

# El Colegio de la Frontera Sur

# Eficiencia de sistemas avanzados de oxidación acoplados para la degradación de bifenilos policlorados

TESIS presentada como requisito parcial para optar al grado de Doctorado en Ciencias en Ecología y Desarrollo Sustentable

Por

### Rubén Fernando Gutiérrez Hernández

No necesito ver sus huellas para saber que siempre caminan a mi lado.

Estaré esperando a quien esta por llegar.

#### PRESENTACIÓN

En la búsqueda continua de alternativas viables que ayuden a mitigar el problema de contaminación del agua, en las últimas décadas se ha desarrollado un conjunto de tecnologías denominadas Procesos Avanzados de Oxidación. Con estas tecnologías ha sido tratado exitosamente un amplio espectro de contaminantes. Sin embargo, el problema de contaminación del agua aún esta lejos de ser resuelto. Por esta razón, la presente Tesis se desarrolló con el objetivo de evaluar la robustez de un sistema acoplado entre dos Procesos Avanzados de Oxidación, el sistema fotoelectro-Fenton y la fotocatálisis heterogénea, para tratar moléculas altamente recalcitrantes a los procesos convencionales. Para evaluar al sistema acoplado se seleccionó un grupo de moléculas en función de su alta estabilidad química, persistencia en el ambiente, su alta toxicidad para la salud humana y para el ambiente y su baja biodegradabilidad. Las moléculas modelo seleccionadas fueron los Bifenilos policlorados, especificamente la mezcla de siete congéneres (PCB28, PCB52, PCB101, PCB 138, PCB153, PCB180 y PCB209).

El presente documento esta constituido por siete capítulos. En el capítulo uno, Introducción, se presenta una revisión de literatura sobre los avances logrados en la aplicación de los diversos Procesos Avanzados de Oxidación sobre distintos tipos de moléculas contaminantes. En este mismo capítulo se presentan a los Bifenilos policlorados y el avance logrado en su tratamiento mediante Procesos Avanzados de Oxidación. Este capítulo se concluye presentando la pregunta de investigación. El Marco Teórico se presenta en el capítulo dos. En este capítulo se describen los fundamentos de los Procesos Avanzados de Oxidación y las características de los

Bifenilos policlorados. El capítulo tres presenta la Hipótesis y los Objetivos. Los Materiales y Métodos se presentan en el capítulo cuatro, en el cual se describen las condiciones de operación de los sistemas estudiados, los métodos analíticos y el diseño experimental que se siguió durante el desarrollo de los experimentos. Los Resultados y la Discusión se presentan en el capítulo cinco. Este capítulo se divide en cinco subcapítulos. En el primero se presentan los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de electrogeneración de peróxido de hidrógeno, los cuales permitieron establecer los parámetros básicos de operación de los sistemas electrolitos. El desarrollo de un modelo que permite estimar la concentración de peróxido de hidrógeno a diferentes densidades de corriente se presenta en el segundo subcapítulo. La evaluación del sistema fotoelectro-Fenton se presenta en el tercer subcapítulo y en el cuarto subcapítulo se evalúa la fotocatálisis heterogénea de los Bifenilos policlorados. Al final del capítulo cinco se presentan los resultados obtenidos de la evaluación del sistema acoplado entre el sistema fotoelectro-Fenton y la fotocatálisis heterogénea. Finalmente, en el capítulo seis se presentan las Conclusiones obtenidas y la Bibliografía en el capitulo siete.

## ÍNDICE

Contenido		Ι
Índice de figura	as	VI
Índice de tablas		Х
RESUMEN		1
1. INTRODUCCIÓN.		3
2. MARCO TE	ÓRICO.	10
2.1. Pro	cesos avanzados de oxidación	10
2	.1.1. Sistema Fenton.	12
2	.1.2. Sistema foto Fenton.	14
2	.1.3. Sistema electroFenton.	15
2	.1.4. Sistema foto electroFenton.	16
2	.1.5. Oxidación anódica.	17
2	.1.6. Material de los electrodos.	18
2	.1.7. Fotocatálisis heterogénea.	19
2	.1.8. Materiales fotocatalíticos.	22
2	.1.9. Sistemas acoplados.	23

2.2.	Bifenilos policlorados.	24
3. HIPÓTE	SIS Y OBJETIVOS.	26
3.1.	Hipótesis.	26
3.2.	Objetivos.	26
4. MATERI	ALES Y MÉTODOS.	27
4.1.	Reactivos.	27
4.2.	Solución stock de PCBs.	27
4.3.	Celda electrolítica.	27
4.4.	Electro producción de peróxido de hidrógeno.	30
4.5.	Sistema fotoelectro-Fenton (FEF).	30
4.6.	Sistema fotocatalítico.	31
4.7.	Sistema acoplado.	32
4.8.	Diseño experimental y análisis estadístico.	33
4.9.	Controles utilizados.	33
	4.9.1. Electro producción de peróxido de hidrogeno.	34
	4.9.2. Sistema foto electro-Fenton.	34
	4.9.3. Fotocatálisis heterogénea.	34

4.10. Preparación de muestras.	35
4.10.1. Para análisis cromatográfico.	35
4.10.2. Para análisis de carbono orgánico total.	35
4.11. Método cromatográfico.	35
4.12. Determinación de carbono orgánico total.	37
4.13. Métodos analíticos.	37
4.14. Pruebas preliminares.	37
4.14.1. Intensidad de agitación.	37
4.14.2. Flujo de aire burbujeado al sistema.	38
4.14.3. Tipo de difusor.	38
4.14.4. Selección de sistema abierto o cerrado.	38
4.15. Pruebas con otros PAO.	39
4.16. Consumo de energía y eficiencia eléctrica.	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	41
5.1. Pruebas preliminares.	41
5.1.1. Velocidad de agitación del medio de reacción.	41
5.1.2. Tipo de difusor.	43

	5.1.3. Sistema abierto o cerrado al ambiente.	44
	5.1.4. Flujo de aire burbujeado.	45
5.2. Modelo para estimar la electroproducción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sobre		
electrodos de diamante dopado con boro.		48
	5.2.1. Perfil de acumulación de peróxido de hidrógeno.	49
	5.2.2. Sistema de ecuaciones diferenciales para	
	estimar la acumulación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	51
	5.2.3. Validación de modelo propuesto.	54
	5.2.4. Eficiencia eléctrica y consumo de energía.	55
5.3. E	valuación del sistema fotoelectro-Fenton sobre la degradación	
de PCBs.		58
	5.3.1. Degradación de los Bifenilos policlorados.	58
	5.3.2. Comparación del sistema FEF con otros PAO.	64
	5.3.4. Consumo energético en los sistemas electroquímicos.	67
5.4. Evaluación de la fotocatálisis heterogénea en la degradación		
de PCBs.		69
	5.4.1. Adsorción de los PCBs sobre las partículas de TiO <sub>2</sub> .	69
	5.4.2. Fotocatálisis heterogénea de Bifenilos policlorados.	69

IV

5.4.3. Efecto de la concentración de TiO <sub>2</sub> .	74
5.5. Evaluación del sistema acoplado FEF-FH.	77
6. CONCLUSIONES.	81
7. BIBLIOGRAFÍA.	83

Índice de Figuras.

Fig. 2.1. Representación esquemática del proceso fotocatalítico sobre	21
una partícula de un semiconductor suspendida en agua	
Figura 2.2. Estructura general de los Bifenilos policlorados.	24
Figura 4.1. Celda electrolítica no dividida. (1) fuente de poder operada	29
a corriente constante y voltaje variable, (2) agitador magnético,	
(3) reactor con volumen de reacción de 50 mL, (4) cátodo y ánodo	
de diamante dopado con boro con 2 cm de separación.	
Figura 4.2. Celda electrolítica no dividida utilizada en la producción de	29
peróxido de hidrógeno. Estas pruebas se desarrollaron en	
completa oscuridad. (1) Bomba utilizada para airear el sistema de	
electro producción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	
Figura 4.3. Celda electrolítica no dividida utilizada en el sistema	32
fotoelectro-Fenton. La lámpara (1) suministró luz con longitud de	
onda de 254 y 365 nm.	
Figura 5.1. Perfil de acumulación del $H_2O_2$ bajo dos intensidades de	42
agitación (●) 850 rpm y (○) 1250 rpm.	
Figura 5.2. Perfil de acumulación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con el sistema burbujeado	44
con dos difusores diferentes (•) Difusor I con una sola salida de	
burbujas, (○) Difusor II, cilíndrico con diámetro de 12 mm, altura de	
20 mm y densidad de poro de 48 poros cm <sup>-2</sup> .	
Figura 5.3. Perfil de acumulación de $H_2O_2$ con el sistema abierto ( $\circ$ ) y	45
cerrado (●) al ambiente.	

VI

Figura 5.4. Perfil de acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el sistema burbujeado con

(△)200, (▼) 300, (●) 400 y (○) 600 mL min<sup>-1</sup>. Durante las pruebas el

sistema se mantuvo cerrado al ambiente, con agitación constante de 850 rpm, utilizando el difusor tipo I y con densidad de corriente de 24 mA cm<sup>-2</sup>.

Figura 5.5. Evolución de  $H_2O_2$  electroproducido sobre BDD, con burbujeo 51 de 300 mL aire min<sup>-1</sup> y 850 rpm de agitación. (•) 6.66, ( $\circ$ ) 13.33,

(▼) 20.00, (△) 26.66, (∎) 33.33, (□) 40.00 y (♦) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>

- Figura 5.6. Correlación entre la densidad de corriente suministrada al sistema 53 y la máxima producción de  $H_2O_2$  lograda en cada caso (  $\alpha$  ).
- Figura 5.7. Validación del modelo propuesto. Producción de peróxido de 55 hidrógeno con (●) 9.33 mA cm<sup>-2</sup>, α=7.75 mg L<sup>-1</sup>, (○) 16 mA cm<sup>-2</sup>, α=9.53 mg L<sup>-1</sup> y (▼) 29.33 mA cm<sup>-2</sup>, α=13.10 mg L<sup>-1</sup>. Las curvas segmentadas representa el comportamiento teórico estimado con el sistema de ecuaciones diferenciales.
- Figura 5.8. Eficiencia de energía del sistema electrolítico evaluado con
  (●) 6.66, (♦) 13.33, (▲) 26.66 y (■) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>.
- Figura 5.9. Consumo energético (kWh) del sistema evaluado con (•) 6.66, 57

(○) 13.33,(▼) 26.66, (△) 40.00 and (■) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>.

