, es reducido nuevamente a Fe(II) por otra molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formando un radical hidroperoxilo (HO<sub>2</sub>•) y un H<sup>+</sup> (reacción 10.17). El efecto neto es la desprotonación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para crear dos diferentes especies oxígeno-radical, con agua (H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>) como subproducto (Hu Y. *et al.*, 2018). Los radicales hidroxilo son la segunda especie más oxidante, e inician la descomposición de contaminantes orgánicos por abstracción de hidrógeno o adición de hidroxilos (Cheng *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2018)



Así mismo se conoce como reacciones Fenton-like, aquellas en donde los iones Fe<sup>2+</sup> son substituidos por otros metales. Este proceso reduce costos y mejora la eficiencia del sistema (Fernandes *et al.*, 2018). Tal es el caso de Xue, *et al.*, 2019, quienes realizaron una comparación de los sistemas Fenton (CaO<sub>2</sub> / Fe(II)) y Fenton-like (CaO<sub>2</sub> / Fe(III))

para la degradación de benceno. Los resultados indicaron que la degradación fue más rápida en el sistema ( $\text{CaO}_2 / \text{Fe(II)}$ ), sin embargo ( $\text{CaO}_2 / \text{Fe(III)}$ ) mantuvo una capacidad de oxidación estable durante más tiempo (Xue *et al.*, 2019).

Otro ejemplo de reacciones Fenton-like es donde se aplican agentes para formar complejos con hierro, el uso de estos agentes permite además superar el inconveniente del bajo requerimiento de pH de la reacción clásica de Fenton. Los agentes quelantes incluyen sustancias húmicas, policarboxilatos, ácidos aminopolicarboxílicos y polioxo-metalatos. Los ligandos afectan la reactividad de los complejos de Fe cambiando sus potenciales redox, promoviendo su reacción con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y compitiendo con los contaminantes presentes (Zhang & Zhou, 2019). Este proceso se toca más a fondo en el siguiente capítulo (capítulo 11).

### 10.3.6 Bioelectro-Fenton

El primer proceso Bioelectro-Fenton fue propuesto por Zhu y Ni en 2009, este se basa en la aplicación de cultivos bacterianos fijados como una biocapa a un soporte en una cámara anódica, por la cual, a través de un circuito eléctrico externo fluye un potencial eléctrico hacia la cámara catódica y, en la cual se genera el  $\text{H}_2\text{O}_2$  bajo las reacciones de un proceso EF convencional (Zhu & Ni, 2009).

Lo más atractivo de esta tecnología es su alta eficiencia, baja toxicidad, que no se requiere energía eléctrica, ya que es generada por los microorganismos, además, no se generan lodos y es posible emplear el mismo influente como sustrato para la biocapa mejorando la eficiencia (Li *et al.*, 2016).

Este proceso ha permitido la remoción de colorantes, fármacos y compuestos orgánicos como el azul 113 en 91.5%, naranja II en 100%, naranja 7 en 89%, diclofenaco en 97 %, ibuprofeno en 86%, paracetamol en 70%, fenol en 95% y P-nitrofenol en 96%. Los rendimientos en la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dependen del tipo de electrodo empleado y flujo de aire, que va desde 22.1 hasta 3100  $\text{mg L}^{-1}$  (Li X. *et al.*, 2018).

## 10.4 Aplicaciones de los procesos Fenton en el tratamiento de aguas

### 10.4.1 Agua residual industrial

En la tabla 10.1 se muestran las aplicaciones de diferentes procesos Fenton en aguas residuales reales, así como las condiciones de operación y las eficiencias obtenidas en función de la remoción de diferentes contaminantes.

**Tabla 10.1** Aplicación de los procesos Fenton en el tratamiento de aguas residuales reales

Autor, año	Clasificación	Condiciones experimentales	Resultados
Meng <i>et al.</i> , 2019	Fenton Clásico	Agua residual del procesamiento de minerales sulfurosos DQO Inicial = 276 mg L <sup>-1</sup> y 130 mg L <sup>-1</sup> pH= 2-4, t= 5 min relación molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 5	DQO = 101mg L <sup>-1</sup> 30 mg L <sup>-1</sup>
Leifeld <i>et al.</i> , 2018	Fenton y foto Fenton-like	Agua residual de agro-alimentos DQO inicial= 100g L <sup>-1</sup> COT inicial= 2604 mg L <sup>-1</sup> DBO inicial= 34000 mg L <sup>-1</sup> Turbidez= 171 NTU pH=3, t =120 min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000, 3000 y 5000 mg L <sup>-1</sup> Fe <sub>tot</sub> (propio del agua residual) = 9 mg L <sup>-1</sup>	DQO (Fenton like)= 1575 mg L <sup>-1</sup> DQO (Foto Fenton like)= 1035 mg L <sup>-1</sup> Turbidez (Fenton like)= 92.4 UTN Turbidez (Foto Fenton like)= 37.3 UTN
Ruiz Delgado <i>et al.</i> , 2018	Foto Fenton-like	Agua residual proveniente de la molinenda de aceitunas Agente quelante: polifenoles presentes en el agua residual de aceitunas Fe= 0.1 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50 mg L <sup>-1</sup> . Área irradiada = 3.08 m <sup>2</sup> Volumen total= 39 L pH=7.8-8.2, t=120 min Energía aplicada=20-50 kJ L <sup>-1</sup> 200 µg L <sup>-1</sup> de terbutrin, pentaclorofenol y diclofenaco	90% de la degradación de los 3 microcontaminantes terbutrin, pentaclorofenol y diclofenaco
Vilardi <i>et al.</i> , 2018	Fenton heterogéneo	Agua residual de curtiduría H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO (m/m) =0.5 Nano partículas Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m) = 0.75 pH = 3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO (m/m) =0.75 Nano partículas Fe <sup>0</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m) = 0.15 pH = 2.5	Cr(VI)= 100% COT= 70% DQO=73% Fenoles=88%  COT= 81.15% DQO=87.44% Fenoles 94.04%
Xia, <i>et al.</i> , 2018	Electro-Fenton	Agua residual real con metronidazol Metronidazol = 1000 mg L <sup>-1</sup> DQO= 26 789 Electrodos de hierro pH 3.00, t= 2.5 h, J=30 mA cm <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =75 mmol L <sup>-1</sup>	DQO= 62% IB=incrementa de 0.17-0.45 Metronidazol = > 95%

## 10.4.2 Agua residual de la industria farmacéutica

En la tabla 10.2 se muestran algunas aplicaciones de reacciones de Fenton para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria farmacéutica, en donde los más comunes han sido Fenton homogéneo, EF, SF y tratamientos acoplados.

