

**ELECTRO-OXIDACIÓN ANÓDICA CON ELECTRODOS DE BDD DEL
INSECTICIDA IMIDACLOPRID A ESCALA PILOTO**

**BRIGITH DIVANNEY ESTRADA CERÓN
CARLOS ANDRÉS OROZCO GONZÁLEZ**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA**

2019

**ELECTRO-OXIDACIÓN ANÓDICA CON ELECTRODOS DE BDD DEL
INSECTICIDA IMIDACLOPRID A ESCALA PILOTO**

**BRIGITH DIVANNEY ESTRADA CERÓN
CARLOS ANDRÉS OROZCO GONZÁLEZ**

**PROYECTO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTORES:

JOSÉ LARA, M.Sc.

FIDERMAN MACHUCA, Ph.D.



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA**

2019

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por darnos la fortaleza y sabiduría en los momentos más difíciles, por destinarnos un compañero de trabajo en el cual confiar.

Agradecemos a nuestros padres y familia por su incondicional apoyo y paciencia.

Nuestra total gratitud a José Antonio Lara por brindarnos la oportunidad de trabajar bajo su dirección en esta etapa culminante de nuestra carrera.

A todas las personas que en algún momento nos dieron su ayuda, apoyo o consejo, muchas gracias por contribuir a la realización de este proyecto.

RESUMEN

Se evaluó la degradación del imidacloprid (IMD) a escala piloto, mediante el proceso de electro-oxidación anódica (EO), con base a los resultados del consumo eléctrico, la eficiencia de corriente de mineralización (MCE, por sus siglas en inglés), la reducción de carbono orgánico total (COT) y la degradación de IMD, además se determinó la influencia de variables operacionales tales como conductividad (2 - 5 mS/cm) y pH iniciales (4 - 6), densidad de corriente (24 - 48 mA/cm²), carga eléctrica específica (1.5 - 3.0 mAh/L), temperatura (25 - 40°C) y caudal (40 - 70 L/min). Para tratar una solución acuosa de IMD (170 ppm) con Na₂SO₄ como electrolito, se empleó un reactor CONDIACELL con ánodos de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) y un control de temperatura compuesto por un Arduino UNO R3.

Se utilizó un diseño factorial 2³ con réplica para la evaluación de las variables operacionales principales (densidad de corriente, carga eléctrica específica y temperatura) a un mismo valor de pH, conductividad y caudal; con un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) se determinó que la variable más influyente para la disminución de COT es la carga eléctrica específica, mientras que la temperatura es la menos influyente.

El consumo energético del proceso fue de 28.15 kWh/m³ a las condiciones más favorables (24 mA/cm²; 3.0 mAh/L y 25°C) obteniendo un MCE de 18.98% y una reducción de COT e IMD de 39.67% y 88.4%, respectivamente.

Palabras clave:

Electro-oxidación anódica, BDD, Imidacloprid, Escala piloto, Mineralización, MCE.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	8
2. MARCO TEÓRICO	10
2.1. MARCO CONCEPTUAL	10
2.2. ANTECEDENTES	14
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	17
3.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	17
3.2. PRUEBAS PRELIMINARES	18
3.3. PRUEBAS FINALES	21
3.4. ANÁLISIS DE COT	21
3.5. ESPECTRO UV-VIS	22
3.6. ANÁLISIS DE HPLC.....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN DEL IMD (VOLTAMETRÍA CÍCLICA).....	23
4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Na ₂ SO ₄ Y pH INICIALES	26
4.3. EFECTO DEL CAUDAL DE OPERACIÓN.....	29
4.4. EFECTO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE TEMPERATURA, DENSIDAD DE CORRIENTE Y CARGA ELÉCTRICA ESPECÍFICA.	30
4.5. ABSORBANCIA DEL IMD	34
4.6. PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DEL IMD	35
4.7. EFICIENCIA DE CORRIENTE DE MINERALIZACIÓN Y CONSUMO ELÉCTRICO	36
5. CONCLUSIONES	37
6. RECOMENDACIONES	37
7. REFERENCIAS	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Niveles de las variables para las pruebas preliminares.....	20
Tabla 2. Niveles de las variables para las pruebas finales	21
Tabla 3. Datos experimentales para curva de calibración.	23
Tabla 4. Na ₂ SO ₄ (% másico) conductividad 2 y 5 mS/cm a diferente temperatura y pH ..	27
Tabla 5. Resultados reducción de COT: Evaluación de conductividad y pH.....	28
Tabla 6. Resultados reducción COT: Evaluación de caudal.....	29
Tabla 7. Resultados reducción de COT: Evaluación de densidad de corriente, carga eléctrica específica y temperatura.....	30
Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) de los parámetros de operación.	31
Tabla 9. Eficiencia de corriente de mineralización	36

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Mecanismos de electro-oxidación para remover compuestos orgánicos (R): (A) directa; (B) mediante radicales hidroxilo; (C) por intermediarios inorgánicos. Adaptado de: Panizza, 2010.....	11
Figura 2. Equipo de planta piloto: (a) tanque de almacenamiento; (b) tanque de recirculación; (c) reactor.....	18
Figura 3. Arreglo de Electroodos DIACHEM® del reactor CONDIACELL.....	19
Figura 4. Sistema de control de temperatura: (d) serpentín; (e) Arduino UNO R3; (f) sonda de temperatura; (g) relé.....	19
Figura 5. Curva de calibración para la conductividad.....	23
Figura 6. Voltamogramas de referencia. (A) Prueba con Na ₂ SO ₄ conductividad 2 mS/cm. (B) Prueba con Na ₂ SO ₄ conductividad 5 mS/cm	24
Figura 7. Voltamogramas con IMD, conductividad 2 mS/cm. (A) Prueba 100 ppm IMD (B) Prueba 170 ppm IMD.	25
Figura 8. Voltamogramas con IMD, conductividad 5 mS/cm. (A) Prueba 100 ppm IMD (B) Prueba 170 ppm IMD.	25
Figura 9. Voltamograma 170 ppm IMD, 2mS/cm, barrido [(-2) – +1.7] Vvs.Ref.....	26
Figura 10. Curvas de calibración para Na ₂ SO ₄ , ○ 25°C y ◇ 40°C (A) pH 4 (B) pH 6.....	26
Figura 11. Estado del arreglo de electrodos al finalizar las pruebas	32
Figura 12. COT contra tiempo: carga eléctrica de 3.0 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm ² y temperatura de 25°C (prueba K)	33
Figura 13. COT contra tiempo: carga eléctrica de 1.5 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm ² y temperatura de 25°C (prueba G)	33
Figura 14. Espectro UV a diferentes tiempos, carga eléctrica de 3.0 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm ² y temperatura de 25°C (Prueba K).....	34
Figura 15. Cromatogramas HPLC proceso de EO de IMD: muestra inicial y final.....	35

1. INTRODUCCIÓN

Desde la década de los 70's hasta la actualidad la población mundial se duplicó, al mismo tiempo la producción de cereales se triplicó y la de vegetales se cuadruplicó (Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2018), este crecimiento global de cultivos se ha logrado a través del uso intensivo del riego e insumos tales como pesticidas y fertilizantes químicos; la tendencia se ha visto amplificada por la expansión de las tierras destinadas a la agricultura.

Las plagas son la mayor competencia de los cultivos agrícolas, estas tienen el potencial de reducir la producción en un rango de 50 - 80% (Oerke, 2006), de acuerdo a lo anterior es evidente la necesidad de emplear pesticidas para mantener la productividad; en términos del consumo global el 47.5% de los pesticidas son herbicidas, 29.5% son insecticidas, 17.5% son fungicidas y 5.5% corresponde al resto de pesticidas, comúnmente, los neonicotinoides son los insecticidas más ampliamente usados alrededor del mundo que representan el 25% del mercado mundial, correspondiente a 798 000 millones de dólares estadounidenses (Hladik, Main, & Goulson, 2018).

A nivel mundial se usan anualmente 3928 km³ de agua dulce, el 44% se consume a través de la evapotranspiración por regadíos en agricultura, el 25% corresponde a aguas residuales industriales y urbanas, y el 31% a drenaje agrícola (Mateo-Sagasta, Raschid-Sally, & Thebo, 2015); en muchos países este gran consumo de agua implica que la agricultura sea la fuente de mayor contaminación debido al riego, llevando a los cuerpos de agua residuos agroquímicos, materia orgánica, sedimentos y sales (Mateo-Sagasta & Marjani Zadeh , 2018).

El consumo de pesticidas varía ampliamente entre países, en promedio se usan 3.6 kg de ingredientes activos por 1000 dólares internacionales de producción de cultivos, siendo Colombia el segundo país con mayor consumo de pesticidas con 11.1 kg (Schreinemachers & Tipraqsa , 2012). Cabe resaltar que solo el 5% de los ingredientes activos de los insecticidas neonicotinoides, entre estos el IMD, es absorbido por las plantas (Sur & Stork, 2003) y el resto se dispersa en el medio ambiente (Goulson, 2014).

Los insecticidas neonicotinoides sistémicos son una amenaza para pequeños vertebrados como aves y peces, debido a su alta toxicidad, solubilidad en agua y persistencia en el medio

ambiente (Zeng, Chem, & Zeng, 2013); el IMD se caracteriza por poseer una alta resistencia a métodos convencionales de degradación, entre estos los biológicos (Phugare, Kalyani, Gaikwad, & Jadhav, 2013), su vida media es de 200 a 1000 días en campo abierto (Goulson, 2013) y combinada con su elevada solubilidad (610 mg/L a 20°C) es potencialmente bioacumulable, diversos métodos han sido estudiados para degradar este compuesto, entre los cuales resaltan los procesos avanzados de oxidación (PAO's) tales como la EO (Turabik, Oturan, Gözmen, & Oturan, 2014) y electro-Fenton (EF) (Iglesias, Gómez, Pazos, & Sanromán, 2014).

Los procesos electroquímicos son comparables desde el punto de vista económico con otros procesos, resultan más compactos y eficientes en el tratamiento de compuestos recalcitrantes, al reducir el tiempo del proceso y aumentar el porcentaje de degradación del contaminante. El caso específico de la EO se destaca además, por manejar grandes caudales sin restricción de pH y por no generar lodos (Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014).

Los ánodos de BDD poseen una amplia ventana de potencial de electrodo que les permite tratar una gran variedad de compuestos en comparación con otros ánodos, dentro de estos compuestos se encuentra el IMD. También cuentan con sobrepotencial para la evolución de oxígeno e hidrógeno; debido a las bajas propiedades de adsorción del material, los radicales hidroxilos electrogenerados son más activos y efectivos para la oxidación.