Figura 5.10. Porcentaje de remoción de de PCBs. (a) Sistema fotoelectro60
Fenton con luz UV de 254 nm, (b) con luz UV de 365 nm. La zona roja
indica la mayor degradación de PCBs

Figura 5.11. Perfil de degradación de PCBs con densidad de corriente de 61

16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz UV de 365 nm.

Figura 5.12. Condiciones del sistema fotoelectro-Fenton a lo largo de las
reacciones de degradación. Concentración inicial de lamezcla de PCBs,
350 µg L<sup>-1</sup>. El sistema se operó con 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz
UV de 365 nm. (■) pH, (△) Diferencia de potencial, (▽) Fe<sup>3+</sup>, (●) Fe<sup>2+</sup>,

( $\blacktriangle$ ) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ( $\blacklozenge$ ) PCBs residual.

Figura 5.13. Perfil de degradación de los PCBs con los PAO (●) sistema
fotoelectroFenton, (○) sistema electroFenton, (▼) sistema fotoFenton,
(△) sistema Fenton, (■) oxidación anódica, (□) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, (♦) fotolisis.
La concentración inicial en todos los casos fue de 350 µg de PCBs L<sup>-1</sup>.
Figura 5.14. Energía consumida en los sistemas electroquímicos
68
evaluados (●) FEF, (○) EF, y (▼) OA. Los sistemas fueron evaluados

con una densidad eléctrica de 16 mA cm<sup>-2</sup>, y con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.05 M y pH 3 como electrolito soporte.

- Figura 5.15. Porcentaje de COT residual en las pruebas de adsorción. Estas 70 pruebas se desarrollaron en completa oscuridad, con agitación de 850 rpm y con 1.25 g TiO2 L<sup>-1</sup>
- Figura 5.16. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs. Condiciones 71 |iniciales del proceso de optimización.
- Figura 5.17. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs. Segundo72conjunto de condiciones para la FH de PCBs.

Figura 5.18. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs bajo las 73

condiciones finales.

- Figura 5.19. Superficie de respuesta de la FH utilizando  $TiO_2$  en un rango 75 de concentración de 0.75 a 1.8 g L<sup>-1</sup>. La superficie se forma con el segundo factor evaluado, luz UV de 254 y 365 nm (perspectiva horizontal: Luz UV).
- Figura 5.20. Perfil de mineralización de los PCBs mediante la FH con 76 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y Luz UV de 365 nm. El coeficiente cinético de pseudo primer orden k=0.0014 L mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.
- Figura 5.21. Perfil de mineralización del (♥) sistema acoplado, (○) sistema 79
  FEF, y (●) FH. Electrólito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 M, pH 3), electrodos de DDB, con 2 cm de separación, densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup>, 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 365 nm, burbujeo de 0.2 300 mL de aire min<sup>-1</sup> y agitación constante de 850 rpm.

Índice de Tablas.

Tabla	2.1. Potenciales redox de algunas especies oxidantes	11
	(Legrini <i>et al</i> ., 1993)	
Tabla	2.2. Energía necesaria, por algunos fotocatalizadores, para promover	21
	un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción	
	(Rajeshwar, 1995).	
	Tabla 2.3. Grupo de congéneres de PCBs utilizados como indicadores	25
	de contaminación por PCBs	
Tabla	4.1. Nombre químico, según la Unión Internacional de la Química	28
	Pura y Aplicada (IUPAC según sus siglas en Inglés), de los 7	
	congéneres presentes en la mezcla de PCBs.	
Tabla	4.2. Parámetros de validación del método cromatográfico.	36
Tabla	5.1. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos de	42
	acumulación de $H_2O_2$ bajo dos velocidades de agitado (850 y 1250 rpm).	
Tabla	5.2. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos de	43
	acumulación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con el medio de reacción burbujeado con el difuso	r
	tipo I (Con una sola salida de aire y diámetro de salida de 1 mm) y con el	I
	difusor tipo II (Cilindro poroso con densidad de poro de 48 poros cm $^{-2}$ ).	
Tabla	5.3. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos	44
	de acumulación de $H_2O_2$ con el medio de reacción abierto o cerrado al	
	ambiente.	

Х

- Tabla 5.4. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos 46 de la acumulación de  $H_2O_2$  con el medio de reacción burbujeado con 200, 300, 400 y 600 mL de aire min<sup>-1</sup>.
- Tabla 5.5. Anova de mediadas repetidas de los datos de la evolución de50H2O2 con 4, 8, 12, 16, 20, 24 y 28 mA cm<sup>-2</sup>. Los datos analizados50presentaron una estructura de covarianza de Toeplitz
- Tabla 5.6. Análisis de varianza del diseño factorial aplicado en las
   pruebas de degradación electroquímica de PCBs. Nivel de
   significancia α=0.05.
- Tabla 5.7. Coeficientes cinéticos de distintos ordenes de reacción evaluados
  66 con los datos de degradación obtenidos en el sistema FEF con densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz UV de 365 nm.
- Tabla 5.8. Coeficientes cinéticos (k) de pseudo primer orden de cada un66de los sistemas evaluados.
- Tabla 5.9. ANOVA de medidas repetida de los resultados obtenidos de las 70 prueba de adsorción de los PCBs (50  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada congénere) sobre el TiO<sub>2</sub> (1.25 g TiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)
- Tabla 5.10. Análisis de varianza de la FH de los PCBs con 0.75, 1.0 y70 $1.25 \text{ g L}^{-1}$  de TiO2 y luz UV de 254 y 365 nm.
- Tabla 5.11. Análisis de varianza de la FH de los PCBs con 1.10, 1.30 y72 $1.50 \text{ g L}^{-1}$  de TiO2 y luz UV de 254 y 365 nm.

 $1.80 \text{ g L}^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 254 y 365 nm.

#### RESUMEN.

En la búsqueda de alternativas de solución para el problema de la contaminación del agua, en las últimas décadas se ha estudiado un conjunto de nuevas tecnologías denominadas Procesos Avanzados de Oxidación. La aplicación exitosa de estos procesos en la degradación de un gran número de moléculas contaminantes ha sido reportada por diversos grupos de investigación. Sin embargo, la existencia de contaminantes refractarios a los tratamientos convencionales, ha generado la necesidad de intensificar la eficiencia de estas tecnologías. Una alternativa viable resulta de acoplar, ya sea de manera secuencial o simultáneamente, distintos Procesos Avanzados de Oxidación. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la eficiencia del proceso integrado por el sistema fotoelectro-Fenton y por la Fotocatálisis heterogénea, acoplados de manera simultánea, en la degradación de un grupo de moléculas modelo con alta estabilidad química, los bifenilos policlorados (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180 y PCB209). Las condiciones de operación del sistema acoplado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M y pH 3 como electrolito soporte, electrodos de DDB con 2 cm de separación, densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup>, 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, luz UV de 365 nm, burbujeo de aire a 300 mL min<sup>-1</sup> y agitación constante a 850 rpm) fueron determinadas mediante el análisis de cada uno de los procesos aplicados de manera separada. Los resultados obtenidos permitieron observar sinergia entre los procesos individuales integrados en el sistema acoplado. En este sistema se logró la mineralización del 92.11 $\pm$ 4.34% de la mezcla inicial de PCBs (350 µg L<sup>-1</sup>), este porcentaje fue significativamente superior al logrado por el sistema fotoelectro-Fenton (80.48±3.48%, p<0.0001), y por la FH (62.16±3.38%, p<0.0001) aplicados de manera

individual. La eficiencia del sistema acoplado fue 48.18% superior al de la Fotocatálisis Heterogénea y 14.45% superior a la del sistema fotoelectro-Fenton. Con el sistema propuesto se logró la mineralización inclusivo del congénere mas altamente clorado, PCB209.

Palabras clave. Fotocatálisis heterogénea, Mineralización de bifenilos policlorados, Oxidación electroquímica, Sistema fotoelectro-Fenton, Sistemas integrados simultáneos,

#### I. INTRODUCCIÓN.

La contradictoria relación del hombre con el ambiente ha provocado que, en las últimas décadas, se acentúe el problema de la contaminación ambiental. Indudablemente, mitigar las causas y los efectos de esta problemática requerirá un elevado esfuerzo, tanto económico como intelectual. Por un lado, les corresponde a los actores políticos generar una legislación ambientalmente amigable, que permita y promueva una sana relación entre el hombre y la naturaleza. Por el otro, es obligación de los académicos-investigadores desarrollar y proponer tecnologías y procesos eficientes, capaces de corregir o al menos de disminuir los niveles de contaminación actualmente existentes.

Contrario a la opinión popular, el problema de contaminación ambiental es tan antiguo como la presencia de la vida misma sobre la faz de la tierra. No es posible pensar en la existencia de cualquier organismo vivo, sin la inherente generación de desechos de distintos tipos. Sin embargo, en un principio la capacidad de la naturaleza para amortiguar los efectos adversos de los desechos vertidos en ella era suficiente para mantener el equilibrio ambiental. Con el desarrollo de la humanidad y la necesidad de satisfacer las ilimitadas exigencias del hombre, se ha hecho un uso indiscriminado de los recursos naturales, lo que ha provocado que la capacidad de la naturaleza para amortiguar los desequilibrios ambientales sea rebasada.

En la actualidad, en prácticamente todos los compartimentos ambientales se puede encontrar un amplio espectro de moléculas contaminantes (Arias-Estévez *et al.*, 2008; Diez, 2010; Vulliet y Cren-Olivé, 2011). Dependiendo de sus propiedades físicas y químicas, estas moléculas pueden migrar grandes distancias. Por esta razón, es

posible encontrar diversas sustancias tóxicas en lugares tan distantes como la tundra ártica (Reth *et al.*, 2006; Poissant *et al.*, 2008; Verboven *et al.*, 2008) o en lugares tan profundos como los ambientes marinos (Koh *et al.*, 2006; Wurl y Obbard, 2005) o tan altos como el monte Everest. Estas evidencias dan validez, hoy más que nunca, a la sentencia de Carson (1980): "por primera vez en la historia del mundo, todo ser humano está ahora sujeto al contacto con peligrosos productos químicos, desde su nacimiento hasta su muerte".