**Tabla 10.2** Aplicación de los procesos Fenton en el tratamiento de la industria farmacéutica

Autor, año	Clasificación	Condiciones experimentales	Resultados %
Shetty y Verma, 2013	Fenton homogéneo	Inicial: DQO = 4000-10000 mg L <sup>-1</sup> STD = 8486 mg L <sup>-1</sup> Relaciones molares 1:1 hasta 1:3 1:1 - 7350 mg L <sup>-1</sup> FeSO <sub>4</sub> , 900 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:2 - 3675 mg L <sup>-1</sup> FeSO <sub>4</sub> , 900 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1:3 - 2178 mg L <sup>-1</sup> FeSO <sub>4</sub> , 800 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2                      1:3 91% Fenol            96% Fenol 64% STD             32% STD 99% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 72% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Dwivedi et al., 2016	Fenton homogéneo	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 1:1, T = 25°C Inicial: 442.08 mg L <sup>-1</sup> (CBZ), IB = 0.29, TOC = 43595 mg L <sup>-1</sup>	96.88% CBZ        50.10% CBZ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3.0g L <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 11.6 10 min pH 2)        g L <sup>-1</sup> , pH 3.5)
Mansour et al., 2015	Electro-Fenton	Celda de 1 L con cátodo de carbón de 280 cm <sup>2</sup> y ánodo de platino, bajo agitación y O <sub>2</sub> de 450 mL min <sup>-1</sup> , 0.5 mM Fe <sup>2+</sup> , pH 3, 18 °C 500 mA, 0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Acoplado a sistema biológico de lodos activados a 25°C. Sulfametazina Inicial: IB 0.17, TOC: 188.7 mg L <sup>-1</sup>	EF: 7.5 % TOC a 100 min Acoplado: 81.4% TOC a 100 min IB a 100 min: 0.35
Ganzenko et al., 2017	Electro Fenton – Biológico	EF: Celda de 1.4 L con cátodo de carbono de 475 cm <sup>2</sup> y ánodo de DDB de 193 cm <sup>2</sup> , bajo agitación y aireación, 230 mL de electrolito soporte y 0.2 mM Fe <sup>2+</sup> , pH 2.9, 0.05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , y 200 0 500 mA IB inicial: 0.03 IB a 2h: 0.61	EF: 90% de cafeína y 5-Fluoroacil, 60% DQO a 200 mA en 2h EF-B: 90% DQO a 3 d de tratamiento biológico
	Biológico – Electro Fenton		99% DQO a 4 h de EF a 500 mA
Foteinis et al., 2018	Solar Fenton	pH 2.7, 30 W m <sup>-2</sup> , FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe: 30, 60, 90. 125 y 150	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe: 30-42% COT 60-51% COT 90-65% COT 125-79% COT 150-74 % COT



### 10.4.3 Agua residual de la industria textil

La tabla 10.3 muestra algunas aplicaciones de proceso Fenton aplicados al tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias textiles, en donde los porcentajes de remoción de COT son superiores a 67%.

**Tabla 10.3** Aplicación de los procesos Fenton en el tratamiento de la industria textil

Autor	Clasificación	Condiciones experimentales	Resultados %
Blanco <i>et al.</i> , 2014	Fenton	216 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> 1650 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 1:18.75 pH = 3, T= 25°C Industria textil de España	64 % COT, 70 % DQO 96 % Color, 99.9 % SS, 99.7 % Turbiedad
			Acoplado a reactor biológico 92 % COT, 86 % DQO 95.6 % Color, 99.9 % SS, 99.7 % Turbiedad
Giray <i>et al.</i> , 2018	Fenton / Sono-Fenton	pH = 3, 4.5 0.1 g L <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , 1.40 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 45 min Ultrasonido: 35 kHz Industria Textil de Turquía	pH 3 70 % DQO Fenton 77% DQO -Sono-Fenton
			pH 4.5 67 % DQO Fenton 70% DQO- Sono-Fenton
Babaei <i>et al.</i> , 2017	Fenton Sono-Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 6 mM Composito MNPs@C obtenido por co-precipitación 180 min Colorante: rojo 16	Fenton: 41.6 % Sono-Fenton: 100 %
Kaur <i>et al.</i> , 2018	Electro-Fenton	Reactor de 1.5 L, ánodo de Ti/RuO <sub>2</sub> , cátodo de aluminio, agitación continua. pH 3 Tiempo de retención: 142 min, 1.10 A, Fe: 0.55 mM Industria textil de India	84.16 % DQO 94 % Color
Gilpavas <i>et al.</i> , 2017	Electrocoagulación / Fenton o Foto Fenton	Reactor de 150 mL, Fe <sup>2+</sup> :1 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2 mL L <sup>-1</sup> (1.96 mM), pH 3 UV 365 nm, 140 rpm de agitación IB inicial: 0.212 Industria textil de Colombia	Electrocoagulación / Fenton: 74 % DQO en 90 min, IB 0.68 Electrocoagulación / Foto-Fenton: 87 % DQO en 90 min, IB 0.74

## 10.4.4 Plaguicidas

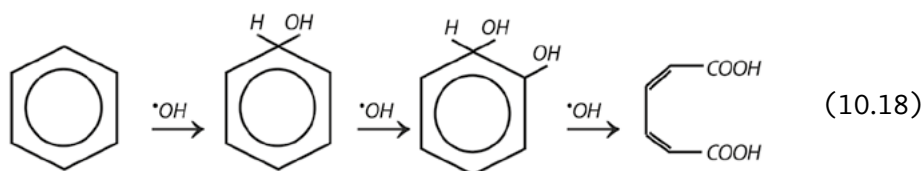
Otra aplicación de los procesos Fenton es en el tratamiento de plaguicidas, al considerarse como compuestos orgánicos persistentes al ambiente. En la tabla 10.4, se exponen las condiciones experimentales para el tratamiento de diferentes plaguicidas, por medio de la reacción de Fenton mostrando eficiencias del 60, 80 y en algunos casos superiores al 90%.

**Tabla 10.4** Aplicación de los procesos Fenton en el tratamiento de plaguicidas

Autor	Clasificación	Condiciones experimentales	Resultados %
Domínguez <i>et al.</i> , 2018	Electro Fenton	Degradación de Lindano J=50-1000 mA cm <sup>-2</sup> , Fe <sup>2+</sup> = 0.05 mM Lindano= 5-10 mg L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> electrogenerado	80% COT
Conte <i>et al.</i> , 2018	Foto Fenton	Herbicida 2, 4 D= 30 mg L <sup>-1</sup> agente quelante: oxalato (ferrioxalato) pH = 5, Fe= 3 mg L <sup>-1</sup> , 47.5 mg L <sup>-1</sup> oxalato 10.92 mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol <sup>-1</sup> 2,4-D, t= 180 min 31.6 W m <sup>-2</sup>	63.8 % degradación del herbicida
Guelfi <i>et al.</i> , 2019	Electro Fenton y Fotelectro Fenton	Herbicida Metribuzin 0.523 mM pH= 3, 0.5 mM Fe <sup>2+</sup> , t= 420 min electrólisis J= 100 mA cm <sup>-2</sup> , Lámpara UVA= 4W	COT= 100%
Ye <i>et al.</i> , 2019	Solar Fenton	Pentaclorofenol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0-2.5 mM, Fe <sup>2+</sup> = 2-10 mg L <sup>-1</sup> pH= 3.0 - 9 Agente quelante: ácido oxálico: Relación molar Fe/Ac. Ox. = 1:0-1: 13.5	97.5 % COT
Diaw <i>et al.</i> , 2017	Electro Fenton	Herbicida fenilurea fluometuron Fe <sup>2+</sup> = 0.1 mM, pH = 3 J = 200-300 mA, Ánodo de DDB y Pt	98% COT

## 10.5 Procesos Fenton acoplados a tratamientos biológicos

El acoplamiento Fenton/biológico resulta ser uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas con compuestos orgánicos tóxicos o recalcitrantes, siendo una alternativa de mejora para los sistemas convencionales. Esto es debido a que los procesos Fenton han demostrado favorece el incremento del índice de biodegradabilidad (IB), generando compuestos intermediarios más bioasimilables en influentes con alto contenido de materia orgánica recalcitrante (Lago *et al.*, 2016). Las moléculas son oxidadas no selectivamente por los HO• y pueden ser degradadas a compuestos intermediarios de menor tamaño molecular (Ledezma *et al.*, 2012), como describe la reacción 10.18.