Desde el año 2004 las investigaciones de EO con ánodos de BDD como tratamiento para la degradación de pesticidas, cobraron un gran interés (Polcaro, Palmas, & Vacca, 2010), para el IMD no se encuentran reportados estudios a escala de planta piloto usando un reactor con ánodos de BDD, así mismo no se ha evaluado el efecto de la carga eléctrica específica en este proceso. Debido a esto, se analizó mediante un diseño de experimentos el proceso de EO de este insecticida.

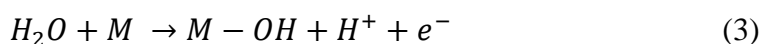
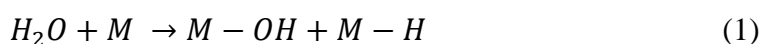
2. MARCO TEÓRICO

2.1. MARCO CONCEPTUAL

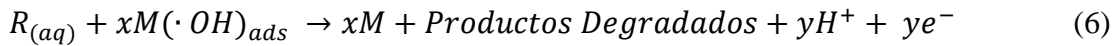
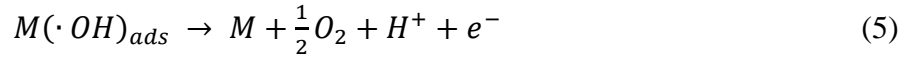
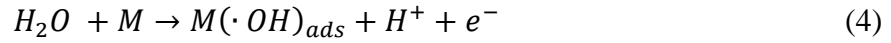
La EO es una tecnología con aplicaciones recientes para el tratamiento de efluentes cargados con contaminantes persistentes, en este proceso el agua y la electricidad son los reactivos que permiten generar radicales hidroxilos, sin generación de residuos ni problemas de almacenamiento. El reactor electroquímico es un sistema eléctrico que se rige por la ley de Ohm, de forma que se puede operar manteniendo el voltaje o la intensidad de corriente constante (Marsden Vega, 2016) (Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis Universidad de Alicante, 2017).

Dependiendo del material del electrodo hay dos posibilidades para la activación electroquímica del agua en medio ácido, la primera denominada adsorción disociativa y la segunda descarga electrolítica, cabe resaltar que la reactividad de los radicales hidroxilos electrogenerados en ambos casos es muy diferente (Kapalka, Fóti, & Comminellis, 2010).

En la adsorción disociativa, el agua es adsorbida en forma de iones (H^+ y OH^-) en los sitios activos del electrodo (M) Ec. (1), seguida de una descarga de hidrógeno Ec. (2) que resulta en la formación de radicales hidroxilos quimisorbidos en la superficie Ec. (3); este conjunto de reacciones pueden tener lugar en potenciales anódicos mucho menores que el termodinámico de oxidación del agua a oxígeno, sin embargo, la adsorción disociativa solo puede lograrse en electrodos en los cuales la energía del enlace M-OH y M-H exceda la de disociación del agua, de igual forma puede presentar problemas de desactivación debido a monóxido de carbono (CO) quimisorbido en sitios activos y la reacción de degradación de los radicales está limitada a compuestos simples de un carbono.



En el caso de la activación por descarga electrolítica los radicales adsorbidos en la superficie del electrodo son intermediarios para la evolución de O_2 Ec. (4) y (5), sin embargo, estos radicales denominados fisisorbidos, presentan menos limitaciones para reaccionar con compuestos orgánicos con respecto a los quimisorbidos Ec. (6).



donde x y y son los coeficientes estequiométricos.

En el reactor pueden desarrollarse mecanismos de oxidación directa e indirecta, en el primer caso la materia orgánica adsorbida en la superficie del ánodo se oxida mediante el intercambio directo de electrones, sin la intervención de otras especies (Figura 1A), la EO directa es posible a potenciales bajos, pero tiene una velocidad de reacción lenta. (Panizza, 2010)

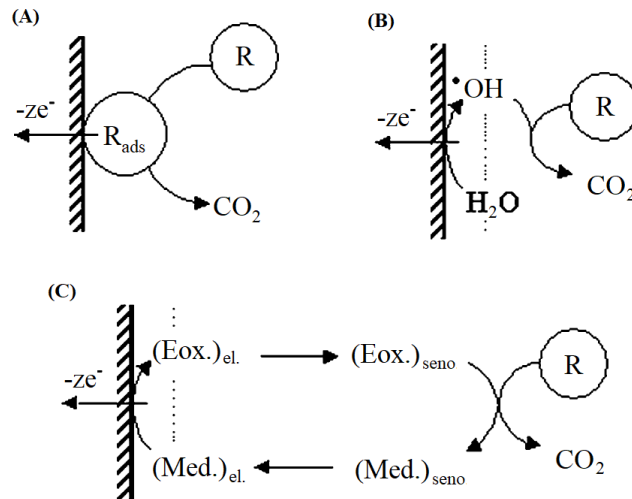
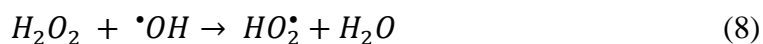
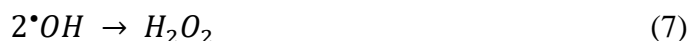


Figura 1. Mecanismos de electro-oxidación para remover compuestos orgánicos (R): (A) directa; (B) mediante radicales hidroxilo; (C) por intermediarios inorgánicos. Adaptado de: Panizza, 2010.

En el mecanismo de oxidación indirecto los radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie (Figura 1B), son los encargados de degradar los contaminantes orgánicos (R) presentes en la disolución Ec. (6); la degradación compite con la generación de oxígeno molecular Ec.

(5) y (7) y otras reacciones como la formación de ozono o peróxido Ec. (8) y (9), consideradas parásitas debido a su menor actividad para la oxidación de compuestos (Marsden Vega, 2016).



La selectividad de las reacciones (5) y (6) depende de la fuerza de adhesión de los radicales hidroxilos a la superficie del ánodo, generando así una dependencia con el material del mismo; a menor interacción de los radicales con M, menor es la formación de O₂ y mayor es la degradación de los compuestos orgánicos. Así mismo, la reacción (5) puede verse favorecida ya que la EO ocurre en medio acuoso, ocasionando que la eficiencia eléctrica del proceso sea baja, de acuerdo con lo anterior es indispensable evitar la evolución de O₂ con el sobrepotencial del ánodo. El electrodo BDD es un ejemplo de un ánodo con un alto poder de oxidación, esto se debe a la presencia de radicales hidroxilos fisisorbidos con interacción casi nula.

Igualmente se considera un mecanismo de degradación indirecto la oxidación lejos de la superficie del ánodo, a causa de especies oxidantes generadas (Figura 1C), como es la EO mediada por cloruros contenidos en el agua a tratar, o por compuestos intermediarios resultantes de la oxidación del contaminante; la corriente que circula en el reactor controla en todo momento la producción de agentes oxidantes como persulfatos e hipoclorito, sin embargo, los productos de reacción organoclorados pueden ser cancerígenos (Da Silva, Neto Aquino, & De Andrade, 2011).

Los PAO's conducen a la formación de subproductos orgánicos como los aromáticos y los ácidos carboxílicos de cadena corta, antes de la mineralización completa, estos compuestos alifáticos o aromáticos se pueden destruir a su vez por radicales OH en el seno de la solución, lo que representa otra ventaja para los ánodos BDD, cuyos radicales OH son más reactivos y a su vez eficientes en la mineralización de ácidos carboxílicos comparados con otros ánodos (Turabik y otros, 2014).

En procesos de EO la temperatura, la concentración del contaminante y del electrolito, tienen efecto directo en la cinética electroquímica, debido a que están relacionadas con la diferencia de potencial aplicada y la resistencia eléctrica del sistema. Por otro lado, la densidad de corriente es una de las variables clave para aumentar la eficiencia eléctrica debido a la relación con la diferencia de potencial aplicada.

La densidad de corriente a la cual la velocidad de reacción es superior a la de transferencia de masa, es decir, todo el reactivo que llega a la superficie del electrodo reacciona inmediatamente, se denomina densidad de corriente límite, un valor igual o superior al límite significa que la reacción está regida por la transferencia de materia, caso contrario es cuando la reacción está controlada por la transferencia de carga.

Los reactores a escala piloto representan una complejidad mayor para unas especificaciones completas comparadas con los electrodos simples a escala de laboratorio, esto se debe en parte a la variedad de diseños que pueden emplearse (Rodrigo, Cañizares, Lobato, & Sáez, 2010), debido a esto, es común recurrir a aproximaciones como las siguientes:

- Reactor de mezclado perfecto, desde el punto de vista dinámico del fluido, se desprecian todos los fenómenos ocurridos dentro del reactor y no hay contribución alguna de la posición.
- Reactor de flujo pistón, la dependencia de la posición es considerada únicamente en la dirección de máximo gradiente, es decir en la dirección del flujo.
- Reactor de tres zonas, aplicado a sistemas de tiempo de residencia cortos, se eligen generalmente dos zonas cercanas a los electrodos y una tercera en el seno de la solución, en las cuales no hay variación respecto a la posición.

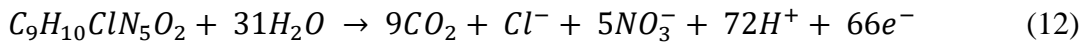
Finalmente, dos parámetros de especial interés para determinar qué tan eficaz es la mineralización de IMD con ánodos de BDD: consumo de energía específico (W) y eficiencia de corriente de mineralización en (MCE, por sus siglas en inglés), Ec. (10) y Ec. (11) respectivamente (Brahim, Ammar, Abdelhédi, & Samet, 2016).

$$W\left(\frac{Wh}{m^3}\right) = \frac{IUt}{V} \quad (10)$$

Donde I es la entrada de corriente eléctrica a la celda (A); U es el potencial promedio de la celda (V); t es el tiempo de electrólisis (h); V es el volumen de solución tratada (m^3).

$$MCE (\%) = \left(\frac{nFV_s \Delta TOC_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \right) \times 100 \quad (11)$$

Donde F es la constante de Faraday (96 487 C/mol), V_s es el volumen de la solución tratada (L), ΔTOC_{exp} es la eliminación de COT (mg/L), m es el número de átomos de carbono en la molécula, I es la densidad de corriente aplicada (A), t es el tiempo de tratamiento (h), n es el número de electrones consumidos para la mineralización de una molécula de IMD, la cual está dada por la siguiente ecuación (Wang, y otros, 2013)



2.2. ANTECEDENTES

Diversos procesos se han estudiado para el tratamiento de aguas contaminadas con IMD, Phugare y otros (2013) realizaron un estudio de la degradación mediante el uso de la bacteria *Klebsiella pneumoniae*, con resultados del 78% en siete días a una temperatura de 30°C, sin embargo, pruebas de toxicidad en gusanos de seda muestran que la solución final es tóxica, este tipo de estudios refuerzan la idea de tratamientos alternativos para compuestos recalcitrantes.