El caso específico de la contaminación del agua es especialmente grave, ya que de los aproximadamente 1400 millones de km<sup>3</sup> de agua que existe en el planeta, únicamente se dispone del 1% para las actividades del hombre. En los cuerpos de agua se han encontrado distintos tipos de sustancias tóxicas, tales como compuestos organoclorados y organofosforados (Leong *et al.*, 2007; Sankararamakrishnan *et al.*, 2005), plaguicidas (Fidalgo-Used *et al.*, 2005; Irace-Guigand *et al.*, 2004), bifenilos policlorados (Palmer *et al.*, 2011), hidrocarburos aromáticos policíclicos (Doong y Lin, 2004; Zhang *et al.*, 2004), y diversos contaminantes emergentes (Jones *et al.*, 2001; Petrovic *et al.*, 2003), entre otros.

Como respuesta a esta problemática, desde hace varias décadas se han venido desarrollando diversos procesos de remediación tanto físicos como químicos y biológicos (Cheremisinoff, 2002; Mouli *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2004). Sin embargo, por un lado estos procesos presentan diversas deficiencias y/o inconvenientes como son los largos tiempos de tratamiento, alta especificidad e inclusive la generación de productos con mayor nivel de toxicidad que los compuestos iniciales (Adebusoye *et al.*, 2008; Ikonomou *et al.*, 2002; Pieper, 2005; Rybkina *et al.*, 2003). Por otro lado, la

producción de nuevas moléculas cada vez más complejas ha provocado que su tratamiento o degradación lograda con las tecnologías tradicionales sean, en muchos casos, insuficientes.

En los últimos 25 años, para lograr la degradación de contaminantes persistentes, se ha desarrollado un nuevo grupo de tecnologías las cuales hacen uso de especies transitorias altamente oxidantes, principalmente el radical libre •OH. Estas tecnologías son conocidas en conjunto como Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Glaze et al. (1987) los definieron por primera vez como "los procesos de oxidación que generan radicales hidroxilos en cantidades suficientes para efectuar el tratamiento de agua". Dentro de los PAO podemos encontrar procesos químicos, como los sistemas tipo Fenton (Burbano et al., 2005; Schweiker et al., 2002), procesos foto asistidos, como la fotocatálisis heterogénea (Buzarovska y Grozdanov, 2011; Cheng et al., 2007; Elghniji et al., 2011) y más recientemente procesos electroquímicos como el sistema electro Fenton y la oxidación anódica (Brillas et al., 2009; Garrido et al., 2007; Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Yatmaz y Uzman, 2009). Estas tecnologías han sido aplicadas exitosamente en la degradación de un amplio número de moléculas contaminantes como plaguicidas, colorantes, fenoles, fármacos y hormonas (Huber et al., 2005; Ikehata et al., 2006; Pérez-Estrada et al., 2005; Skoumal et al., 2008; Yatmaz y Uzman, 2009) entre otros.

A pesar de los avances logrados, en la última década se ha buscado intensificar la eficiencia de los PAO. Para lograrlo, una alternativa que ha ofrecido resultados alentadores son los sistemas acoplados, es decir, la aplicación simultáneamente o secuencial de al menos dos PAO diferentes. Dentro de los sistemas acoplados que han

sido estudiados está la fotocatálisis heterogénea con ultrasonido (Ameta *et al.*, 2009; Peller *et al.*, 2003; Wrowetz *et al.*, 2003; Yano *et al.*, 2005), la foto catálisis heterogénea acoplada al sistema foto-Fenton (Abida *et al.*, 2004; Abida *et al.*, 2006; Rincón y Pulgarin; 2006, Rokhina y Virkutyte; 2010), el sistema Fenton y foto-Fenton acoplados con ultrasonido (Dai *et al.*, 2008; Neppolian *et al*; 2011; Shemer y Narkis, 2005; Song *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009, Zhong *et al.*, 2011), la fotocatálisis heterogénea con ozonación (Addamo *et al.*, 2005; Hernández-Alonso *et al.*, 2007; Ilisz *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2003; Pichat *et al.*, 2000), y procesos electroquímicos con fotocatálisis heterogénea (Neelavannan *et al.*, 2007; Neelavannan y Basha, 2008).

Los PAO acoplados han demostrado diversas ventajas sobre los PAO aplicados de manera individual, como es el incremento en las eficiencias de degradación y/o mineralización, disminución de los tiempos de reacción y la disminución de los costos de operación (Augugliaro *et al.*, 2006, Dapeng y Jiuhui, 2009; Mohajerani *et al.*, 2009, Mohajerani *et al.*, 2010). Con base en los resultados obtenidos, diversos autores han atribuido las mejoras obtenidas con los PAO acoplados principalmente al incremento en la producción de la principal especie oxidante, el radical libre •OH (Ameta *et al.*, 2009; Mohajerani *et al.*, 2010; Selli, 2002; Song *et al.*, 2009; Zhong *et al.*, 2011).

Recientemente, el sistema fotoelectro-Fenton (FEF) acoplado a la fotocatálisis heterogénea también ha sido objeto de estudios (Neelavannan *et al.*, 2007; Neelavannan y Basha, 2008). No obstante los buenos resultados obtenidos en estos sistemas, el desarrollo de nuevos materiales utilizados como electrodos también ha permitido incrementar la eficiencia del sistema FEF (Quiroz *et al.*, 2006; Skoumal *et al.*, 2008). En este sentido, con el uso de electrodos de diamante dopado con boro (DDB)

se ha reportado una mayor electro producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y, en consecuencia, de radicales libre •OH, así como también la producción directa de estos mismos radicales mediante la oxidación de la molécula de agua. Por otro lado, en los sistemas foto electrocatalíticos estudiados, el semiconductor utilizado usualmente se encuentra depositado sobre una superficie sólida, lo que provoca la disminución en la superficie catalítica efectiva en aproximadamente un tercio de la disponible. A la luz de esta información, el estudio de un sistema acoplado entre el proceso FEF, utilizando electrodos de DDB, y la fotocatálisis heterogénea, utilizando un fotocatalizador suspendido, toma relevancia. Para evaluar la robustez de este sistema es necesario utilizar una molécula modelo que represente un verdadero reto al sistema propuesto.

Los bifenilos policlorados (PCBs por sus siglas en inglés) constituyen una familia de compuestos que ha representado, desde hace varias décadas, un grave problema de contaminación debido a su alta toxicidad, elevada estabilidad química, baja biodegradabilidad y por su potencial para transportarse grandes distancias (Erickson, 2001; Lohmann *et al.*, 2007). El tratamiento de estos compuestos ha sido estudiado empleando diversos métodos físicos, químicos y biológicos. Entre estas tecnologías se encuentran la incineración, decloración química y la biodegradación. Sin embargo, estos métodos han presentado diversas limitantes. Por ejemplo, la incineración puede generar productos indeseables como las dioxinas y furanos (Shaub y Tsang, 1983), los cuales son mucho más tóxicos que los mismos PCBs. Los procesos biológicos, a pesar de ser ampliamente investigados, presentan alta especificidad (Pieper, 2005; Sunday *et al.*, 2008; Zeddel, 1993) y, sobre todo, prolongados tiempos de tratamiento que llegan a ser del orden de meses. Los PAO también han sido aplicados en la degradación de

PCBs. Por ejemplo, Pignatello y Chapa (1994), mediante la reacción tipo Fenton fotoasistida, lograron la degradación del 88% de los PCBs y el 85% de decloración de una mezcla de congéneres de PCBs di, tri y tetraclorados. En 1999, Dercová et al. analizaron la eficiencia de degradación de PCBs utilizando el sistema Fenton, concluyendo que la tasa de degradación de los PCBs aumentaba fuertemente al incrementar la relación molar Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Manzano et al. (2004) estudiaron la degradación de PCBs di, tri, tetra, penta y hexa clorados empleando el sistema Fenton a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos últimos autores lograron remociones superiores al 90% en bifenilos bi, tri y tetraclorados y por arriba de 70% en penta y hexaclorados en un tiempo de degradación de 72 hrs. La reducción electroquímica de PCBs utilizando naftaleno como mediador aniónico fue evaluada por Matsunaga y Yasuhara (2005). Con esta técnica fue posible la rápida decloración de la molécula de PCBs pero sin lograr la ruptura de la estructura bifenilica. Recientemente, Przado et al. (2007) reportaron la degradación de una mezcla de cuatro congéneres empleando la reacción de Fenton. En estas pruebas, los compuestos menos sustituidos con cloro presentaron altos niveles de degradación, cercanos a 99%, mientras que en los más sustituidos la degradación fue modesta, apenas arriba del 80%. Considerando que el tiempo de degradación fue de 96 hrs, se observó que el sistema Fenton es moderadamente efectivo en la degradación de PCBs altamente sustituidos y que aún existen oportunidades para mejorarlos. Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea también ha sido explorada como alternativa para la degradación de PCBs. Huang et al. (1996) y Hong et al. (1998) evaluaron la degradación del 2-cloro bifenil empleando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador. En estos estudios se determinó que los tiempos de vida media del contaminante variaron de 9 a 20 min en función del pH del medio de reacción.

Recientemente, Dasary *et al.* (2010) encontraron que la eficiencia de degradación de PCBs mediante fotocatálisis heterogénea se ve fuertemente afectada por la posición de los cloros sustitutos, así como por la presencia de  $H_2O_2$  en el medio de reacción. Finalmente, una extensa revisión de literatura arrojó que el único estudio sobre la aplicación de un sistema acoplado de PAO en la degradación de PCBs es el reportado recientemente por Xu y Feng (2011) quienes utilizaron un sistema acoplado entre el sistema Fenton y ultrasonido. Con este sistema, el porcentaje de degradación logrado (92.8%) fue superior al obtenido con ultrasonido (54.7%) o con el proceso Fenton (78.4%) aplicado de manera individual.