Los HO<sup>•</sup> pueden hidroxilar a los compuestos aromáticos (Neyens & Baeyens, 2003), de esta forma se puede favorecer la formación de pequeñas cadenas alifáticas de ácidos carboxílicos altamente biodegradables.

### 10.5.1 Aplicaciones del proceso acoplado

Debido a que los procesos Fenton incrementan el IB, la principal aplicación es el acoplamiento como una etapa previa a un tratamiento biológico convencional de aguas residuales. La tabla 10.6 presenta las eficiencias de remoción en procesos acoplados Fenton/biológicos.

**Tabla 10.5** Acoplamiento de los procesos Fenton a tratamientos biológicos

Autor, año	Tipo de agua	Proceso Fenton	Proceso Biológico	% remoción
Martínez <i>et al.</i> , 2018	Industria farmacéutica	Fenton convencional H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 7.5 mg mg <sup>-1</sup> COT 7.2·10 <sup>-2</sup> mgFe mg <sup>-1</sup> COT Tiempo=2h	SBR Tiempo:48 h TRH 20 d TRS	PF:34 COT PB:93 COT Total:95.3COT
Baiju <i>et al.</i> , 2018	Lixiviado de residuos sólidos	Electro-Fenton heterogéneo pH=2, Tiempo= 90 min Catalizador=50 mg L <sup>-1</sup> Volt= 5V Área electrodo: 25cm <sup>2</sup>	Aerobio de mezcla completa pH=8 T= 37°C Agitación= 110 rpm Incubación= 120 h	PF:82 DQO PB:82 DQO Total:97 DQO
Blanco <i>et al.</i> , 2012	Agua residual textil	Fenton convencional pH=3 Fe <sup>2+</sup> = 216 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1650 mg L <sup>-1</sup>	SBR pH= 7.5 TRH: 24 h T= 25°C	PF:64 COT PB:78 COT Total:92 COT
Guo <i>et al.</i> , 2010	Lixiviado de residuos sólidos	Fenton convencional pH= 3 FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O= 20 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =20 ml L <sup>-1</sup>	SBR TRH= 20 h pH=6.5-8.5 Flujo de aire=15L min <sup>-1</sup>	PF:50.3 DQO PB:56.9 DQO Total: 78.6DQO
Sirtori <i>et al.</i> , 2009	Industria farmacéutica	Solar Fenton pH=2.6-2.8 Fe <sup>2+</sup> =20 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =66 mM Tiempo= 190 min	Biomasa fija pH=7 Operación Batch Flujo recirculación= 500L h <sup>-1</sup>	PF:33 DQO PB:62 DQO Total: 95 DQO

Nota: SBR= alimentación por lote, COT=carbono orgánico total, DQO= demanda química de oxígeno, PF=proceso Fenton, PB=proceso biológico, THR=tiempo de retención hidráulico, TRS=tiempo de retención de sólidos, T=temperatura.

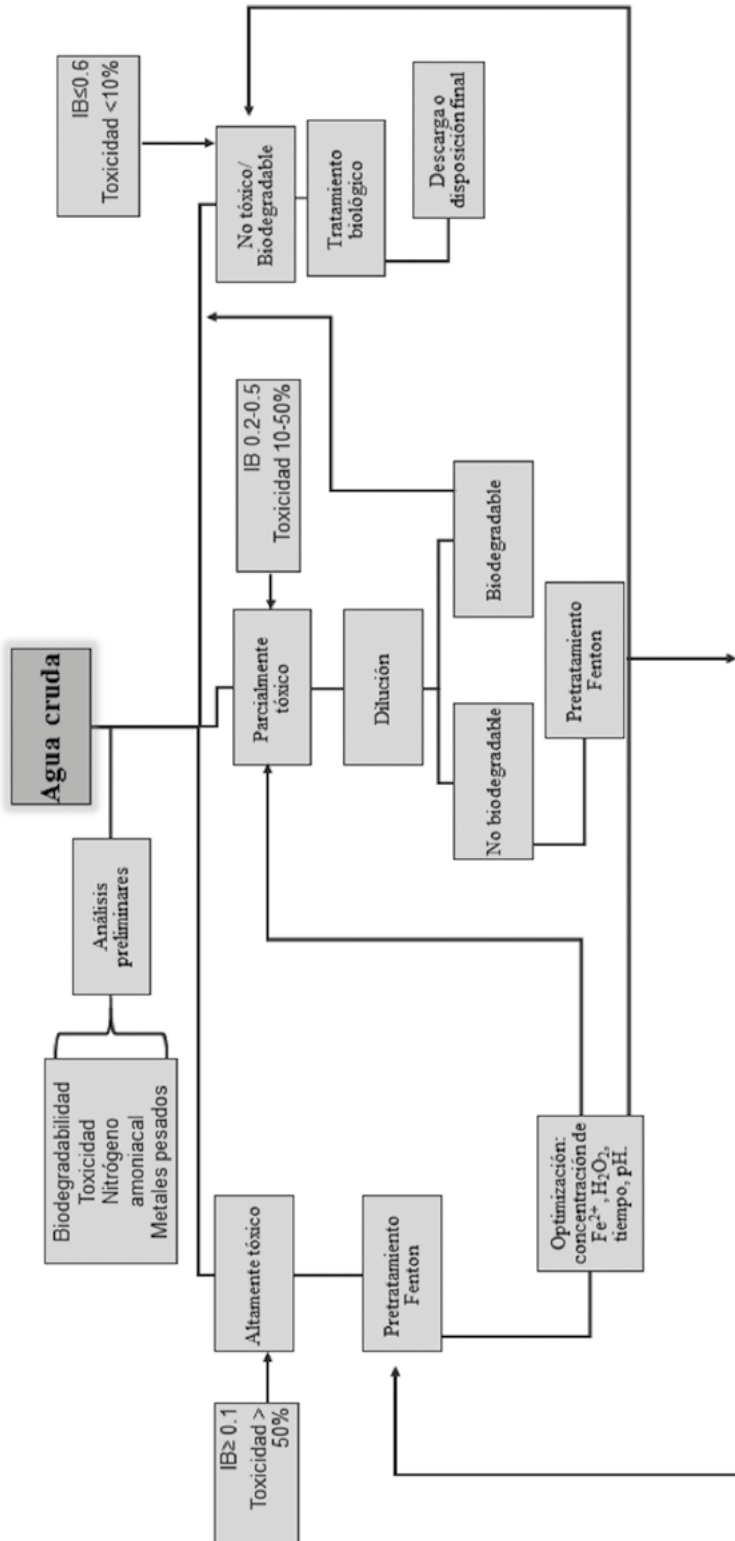
El objetivo del acoplamiento es mejorar las condiciones del IB del influente y disminuir la toxicidad (Ledezma *et al.*, 2012), para favorecer la eficiencia de remoción de materia orgánica en el tratamiento biológico convencional.

Las ventajas del acoplamiento son que se requiere una menor concentración de  $H_2O_2$  dosificado para alcanzar un alto IB, ya que no se pretende una mineralización completa, el sistema puede ser adaptado como una etapa de pretratamiento a los sistemas biológicos, se mejora la remoción de materia nitrogenada presente en los compuestos refractarios (Martínez *et al.*, 2018), se disminuye la toxicidad del agua cruda (Moraes *et al.*, 2018) y no se generan lodos.