Otros métodos más complejos se han probado para degradar este insecticida, especialmente combinaciones de PAO's: EF usando camas de gel de alginato de hierro como catalizador (Iglesias, Gómez, Pazos, & Sanromán, 2014), Fenton en combinación con ultrasonido y tratamiento ultravioleta (Patil, Patil, & Gogate, 2014) y reactores de cavitación hidrodinámicos con proceso Fenton o adición de peróxido (Patil, Bote, & Gogate, 2014), debido a que los PAO's aumentan la degradación alcanzada por otros métodos individualmente, sin embargo, resultan problemáticos debido a su complejidad de implementación y operación.

Turabik y otros (2014) usando ánodos de BDD llevaron a cabo la degradación del IMD mediante: EO con generación de H₂O₂ y EF, para este último también se probó un ánodo de Pt; de este estudio se obtienen, entre otras, las siguientes conclusiones: I) los ánodos BDD mostraron una mejor eficiencia de mineralización en EO con respecto a los ánodos de Pt en EF, comparando los porcentajes de reducción de COT de 91% y 71% respectivamente; II) la mayor reducción de COT (94%) se obtuvo con ánodos BDD en el proceso de EF, cabe

aclarar, que el comportamiento antes descrito se ajusta para un proceso bajo control de difusión y baja corriente aplicada (menos de 500 mA), dado que, a alta corriente entre mayor sea esta, menor es la velocidad de reacción en EF debido a reacciones parásitas, caso contrario en EO donde la relación es proporcional.

La eliminación de IMD mediante EO con ánodos BDD y Ta/PbO₂ fue estudiada por Brahim y otros (2016), la electrólisis estuvo controlada por transferencia de masa, con una eficiencia de la corriente instantánea inferior al 100% mostrado bajo control de transferencia de carga, además se obtuvo que al aumentar la densidad de corriente aplicada aumenta la difusión de materia orgánica hacia la superficie del ánodo, a su vez se reduce el espesor de la capa de difusión y en consecuencia hay un incremento en la constante de transferencia de masa, sin embargo, el consumo de energía aumenta con la densidad de corriente a causa de la evolución de oxígeno, la formación de productos más refractarios y la disminución del contenido orgánico en la solución.

Los ánodos de BDD han sido ampliamente estudiados como alternativa de tratamiento para distintos compuestos recalcitrantes, debido a las características previamente mencionadas, ejemplos de lo anterior son los estudios realizados para el tratamiento de vinaza (Alvarez-Pugliese, Martínez-Hernández, Imbachi-Ordoñez, Marriaga-Cabrales, & Machuca-Martínez, 2016) y aguas residuales de destilería pre tratadas (Alvarez-Pugliese, Moreno-Wiedman, Machuca-Martínez, & Marriaga-Cabrales, 2011), ambos efluentes son diluidos a razón de disminuir los costos de tratamiento y mejorar la viabilidad económica.

Además, los ánodos de BDD se han empleado para la degradación de distintos pesticidas, entre ellos diuron (Polcaro, Mascia, Palmas, & Vacca, 2004) e IMD, sin embargo, el estudio usando ánodos de BDD no ha sido tan extenso y no se ha explorado a escala de planta piloto, Brahim y otros (2016) evaluaron la EO del IMD a escala de laboratorio con electrodos BDD y Ta/PbO₂, teniendo como parámetros de operación densidad de corriente, temperatura, pH y concentración inicial de IMD, en los resultados obtenidos los ánodos BDD mostraron mayor eficiencia.

Al igual que lo obtenido por Álvarez-Pugliese y otros (2011, 2016), diversos estudios acerca del tratamiento electroquímico de compuestos orgánicos, han definido la densidad de corriente como la variable operacional más influyente (Domínguez, González, Palo, & Sánchez-Martín, 2010) (Pereira, Rocha-Filho, Bocchi, & Biaggio, 2012), esta presenta una

relación directamente proporcional con la EO (Haidar, Dirany, Sirés, Oturan, & Oturan, 2013) (Rabaaoui & Salah Allagui, 2012), sin embargo, a altos valores la eficiencia de la reacción no mejora (Urutiaga, Fernández-González, Gómez-Lavín, & Ortiz, 2015) e inclusive disminuye (Urzúa, González-Vargas, Sepúlveda, Ureta-Zañartu, & Salazar, 2013); lo anterior depende del comportamiento del sistema, por ejemplo en la investigación realizada por Pereira y otros (2012) las mayores eficiencias de corriente para la degradación de bisfenol-A, se obtuvieron a densidades de corriente más bajas, cuando se encuentra bajo control de transferencia de masa.

La velocidad de formación de los radicales hidroxilo en la superficie del ánodo depende de la densidad de corriente aplicada (Punturat & Huang, 2016), en este orden de ideas, cuando el sistema está controlado por transferencia de masa, la velocidad de reacción depende del transporte del contaminante desde el seno del líquido, por lo cual los radicales hidroxilo que no logran reaccionar con el contaminante dan lugar a reacciones parásitas, explicando la disminución de la eficiencia a altos valores de densidad de corriente.

El tipo de electrolito es una variable que contribuye a la EO de manera significativa (Zhang, Liu, Wang, Rong, & Fu, 2013), debido a la formación de nuevas especies que actúan como oxidantes indirectos, además de ser el responsable de aportar las especies necesarias para el intercambio iónico; Rabaaoui y otros (2013) encontraron que se obtiene una mejor degradación con el uso de Na_2SO_4 como electrolito en la EO de nitrobenzeno, gracias a la formación de persulfatos, sin embargo, la formación de estas especies no se ven favorecidas a ciertas condiciones (Urutiaga y otros, 2015).

Para la elección del electrolito se debe considerar: I) la naturaleza de los compuestos intermediarios electro generados, ya que pueden resultar especies más tóxicas y/o recalcitrantes, por ejemplo en el tratamiento de vinazas (Alvarez-Pugliese y otros, 2016) se evita la formación de hipocloritos al usar Na_2SO_4 en lugar de NaCl ; II) el efecto del electrolito sobre el ánodo, que podría ser negativo y de esta manera afectar el equipo (Awad & Galwa, 2005); III) el tipo de oxidación predominante, en el caso de un proceso de oxidación indirecta, el tipo de electrolito y las especies oxidantes que este genera son vitales.

La temperatura de operación en el proceso de EO se reporta en diversos estudios, Zhang y otros (2013) reportan un efecto poco significativo de esta variable en la degradación del bromuro de etidio, con excepción de temperaturas entre 60°C y 80°C en donde se tiene una

relación proporcional; aun así, algunos estudios indican un aporte más relevante de la temperatura (Pereira y otros, 2012) (Souza, y otros, 2014) en la disminución de la concentración del contaminante o de COT (Punturat & Huang, 2016), esto se debe a la dependencia del coeficiente de difusión y las tasas de reacción indirectas con la temperatura.

Urzúa y otros en 2013 determinaron que el pH inicial no es significativo en el tratamiento de los pesticidas *myclobutanil*, *triadimefon* y propiconazol, de igual forma ocurre para otros compuestos (Domínguez y otros, 2010) (Rabaaoui & Salah Allagui, 2012) (Alvarez-Pugliese y otros, 2011 - 2016), no obstante el efecto del pH depende de las especies involucradas y del material del ánodo, por tanto es posible que la eficiencia mejore a pH básico (Rabaaoui, Moussaoui, Salah Allagui, Ahmed, & Elaloui, 2013) o ácido (Rabaaoui, y otros, 2013) (Souza, y otros, 2014), como es el caso del insecticida IMD en el cual la eficiencia de degradación disminuye, cuando se incrementa el valor de pH inicial (Brahim y otros, 2016), debido a que las reacciones entre intermediarios y radicales $\bullet\text{OH}$ se favorecen en medio ácido.

De manera similar para sistemas de flujo continuo se ha estudiado el efecto del caudal en el proceso, Domínguez y otros en 2010 encontraron que la velocidad de flujo es una variable que influencia la degradación de ketoprofeno, en contraste con lo anterior, González y otros (2011) determinaron mediante un estudio de análisis de varianza, que el caudal no es significativo para la degradación del antibiótico trimetropina; el efecto de esta variable operacional dependerá de la naturaleza del sistema, cuando la transferencia de masa es el factor controlante, un mayor valor de Reynolds favorecerá el contacto del contaminante con la superficie del ánodo, influyendo sobre la velocidad de degradación a mayor valor de este.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Las pruebas se desarrollaron con dos concentraciones de IMD Confidor® 350 SC de Bayer (100 y 170 ppm) en agua Mili-Q, con una conductividad de 2 y 5 mS/cm, equivalentes a concentraciones de electrolito (Na_2SO_4 99.8%) de 0.97mM y 2.49 mM respectivamente; se utilizaron 70 mL de solución en una celda de acrílico de 9.6x3.5x4.7 cm, usando electrodos de BDD soportados en Nb con un área electroactiva total de 15 cm², el electrodo de referencia es de Ag/ClAg Saturado KCl 4M, el potenciostato es un Gamry G750, se

realizaron tres ciclos a una velocidad de barrido de 100 mV/s y el intervalo de voltaje es de $\pm 1.7V$.

Para determinar las concentraciones de Na_2SO_4 fue necesario realizar una curva de calibración, por lo cual se prepararon soluciones acuosas de electrolito a distintas concentraciones para posteriormente medir sus conductividades empleando el equipo multiparámetro Accumet® Fisher Scientific XL600, finalmente se ajustan los datos a una curva mediante el programa Excel.

El objetivo de la voltametría cíclica fue determinar si a las condiciones evaluadas el IMD se oxida, y a qué potencial del electrodo ocurre la mayor oxidación de este contaminante.

3.2. PRUEBAS PRELIMINARES

El equipo utilizado en las pruebas preliminares y finales a escala piloto (Figura 2) está compuesto por un tanque de almacenamiento, un tanque de recirculación, un sistema de control de temperatura, una bomba centrífuga de velocidad variable y un reactor CONDIACELL equipado con electrodos DIACHEM® (Figura 3) suministrados por CONDIAS (Alemania). La celda de reacción consiste en cinco ánodos revestidos por BDD soportados sobre Nb y los cátodos son de acero inoxidable, la superficie tanto anódica como catódica es de 1250 cm^2 cada una.



Figura 2. Equipo de planta piloto: (a) tanque de almacenamiento; (b) tanque de recirculación; (c) reactor.