Con este antecedente se planteó la siguiente pregunta de investigación:

¿Puede el sistema acoplado integrado por el proceso fotoelectro-Fenton, utilizando electrodos de DDB, y por la fotocatálisis heterogénea, con TiO<sub>2</sub> suspendido, degradar eficientemente una mezcla de siete congéneres de PCBs?

#### 2. MARCO TEÓRICO

El innegable incremento de moléculas exógenas presentes en el ambiente y su dificultad para ser tratadas mediante procesos convencionales, genera la necesidad del estudio y desarrollo de nuevas tecnologías de remediación. Dentro de los sistemas investigados se pueden mencionar procesos biológicos, físicos y químicos. Sin embargo, las complejas mezclas de compuestos que es posible encontrar en el ambiente, han hecho necesario el desarrollo de tecnologías cada vez más robustas para lograr remediar o disminuir este problema ambiental. Dentro de estas nuevas tecnologías se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).

#### 2.1. Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación conjuntan un grupo de tecnologías que tienen como principal característica la generación y el uso de especies altamente oxidantes, principalmente el radical libre hidroxilo (\*OH) (Glaze *et al.*, 1987). Este radical presenta dos grandes ventajas: un elevado potencial de oxidación (2.8 eV), que lo ubica como la segunda especie oxidante presente en la naturaleza (Tabla 2.1), y una nula selectividad, que le permite reaccionar con un amplio espectro de moléculas contaminantes (Oturan y Brillas; 2007). Dentro de los PAO se encuentran los sistemas tipo Fenton –Fenton obscuro, fotoFenton, electroFenton, fotoelectroFenton-, la oxidación anódica, la fotocatálisis heterogénea, la sonicación, la ozonación, entre otros.

Especie	E <sup>0</sup> (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical libre hidroxilo	2.8
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrogeno	1.78
Radical prehidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 2.1. Potenciales redox de algunas especies oxidantes (Legrini *et al.*, 1993)

Estos procesos pueden ser utilizados como pretratamiento previo a un tratamiento biológico, como postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores o bien como tratamiento único (Scott y Ollis, 1995). Dentro de las ventajas que presentan los PAO se pueden mencionar las siguientes:

- ♣ Producen cambios químicos profundos en las moléculas contaminantes
- 4 Generalmente logran la mineralización completa de los contaminantes

- Usualmente no generan lodos que requieran un posterior tratamiento ni malos olores
- Se pueden tratar contaminantes que se encuentren a bajas concentraciones
- A Normalmente requieren un tiempo de operación más corto para alcanzar eficiencias similares a los procesos convencionales

#### 2.1.1. Sistema Fenton

En el Sistema Fenton (SF), la generación de los radicales libres 'OH se lleva a cabo debido a la reacción del  $H_2O_2$  con una sal de hierro (II) en medio ácido (Pignatello *et al.*, 2006). Este sistema también es conocido como la reacción de Fenton o el reactivo Fenton y es considerado como uno de los procesos más efectivos para la oxidación de contaminantes orgánicos persistentes. Diversos autores han encontrado que esta reacción se optimiza cuando el medio se encuentra a un pH de 2.5~3.0 (Pignatello *et al.*, 1999). Barb *et al.* (1949) propusieron por primera vez el mecanismo de reacción característico del SF, el cual se describe a continuación:

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + OH^- + OH$$
(1)

 $Fe(III) + H_2O_2 \rightarrow Fe(II) + HO_2^{\bullet} + H^+$ (2)

$$^{\circ}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\circ} + H_2O \tag{3}$$

$$HO_{2}^{\bullet} + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow H_{2}O_{2} + O_{2}$$

$$\tag{4}$$

$$Fe(III) + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow Fe(II) + O_{2}H^{+}$$
(5)

$$^{\circ}OH + Fe(II) \rightarrow Fe(III) + OH^{-}$$
(6)

$$Fe(II) + HO_{2}^{\bullet} \rightarrow Fe(III) + HO_{2}^{-}$$
(7)

En 1978, Koppenol *et al.* incorporaron una reacción adicional (ecuación 8). Sin embargo, se ha optado por omitirla debido a que esta reacción es extremadamente lenta comparada con las otras reacciones del sistema.

$$HO_{2}^{\bullet} + H_{2}O_{2} \rightarrow {}^{\bullet}OH + H_{2}O + O_{2}$$
(8)

En el mecanismo de reacción del SF, la ecuación 1 sirve como paso de iniciación, las ecuaciones 6 y 7 como pasos de terminación y las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 son las responsables de mantener el ciclo de reacción. Por otro lado, la ecuación 3 permite entender el porqué la eficiencia de degradación del SF no se mantiene en todo momento proporcional a la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De manera análoga, la ecuación 6 explica el mismo fenómeno con la concentración de Fe<sup>2+</sup>.

A pesar que de manera general se acepta que en el SF el proceso de degradación de los contaminantes se lleva a cabo mediante un mecanismo vía radicales libres (ecuaciones 1-7), algunos autores han presentado argumentos donde se propone un mecanismo de reacción mediante una vía no radicalaria (Barbusinskin, 2009; Deguillaume *et al.*, 2005). Este mecanismo no radicalario fue planteado por primera vez por Bray y Gorin (1932), quienes propusieron al hierro (IV) como la principal especie activa en la reacción de Fenton. Posterior a esto, diversos autores han presentado evidencias de la producción del ion ferril (FeO<sup>2+</sup>) al hacer reaccionar una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con Fe<sup>2+</sup> (Bossmann *et al.*, 1998; Ensing *et al.*, 2002). En este mecanismo, los

autores proponen una reacción alternativa (ecuación 9) a la clásica reacción de Fenton (ecuación 1).

$$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(IV) + 2 OH^-$$
(9)

Sin embargo, la gran limitante de esta hipótesis se presenta cuando se observa que la formación del ion ferril se lleva a cabo con valores de pH mayores a los utilizados por el SF clásico (Barbusinski, 2009).

#### 2.1.2. Sistema foto Fenton.

Cuando el SF es fotoasistido con irradiación de luz UV, el ion Fe<sup>3+</sup> formado en el proceso juega un papel clave, tal y como lo demostraron Zepp *et al.* (1992) al buscar intensificar la eficiencia del Sistema Fenton. Este sistema fotoasistido es conocido como sistema fotoFenton (SFF). El SFF puede utilizar luz UVA ( $\lambda$ =315-400 nm), luz UVB ( $\lambda$ =285-315 nm) o luz UVC ( $\lambda$ <285 nm) como fuente de energía. Se ha demostrado que la intensidad y longitud de onda de la radiación tiene influencia significativa sobre la tasa de destrucción de contaminantes orgánicos (Brillas *et al.*, 2009). El SFF también puede ser foto asistido con luz solar, la cual es una fuente de energía libre y renovable; a este sistema se le conoce como sistema fotoFenton solar.

Como se observa en el mecanismo de reacción del SF, únicamente el hierro en su estado de oxidación 2+ reacciona con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para producir  ${}^{\circ}$ OH. La reacción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el Fe<sup>3+</sup> (ecuación 2), además de ser una reacción más lenta que la ecuación 1, únicamente produce al HO<sup>•</sup><sub>2</sub>, el cual tiene un poder de oxidación más bajo que el  ${}^{\circ}$ OH. Por esta razón, en el SF la mayor velocidad de destrucción de los contaminantes se

logra en los primeros minutos de reacción, cuando la concentración del  $Fe^{2+}$  es elevada<sup>1</sup>. La luz UV, que se irradia al SF, promueve que el  $Fe^{3+}$  formado durante el proceso se reduzca a  $Fe^{2+}$  (ecuación 10) y en consecuencia la ecuación 1 se puede mantener por mayor tiempo.

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH$$
(10)

Por otro lado, también se observa en la ecuación 10 que al reducirse el hierro se logra, de manera simultánea, la producción del radical  ${}^{\circ}$ OH. Además, en el SFF también se presenta la fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ecuación 11), lo que resulta en la producción de una mayor cantidad de  ${}^{\circ}$ OH.

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2^{\circ}OH \tag{11}$$

El efecto combinado de la reducción del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  y la fotólisis del  $H_2O_2$  a •OH incrementan la eficiencia del SFF con respecto al sistema no fotoasistido.

#### 2.1.3. Sistema electro Fenton.

En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías electroquímicas capaces de producir *in situ* al radical libre 'OH, una de estas tecnologías es el llamado sistema electroFenton (EF). En este sistema se llevan a cabo reacciones electroquímicas para generar *in situ* a uno o ambos reactivos necesarios para el SF. El Fe<sup>2+</sup> puede ser producido por la disolución oxidativa de un ánodo de sacrificio (ecuación 12). En estos casos el ánodo debe tener un área superficial suficientemente alta para alcanzar las

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Esto sucede en un sistema por lotes en donde la única adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocurre al inicio del proceso oxidativo.

concentraciones óptimas de hierro disuelto (Pignatello *et al.*, 2006; Savall, 1995). Por otro lado, la electro síntesis del  $H_2O_2$  en medio ácido se lleva a cabo en la superficie del cátodo por la reducción del oxígeno disuelto vía 2 electrones (ecuación 13).

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (12)

$$O_{2(g)} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2$$
 (13)

Frente al SF convencional, el sistema EF tiene las ventajas de permitir un mejor control del proceso, evitar el almacenamiento y transporte del  $H_2O_2$ , ser un sistema amigable con el ambiente y, principalmente, lograr mayores tasas de degradación de contaminantes debido a la continua electrosíntesis de los reactivos de Fenton (Brillas *et al.*, 2009; Garrido *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2007; Martínez-Huitle y Ferro, 2006). Un factor adicional que intensifica al sistema EF es la reducción del Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (ecuación 14), lo que propicia que la reacción de Fenton (ecuación 1) se lleve a cabo de manera continua.

$$Fe^{3^+} + e^- \rightarrow Fe^{2^+} \tag{14}$$

#### 2.1.4. Sistema foto electroFenton

El sistema fotoelectroFenton (FEF) se lleva a cabo bajo condiciones similares al sistema EF, solo que en este caso el sistema es simultáneamente irradiado con luz UV para acelerar la tasa de degradación de los contaminantes (Brillas *et al.*, 2009; Skoumal *et al.*, 2008). Debido a que en el sistema FEF convergen las ventajas tanto de los sistemas electroquímicos como de los sistemas fotoasistidos, su aplicación en la

degradación de contaminantes ha sido ampliamente estudiada (Daneshvar et al., 2008; Oturan *et al.*, 2009; Skoumal *et al.*, 2008).