### **10.5.2 Estrategia de acoplamiento**

Para efectuar un proceso Fenton acoplado a un tratamiento biológico convencional considerar la directriz de la fig 10.1. De acuerdo con ésta, una etapa de análisis preliminar es necesaria para definir el valor inicial del IB, la toxicidad, el contenido de nitrógeno amoniacal y la presencia de metales pesados. El acoplamiento de los tratamientos Fenton/biológico será eficiente si el IB es bajo y la toxicidad está relacionada sólo con la presencia de compuestos orgánicos recalcitrantes o persistentes. Cuando los valores de toxicidad del IB sean menores al 10% y mayor a 0.6 respectivamente, no se recomienda un tratamiento Fenton previo. Si el rango es de 10 al 50% de toxicidad y de 0.2-0.5 de IB, se recomienda realizar una dilución con algún otro tipo de agua residual municipal o con menor toxicidad y volver a evaluar, si estos rangos de toxicidad e IB continúan, se requiere del acoplamiento. En caso de disminuir la toxicidad e incrementar el IB, se recomienda continuar con un tratamiento biológico. Cuando la toxicidad sea mayor al 50% y el IB sea menor a 0.1, es necesario el pretratamiento Fenton (Huang *et al.*, 2016). Se recomienda realizar pruebas para la optimización y favorecer el incremento del IB y disminución de la toxicidad, con la adecuada concentración de peróxido, catalizador, tiempo de tratamiento, pH y tipo de electrodos, acorde al tipo de agua y tratamiento biológico al cual se desea acoplar.

Figura 10.1 Directriz para efectuar un acoplamiento Fenton/biológico



## Referencias

- Abdoulaye, P. *et al.* (2017). "Oxidative degradation and mineralization of the phenylurea herbicide fluometuron in aqueous media by the electro-Fenton process" en *Separation and Purification Technology*, vol. 186, pp. 197-206.
- Alcalá Delgado, A. G. *et al.* (2018). "Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems" en *Journal of Water Process Engineering*, vol. 22, pp. 1-12.
- Ameta, R. *et al.* (2018). "Fenton and photo-Fenton processes" en *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology*, London: Elsevier, pp. 49-87
- Amor, C. *et al.* (2015). "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, pp. 261-268
- Annabi, C. *et al.* (2016). "Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism" en *Journal of Environmental Management*, vol. 165, pp. 96-105.
- Arimi, M. M. (2017). "Integration of Fenton with biological and physical-chemical methods in the treatment of complex effluents: a review" en *Environmental Technology Reviews*, vol. 6(1), pp. 156-173.
- Babaei, A. A. *et al.* (2017). "Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C)" en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 163-174.
- Baiju, A. *et al.* (2018). "Combined heterogeneous electro-fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate" en *Journal of Environmental Management*, vol. 210, pp. 328-337.
- Blanco, J. *et al.* (2012). "Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse" en *Desalination*, vol. 286, pp. 394-399.
- Blanco, J. *et al.* (2014). "Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 240, pp. 469-475.
- Cetinkaya, S. G. *et al.* (2018). "Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater" en *Sustainable Environment Research*, 28(4), pp. 165-170.
- Cheng, M., *et al.* (2018). "Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis" en *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 368, pp. 80-92.
- Clarizia, L. *et al.* (2017). "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 209, pp. 358-371.
- Conte, L. O. *et al.* (2019). "Photo-Fenton degradation of a herbicide (2, 4-D) in groundwater for conditions of natural pH and presence of inorganic anions" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 372, pp. 113-120
- Dominguez, C. M. *et al.* (2017). "Optimization of electro fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane" en *Catalysis Today*, vol. 313, pp. 196-202.
- Dwivedi, K. *et al.* (2016). "Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry" en *Biochemical Pharmacology*, vol. 6, pp. 3681-3689.

- Fernandes, N. C. *et al.* (2018). "Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests" en *Chemi-co-Biological Interactions*, vol. 291, pp. 47-54.
- Foteinis, S. *et al.* (2018). "Science of the Total Environment Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale" en *Science of the Total Environment*, vol. 612, pp. 605-612.
- Ganiyu, S. O., M. Zhou & C. A. Martínez Huitle (2018). "Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 235, pp. 103-129.
- Ganzenko, O. *et al.* (2017). "Bioelectro-Fenton : evaluation of a combined biological — advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater" en *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, pp. 20283-20292.
- Garrido, A. *et al.* (2012). "Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes" en *Water Research*, vol. 7, pp. 2067-76.
- Gilpavas, E., I. Dobrosz Gómez & M. A. Gómez García (2017). "Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment" en *Environmental Management Journal*, vol. 191, pp. 189-197.
- Guelfi, D. R. V. *et al.* (2019). "Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight . Identification of oxidation products" en *Journal of Environmental Management*, vol. 231, pp. 213–221.
- Guo, J. *et al.* (2010). "Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 178(1-3), pp. 699-705.
- He, H. & Z. Zhou (2017). "Electro-Fenton process for water and wastewater treatment" *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 47, pp. 1-32.
- Hernandez Esparza, M. & D. Prato Garcia (2009). "Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes" en *Solar Energy*, vol. 83, pp. 306-315.
- Hu, Y. *et al.* (2018). "EDTA-Fe (III) Fenton-like oxidation for the degradation of malachite green" en *Journal of Environmental Economics and Management*, vol. 226, 256-263.
- Huang, D. *et al.* (2016). "Science of the total environment combination of fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation" en *Science of the Total Environment*, vol. 574, pp. 1599-1610.
- Kaur, P., J. P. Kushwaha & V. K. Sangal (2018). "Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in electro-Fenton process" en *Chemosphere*, vol. 207, pp. 690-698.
- Lago, R. M., C. C. Amorim & R. B. P. Marcelino (2016). "Multistage ozone and biological treatment system for real wastewater containing antibiotics" en *Journal of Environmental Management*, vol. 195, pp. 110-116.
- Ledezma, A., Y. Li & A. Wang (2012). "Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227, p. 41-48.
- Leifeld, V. *et al.* (2018). "Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater" en *Journal of Environmental Management*, vol. 222, pp. 284-292.
- Li, X. *et al.* (2018). "Bioelectro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 492-506.