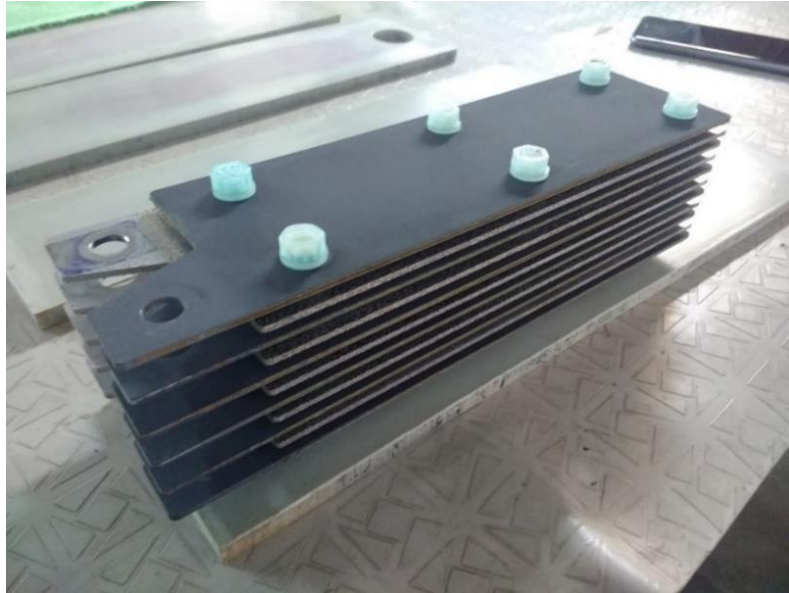


Figura 3. Arreglo de Electrodo DIACHEM® del reactor CONDIACELL

El sistema de control de temperatura (Figura 4) se basa en un serpentín por el cual circula agua fría, cuyo flujo está regulado mediante una bomba que responde a un Arduino UNO R3 con una sonda de temperatura y relé, este sistema es independiente del flujo alimentado al reactor y sirve para intercambiar calor con la mezcla que se encuentra en el tanque de recirculación.

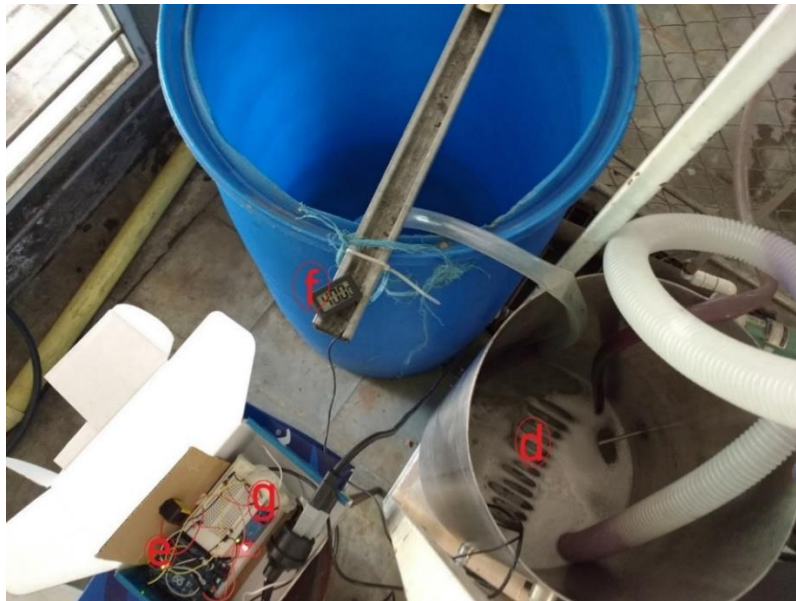


Figura 4. Sistema de control de temperatura: (d) serpentín; (e) Arduino UNO R3; (f) sonda de temperatura; (g) relé.

El diseño experimental de las pruebas preliminares se desarrolló con dos niveles para cada una de las siguientes variables:

Tabla 1. Niveles de las variables para las pruebas preliminares

Variable	Mínimo	Máximo
pH inicial	4	6
Conductividad (mS/cm)	2	5
Caudal (L/min)	40	70

La metodología preliminar consistió de doce pruebas, cada una con duración de una hora, dentro de la cual se tomaron tres muestras (0, 30 y 60 min) para su análisis; el objetivo era determinar las condiciones iniciales de pH y concentración de electrolito, además de definir el caudal al cual se llevan a cabo las pruebas finales.

De esta manera fue necesario fijar un valor intermedio a los evaluados en las pruebas finales, para las variables: temperatura, densidad de corriente (36 mA/cm^2) y carga eléctrica específica (2.25 mAh/L); sin embargo, para el caso específico de temperatura el valor es de 25°C debido a la mayor dificultad y demanda de tiempo para calentar la solución.

Para controlar el pH y la conductividad inicial de los 20 L de solución acuosa (170ppm IMD) en cada prueba, se agregaron dos reactivos, ácido sulfúrico (2% v/v) y sulfato de sodio (99.8% wt) respectivamente, por lo cual se necesitó una curva de calibración que permita determinar la cantidad de Na_2SO_4 que se debe agregar para un pH y una temperatura determinada.

Para evaluar las variables pH y conductividad se desarrolló un diseño factorial 2^2 con réplica, dado que puede existir dependencia entre estas, de esta manera se establece un caudal preliminar de 58 L/min, que corresponde a un valor intermedio entre los dos evaluados. Las últimas cuatro pruebas preliminares consistieron en evaluar los dos niveles de caudal con su respectiva réplica, para estas el pH y conductividad iniciales están ya determinados de acuerdo a los resultados de disminución de COT.

3.3. PRUEBAS FINALES

Esta parte de la metodología experimental consta de 16 pruebas aleatorizadas, que corresponden a un diseño factorial de 2^3 más la réplica, a diferencia de las pruebas preliminares estas tienen tiempos de duración variables (30, 60 y 120 min) debido a la relación entre la carga eléctrica y la densidad de corriente, en cada prueba se tomaron siete muestras equidistantes.

Las variables evaluadas y sus correspondientes niveles se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Niveles de las variables para las pruebas finales

Variables	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	25	40
Densidad de corriente (mA/cm²)	24	48
Carga eléctrica específica (mAh/L)	1.5	3.0

El objetivo de las pruebas finales es determinar bajo qué condiciones se presenta la mayor degradación de IMD, de igual manera definir la variable más significativa en el proceso.

La limpieza del reactor constituye una parte fundamental de las pruebas preliminares y finales, para garantizar que las pruebas no interfieran entre sí, éstas se llevaron a cabo durante 15 min usando una solución salina con un amperaje de 60 A y un caudal de 60 L/min.

En el análisis de resultados se realizaron pruebas de COT, espectro UV y HPLC/UV-Vis, la preparación de las muestras consistió en una filtración usando un filtro de polisulfona y una bomba de vacío, posteriormente, se realizó una dilución de la muestra con el fin de evitar ruido en los resultados y trabajar dentro de los límites de medición de los equipos.

3.4. ANÁLISIS DE COT

Las pruebas se realizaron con un Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu TOC-VCPH ASI-V, por lo cual, las muestras se diluyen en una relación de 1 a 2 con agua desionizada, tanto en las pruebas preliminares como en las finales el análisis se realizó con la diferencia porcentual de COT de la muestra final con respecto a la inicial; posteriormente

para las pruebas finales se eligió la prueba con mayor disminución de COT de cada combinación de niveles, siendo esas ocho a las cuales se realizó un seguimiento más exhaustivo analizando la totalidad de las muestras en cada prueba.

3.5. ESPECTRO UV-VIS

La dilución con agua desionizada se realizó aforando un balón de 10 mL al cual se agregó 1 mL de muestra, se analizaron las siete muestras de la prueba con mayor reducción de COT; el equipo empleado fue un espectrofotómetro Jasco V-730, con un rango de barrido entre 200 y 500 nm (Hirota, Msahiro, Kazuhiko, Yoko, & Shinjiro, 2002), un intervalo de datos de 2 nm y una velocidad de escaneo de 200 nm/min.

Los objetivos de la prueba son determinar la longitud de onda de mayor absorbancia del IMD, observar el comportamiento en el tiempo de este contaminante y corroborar la posibilidad de interferencias de otros compuestos en el espectro, lo anterior para verificar o descartar el seguimiento cuantitativo por UV-Vis.

3.6. ANÁLISIS DE HPLC

El análisis a 270 nm se realizó con un cromatógrafo HPLC Shimadzu 20AT acoplado a un detector UV-Vis SPD-20A, se inyectaron 40 µL de volumen de muestra en la columna de fase reversa Thermo Scientific™ Hypersil™ ODS C18 (150 mm L x 2.1 mm DI, 3.0 µm). La mezcla agua - metanol 50:50 %v/v se usó como fase móvil a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min.

El objetivo del análisis fue determinar el porcentaje de reducción de IMD durante el proceso de degradación, para lo cual se diluyeron las muestras de las dos mejores pruebas en agua destilada, en la misma proporción que en el análisis de espectro UV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN DEL IMD (VOLTAMETRÍA CÍCLICA)

En la Tabla 3 se muestran las concentraciones de Na₂SO₄ en solución con agua Mili-Q, para la curva de calibración, con la correspondiente conductividad.

Tabla 3. Datos experimentales para curva de calibración.

Concentración másica (%)	Conductividad (mS/cm)
0.1	1.424
0.2	2.955
0.3	4.317
0.4	5.577
0.5	6.783

Al graficar (Figura 5) los datos de conductividad con respecto a la concentración de electrolito, se obtiene un ajuste cuadrático $y = -5.4472x^2 + 16.645x - 0.1891$ donde x representa la fracción másica, así las concentraciones de electrolito necesarias para una conductividad de 2 y 5 mS/cm son 0.1377% y 0.3524% respectivamente.

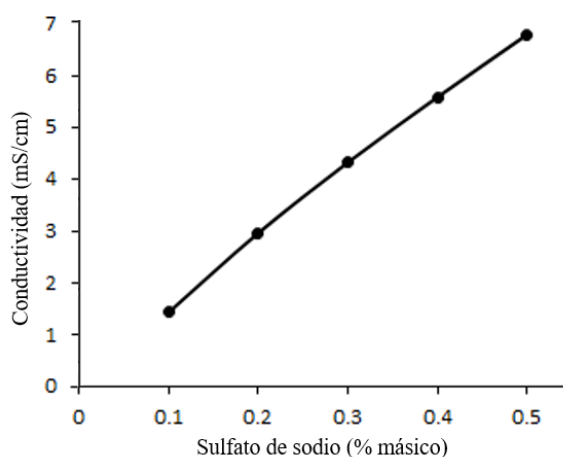


Figura 5. Curva de calibración para la conductividad

Los primeros voltamogramas obtenidos corresponden a las soluciones de referencia, en las cuales no hay presencia del analito (IMD) (Figura 6), estos se usarán como blancos para posteriormente determinar cuáles son los picos que corresponden al IMD.