#### 2.1.5. Oxidación anódica

La oxidación anódica (OA), también conocida como oxidación directa, es otro más del conjunto de procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO). En este proceso, la oxidación electroquímica de los contaminantes ocurre de manera directa, sobre la superficie del ánodo, con los radicales libres 'OH electrogenerados por la oxidación del agua (ecuación 15). Los radicales libres formados en la OA pueden permanecer fisisorbidos o quimisorbidos sobre la superficie del ánodo (Oturan *et al.*, 2009; Panizza *et al.*, 2008; Panizza y Gerisola, 2005). La factibilidad de este proceso depende de tres factores: (a) la generación de radicales libres 'OH ya sea física o químicamente adsorbidos, (b) la naturaleza del material anódico y (c) los procesos que compiten con la reacción de evolución de oxígeno (Martínez-Huitle y Ferro, 2006).

$$M + H_2O_2 \rightarrow M(^{\circ}OH) + H^{+} + e^{-}$$
 (15)

#### Donde: M: Electrodo catódico

M('OH): Radical libre 'OH adsorbido en la superficie catódica

Cuando la OA se lleva a cabo sobre electrodos no activos, los radicales libres 'OH formados, según la ecuación 15, reaccionan con los compuestos orgánicos, los cuales pueden llegar a ser completamente mineralizados (ecuación 16). En este caso, la superficie del electrodo funciona como un sustrato inerte utilizable únicamente como sumidero de electrones.

$$M(^{\bullet}OH) + R \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^{+} + e^{-}$$
(16)

Dentro de las principales ventajas de la OA podemos mencionar que no requiere el suministro de oxígeno ni la adición de ningún reactivo químico, por lo que tampoco genera contaminación colateral (Andreozzi *et al.*, 1999; Chen, 2004; Martínez-Huitle y Ferro, 2006). Por otro lado, su principal desventaja es su baja tasa de reacción y/o baja eficiencia. Esto se debe a que la degradación de los contaminantes en la OA se lleva a cabo exclusivamente sobre la superficie del ánodo, la cual puede llegar a ensuciarse y reducir el área efectiva activa (Martínez-Huitle y Ferro; 2006; Oturan *et al.*, 2009), lo que impide que los contaminantes lleguen a hacer contacto con los radicales libres 'OH.

#### 2.1.6. Material de los electrodos

Existe amplia evidencia de que en los PEAO un factor importante para lograr mayores eficiencias es el material del que están hechos los electrodos (Brillas *et al.*, 2009; Da Pozzo *et al.*, 2005; Da Pozzo *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2007; Kornienko *et al.*, 2004; Panizza y Cerisola, 2008). Por esta razón, se han evaluado diversos materiales como el mercurio, grafito, tela de carbón, fibras de carbón activado, carbón vítreo reticulado, platino, entre otros (Brillas *et al.*, 1995; Oturan, 2000; Shen *et al.*, 2005; Tzedakis *et al.*, 1989; Wang *et al.*, 2005;). Sin embargo, en casos prácticos algunos de estos materiales no pueden ser aplicados. Por ejemplo, el mercurio representa un alto potencial de toxicidad en tanto que el platino, a pesar de su estabilidad y su excelente transmisión de electrones, presenta la desventaja de su alto costo. Dentro de los materiales evaluados que han resultados ser más exitosos se encuentran los de origen carbonáceo como el grafito y la tela de carbón, entre otros.

En la búsqueda constante de nuevos materiales, se desarrolló el diamante dopado con boro<sup>2</sup> (DDB) el cual, debido a sus propiedades, resultó ser particularmente atractivo para la electrólisis y para aplicaciones electroanalíticas. En adición a las propiedades normales del diamante, como la alta conductividad térmica y la alta dureza y estabilidad química, el DDB presenta la ventaja de su alta ventana de potencial electroquímico, baja capacitancia y extrema estabilidad electroquímica (Brillas *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2007; Pleskov, 2002; Quiroz *et al.*, 2006; Suffredini *et al.*, 2006). Tomando ventaja de estas cualidades, diversos autores han hecho uso de electrodos de DDB para evaluar la oxidación electroquímica de un amplio espectro de contaminantes ambientales (Brillas *et al.*, 2008; Brillas *et al.*, 2009; Ruiz *et al.*, 2011a; Ruiz *et al.*, 2011b). Los electrodos de DDB han sido definidos como electrodos no activos, por lo que en la OA la adsorción de los radicales \*OH en la superficie del electrodo es débil y, en consecuencia, reaccionan rápidamente con los compuestos orgánicos (Martínez-Huitle y Ferro, 2006).

2.1.7. Fotocatálisis heterogénea.

Otro de los PAO ampliamente estudiados es la fotocatálisis heterogénea (FH). Este proceso se basa en la absorción de energía radiante por parte de un material fotosensible, el cual normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la FH el semiconductor sólido, generalmente en suspensión, es irradiado para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. Por definición, el fotocatalizador

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> El diamante, natural o sintético, es una material aislante por lo que debe ser contaminado o dopado con bajas concentraciones de una especie aceptora como el boro. La concentración del boro en la película de diamante puede oscilar entre 10 y 10000 ppm. Este tipo de material es conocido como diamante dopado con boro.

puede ser reutilizado después de haber actuado en el sistema óxido-reducción sin sufrir cambios significativos (Herrmann, 2005).

La FH inicia cuando el medio de reacción es irradiado con luz UV de longitud de onda menor a 390 nm (Blanco y Malato, 2003) y una fracción de esta energía es absorbida por la molécula del semiconductor (Tabla 2.2). La energía absorbida promueve la migración de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando en la BV una vacante electrónica o "hueco" (ecuación 17) (Agrios y Pichat, 2005). Este par electrón-hueco generado puede participar en reacciones de reducción (ecuación 18), de oxidación (ecuación 19), e inclusive de recombinación (ecuación 20).

$$\mathrm{TiO}_2 \to \mathrm{e}^{-} + h^{+} + \mathrm{TiO}_2 \tag{17}$$

$$e^{-} + A \rightarrow A^{-}$$
 (18)

$$h^{+} + B \rightarrow B^{+} \tag{19}$$

$$e^- + h^+ + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{calor y/o } hv$$
 (20)

En donde A y B representan especies susceptibles de ser reducidas y oxidadas, respectivamente. El conjunto de reacciones 17-20 se pueden observar en la Fig. 2.1. En esta misma figura se observa que los huecos fotogenerados reaccionan con la molécula de agua para oxidarla formando así los radicales libres 'OH, mientras que el oxígeno disuelto en el medio es reducido para formar el ion superóxido, iniciando de esta manera el proceso de degradación de los compuestos contaminantes.
Fotocatalizador	Energía (eV)
Si	1.1
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3.0
WO <sub>3</sub>	2.7
ZnS	3.7
SnO <sub>2</sub>	3.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2
ZnO	3.2
TiO <sub>2</sub> (anatasa)	3.2
CdS	2.4
SrTiO <sub>3</sub>	3.4

Tabla 2.2. Energía necesaria, por algunos fotocatalizadores, para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción (Rajeshwar, 1995).



Fig. 2.1. Representación esquemática del proceso fotocatalítico sobre una partícula de un semiconductor suspendida en agua

#### 2.1.8. Materiales fotocatalíticos

Los materiales capaces de promover una reacción en presencia de luz, sin ser consumidos durante la reacción, son llamados fotocatalizadores. Según Bhatkhande *et al.* (2001), los fotocatalizadores deben ser:

- **Fotoactivos**
- 4 Capaces de utilizar la luz UV/Visible
- **H** Biológica y químicamente inertes
- 4 Fotoestables, es decir, que no sean propensos a la fotocorrosión
- Económicos
- 🖊 No tóxicos

Dentro de los semiconductores que han sido evaluados por sus propiedades fotocatalíticas se encuentran el TiO<sub>2</sub>, ZnO (Pare *et al.*, 2009), SnO<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2004), ZnS (Kuwabata *et al.*, 1994), WO<sub>3</sub> (Arai *et al.*, 2008), CdS (Feng *et al.*, 2006), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaAs, GaP, SrTiO<sub>3</sub>, CdO, CdSe (Blanco y Malato, 2003). Sin embargo, algunos de ellos presentan distintas desventajas. Por ejemplo, el CdS y el CdSe son susceptibles a la fotocorrosión. El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el WO<sub>3</sub>, aunque tienen la ventaja de absorber en la región visible del espectro (560 y 443 nm respectivamente), presentan, al igual que el SnO<sub>2</sub> y el SrTiO<sub>3</sub>, una menor actividad fotocatalítica que el TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, el GaP también absorbe en la fracción visible del espectro (540 nm) y además presenta buena actividad catalítica; sin embargo, esta molécula es degradada cuando es utilizada en ciclos fotocatalíticos sucesivos. El TiO<sub>2</sub> y el ZnO han demostrado tener la mayor actividad catalítica. En particular, la gran resistencia a la corrosión química y fotolítica, así como

también su bajo costo y la seguridad en su manejo, han hecho que la mayor parte de los pruebas fotocatalíticas se desarrollen utilizando TiO<sub>2</sub>.

#### 2.1.9. Sistemas acoplados

A pesar de las ventajas evidentes que presentan los PAO, en los últimos años se ha evaluado una amplia gama de procesos acoplados, también llamados procesos integrados, en la búsqueda de incrementar su eficiencia. En estos sistemas se busca aprovechar las potencialidades de cada uno de los procesos individuales involucrados, los cuales pueden estar dispuestos de manera secuencial o bien pueden ser aplicados de manera simultánea en el mismo sistema. Los procesos acoplados secuenciales son aquellos en donde el efluente del primer proceso alimenta al segundo. Estos sistemas normalmente están integrados por procesos de distinta naturaleza y, en el caso de los PAO, principalmente se han acoplado con procesos biológicos (García-Montaño et al., 2005; García-Montaño et al., 2006; Oller et al., 2007). Por otro lado, los procesos acoplados simultáneos son aquellos en donde los procesos individuales que son integrados comporten condiciones de operación similares. Esto permite desarrollar a los procesos individuales en un mismo sistema y al mismo tiempo. Dentro de los PAO acoplados simultáneamente que se han estudiado, se pueden mencionar el sistema Fenton-fotocatálisis heterogénea, fotoFenton-fotocatálisis heterogénea, fotocatálisis heterogénea-ultrasonido, entre otros (Ameta et al., 2009; Neppolian et al., 2011; Rincón y Pulgarin, 2006; Rokhina y Virkutyte, 2010; Zhong et al., 2011).