- Li, X. *et al.* (2016). "Microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell" en *Book of Abstracts: 3rd European Meeting of the International Society for Microbial Electrochemistry and Technology*.
- Lugo Lugo, V. *et al.* (2014). "Treatment of Cr (VI) present in plating wastewater using a Cu / Fe galvanic reactor" en *Fuel*, vol. 138, pp. 203-214.
- Ma, C. *et al.* (2018). "Treatment of stabilized land fill leachate by Fenton-like process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles decorated Zr-pillared bentonite" en *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 161, pp. 489-496.
- Mansour, D. *et al.* (2015). "Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions-application to an industrial pharmaceutical effluent to cite this version" en *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18(1), pp. 39-44.
- Martínez, C. *et al.* (2013). "Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 142, pp. 633-646.
- Martínez, F. *et al.* (2018). "Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater" en *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6(1), pp. 485-494.
- Meng, X. *et al.* (2019). "Efficient COD reduction from sulfide minerals processing wastewater using Fenton process" en *Minerals Engineering*, vol. 132, pp. 110-112.
- Mirzaei, A. *et al.* (2017). "Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes. A review" en *Chemosphere*, vol. 174, pp. 665-688.
- Moradi, M. & F. Ghanbari (2014). "Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process : Biodegradability improvement" en *Journal of Water Process Engineering*, vol. 4, pp. 67-73.
- Moraes, F. *et al.* (2018). "Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes" en *Waste Management*, vol. 76, pp. 606-613.
- Neyens, E. & J. Baeyens (2003). "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, pp. 33-50.
- Peng, Y. (2013). "Perspectives on technology for landfill leachate treatment" en *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S2567-S2574.
- Rahim Pouran, S. *et al.* (2015). "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters" en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 53-69.
- Rahmani, A. R., *et al.* (2019). "Integrated advanced oxidation process, sono-Fenton treatment, for mineralization and volume reduction of activated sludge." en *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 168, pp. 120-126.
- Renou, S. *et al.* (2008). "Landfill leachate treatment: review and opportunity" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, pp. 468-493.
- Ruiz Delgado, A. *et al.* (2018). "Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH" en *Catalysis Today*, vol. 328, pp. 281-285.
- Shetty, R. & S. Verma (2013). "Fenton's reagent for the treatment of pharmaceutical industry wastewater" en *International Journal of Science and Research*, vol. 14(7), pp. 2319-2364.
- Sirtori, C. *et al.* (2009). "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment" en *Water Research*, vol. 43, pp. 661-668.
- Sruthi, T. *et al.* (2018). "Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes" en *Chemosphere*, vol. 210, pp. 38-43.



- Vilardi, G., L. D. Palma & N. Verdone (2018). "On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater" en *Journal of Water Process Engineering*, vol. 22, pp. 109-122.
- Villegas-Guzman, P. et al. (2017). "A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids" en *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 219, pp. 538-549.
- Xia, Y. et al. (2018). "Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton" en *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 96, pp. 256-263
- Xue, Y. et al. (2019). "Insight into CaO<sub>2</sub>-based Fenton and Fenton-like systems: Strategy for CaO<sub>2</sub>-based oxidation of organic contaminants" en *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 361, pp. 919-928.
- Ye, Z. et al. (2018). "Mineralization of pentachlorophenol by Fe-rioxalate-assisted solar photo-Fenton process at mild pH" en *Chemosphere*, vol. 217, 475-482.
- Zhang, Y. & M. Zhou (2019). "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values" en *Journal of Hazardous Materials*, vol. 362, pp. 436-450.
- Zhu, X. & J. Ni (2009). "Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell" en *Electrochemistry Communications*, vol. 11(2), pp. 274-277.



## PROCESOS FENTON-LIKE

Patricia Balderas Hernández<sup>a</sup>, América Sánchez Bautista<sup>a</sup>, Gabriela Roa Morales<sup>a</sup>

### 11.1 Tipos de sistemas Fenton

Una forma de clasificar a los procesos de oxidación avanzada es en clásicos y no clásicos; los procesos Fenton son parte de los procesos clásicos, de igual manera se subclasifican en fotoquímicos y no fotoquímicos; en los procesos no fotoquímicos se encuentra implícito el proceso Fenton convencional, y dentro de los procesos fotoquímicos como su nombre lo dice se encuentra el proceso Foto-Fenton que utiliza Luz UV (Ameta & Ameta, 2018) (Díaz, 2018), al mismo tiempo se pueden clasificar dos tipos de procesos Fenton, homogéneo y heterogéneo, es esta tal vez la clasificación de mayor importancia en cuanto a que tipos de catalizadores son utilizados.

#### 11.1.1 Fenton heterogéneo

Cuando los iones no se encuentran disueltos en el medio se habla de un sistema Fenton heterogéneo (Vorontsov, 2018), en el cual las especies ionizadas están en constante movimiento entre ambas fases, sin embargo, la fuente de los iones metálicos siempre se mantiene en la fase sólida; de igual manera se puede observar el rol que juega el  $H_2O_2$  como oxidante dentro del proceso (Xu & Wang, 2012).

#### 11.1.2 Fenton homogéneo

En el sistema Fenton Homogéneo los iones del catalizador si se encuentran disueltos en el medio (Vorontsov, 2018), por lo tanto, el proceso de catálisis puede ocurrir en toda la fase líquida, lo cual favorece el área superficial (Sivagami, 2018); para este tipo de sistema es común la combinación de otros iones metálicos y ligandos (Wang *et. al.*, 2016).

#### 11.1.3 Características físicas del catalizador

Principalmente se debe saber que un catalizador es normalmente caracterizado mediante técnicas como XRD, determinando a su vez el área de superficie mediante BET y analizando su tamaño de partícula mediante FE-SEM. Para la obtención de un catalizador eficiente se debe tomar en cuenta el área de superficie, factor que está directamente relacionado con el rendimiento catalítico, así como la eficiencia de oxidación.

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco km 14.5, Unidad El Rosedal, Toluca, Estado de México, C.P. 50200. Tel. (722) 2766610. Ext. 7602.

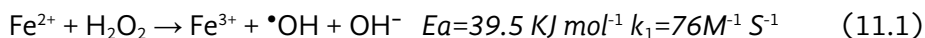
Para darnos una idea de cómo está diseñado un catalizador, tomemos el ejemplo de uno de los catalizadores de mayor interés como lo es el de magnetita, este es el mejor ejemplo para comprender el sistema heterogéneo de tipo Fenton, en su superficie están expuestos los cationes de Fe(II), el catalizador de magnetita se encuentre separado del medio de reacción, más esto no evita que pueda interactuar con él, existe algunos otros catalizadores que contienen inmovilizado al hierro en su interior, este tipo de estructura amplía el rango de pH e inclusive evitan la formación de lodos (Rahim *et al.*, 2015).

De otra manera, el mismo catalizador de Fe(II) puede estar disuelto en el medio cumpliendo la misma función que el catalizador en fase solida heterogénea. En cuanto a los iones de hierro sucede que cuando se encuentran en la superficie del catalizador como en el caso del catalizador de magnetita, hay un menor rendimiento de degradación en comparación a cuando los iones de hierro se encuentran solubles en el medio, debido a que poseen menor estabilización catalítica, además de que los contaminantes solo interactúan en la superficie y no en todo el medio como en el caso del catalizador disuelto. Por otro lado, existen los catalizadores semiconductores sólidos que producen electrones fotogenerados y poros que reducen u oxidan las especies adsorbidas en su superficie (Vorontsov, 2018).

Es importante recalcar que un catalizador no necesariamente debe ser de Hierro, es posible que existan otro tipo de catalizadores de distintos materiales, aun siendo fieles al fundamento de la reacción Fenton; ahora, una vez que se han comprendido las características físicas de un catalizador, ya sea heterogéneo u homogéneo podemos comenzar a entender el funcionamiento de una reacción Fenton.

## 11.2 Fundamento de la reacción Fenton y Fenton-like

Fenton es un método de oxidación avanzada eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, fue descrito por primera vez en 1894 por H.J. Fenton, quien observó la oxidación del ácido tartárico en ácido dihidroximalénico en presencia de Fe(II) e hidrógeno, al observar el fenómeno generado por ambas sustancias, las denominó “Reactivo de Fenton”. Dicho proceso, por un lado, ocurre en medio ácido, donde se forman especies con fuertes propiedades oxidantes, es decir, radicales hidroxilo responsables de la degradación: el Fe(II), por otro lado, lado es el responsable de catalizar la reacción para que se lleve a cabo. (Rahim *et al.*, 2015), a continuación, se muestra la reacción básica del método Fenton (reacción 11.1) (Garrido *et al.*, 2010), y en la reacción 11.2 y 11.3 subsecuentes (Mohammed *et al.*, 2019).