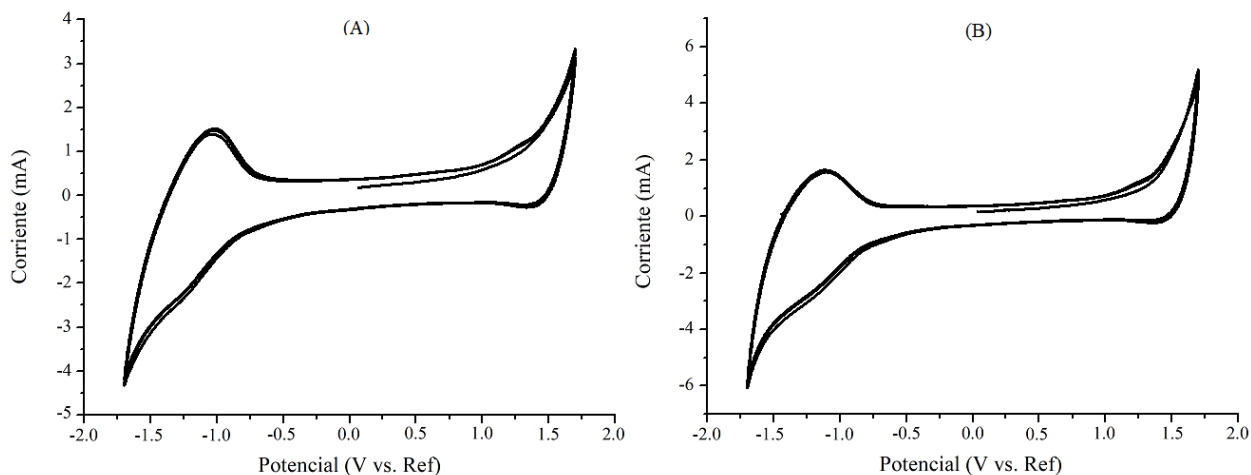


Figura 6. Voltamogramas de referencia. (A) Prueba con Na_2SO_4 conductividad 2 mS/cm. (B) Prueba con Na_2SO_4 conductividad 5 mS/cm

Los picos observados entre -1.0 y -1.25 Vvs.Ref en la zona de la reducción y entre 1.15 y 1.5 Vvs.Ref en la zona de oxidación (Figura 6), muestran ser reversibles, es decir, las especies involucradas pasan de ser oxidadas a reducidas según el potencial de barrido, gráficamente se refleja en que estos picos permanecen inalterados después del segundo barrido y se considera que pueden deberse a impurezas del electrolito.

Los extremos del voltamograma muestran altos valores de corriente positiva en la oxidación y negativa en la reducción, debido al límite de la ventana de potencial del electrodo de BDD, ocasionando que a partir de 2 V se produzca evolución de oxígeno (Ec. 5 y 7).

Las Figuras 7 y 8 corresponden a los resultados de las pruebas de voltametría cíclica con presencia del analito y conductividad de 2 y 5 mS/cm respectivamente, al contrastarlas con el voltamograma de referencia (Figura 6), en la zona de oxidación a causa del IMD se observa la aparición de un nuevo pico que solapa al observado en los blancos.

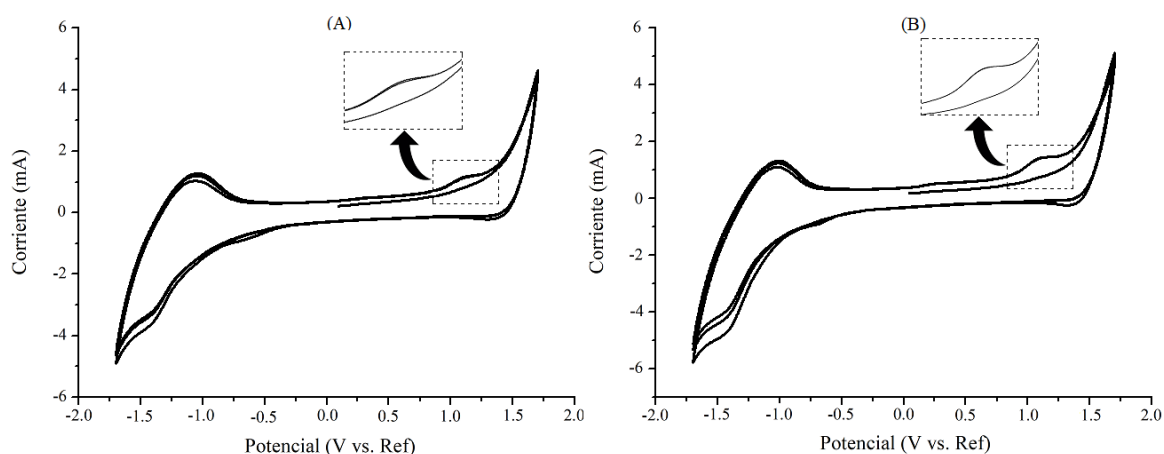


Figura 7. Voltamogramas con IMD, conductividad 2 mS/cm. (A) Prueba 100 ppm IMD
(B) Prueba 170 ppm IMD.

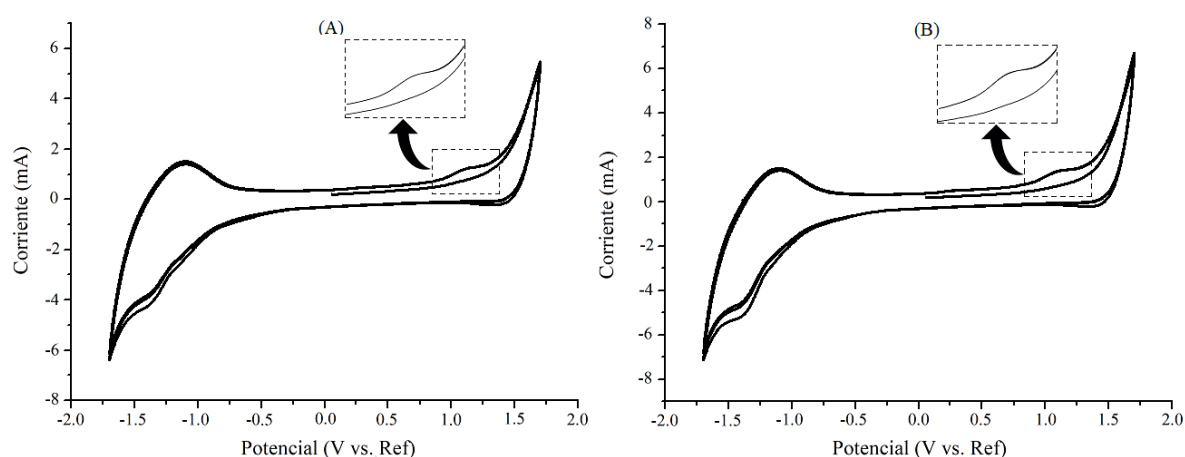


Figura 8. Voltamogramas con IMD, conductividad 5 mS/cm. (A) Prueba 100 ppm IMD
(B) Prueba 170 ppm IMD.

La cresta del pico se ubica en 1.12 Vvs.Ref (Figuras 7A y 8B) o en 1.15 Vvs.Ref (Figuras 7B y 8A); respecto al tamaño, cambia a causa de la conductividad y de manera más significativa con la concentración del analito, a mayor concentración de este, el pico es más prominente, esto debido a que durante la oxidación de IMD los subproductos generados impiden la llegada de más analito a la superficie del electrodo de trabajo, ocasionando la disminución de la oxidación de este contaminante y por consiguiente de la corriente.

Finalmente, el pico causado por el proceso de oxidación de IMD muestra una disminución progresiva, la cual se aprecia mejor cuando se cambia el intervalo de barrido (Figura 9), de esta manera se confirma que la reacción de degradación tiene lugar en la ventana de potencial

de los ánodos BDD y es irreversible, sin embargo, en el reactor disponible para las pruebas no se puede fijar directamente un valor de potencial.

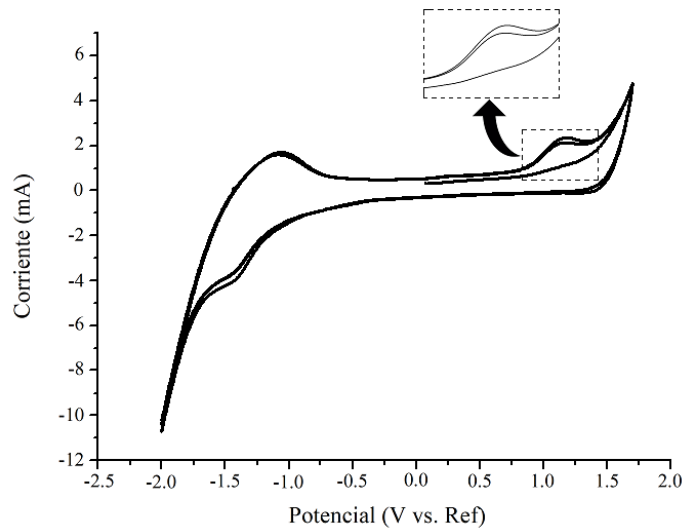


Figura 9. Voltamograma 170 ppm IMD, 2mS/cm, barrido [(-2) – +1.7] Vvs.Ref

4.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Na_2SO_4 Y pH INICIALES

Las curvas de calibración del electrolito (Figura 10) permitieron determinar la cantidad necesaria de Na_2SO_4 según las condiciones de temperatura y pH.