23

#### 2.2. Bifenilos policlorados

Los bifenilos policlorados (PCBs por sus siglas en Inglés) son una familia de compuestos organoclorados constituida por 209 congéneres, diferenciados entre sí por el número y posición de los átomos de cloro sustitutos presentes en el anillo bifenílico (Fig. 2.2). La fórmula empírica de esta familia de compuestos está dada por C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Cl<sub>n</sub>, en donde n puede asumir valores entre 1 y 10. Dentro de las principales propiedades de los PCBs están su baja flamabilidad, su estabilidad química, alto punto de ebullición, su baja biodegradabilidad y su gran capacidad dieléctrica (Pieper, 2005). Estas propiedades han permitido que se mantengan en el ambiente muchos años después de haber sido vertidos en él (Travis y Hester, 1991).



Figura 2.2. Estructura general de los Bifenilos policlorados.

La abundante presencia de estos compuestos en el ambiente ha motivado un gran esfuerzo para su monitoreo. Para facilitar esta tarea, Alemania y Holanda propusieron a un grupo de siete congéneres de PCBs, de acuerdo a su abundancia tanto en mezclas comerciales como ambientales (Ballschmiter *et al.*, 1992). Este grupo de PCBs se presentan en la Tabla 2.3.

No. IUPAC	Estructura
28	2,4,4'
52	2,2´,5,5´
101	2,2′,4,5,5′
118	2,3´,4,4´,5
138	2,2′,3,4,4′,5′
153	2,4,4´,5,5´
180	2,2´,3,4,4´,5,5´

Tabla 2.3. Grupo de congéneres de PCBs utilizados como indicadores decontaminación por PCBs

## 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

## 3.1. Hipótesis.

La aplicación del sistema acoplado -fotocatálisis heterogénea y fotoelectro-Fentonmejora la eficiencia de degradación de los bifenilos policlorados, manifestándose en un menor tiempo de tratamiento y/o en un mayor porcentaje de remoción comparado con la aplicación, de manera individual, de estos mismos sistemas.

3.2. Objetivos.

Objetivo General.

Evaluar la eficiencia del sistema avanzado de oxidación acoplado -fotocatálisis heterogénea y foto-electro-Fenton- para la degradación de bifenilos policlorados.

Objetivos Específicos.

- Caracterizar la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el sistema fotoelectro-Fenton utilizando electrodos de DDB.
- Evaluar la degradación de los PCBs tanto con el sistema fotoelectro-Fenton como con la fotocatálisis heterogénea y con el sistema acoplado.
- Contrastar las eficiencias de degradación alcanzadas con los PAO aplicados de manera individual con respecto al sistema acoplado.

#### 4. MATERIALES Y MÉTODOS.

#### 4.1. Reactivos.

La mezcla de PCBs (Tabla 4.1) grado estándar (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180 y PCB209, 10 ng  $\mu$ L<sup>-1</sup> de cada uno), el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, los tres grado reactivo analítico, así como el hexano y el metanol, ambos grado HPLC, fueron adquiridos con Sigma-Aldrich (Toluca, Edo. de México). El FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>, los tres grado reactivo analítico, fueron suministrados por J. T. Baker. En la preparación de las soluciones acuosas se utilizó agua destilada y desionizada.

4.2. Solución stock de PCBs.

La solución stock de PCBs se preparó disolviendo 1.5 mL de la mezcla estándar en 4.5 mL de metanol. Esta solución se agitó vigorosamente en un vortex y se guardó en refrigeración por no más de 4 días. De esta solución se tomaron 1.5 mL para disolverlos en el medio de reacción y ajustarlo a una concentración final de 350  $\mu$ g  $\Sigma$ PCBs L<sup>-1</sup>.

4.3. Celda electrolítica.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electrolítica no dividida (Fig. 4.1) utilizando como electrolito soporte una solución 0.05 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3. El volumen de reacción de la celda fue de 50 mL. Los electrodos, tanto el ánodo como el cátodo, fueron de diamante dopado con boro (DDB) bipolar/Si 1mm (Adamant Technologies, Suiza), cada uno de ellos con una superficie de 2.5 x 5 cm<sup>2</sup>, dispuestos de manera paralela y con 2 cm de separación entre ellos. La agitación del medio de reacción se mantuvo a 850 rpm utilizando una barra magnética de 1 cm de largo forrada con teflón.

Congénere	Nombre químico	Estructura química
PCB28	2,4,4' triclorobifenilo	CI CI CI
PCB52	2,2´,5,5´tetraclorobifenilo	
PCB101	2,2´,4,5,5´pentaclorobifenilo	
PCB138	2,2',3'4,4',5 hexaclorobifenilo	
PCB153	2,2´,4,4´,5,5´ hexaclorobifenilo	
PCB 180	2,2´,3,4,4´,5,5´ heptaclorobifenilo	
PCB 209	2,2´,3,3´,4,4´,5,5´,6,6´ decaclorobifenilo	

Tabla 4.1. Nombre químico, según la Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada (IUPAC según sus siglas en Inglés), de los 7 congéneres presentes en la mezcla de PCBs.



Figura 4.1. Celda electrolítica no dividida. (1) fuente de poder operada a corriente constante y voltaje variable, (2) agitador magnético, (3) reactor con volumen de reacción de 50 mL, (4) cátodo y ánodo de diamante dopado con boro con 2 cm de separación.



Figura 4.2. Celda electrolítica no dividida utilizada en la producción de peróxido de hidrógeno. Estas pruebas se desarrollaron en completa oscuridad. (1) Bomba utilizada para airear el sistema de electro producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

4.4. Electro producción de peróxido de hidrógeno.

Las pruebas de electro producción de  $H_2O_2$  se llevaron a cabo en una celda similar a la descrita en el apartado anterior (Fig. 4.2). Con el objetivo de saturar con oxígeno el medio de reacción, éste fue burbujeado con aire (300 mL aire min<sup>-1</sup>) durante 45 min previos a la inducción de corriente. La producción de  $H_2O_2$  fue evaluada bajo siete intensidades de corriente 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 350 mA, la cual fue suministrada por una fuente de poder marca Digital modelo DRP-303D operada con intensidad de corriente controlada y el potencial abierto. Estas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, por lotes, con agitación constante y con tiempos de reacción de 90 min. La acumulación del  $H_2O_2$  en el medio de reacción fue determinada mediante la cuantificación espectrofotométrica ( $\lambda$ =406 nm) del complejo Ti(IV)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Brillas *et al.*, 1996) utilizando para ello un espectrofotómetro UV/Vis de Cole-Parmer modelo 2800. Durante todo el tiempo de electro producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el medio de reacción se mantuvo con burbujeo constante y en total obscuridad.

#### 4.5. Sistema foto electro-Fenton (FEF).

En el sistema FEF, la electrogeneración y acumulación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantuvo por una hora previa al inicio del proceso de oxidación bajo las mismas condiciones descritas en el apartado anterior. La concentración inicial de cada uno de los siete congéneres de PCBs en el medio de reacción fue ajustada a 50 µg L<sup>-1</sup>. La oxidación electroquímica se inició con la adición del Fe<sup>2+</sup>, al mismo tiempo que se inició la irradiación del medio con luz UV (Fig. 4.3). Las pruebas se llevaron a cabo en un gabinete cerrado para aislar el medio de la luz ambiental, la única fuente de luz al interior fue una lámpara de luz UV

de 254/365 nm y 4 W (UVGL-25, UVP Inc.). La concentración de los PCBs fue monitoreada por cromatografía de gases (CG), analizando muestras del medio de reacción cada 90 min durante seis horas. Todos los materiales de vidrio utilizados en las pruebas de degradación y en los análisis cromatográficos fueron previamente lavados y calcinados durante 2 h a 450°C.

#### 4.6. Sistema fotocatalítico.

Las pruebas de degradación por foto catálisis heterogénea (FH) se llevaron a cabo en un reactor de 50 mL. La concentración inicial de cada uno de los siete congéneres de PCBs fue ajustada a 50 µg L<sup>-1</sup>. Antes de iniciar la oxidación de los PCBs, se permitió que el TiO<sub>2</sub> se dispersara de manera homogénea en el medio de reacción durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se empezó a irradiar el sistema con luz UV, lo que marcó el inicio del proceso de degradación. Todas las pruebas realizadas con FH se desarrollaron con el medio aislado de la luz ambiental, irradiando únicamente con una lámpara de luz UV modelo UVGL-25 (UVP Inc.), la cual se colocó a 5 cm de la superficie del medio de reacción. La mineralización de los PCBs se monitoreó durante seis horas mediante el análisis del carbono orgánico total (COT) en alícuotas tomadas cada 90 minutos. Durante todo este tiempo, el sistema se mantuvo con agitación constante a 850 rpm. Todos los materiales de vidrio utilizados en las pruebas de degradación y en el análisis del COT fueron previamente lavados y calcinados a 450°C por 2 h.



Figura 4.3. Celda electrolítica no dividida utilizada en el sistema fotoelectro-Fenton. La lámpara (1) suministró luz con longitud de onda de 254 y 365 nm.

### 4.7. Sistema acoplado.

El sistema acoplado FEF-FH se llevó a cabo en un volumen de reacción de 50 mL. Este sistema se operó integrando las condiciones con las que se lograron las más altas eficiencias de degradación tanto en el sistema FEF como en la FH de manera individual. El proceso de oxidación se inició con la adición de 50  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada congénere de PCBs, el Fe<sup>2+</sup> y el TiO<sub>2</sub> al mismo tiempo que se permitió la irradiación del medio de reacción con la luz UV. Previo a esto, la electro producción y acumulación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantuvo por una hora bajo las condiciones descritas anteriormente. Se le dio

seguimiento a la mineralización de los PCBs durante seis horas mediante la cuantificación del COT en muestras del medio de reacción tomadas cada 90 minutos.