El Fe(II) se oxida por reacción con peróxido de hidrógeno a Fe(III), formando un radical  $\bullet\text{OH}$  y un ion hidróxido en el proceso, posteriormente el Fe(III) se reduce a Fe(II), debido

a otra molécula de peróxido de hidrógeno, ahora formando una radical hidroxilo (HOO) y un protón. El efecto que producen dichas reacciones es una desproporción de peróxido de hidrógeno para crear dos radicales de oxígeno diferentes, además de agua como subproducto, los radicales de oxígeno, son precisamente los responsables de la descomposición orgánica (Hu *et al.*, 2018).

- Adición de hidroxilo: La adición de hidroxilo ocurre con compuestos orgánicos que tienen un sistema aromático o carbono o enlaces múltiples de carbono (Mohammed *et al.*, 2019).
- Extracción de hidrógeno: La extracción de hidrógeno ocurre con compuestos orgánicos insaturados. (Mohammed *et al.*, 2019).
- Transferencia de electrones: ocurre cuando  $\bullet\text{OH}$  interactúa con iones inorgánicos (Mohammed *et al.*, 2019).

El proceso se desglosa en reacciones de epoxidación, hidroxilación, deshidrogenación y oxigenación, todas bajo la acción del Reactivo de Fenton previamente mencionado (Vorontsov, 2018). Las reacciones que llevan a cabo el proceso Fenton ocurren en una serie de pasos en cadena, cada uno con una velocidad de reacción, el objetivo final es la formación de radicales libres.

El primer paso es la producción de oxígeno muy activo, que permite el inicio de la oxidación, posteriormente ocurre la transformación de especies activas de oxígeno (ROS), después las especies de oxígeno reaccionan con los compuestos orgánicos, generando intermedios reactivos. Es importante recalcar que dentro de esta serie de reacciones el peróxido de hidrógeno se convierte en oxígeno molecular, proporcionando así el famoso radical hidroxilo, por lo que el oxígeno molecular es sumamente importante para que se lleven a cabo las reacciones Fenton; también es sabido que el radical hidroxilo es mejor oxidante que el oxígeno por sí solo (Wisnu *et al.*, 2018).

Otras especies de importancia son los oxoferrilos que funcionan como intermedios reactivos, estos tienen la capacidad de extraer el átomo de hidrógeno de las sustancias orgánicas por ejemplo en los alcanos, ocasionando el rebote del grupo hidroxilo grupo hidroxilo al radical alquilo formado (Vorontsov, 2018) los radicales  $\bullet\text{OH}$  reaccionan con las sustancias orgánicas ya que tiene un potencial de oxidación de 2.8 V (Changotra *et al.*, 2019), además poseen una actividad catalítica elevada y al mismo tiempo una barrera de energía más baja para romperse (Guo *et al.*, 2019), simultáneamente tiene una naturaleza no selectiva. Durante el proceso las moléculas de agua adyacentes se disocian en radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) que posteriormente también degradan los compuestos orgánicos, obteniéndose así un medio óptimo para el sistema (Verma & Haritash, 2019).

La oxidación Fenton requiere sales de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalizador disuelto y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante para generar  $\bullet\text{OH}$  con eficiencia mejorada en condiciones ácidas, el proceso no implica ninguna fuente de luz para producir el ion hidroxilo, sin embargo la introducción de la fuente de luz en el proceso de Fenton favorece la formación de

radicales hidroxilos mediante la descomposición directa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante foto-reducción (Changotha *et al.*, 2019).

El protagonista de este capítulo es una variación del Fenton original que sea desarrollado en los últimos años; el fenton-like utiliza iones Co<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, estos metales son usados es su estado de oxidación más bajo (Ameta & Ameta, 2018) (reacción 11.4)



Fenton-like se puede llevar a cabo de manera eficiente en condiciones de pH neutro inclusive con 92% de degradación, Fenton-like es un proceso que se da generalmente en circunstancias heterogéneas, aunque esto no significa que pueda llevarse a cabo de otra manera (Kallel *et al.*, 2018).

Al igual que en el proceso Fenton convencional el objetivo de este proceso es la mineralización completa e inmediata de los contaminantes orgánicos, esto se logra principalmente mediante una óptima actividad catalítica la cual depende de algunos factores que se tomaran en cuenta más adelante (Vorontsov, 2018).

### 11.3 Variables y condiciones del proceso Fenton-like

Las variables independientes que se presentan en un experimento Fenton son la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentración del catalizador, pH, tiempo de reacción y el tipo de catalizador, entre las variables dependientes se encuentran todos los parámetros para medir la degradación que pueda arrojar el tratamiento como lo es DQO, absorbencia, citotoxicidad, etc, cada uno ligado completamente a la eficiencia de eliminación del contaminante (Rahim *et al.*, 2015).

#### 11.3.1 Efecto del pH

A pH mayores la superficie del catalizador se encuentra cargada negativamente, lo que permite la mejor absorción de contaminantes catiónicos (Rahim *et al.*, 2015). El pH del medio es responsable de la estabilidad de las especies y por tanto influye en la tasa de degradación de los contaminantes (Vorontsov, 2018). En el proceso Fenton convencional un pH menor de 2, da como resultado la formación de especies de hierro complejas, por ejemplo, la formación de iones oxonio (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), y la desfavorecedora eliminación de los radicales hidroxilo, que como ya se describió son los responsables de la oxidación de la materia orgánica, un pH neutro evita la precipitación de hierro, por otro lado un pH de 3.0 es óptimo, pues se garantiza que los hierros ferrosos y férricos mantengan su capacidad catalítica (Mohammed *et al.*, 2019) y así se logre para una rápida y completa degradación de la materia. (Verma & Haritash, 2019), (Wisnu *et al.*, 2018). Aunque un pH neutro evita la precipitación de hierro, un aumento de este puede provocar la precipitación de Fe(III) como hidróxido de hierro, al mismo tiempo

conduce a reacciones de complejación y precipitación de óxidos de hierro, lo que conlleva la producción de lodos excesivos (Mohammed *et al.*, 2019).

Los contaminantes junto con el hierro oxidado en la superficie se extraen de la solución mediante complejación con ácidos, este es el fundamento de la reacción en lo que refiere al pH de alrededor de 3 (Vorontsov, 2018). Cabe mencionar que no en todos los casos el pH óptimo es igual, en un estudio con amoxicilina se comprobó que el rango de pH óptimo para la degradación fue de 3 a 3.5 obteniendo una degradación del 100% en 75 min, en comparación a un pH de 2.5 lográndose solo un 70% de la degradación de Amoxicilina (Verma & Haritash, 2019).

El proceso Fenton convencional está limitado por el rango de operación tan estricto de pH en el que puede trabajar que es de 2.8 a 3 (An, *et. al.*2018), en el caso del proceso Fenton-like, el pH de trabajo de la reacción es más favorecedor pues se encuentra alrededor de la neutralidad dada la solubilidad del  $\text{Cu}^{2+}$  a pH neutro (Vorontsov, 2018) (Zhang *et. al.*, 2019) (Li *et. al.*, 2018).