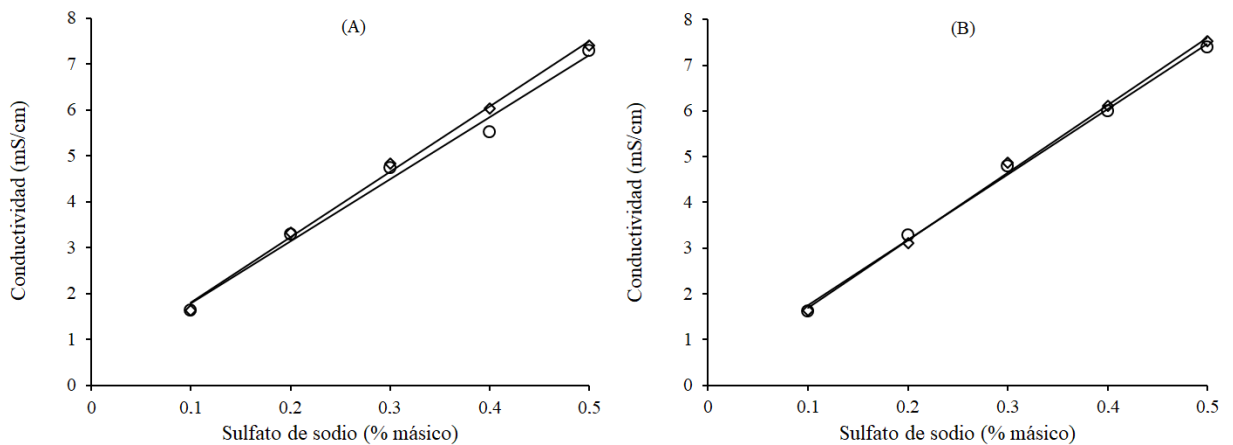


Figura 10. Curvas de calibración para Na_2SO_4 , \circ 25°C y \diamond 40°C (A) pH 4 (B) pH 6

A continuación, se muestran las ecuaciones obtenidas para las curvas de la Figura 10, estos ajustes (Ec. 13 - 16) se usaron para las pruebas preliminares y finales.

Para pH 6

$$T = 25^{\circ}\text{C} \quad y = 14.265x + 0.3355 \quad (13)$$

$$T = 40^{\circ}\text{C} \quad y = 14.784x + 0.2164 \quad (14)$$

Para pH 4

$$T = 25^{\circ}\text{C} \quad y = 13.542x + 0.4276 \quad (15)$$

$$T = 40^{\circ}\text{C} \quad y = 14.226x + 0.3782 \quad (16)$$

Las concentraciones másicas para 2 y 5 mS/cm se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Na₂SO₄ (% másico) conductividad 2 y 5 mS/cm a diferente temperatura y pH

pH	Temperatura (°C)	Na ₂ SO ₄ (% másico)	
		2 mS/cm	5 mS/cm
4	25	0.116	0.338
	40	0.114	0.325
6	25	0.117	0.327
	40	0.121	0.323

Las pruebas de conductividad y pH a caudal de 58 L/min se realizaron en un orden aleatorizado, la simbología para cada combinación de niveles de las variables evaluadas y los resultados de reducción de COT, están en la Tabla 5.

Realizando el promedio de reducción de COT entre las pruebas y sus réplicas (Tabla 5), se concluye que las mejores condiciones iniciales de conductividad y pH corresponden a 2 mS/cm y 6 respectivamente (prueba B), las cuales no son afines al comportamiento esperado de acuerdo a la literatura, donde la degradación mejora a pH ácido (Brahim y otros, 2016) y es directamente proporcional a la conductividad (concentración de electrolito).

La conductividad del medio depende fundamentalmente de la concentración del electrolito, en este caso los valores evaluados son 0.008 mol/L (2 mS/cm) y 0.023 mol/L (5 mS/cm), en diversos estudios se favorece la degradación del contaminante a mayor concentración de electrolito independientemente del tipo, esto debido a un incremento en la

formación de especies oxidantes indirectas y en la conducción de la corriente en la solución (Domínguez y otros, 2010).

Los rangos evaluados de conductividad en este proyecto son menores en comparación con los estudios de referencia, en los cuales el orden de magnitud es mayor a 10^{-2} mol/L hasta alcanzar el orden de 10^{-1} mol/L, por lo tanto, no es posible establecer de manera contundente el efecto de esta variable.

Tabla 5. Resultados reducción de COT: Evaluación de conductividad y pH

Muestra*	Conductividad (mS/cm)	pH	Reducción de COT (%)	Reducción promedio (%)
A ₁	2	4	27.17	26.88
A ₂			26.59	
B ₁	2	6	28.26	29.42
B ₂			30.57	
C ₁	5	4	25.17	26.10
C ₂			27.03	
D ₁	5	6	28.42	25.69
D ₂			22.96	

* Subíndices: (1) primera prueba; (2) réplica.

En el caso del pH, el efecto depende en gran medida de la naturaleza de los compuestos orgánicos y del electrolito soporte (Rabaaoui y otros, 2013), los cuales dependiendo de si el medio es ácido o básico, pueden generar distintas especies con constantes de disociación diferentes, de la misma manera estas especies pueden ser catiónicas, neutras o aniónicas, causando que la relación de los subproductos orgánicos con los oxidantes indirectos pueda ser de atracción o repulsión (Souza, y otros, 2014).

De acuerdo a lo mencionado, no es posible especificar un valor de pH que se ajuste a cualquier contaminante o sistema, simplemente el valor de pH debe ser adecuado para soportar tanto la reacción del ánodo (favorecida a un pH básico) como la reacción del cátodo

(favorecida a un pH ácido) (Domínguez y otros, 2010) y este es singular para un conjunto de condiciones.

4.3. EFECTO DEL CAUDAL DE OPERACIÓN

Las condiciones de conductividad y pH para la evaluación de caudal son 2 ms/cm y 6 respectivamente, los resultados de reducción de COT se muestran en la Tabla 6, donde E_i representan las pruebas a 40 L/min y F_i a 70 L/min.

Tabla 6. Resultados reducción COT: Evaluación de caudal

Muestra*	Reducción de COT (%)	Reducción promedio (%)
E₁	12.85	17.06
E₂	21.28	
F₁	26.36	23.90
F₂	21.44	
B₁	28.26	29.42
B₂	30.57	

* Subíndices: (1) primera prueba; (2) réplica.

Al comparar el porcentaje de reducción promedio de las pruebas E y F con el obtenido a caudal de 58 L/min (prueba B), se evidencia que es mayor la degradación a caudal intermedio; cabe destacar, que la oxidación de las moléculas orgánicas por radicales hidroxilo ocurre en una pequeña capa cerca de la superficie del electrodo, por lo cual un aumento en el flujo facilita el contacto de especies no oxidadas con el ánodo (Pereira y otros, 2012), y mejora el mezclado en el seno de la solución, sin embargo a caudales muy altos se genera turbulencia ocasionando la formación de burbujas que impiden el contacto de materia orgánica con el electrodo.

4.4. EFECTO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE TEMPERATURA, DENSIDAD DE CORRIENTE Y CARGA ELÉCTRICA ESPECÍFICA.

En la Tabla 7 se muestran los resultados de reducción de COT para las pruebas de densidad de corriente, carga eléctrica específica y temperatura, con estos datos se realizó un análisis de varianza (ANOVA) (Tabla 8) con el objetivo de determinar cual(es) variable(s) influye(n) significativamente en la degradación del IMD para este sistema.

Tabla 7. Resultados reducción de COT: Evaluación de densidad de corriente, carga eléctrica específica y temperatura.

Muestra*	Carga eléctrica específica (mAh/L)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Duración (min)	Temperatura (°C)	Reducción COT (%)
G ₁	1.5	24	60	25	18.29
G ₂				25	21.68
H ₁				40	22.95
H ₂				40	25.03
I ₁	3.0	48	30	25	12.05
I ₂				25	11.13
J ₁				40	12.70
J ₂				40	-
K ₁	3.0	24	120	25	39.86
K ₂				25	39.48
L ₁				40	40.89
L ₂				40	37.41
M ₁	48	60	60	25	25.76
M ₂				25	24.81
N ₁				40	36.05
N ₂				40	24.00

* La simbología de cada muestra se designó siguiendo el orden alfabético, cada letra representa una combinación de los niveles de las variables, subíndices: (1) primera prueba; (2) réplica.

Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) de los parámetros de operación.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F
Temperatura	1	3.83	3.83	0.18
Carga específica	1	1270.39	1270.39	59.45
Densidad de corriente	1	590.85	590.85	27.65
Temperatura*Carga específica	1	5.12	5.12	0.24
Temperatura*Densidad de corriente	1	2.33	2.33	0.11
Carga específica*Densidad de corriente	1	0.64	0.64	0.03
Error	9	192.34	21.37	-
Falta de ajuste	1	46.07	46.07	2.52
Error puro	8	146.27	18.28	-
Total	15	2065.5	-	-

De acuerdo a la reducción de COT, en promedio las mejores condiciones son 24 mA/cm²; 3.0 mAh/L y 25°C (Prueba K); usando la distribución F de Snedecor para una confiabilidad del 99%, el F crítico para todas las variables y sus interacciones es de 10.6; por lo cual, las variables significativas del proceso son la carga específica y la densidad de corriente.

La temperatura de operación resulta no significativa, generalmente se considera esta variable como determinante en la disminución de COT, con una relación directamente proporcional, lo anterior a causa de la electrogeneración de potentes agentes oxidantes indirectos, los cuales aumentan su velocidad de reacción con la temperatura, y a la disminución de la viscosidad del medio, que se refleja en un incremento de la velocidad de difusión de las especies orgánicas hacia la superficie del ánodo (Brahim y otros, 2016).

En base a lo anterior es posible decir que la oxidación vía radicales hidroxilo es predominante en el reactor, por lo cual las contribuciones de otros agentes oxidantes inorgánicos resultan poco significativas, así mismo el flujo forzado del fluido facilita el contacto de las especies orgánicas con el ánodo, sobrepasando el efecto que tendría la disminución de la viscosidad (Pereira y otros, 2012); es importante recalcar que en los estudios donde la temperatura resulta significativa se evaluaron rangos más amplios de esta, además de ser procesos con bajas o nulas tasas de flujo (Brahim y otros, 2016).

Se obtuvo que la relación entre la densidad de corriente y la reducción de COT es inversamente proporcional, este comportamiento puede explicarse por el aumento en la formación de productos refractarios como ácidos carboxílicos y la disminución del contenido orgánico en la solución, en otras palabras, al aumentar la densidad de corriente se incrementa la formación de radicales hidroxilo, los cuales participan en reacciones de oxidación inorgánica y de esta manera disminuyen su intervención en la oxidación orgánica (Urzúa y otros, 2013).

Cabe resaltar que a valores más bajos de densidad de corriente, los tiempos de electrólisis pueden ser muy largos, además pueden ocurrir reacciones como la polimerización de compuestos fenólicos en la superficie del electrodo, lo cual disminuye la eficiencia de oxidación creando una capa que inhibe el ánodo (Pereira y otros, 2012), esta situación no se evidencia tras la realización de las pruebas (Figura 11); finalmente la variable más significativa es la carga eléctrica específica, la cual a iguales condiciones de densidad de corriente, puede interpretarse como el tiempo de duración de la prueba, esta condición de operación es directamente proporcional a la reducción de COT.