4.8. Diseño experimental y análisis estadístico.

Las pruebas de degradación con el sistema FEF se desarrollaron siguiendo la estructura de un diseño factorial de 2x3x3. Los factores evaluados fueron la intensidad de luz UV con dos niveles (254 y 365 nm), la concentración inicial del ion Fe<sup>2+</sup> con tres niveles (0.1, 0.2 y 0.3 mM) y la densidad de corriente también con tres niveles (8, 16 y 24 mA cm<sup>-2</sup>). Esta estructura permitió evaluar 18 tratamientos diferentes. Por otro lado, las pruebas de degradación mediante la FH se desarrollaron siguiendo la estructura de un diseño factorial de 3x2. Los factores evaluados fueron la intensidad de luz con dos niveles (254 y 365 nm) y la concentración de TiO<sub>2</sub> con 3 niveles (0.75, 1.0 y 1.25 g L<sup>-1</sup>). Los resultados obtenidos se analizaron mediante la técnica de superficie de respuesta. El proceso acoplado FEF-FH fue evaluado combinando en un mismo sistema las condiciones que, en los procesos individuales, lograron los más altos porcentajes de degradación de PCBs. El desempeño de los tres sistemas, tanto del proceso acoplado como de los procesos individuales, fue evaluado y comparado mediante un ANOVA de medidas repetidas. En todos los casos, cada uno de los tratamientos fueron realizados por triplicado y el análisis estadístico de los datos se llevó a cabo utilizando el software Statisitica 7 (StatSoft, Inc.) con un nivel de significancia del 5%.

4.9. Controles utilizados.

En el desarrollo de los diversos grupos de pruebas fue necesario definir y establecer los controles adecuados.

33

4.9.1. Electroproducción de peróxido de hidrógeno. En este caso, el control se desarrolló en un sistema idéntico al descrito en el apartado 4.4, excepto que no se indujo corriente eléctrica en ningún momento. En el ensayo control la cuantificación de la concentración del  $H_2O_2$  se llevó a cabo cada 15 min durante 90 min.

4.9.2. Sistema fotoelectro-Fenton. En el sistema FEF fue necesario establecer dos controles, uno para evaluar la posible adsorción de los PCBs en los materiales utilizados y otro para evaluar el arrastre de los PCBs que podría ocurrir por el burbujeo de aire en el medio de reacción. La adsorción se evaluó en un sistema similar al descrito en el apartado 4.3, excepto que en estas pruebas el medio de reacción no se burbujeó ni se le adicionó el Fe<sup>2+</sup>, así como tampoco se le indujo corriente. El arrastre de los PCBs se evaluó de manera similar a la evaluación de la adsorción. Sin embargo en estas pruebas sí se permitió el burbujeo de aire. Las dos pruebas control se mantuvieron durante 6 h y la concentración de los PCBs en el medio fue monitoreada mediante CG en alícuotas tomadas cada 90 minutos. Estas pruebas fueron desarrolladas en un ambiente completamente obscuro.

4.9.3. Fotocatálisis heterogénea. Para evaluar la posible adsorción de los PCBs por el TiO<sub>2</sub>, la prueba control se llevó a cabo de la siguiente manera: En el medio de reacción conteniendo el TiO<sub>2</sub> disuelto se adicionó la mezcla de PCBs. La concentración del carbono orgánico total (COT) fue monitoreada durante 6 h, utilizando un analizador de carbono orgánico total modelo TOC-V<sub>CPH/CSH</sub> (Shimadzu Co. Tokio, Japon), a intervalos regulares de 90 minutos. Este ensayo se llevó a cabo en un sistema completamente obscuro.

34

4.10. Preparación de muestras.

4.10.1. Para análisis cromatográfico. La extracción líquido-líquido de los PCBs se llevó a cabo utilizando hexano como disolvente con una proporción muestra:hexano de 1:2. Esta mezcla se agitó vigorosamente, utilizando un vortex durante diez minutos, e inmediatamente después se permitió la separación de las fases y se recuperó la fase orgánica. Para retirar cualquier traza de humedad de la fase orgánica recuperada, se le adicionó 0.075 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se mezcló durante cinco minutos utilizando un agitador magnético. Finalmente, el extracto obtenido fue almacenado hasta su posterior análisis por CG. Los porcentajes de recuperación obtenidos con este método se presentan en la Tabla 2.

4.10.2. Para análisis de carbono orgánico total. En el caso del sistema FEF, la muestra que se tomó fue de 1 mL y se diluyó con 19 mL de electrolito fresco. Esta mezcla se homogenizó durante diez minutos utilizando un vortex y posteriormente se analizó. En el caso de la FH, también se tomó 1 mL de muestra y se diluyó con 19 mL de agua destilada y desionizada, se homogenizó durante diez minutos en el vortex y finalmente se centrifugó a 3000 rpm durante 10 min. La muestra obtenida de esta manera fue finalmente analizada. Se realizaron pruebas adicionales para estimar la adsorción de PCBs por el TiO<sub>2</sub>, las cuales se describen en una sección posterior.

4.11. Método cromatográfico.

El análisis y la cuantificación de cada uno de los 7 congéneres de PCBs se realizó en un cromatógrafo de gases Clarus 500 (Perkin Elmer, Massachusetts, EUA) acoplado a un detector de captura de electrones (CG-DCE). Para la separación cromatográfica se utilizó una columna capilar MDN-5S (Supelco, Pasadena, EUA) de 30 m de longitud, 0.25 mm de d.i. y 250 µm de película. El volumen de muestra inyectado fue de 2 µL en modo splitless utilizando H<sub>2</sub> a 45.0 cm seg<sup>-1</sup>, como gas acarreador. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 280°C y 350°C, respectivamente. El análisis de las muestras se realizó usando un programa de temperatura del horno que inició a 80°C durante un minuto. Posteriormente aumentó a 45°C/min hasta 200°C e inmediatamente después cambió a 3°C/min hasta alcanzar 250°C en donde se mantuvo durante siete minutos. La validación del método cromatográfico se realizó mediante la determinación de la exactitud expresada como desviación estándar relativa (DSR), precisión, límite de cuantificación (LDC), límite de detección (LDD) y la linealidad entre la concentración de cada congénere con su respuesta cromatográfica (Castro *et al.*, 1999). Los valores obtenidos para cada parámetro se muestran en la Tabla 4.2.

Congénere	R <sup>2</sup>	%	DSR	LDD (µg L <sup>-1</sup> )	LDC (µg L <sup>-1</sup> )
		Recuperación			
28	0.9512	97	2.54	0.1227	0.2971
52	0.9877	96	5.73	0.1060	0.2568
101	0.909	96	5.53	0.0493	0.1194
138	0.9787	98	1.75	0.0271	0.0657
153	0.9842	99	3.31	0.0252	0.0611
180	0.9787	98	1.6	0.0159	0.0386
209	0.9835	98	2.28	0.0248	0.0602

Tabla 4.2. Parámetros de validación del método cromatográfico.

R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinación, DSR: Desviación estándar relativa, LDD: Limite de detección, LDC: Limite de cuantificación.

4.12. Determinación del Carbono Orgánico Total.

La cuantificación del COT se llevó a cabo utilizando un analizador de carbono orgánico total modelo TOC-VCPH/CSH (Shimadzu Co. Tokio, Japon) y siguiendo las instrucciones del fabricante.

4.13. Métodos analíticos.

La concentración del hierro total y del ión Fe<sup>2+</sup> se determinó utilizando el método colorimétrico (510 nm) con fenantrolina (APHA, 1992). La concentración del ión Fe<sup>3+</sup> se estimó por la diferencia entre la concentración del hierro total y del ión Fe<sup>2+</sup>. El peróxido de hidrógeno presente en el medio de reacción se monitoreó utilizando también un método colorimétrico con oxisulfato de titanio, el complejo colorido fue cuantificado por espectroscopía UV-Vis a 406 nm (Brillas *et al.*, 1996) utilizando un espectrofotómetro UV/Vis de Cole-Palmer modelo SQ-2800.

4.14. Pruebas preliminares.

Antes de iniciar las pruebas de degradación, bajo las condiciones arriba señaladas, se realizaron algunas pruebas preliminares con el objetivo de establecer otros parámetros básicos de operación como la intensidad de agitación, el flujo de aire y el tipo de difusor utilizado en el burbujeo del medio de reacción. Estas pruebas permitieron además tomar la decisión sobre el hecho de mantener el sistema abierto o cerrado al ambiente.

4.14.1. Intensidad de agitación. El efecto de la intensidad de agitación sobre la producción de  $H_2O_2$  fue evaluado fijando la intensidad de corriente a 300 mA y el flujo de aire burbujeado (300 mL min<sup>-1</sup>) al medio de reacción. Bajo estas condiciones se evaluó una intensidad de agitación baja (850 rpm), en donde no se observó la

37

generación de un vórtice, y una intensidad alta (1250 rpm), en donde se observó la generación de un vórtice. Los datos obtenidos fueron analizados mediante un análisis de varianza de medidas repetidas.

4.14.2. Flujo de aire burbujeado al sistema. Estas pruebas se desarrollaron fijando la intensidad de corriente inducida al sistema a 300 mA. La intensidad de agitación se fijó a 850 rpm en función de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares descritas en el apartado anterior. Bajo estas condiciones, la electroproducción de  $H_2O_2$  fue estudiada burbujeando 4 flujos de aire diferente (200, 300, 400 y 600 mL aire min<sup>-1</sup>). Los resultados obtenidos mediante un ANOVA de medidas repetidas.