### 11.3.2 Efecto de la temperatura

Se ha demostrado que altas temperaturas pueden favorecer la oxidación y mejorar la reacción de Fenton, tal es el caso del sulfonato de alquilbenceno que fue tratado mediante Fenton, y se observó que a la temperatura más baja, hubo una degradación 61%, por el contrario con una temperatura más alta la degradación aumento a 99.9 % (Mohammed *et al.*, 2019). Esto puede ser también la razón por la que un tratamiento modificado con luz UV es aún más eficiente, el proceso Foto-Fenton crea un efecto positivo en la generación de  $\bullet\text{OH}$ , de igual manera ocurre así con el aumento de la temperatura, aunque hay que considerar que un aumento de temperatura implica mayor energía aplicada al proceso, y con ello el costo del mismo, aunque desde otra perspectiva, en zonas geográficas con mayor temperatura se pueden lograr rendimientos mayores del mismo proceso, que en zonas que tienen bajas temperaturas.

### 11.3.3 Efecto de la concentración

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  determina directamente el potencial ; es decir que cuanto más  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se agregue al tratamiento, más será generado y la oxidación será más eficiente, aunque se debe tomar en cuenta que un exceso de concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede ser también perjudicial para la reacción dando como resultado formación  $\text{H}_2\text{O}$ , en lugar de  $\text{OH}$ . Al momento de aumentar la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  o en el caso de Fenton-Like de  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  existirá una mayor capacidad catalítica del sistema, al mismo tiempo una concentración excesiva del catalizador puede lograr una formación excesiva de lodos al final del proceso. (Mohammed *et al.*, 2019). Si la concentración de hierro es menor a la concentración de peróxido de hidrógeno, la regeneración de iones ferrosos a partir de iones férricos se verá disminuida y por lo tanto se limitara la producción de radicales hidroxilo (Zhang *et al.*, 2019).

### 11.3.4 Agentes complejantes

En algunas ocasiones la mineralización completa de compuestos orgánicos se ve imposibilitada gracias a la formación de complejos de hierro estables, como por ejemplo oxalatos o formiatos, es por ello por lo que el sistema Foto-Fenton posee una ventaja sobre el proceso Fenton convencional pues la luz UV destruye a estos complejos, y por lo tanto se puede lograr un tratamiento más eficiente de las aguas residuales contaminadas (Zhang *et al.*, 2019) (Li *et al.*, 2018). Sin embargo la formación de complejos es favorable cuando sucede en la última etapa del proceso cuando es necesaria la precipitación de especies férricas, para lograr su recuperación del medio acuoso como en el caso del proceso Fenton convencional (Vorontsov, 2018).

El proceso de oxidación Fenton ( $\text{Fe(III)} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) es equivalente al Fenton ( $\text{EDTA-Fe(III)} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) en condiciones neutras (cerca de 7), el pH ácido en el caso del Fenton tradicional tiene el objetivo de formar precipitados de hierro, en el caso del Fenton con EDTA la formación de quelatos con hierro permite que este sea retirado del medio una vez que ha cumplido su función como catalizador, sin embargo el Fenton con EDTA no solo aumenta su costo, si no que no asegura la estabilidad del complejo, e incluso su propia degradación durante el proceso, tomando en cuenta sus propias características orgánicas. Vale la pena mencionar esta variante de la reacción ofrece otra perspectiva frente a la optimización del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales, no olvidando el objetivo de crear procesos de tratamiento sustentables, económicos y efectivos.

La adición de EDTA al sistema Fenton es interesante pues su debilidad como sustancias orgánicas frente al objetivo del proceso en si es también su fortaleza como capturador de hierro, aunque ocurra su autodegradación, la importancia de la presencia del EDTA es eliminar la desventaja del pH ácido frente a un rango de pH más cercano a la neutralidad (Hu *et al.*, 2018).

### 11.4 Ventajas y desventajas

El proceso Fenton convencional posee grandes ventajas de operación aunque al mismo tiempo tiene debilidades que han llevado a su modificación y desarrollo de proceso modificación como lo es Fenton-like, por ejemplo, una ventaja de emplear hierro como catalizador es su baja toxicidad, además de ser más económico, entre otras de sus ventajas es que no emplea energía eléctrica para su ejecución debido al importante manejo del reactivo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Vorontsov, 2018), por otro lado las desventajas de este sistema son la mineralización incompleta de los contaminantes en aguas residuales complejas, debido a un rango de pH estrecho que evita obtener una tasa más alta de degradación (Vorontsov, 2018) (Zhang *et al.*, 2019), además de emplear altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe(II)}$  (Rahim *et al.*, 2015) (Olvera *et al.*, 2019) es muy importante tomar en cuenta que iones de coordinación inorgánicos como los son los haluros, sulfatos, selenatos, fosfatos, así como ácidos orgánicos pueden interferir en la formación de especies



reactivas que favorezcan el proceso de oxidación Fenton, hasta el momento de incluso inactivar la reacción, situaciones que complican su aplicación para el tratamiento de matrices de agua complejas.

Tanto  $\text{Fe}^{2+}$  como el  $\text{Cu}^+$  son metales de transición que tienen una alta capacidad de activación con el peróxido de hidrógeno, sin embargo dada la inestabilidad del  $\text{Cu}^+$  rara vez es usado en la oxidación homogénea de Fenton, además de ser más costoso que el hierro, así mismo el cobre aumenta la toxicidad de los residuos que genera el tratamiento, el Cu al igual que el hierro posee cualidades redox, pero por otro lado tiene diferentes características de complejación y distintas solubilidades, lo que provoca comportamientos distintos durante el proceso Fenton (Li *et al.*, 2018). En otras palabras, las limitaciones del proceso Fenton es producción excesiva de lodo de hierro, rango estrecho de pH operativo, que evita la aplicación en aguas residuales reales que albergan sustancias que pueden modificar el rango de pH, alto Insumos químicos, peróxido de hidrógeno y hierro (Mohammed *et al.*, 2019).

A pesar de las desventajas ya mencionadas, los sistemas Fenton tienen también una gran importancia para el tratamiento biológico posterior, debido a que un tratamiento previo puede mejorar la biodegradabilidad de la materia y reducir la carga orgánica de las aguas residuales por medio de la oxidación, la tecnología Fenton de tratamiento previo para posterior tratamiento biológico, logra una mejor eficiencia en comparación con la oxidación de una sola etapa de tratamiento, sin embargo para que pueda existir un tratamiento biológico posterior es necesario modificar el voltaje aplicado así como la concentración de hidrógeno, de tal manera que el agua sea biocompatible. Como ya se sabe los tratamientos biológicos son ideales por requerir menos recursos económicos además de ser más sustentables con el medio ambiente, sin embargo, si las aguas contienen gran cantidad de sustancias no biodegradables y sustancias orgánicas recalcitrantes, su tratamiento se torna imposible, es de ahí la importancia del desarrollo de procesos combinados Fenton (Changotra *et al.*, 2019).

En el caso del tratamiento Fenton-like el Cobre facilita la ionización del peróxido, liberando más rápido los radicales hidroxilo en comparación al Hierro (Li *et al.*, 2018). La ventaja principal de su aplicación es que requiere tiempos de reacción cortos, presión y temperatura ambiente, lo que contrarresta el costo del proceso gastado por el empleo de los reactivos, además al ser evaluada la toxicidad de tratamiento frente a microorganismos se determinó que el tratamiento híbrido de Fenton y el tratamiento biológico es completamente viable (Changotra *et al.*, 2019). Como otra ventaja a considerar este tipo de proceso de oxidación favorece la posterior deshidratación de los lodos (Olvera *et al.*, 2019).