Figura 11. Estado del arreglo de electrodos al finalizar las pruebas

El análisis de COT a intervalos de tiempo iguales para distintas pruebas, se realizó para dar seguimiento al grado de mineralización de los componentes orgánicos durante todo el proceso de EO, en la Figura 12 se muestran los resultados de COT contra tiempo para una

carga eléctrica de 3.0 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm² y temperatura de 25°C (prueba K).

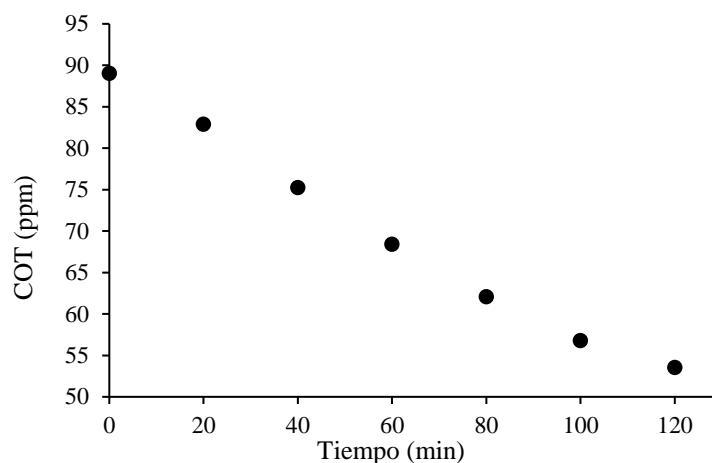


Figura 12. COT contra tiempo: carga eléctrica de 3.0 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm² y temperatura de 25°C (prueba K)

El comportamiento es decreciente en todo el intervalo de tiempo analizado y sin cambios súbitos de pendiente, es decir los ánodos no se inhiben y todo el tiempo generan radicales hidroxilo que reaccionan con especies orgánicas hasta la mineralización de las mismas, en este orden de ideas, la conductividad de la solución siempre permitió el flujo de electrones del cátodo al ánodo; en pruebas de menor duración (Figura 13) cuyos intervalos de tiempo son menores, la tendencia general decreciente no se evidencia en todos los puntos, debido a condiciones inherentes del sistema y del proceso experimental como mezclado no ideal, toma y preparación de la muestra.

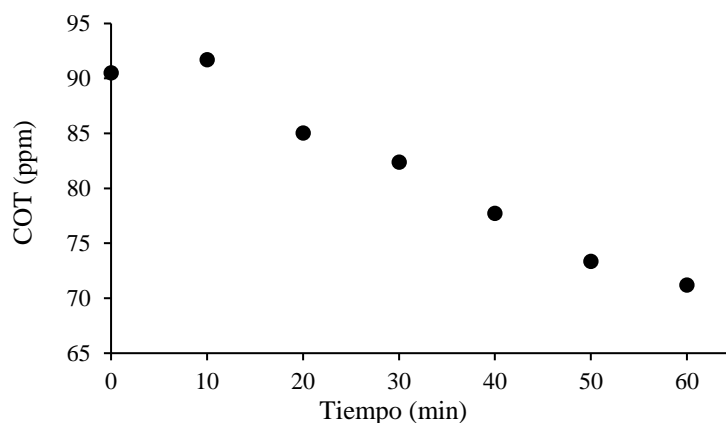


Figura 13. COT contra tiempo: carga eléctrica de 1.5 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm² y temperatura de 25°C (prueba G)

Finalmente teniendo en cuenta que el análisis de COT representa la mineralización de especies orgánicas sin discriminación, este no define directamente la degradación del IMD, siendo necesario determinar la reducción de este contaminante mediante espectro UV o análisis HPLC.

4.5. ABSORBANCIA DEL IMD

El barrido de espectro UV (Figura 14) muestra como resultado un pico en 270 nm correspondiente al IMD (Segura , Zaror, Mansilla , & Mondaca, 2008), además de un comportamiento decreciente en el tiempo debido a la oxidación de este contaminante, sin embargo, en el rango de 200 - 230 nm aprox. se desarrolla un segundo pico con un comportamiento inverso, debido a la formación de subproductos de oxidación y a impurezas presentes en el agua o en la solución concentrada de IMD comercial, esto último se deduce dado que la formación del segundo pico se observa desde el tiempo inicial (0 min).

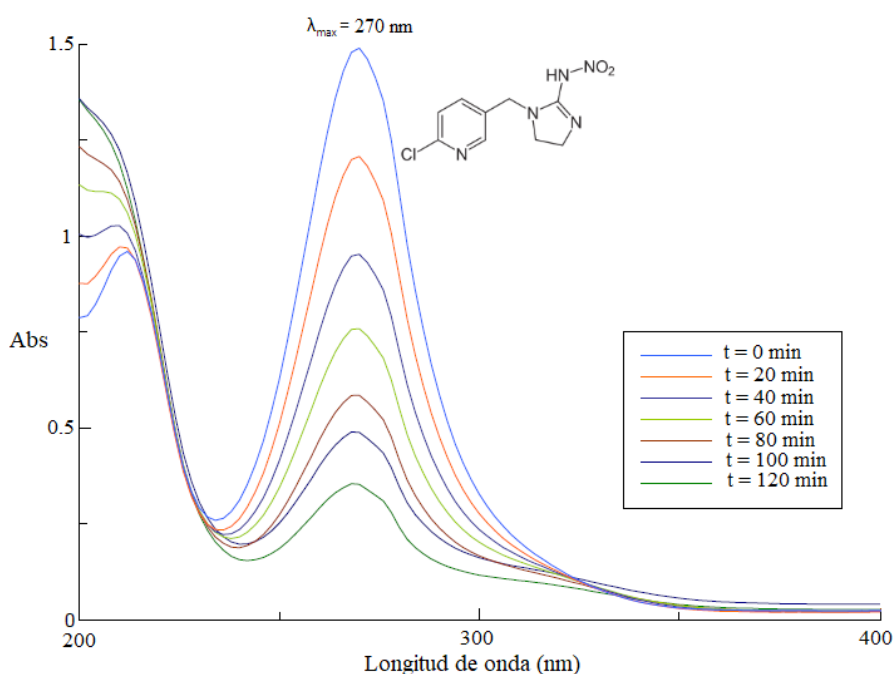


Figura 14. Espectro UV a diferentes tiempos, carga eléctrica de 3.0 mAh/L, densidad de corriente de 24 mA/cm² y temperatura de 25°C (Prueba K)

Dada la cercanía entre ambos picos existe un solapamiento entre ellos, por lo tanto no es posible determinar por este método analítico la concentración de IMD, sin embargo, se

rectifica la degradación del contaminante en el tiempo y su longitud de onda de máxima absorbancia (270 nm).

4.6. PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DEL IMD

Los métodos analíticos como la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), permiten separar las especies para un posterior análisis cuantitativo en un detector, en el caso específico del IMD este puede ser de tipo UV-Vis; para este contaminante se obtuvo un tiempo de retención de 9.6 min a 270 nm (Figura 15), a diferencia del espectro UV no hay solapamiento entre picos, lo que rectifica que no hay interferencia con intermediarios, la separación efectiva se refleja también en el ancho y forma del pico.

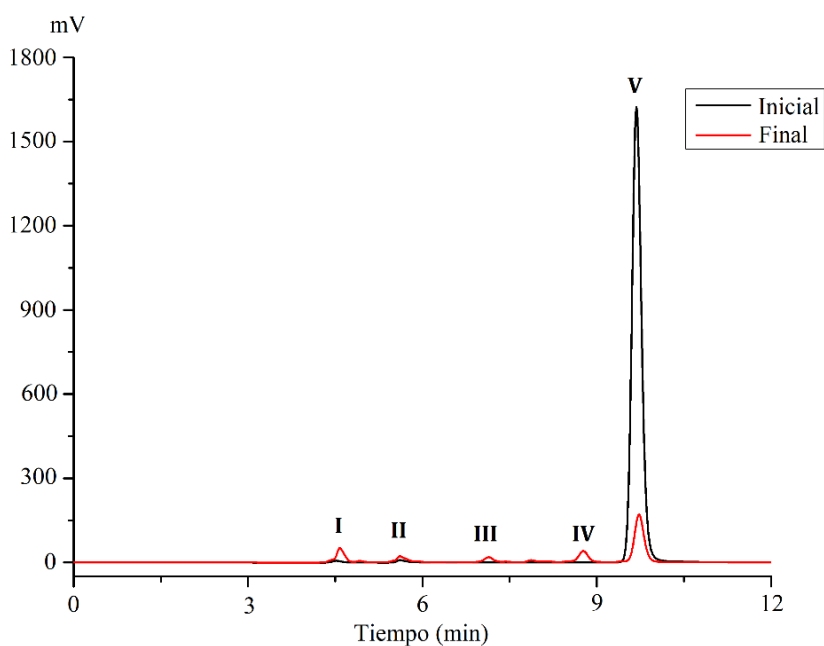


Figura 15. Cromatogramas HPLC proceso de EO de IMD: muestra inicial y final

En la Figura 15 el pico (V) es el correspondiente al IMD, la reducción en la concentración de este contaminante es de 88.4% a 24 mA/cm², 3.0 mAh/L y 25°C; a nivel de escala piloto no es posible comparar este dato de degradación, sin embargo, si están reportados estudios a escala de laboratorio donde el porcentaje de reducción de IMD es del 91% (Turabik y otros, 2014), bajo condiciones similares a las evaluadas en este trabajo.

Turabik y otros (2014) encontraron que algunos de los principales intermediarios de la reacción de oxidación del IMD son el 6-cloronicotinaldehído y los ácidos 6-cloronicotínico y 6-hidroxinicotínico, se considera la posibilidad de que los picos I, II, III y IV (Figura 15) correspondan a estos intermediarios; además antes de la mineralización completa, los ácidos fórmico, acético, oxálico y glioxílico se identificaron como productos finales, los cuales pueden ser los responsables de una disminución de pH obtenida durante las pruebas.

4.7. EFICIENCIA DE CORRIENTE DE MINERALIZACIÓN Y CONSUMO ELÉCTRICO

Los resultados de MCE (%) se muestran en la Tabla 9, las pruebas con porcentajes más bajos (I, J, M y N) corresponden a la densidad de corriente de 48 mA/cm², como se mencionó, al incrementar el valor de esta variable (*j*), permite a reacciones parásitas disminuir la mineralización de la materia orgánica; con respecto a las cuatro pruebas realizadas a 24 mA/cm² se evidencia que las mejores eficiencias corresponden a las pruebas G y H cuya duración es la mitad del tiempo de las pruebas K y L, esto debido a que resulta más difícil degradar los compuestos orgánicos conforme avanza el proceso, por la menor concentración de éstos en la solución.