### 11.5 Aplicaciones

El proceso Fenton es en la actualidad es aplicado a degradación diferentes contaminantes, algunos de ellos colorantes medicamentos, dos de las sustancias con mayor impacto a los ecosistemas, otros métodos no proporcionan una solución determinante.

El proceso Fenton-like logra en el caso de los colorantes la decoloración con altos rendimientos, para medicamentos, la degradación llegando a la mineralización hasta el punto de obtener como producto  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Rahim *et al.*, 2015). Tiene una potencial aplicación para la eliminación de hidrocarburos, la oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes, degradación lodos textiles, plaguicidas (Krishnasamy Sivagami, 2018) (Verma & Haritash, 2019) (Wisnu *et al.*, 2018) y así como aguas residuales farmacéuticas (Changotra *et al.*, 2019), Otra aplicación de las reacciones Fenton es la síntesis de zeolitas con el mismo fundamento Fenton, en donde la zeolita cumple la función del catalizador, zeolitas de este tipo han sido aplicadas para la degradación de fenol, inclusive se ha acoplado al tratamiento luz ultravioleta (Guo *et al.*, 2019).

El proceso Fenton es un modo de tratamiento muy sofisticado, posee ciertas debilidades como los hemos podido explicar anteriormente, por ello, en la actualidad, se trabaja en el desarrollo de procesos que contrarresten dichas debilidades como es el caso de Fenton en lecho fluidizado, el cual mejora la mezcla y promueve la formación de radicales hidroxilo mediante la recirculación que puede proporcionar más oxígeno al sistema. La variante del proceso Fenton en lecho fluidizado es la cristalización del material férrico, formando el óxido férrico  $\text{FeOOH}$  lo que actúa como un catalizador heterogéneo para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo cual evitaría el requerimiento férrico y la posterior generación de lodos (Mohammed *et al.*, 2019). Ésta podría ser la solución a los inconvenientes que evitan la aplicación del proceso Fenton y Fenton-like a gran escala.

## Referencias

- Ameta, S. & R. Ameta (2018). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology*, London: Elsevier.
- APHA (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington, D. C., New York: American Public Health Association.
- Beltrán, F. J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers.
- Changotra, R., H. Rajput & A. Dhir (2019). "Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment" en *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier, 376(December 2018), pp. 175-184.
- Díaz, J. (coord.) (2019). *Ecuaciones y cálculos para el tratamiento de aguas*, Madrid: Paraninfo.
- Groenen Serrano, K. (2018). "Indirect electrochemical oxidation using hydroxyl radical, active chlorine, and peroxodisulfate" en *Electrochemical water and wastewater Treatment*, Toulouse, France: Elsevier.
- Guo, X. *et al.* (2019). "Synergistic photocatalytic and Fenton-like degradation of organic contaminants using peroxymonosulfate activated by  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @g-C $_3\text{N}_4$  composite" en *Environmental Technology* (United Kingdom), Taylor & Francis, vol. 0(0), pp. 1-14.
- Ibáñez, J. G. *et al.* (2005). "Laboratory experiments on the electrochemical remediation of the environment. Part 7: Microscale Production of Ozone" en *Journal of Chemical Education*, vol. 82(10), pp. 1546-1548.

- Kallel, M. *et al.* (2009). "Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 150(2-3), pp. 391-395.
- Krishnasamy Sivagami, D. A. (2018). "Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation proces" en *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 51, pp. 340-349.
- Li, X. *et al.* (2018). "Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects" en *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 492-506.
- Mohammed, S. *et al.* (2019). "Review of the analysis of insecticide residues and their levels in different matrices in Ghana" en *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Elsevier Inc., 171, (september, 2018), pp. 361-372.
- Olvera Vargas, H. *et al.* (2019). "Sequential 'electrochemical peroxidation-Electro-Fenton' process for anaerobic sludge treatment" en *Water Research*, Elsevier Ltd, 154, pp. 277-286.
- Rahim Pouran, S., A. R. Abdul Aziz & W. M. A. Wan Daud (2015). "Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters" en *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, 21, pp. 53-69.
- Rosales Landeros, C. *et al.* (2017). "Evaluation of a coupled system of electro-oxidation and ozonation to remove the pesticide Thiodan(R) 35 CE (endosulfan) in aqueous solution" en *Fuel*, vol. 198, pp. 91-98.
- Suyantara, G. P. W. *et al.* (2018). "Effect of Fenton-like oxidation reagent on hydrophobicity and floatability of chalcopyrite and molybdenite" en *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 554 (april), pp. 34-48.
- Verma, M. & A. K. Haritash (2019). "Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, vol. 7(1), p. 102886.
- Vorontsov, A. V. (2018). "Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst desig" *Journal of Hazardous Material*, pp. 103-112.
- Wang, N. *et al.* (2016). "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment" en *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., vol. 4(1), pp. 762-787.
- Xu, L. & J. Wang (2012) "Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol" en *Environmental Science and Technology*, vol. 46(18), pp. 10145-10153.
- Zhang, Y. & M. Zhou (2019). "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values" en *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 362, pp. 436-450.



## CONSIDERACIONES FINALES

Los procesos de oxidación avanzada son tecnologías que nos brindan una amplia oportunidad dentro del tratamiento de agua, pues muestran ventajas sobre los tratamientos convencionales, logrando altas remociones o la mineralización de contaminantes resistentes a la biodegradación. Tales métodos se encuentran con mayor presencia en los intentos por ofrecer un tratamiento de aguas residuales y en la polémica por la contaminación del agua en el contexto mundial.

El principal enfoque dentro de la aplicación de los tratamientos de oxidación avanzada, en la actualidad, es la optimización de operación en cada una de las tecnologías que se mencionaron a lo largo del libro, buscando las condiciones de reducción de consumos de energía y costos, por lo que una tendencia dentro del tratamiento de aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada es el acoplamiento de dos o más tecnologías, como lo pudimos observar en algunos capítulos del presente libro. Esto permite mejorar porcentajes de remoción de diversos compuestos, reducir tiempos de tratamiento y con ello consumos de energía.

De igual manera, se busca reemplazar la fuente de energía eléctrica por fuentes de energía renovables, al ser procesos totalmente sustentables y de gran importancia para su pronta implementación a nivel industrial. Éste es un paso adicional que la investigación de los procesos de oxidación avanzada busca dar.



## **Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua**

compilado por Mayra Rodríguez Peña y Carlos Eduardo Barrera Díaz, se terminó de editar el 21 de agosto de 2020.

Por disposición del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México se publica la versión PDF de este libro en el Repositorio Institucional de la UAEM.



**E**l agua es un líquido vital, sin ella no podemos subsistir. Además de usarla en nuestro hogar, se utiliza en gran variedad de procesos industriales para la transformación de materias primas en productos terminados. El agua usada industrialmente cambia su composición fisicoquímica, ya que agregamos un sinnúmero de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por ello, es necesario desarrollar nuevas metodologías que permitan de manera segura y eficiente recuperar la calidad del agua usada originalmente para poder reusarla.

A lo largo de este libro diversos autores especializados exponen el tema permitiendo al lector encontrar desde principios básicos, hasta aplicaciones de procesos, resultando ser una fuente de consulta con una visión amplia de los procesos de oxidación avanzada y sus aplicaciones dentro del tratamiento de agua.