Tabla 9. Eficiencia de corriente de mineralización

Muestra*	MCE (%)	Muestra	MCE (%)
G	19.15	K	18.98
H	20.41	L	16.03
I	11.35	M	11.73
J	6.80	N	13.82

*El valor de MCE (%) corresponde al promedio entre la prueba y su correspondiente réplica

Wang y otros (2013) reportaron valores de MCE de 14.4%; 39.3% y 72.5% para distintos arreglos del proceso EF a escala de laboratorio para la mineralización de IMD, además del tipo de electrólisis, las principales diferencias de su estudio radican en la duración de la prueba (30 min), y el rango de densidad de corriente evaluado (3 – 20 mA/cm²); generalmente la eficiencia de un proceso a escala piloto difiere de la obtenida en el laboratorio, siendo mayor esta última.

El consumo de energía específico del proceso es de 28.15 kWh/m³ a 24 mA/cm², 3.0 mAh/L y 25°C; un valor competitivo, teniendo como referencia los valores obtenidos a escala de laboratorio de 33.3 kWh/m³ y 47.5 kWh/m³ para los ánodos de Ti/RuO₂-TiO₂ y Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ respectivamente (Silva, y otros, 2017), además en otros procesos estudiados para la mineralización de IMD el costo de tratamiento puede alcanzar los 2000 kWh/m³ (Patil, Patil, & Gogate, 2014).

5. CONCLUSIONES

- La reacción de oxidación de IMD tiene lugar dentro de la ventana de potencial de los ánodos BDD y es irreversible; a 1.125 ± 0.005 V ocurre la mayor oxidación de este contaminante.
- El proceso de EO del IMD se ve favorecido a 2 ms/cm y pH 6, como condiciones iniciales, además se evidencia una mayor reducción de COT a caudal de 58 L/min.
- La variable más significativa en la mineralización con base al análisis ANOVA es la carga eléctrica específica, seguida de la densidad de corriente.
- Los ánodos no se envenenan a causa de la formación de polímeros, y todo el tiempo generan radicales hidroxilo que reaccionan con especies orgánicas hasta la mineralización, igualmente la conductividad de la solución siempre permitió el flujo de electrones del cátodo al ánodo.
- En el proceso de EO a escala piloto del IMD se logró una degradación de 88.4% y una mineralización de 39.67% con un MCE de 18.98% y un consumo eléctrico de 28.15 kWh/m³ a las condiciones más favorables (24 mA/cm²; 3.0 mAh/L y 25°C).

6. RECOMENDACIONES

- El espectro UV-Vis presenta solapamientos por lo cual el porcentaje de reducción de este insecticida se debe determinar mediante HPLC.
- Puede emplearse micro controladores de Arduino UNO R3 para hacer seguimiento y/o control de parámetros como el pH Y la conductividad eléctrica de la solución.
- Evaluar rangos más amplios para las variables conductividad (concentración de electrolito), pH y temperatura.
- Es factible el uso de controladores tipo Arduino UNO R3 en el proceso de EO, para el control de parámetros de operación como la temperatura.

7. REFERENCIAS

- Alvarez-Pugliese, C. E., Moreno-Wiedman, P., Machuca-Martínez, F., & Marriaga-Cabrales, N. (2011). Distillery Wastewater Treated by Electrochemical Oxidation with Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of Advance Oxidation Technologies*, 213-219.
- Alvarez-Pugliese, C., Martínez-Hernández, L., Imbachi-Ordoñez, S., Marriaga-Cabrales, N., & Machuca-Martínez, F. (2016). Pilot Scale Anodic Oxidation of Pretreated Vinasse Using Boron Doped Diamond Electrodes. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 67-78.
- Awad, H., & Galwa, N. (2005). Electrochemical Degradation of Acid Blue and Basic Brown Dyes on Pb/PbO₂ Electrode in the Presence of Different Conductive Electrolyte and Effect of Various Operating Factors. *Chemosphere*, 1327-1335.
- Brahim, M. B., Ammar, H. B., Abdelhédi, R., & Samet, Y. (2016). Electrochemical removal of the insecticide imidacloprid from water on a boron-doped diamond and Ta/PbO₂ anodes using anodic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2602-2609.
- Da Silva, R., Neto Aquino, S., & De Andrade, A. (2011). Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA Compositions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 126-133.
- Domínguez, J., González, T., Palo, P., & Sánchez-Martín, J. (2010). Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chemical Engineering Journal*, 1012-1018.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2018). *More people, more food, worse water?* .
- González, T., Domínguez, J., Palo, P., Sánchez-Martín, J., & Cuerda-Correa, E. (2011). Development and optimization of the DBB-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*, 197-202.
- Goulson, D. (2013). An overview of the enviromental risks posed by neonicotinoid insecticides . *J Appl Ecol*, 977-987.
- Goulson, D. (2014). Pesticides linked to bee declines. *Nature*, 295-296.
- Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis Universidad de Alicante. (20 de Octubre de 2017). *LEQA - Grupo de Electroquímica Aplicada y Electrocatálisis*. Obtenido de <https://web.ua.es/es/leqa/tratamiento-de-aguas-residuales-por-metodos-electroquimicos.html>
- Haidar, M., Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., & Oturan, M. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. *Chemosphere*, 1304-1309.
- Hirota, O., Msahiro, O., Kazuhiko, A., Yoko, K., & Shinjiro, H. (2002). Determination of acetamidiprid, imidacloprid, and nitenpyram residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *Journal of agricultural and food chemistry*, 4464-4467.

- Hladik, M. L., Main, A. R., & Goulson, D. (2018). Environmental risks and challenges associated with neonicotinoid insecticides. *Environmental Science & Technology*, 3329-3325.
- Iglesias, O., Gómez, J., Pazos, M., & Sanromán, Á. (2014). Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads. *Applied Catalysis B: Environmental*, 416-424.
- Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2010). Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. En C. Comninellis, & G. Chen, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 1-23). Londres: Springer Science+Business Media.
- Marsden Vega, A. (2016). *Aplicación de un Reactor Electroquímico Provisto de Electrodos de Diamante Dopados con Boro a la Eliminación de Contaminantes Emergentes*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Mateo-Sagasta, J., & Marjani Zadeh, S. (2018). Chapter 1. Setting the scene. En J. Mateo-Sagasta, S. Marjani Zadeh, & T. Hugh, *More people, more food, worse water?* (págs. 3-14). Rome.
- Mateo-Sagasta, J., Raschid-Sally, L., & Thebo, A. (2015). Global wastewater and sludge production, treatment and use. *Springer*.
- Oerke, E.-C. (2006). Crop losses to pests. *Journal of Agricultural Science*, 144, 31-43.
- Panizza, M. (2010). Chapter 2. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. En C. Comninellis, & G. Chen, *Electrochemistry for the environment* (págs. 25-54). Springer.
- Patil, A., Patil, P., & Gogate, P. (2014). Degradation of imidacloprid containing wastewater using ultrasound based treatment strategies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1778-1786.
- Patil, P., Bote, S., & Gogate, P. (2014). Degradation of imidacloprid using combined advance oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1770-1777.
- Pereira, G., Rocha-Filho, R., Bocchi, N., & Biaggio, S. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemical Engineering Journal*, 282-288.
- Phugare, S., Kalyani, D., Gaikwad, Y., & Jadhav, J. (2013). Microbial degradation of imidacloprid and toxicological analysis of its biodegradation metabolites in silkworm (*Bombyx mori*). *Chemical Engineering Journal*, 27-35.
- Polcaro, A. M., Mascia, M., Palmas, S., & Vacca, A. (2004). Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, 649-656.
- Polcaro, A., Palmas, M., & Vacca, A. (2010). Case Studies in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants Using BDD. En C. Comninellis, & G. Chen, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 205-227). New York: Springer Science+Business Media.
- Punturat, V., & Huang, K.-L. (2016). Degradation of acesulfame in aqueous solutions by electro-oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 286-294.

- Rabaaoui, N., & Salah Allagui, M. (2012). Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode variable effects and mechanisms of degradation . *Journal of Hazardous Materials*, 187-192.
- Rabaaoui, N., El Khames Saad, M., Moussaoui, Y., Salah Allagui, M., Bedoui, A., & Elaloui, E. (2013). Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 447-453.
- Rabaaoui, N., Moussaoui, Y., Salah Allagui, M., Ahmed, B., & Elaloui, E. (2013). Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Separation and Purification Technology*, 318-323.
- Rodrigo, M., Cañizares , P., Lobato, J., & Sáez, C. (2010). Modeling of Electrochemical Process for the Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. En C. Comninellis, & G. Chen, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 99-124). New York: Springer Science+Business Media.
- Schreinemachers , P., & Tipraqsa , P. (2012). Agricultural pesticides and land use intensification in high, middle and low income countries. *Food Policy*, 616-626.
- Segura , C., Zaror, C., Mansilla , H., & Mondaca, M. (2008). Imidacloprid oxidation by photo-fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, 679-686.
- Silva, M., dos Santos, L., Morais, R., Vasconcelos, C., Martinez-Huitle, C., & Castro, C. (2017). Anodic Oxidation of the Insecticide Imidacloprid on Mixed Metal Oxide (RuO₂ -TiO₂ and IrO₂ -RuO₂ -TiO₂) Anodes. *Journal of The Electrochemical Sociey* , 489-495.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo, M., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 8336-8367.
- Souza, F., Teodoro, T., Vasconcelos, V., Migliorini, F., Lima Gomes, P., Ferreira, N., . . . Lanza, M. (2014). Electrochemical oxidation of imazapyr with BDD electrode in titanium substrate. *Chemosphere*, 596-603.
- Sur, R., & Stork, A. (2003). Uptake, translocation and metabolism of imidacloprid in plants. *Bull Insectol*, 35-40.
- Turabik, M., Oturan, N., Gözmen, B., & Oturan, M. (2014). Efficient removal of insecticide "imidacloprid" from water by electrochemical advance oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 8387-8397.
- Urtiaga, A., Fernández-González, C., Gómez-Lavín, S., & Ortiz, I. (2015). Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultrananocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere*, 20-26.
- Urzúa, J., González-Vargas, C., Sepúlveda, F., Ureta-Zañartu, M., & Salazar, R. (2013). Degradation of conazole fungicides in water by electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 2774-2781.
- Wang, Y., Zhao, H., Chai, S., Wang, Y., Zhao, G., & Li, D. (2013). Electrosorption enhanced electro-fenton process for efficient mineralization of imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, 524-535.
- Zeng, G., Chem, M., & Zeng , Z. (2013). Risks of neonicotinoid pesticides. *Science*.

Zhang, C., Liu, L., Wang, J., Rong, F., & Fu, D. (2013). Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode. *Separation and Purification Technology*, 91-101.