4.14.3. Tipo de difusor. Se evaluaron dos diferentes tipos de difusores utilizados para burbujear el aire en el medio de reacción. El difusor I presentó una única salida de aire con diámetro de salida de 1 mm. El difusor II, de geometría cilíndrica (diámetro de 12 mm y altura de 20 mm) presentó una densidad de poros de 48 poros cm<sup>-2</sup>. Los resultados obtenidos sobre la producción de  $H_2O_2$  fueron analizados por medio de un ANOVA de medidas repetidas

4.14.4. Selección de sistema abierto o cerrado. Para decidir si el reactor debería ser operado con o sin una cubierta en la parte superior que propiciara la acumulación de oxígeno en el espacio de cabeza fue necesario evaluar la electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ambos sistemas. En estas pruebas se fijó la intensidad de corriente a 300 mA, el flujo de aire burbujeado al sistema a 300 mL de aire min<sup>-1</sup> y la agitación a 850 rpm. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante un ANOVA de mediciones repetidas.

38

4.15. Pruebas con otros PAO.

Para fines de comparación, se realizaron pruebas adicionales con otros PAO bajo condiciones similares a las utilizadas en el sistema FEF que presentó el mayor porcentaje de degradación. Los PAO evaluados fueron la fotólisis directa, el sistema  $H_2O_2/UV$ , sistema Fenton, sistema foto Fenton, oxidación anódica y el sistema electro-Fenton. En todos los casos el volumen de reacción fue de 50 mL y la concentración de la mezcla de PCBs se ajustó a 350 µg  $\Sigma$ PCBs L<sup>-1</sup>.

4.16. Consumo de energía y eficiencia eléctrica.

La energía consumida y la eficiencia eléctrica de los sistemas electroquímicos fueron calculadas según lo reportado por Brillas *et a*l. (2009).

$$EC = \frac{EIt}{V}$$

Donde: E: Voltaje inducido en la celda

- I: Corriente inducida
- t: Tiempo de electrolisis
- V: Volumen de reacción

La eficiencia eléctrica

$$EE = \frac{\Delta[H2O2]FV}{8It}$$

# Donde: $\triangle$ [H2O2]: Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante el tiempo de electrolisis

- F: Constante de Faraday
- V: Volumen de reacción
- I: Corriente inducida
- t: Tiempo de electrol

#### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 5.1. Pruebas preliminares.

Las mejores condiciones de operación del sistema electroquímico, en relación a la velocidad de agitación, el flujo de aire burbujeado al sistema y el tipo de difusor utilizado, así como la decisión de mantener el reactor abierto o cerrado al ambiente fueron determinadas mediante el desarrollo de pruebas preliminares. Los resultados obtenidos fueron analizados con un ANOVA de medidas repetidas con un nivel de significancia de 0.05.

5.1.1. Velocidad de agitación del medio de reacción.

El análisis de varianza de medidas repetidas (Tabla 5.1) de los datos de la acumulación de  $H_2O_2$  bajo dos velocidades de agitación (850 y 125 rpm) permitió observar que la intensidad de agitación tuvo una influencia significativa en la acumulación de  $H_2O_2$  (*p*=0.001). La mayor producción de  $H_2O_2$  se logró cuando el medio fue agitado con 850 rpm (Fig. 5.1). Con la agitación de 1250 rpm probablemente se promovió una difusión mas rápida del oxígeno desde el medio de reacción hacia el espacio de cabeza en el reactor, dando como consecuencia una disminución en la acumulación de  $H_2O_2$ . Para asegurar un comportamiento óptimo del proceso, es importante asegurarse que la migración electrónica sea atribuida únicamente a las condiciones eléctricas, por lo que es necesario eliminar el efecto de la difusión. Para ello, el medio de reacción se mantuvo, durante el tiempo de oxidación, con agitación constante (Brillas *et al.*, 2009). Sin embargo, la agitación también puede evitar que el oxígeno presente en el aire

burbujeado se disuelva en el medio de reacción, o inclusive puede promover la desorción del oxigeno ya disuelto, afectando, en consecuencia, la producción de  $H_2O_2$ .

Tabla 5.1. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos de acumulación de  $H_2O_2$  bajo dos velocidades de agitado (850 y 1250 rpm).

Efecto	GL <sub>Num</sub>	<b>GL</b> <sub>Den</sub>	F	Р
Agitación	1	4	75.08	0.0010
Tiempo	5	20	824.24	<0.0001
Agitación*Tiempo	5	20	20.86	<0.0001

Aireación: 300 mL m<sup>-1</sup>; Densidad de corriente: 24 mA cm<sup>-2</sup>



Tiempo (min) Figura 5.1. Perfil de acumulación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo dos intensidades de agitación (•) 850 rpm y ( $\circ$ ) 1250 rpm.

5.1.2. Tipo de difusor.

El efecto del tipo de difusor usado, definidos en el apartado 4.14.3, sobre la producción de  $H_2O_2$  fue evaluado utilizando una agitación de 850 rpm, 300 mL min<sup>-1</sup> de aire burbujeado y una densidad de corriente de 24 mA cm<sup>-2</sup>. El ANOVA de medidas repetidas realizado con los datos obtenidos (Tabla 5.2) permite observar que la acumulación de  $H_2O_2$  en el medio de reacción también se ve afectada significativamente por el tipo de difusor utilizado (*p*<0.001). El difusor con una sola salida de aire (Difusor I) promovió una mayor acumulación de  $H_2O_2$  (Fig. 5.2). Estos resultados difieren a los reportados por otros autores (Jiang *et al.*, 2007; Pozzo *et al.*, 2005; Shen *et al.*, 2005) que concluye que el difusor de una sola salida es fácil de operar y de mantener pero presenta la desventaja de provocar una mala difusión del oxígeno en el medio de reacción, y en consecuencia la electrogeneración de  $H_2O_2$  se lleva a cabo de manera deficiente.

Tabla 5.2. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos de acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el medio de reacción burbujeado con el difusor tipo I (Con una sola salida de aire y diámetro de salida de 1 mm) y con el difusor tipo II (Cilindro poroso con densidad de poro de 48 poros cm<sup>-2</sup>).

Efecto	DF <sub>Num</sub>	DF <sub>Den</sub>	F	Р
Difusor	1	4	292.19	<0.0001
Tiempo	5	20	1390.26	<0.0001
Difusor*Tiempo	5	20	13.80	<0.0001

Agitación: 850 rpm; Burubujeo: 300 mL min<sup>-1</sup>; Densidad de corriente: 24 mA cm<sup>-2</sup>



Figura 5.2. Perfil de acumulación de H₂O₂ con el sistema burbujeado con dos difusores diferentes (●) Difusor I con una sola salida de burbujas, (○) Difusor II, cilíndrico con diámetro de 12 mm, altura de 20 mm y densidad de poro de 48 poros cm<sup>-2</sup>.

5.1.3. Sistema abierto o cerrado al ambiente.

El mantener cerrada o abierta la parte superior del reactor también demostró tener influencia significativa sobre la acumulación del  $H_2O_2$  (*p*<0.0001). El ANOVA de medidas repetidas, de los resultados obtenidos en estas pruebas, se presenta en la Tabla 5.3. La mayor acumulación de  $H_2O_2$  se logró cuando el reactor contó con una cubierta en la parte superior (Fig. 5.3). Esto probablemente se debe al hecho de que la cubierta permitió la acumulación del oxígeno en el espacio de cabeza del reactor y en consecuencia se promovió una mayor disolución en el medio de reacción.

Tabla 5.3. Análisis de varianza de medidas repetidas de los datos de ac<u>umulación de  $H_2O_2$  con el medio de reacción abierto o cerrado al a</u>mbiente.

Efecto	GL <sub>Num</sub>	GL <sub>Den</sub>	F	Р
Sistema	1	4	334.40	<0.0001
Tiempo	5	20	818.98	<0.0001
Sistema*Tiempo	5	20	19.31	<0.0001

Agitación: 850 rpm; Difusor tipo I; Burbujeo: 300 mL min\_1; Densidad de corriente: 24 mA cm<sup>-2</sup>



Figura 5.3. Perfil de acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el sistema abierto (○) y cerrado (●) al ambiente.
 5.1.4. Flujo de aire burbujeado.

Los resultados de las pruebas realizadas con diferentes flujos de aire burbujeado al medio de reacción, descritas en el apartado 4.14.2, fueron analizados mediante un ANOVA de medidas repetidas (Tabla 5.4). El análisis permitió observar que el flujo de aire burbujeado y el tiempo de electrolisis tienen influencia significativa en la acumulación de  $H_2O_2$  (*p*<0.0001). La menor acumulación  $H_2O_2$  se observó cuando el sistema fue burbujeado con 200 mL min<sup>-1</sup> (Fig. 5.4). Con esta tasa de burbujeo, la máxima concentración de  $H_2O_2$  alcanzada fue de 11.63±0.07 mg L<sup>-1</sup>, la cual se alcanzó después de 60 min de burbujeo. Cuando el sistema fue burbujeado con 300 mL min<sup>-1</sup>, se alcanzó, a los 60 min de aireación, una concentración de 16.08±0.10 mg L<sup>-1</sup>, la cual resultó ser significativamente más alta (*p*<0.0001) que la lograda con 200 mL min<sup>-1</sup>. La concentración de  $H_2O_2$  lograda con 300 mL min<sup>-1</sup> se incrementó significativamente (*p*<0.0001) en los primeros 30 min de electrolisis, después de este tiempo la

concentración se mantuvo prácticamente constante (p=0.8309). Con una tasa de aireación de 400 mL min<sup>-1</sup>, el sistema presentó un comportamiento similar al observado a 300 mL min<sup>-1</sup> y la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> después de 60 min de electrolisis no fue significativamente diferente (p=0.0760). La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanzada en el sistema burbujeado con 600 mL min<sup>-1</sup> fue similar a la alcanzada con 400 mL min<sup>-1</sup> (p=0.396) pero significativamente más baja a la alcanzada con 300 mL min<sup>-1</sup>, incluso después de 90 min de electrolisis.

Estos resultados indican que la concentración del oxígeno disuelto (OD) presente en el medio de reacción, controla la electrogeneración del  $H_2O_2$ , siempre que el OD se encuentre por abajo del nivel de saturación, como podría ser el caso del sistema burbujeado con 200 mL min<sup>-1</sup>. Cuando el sistema electrolítico fue saturado con oxígeno (flujos de aire de 300, 400 and 600 mL min<sup>-1</sup>), la concentración del  $H_2O_2$  no presentó ningún incremento significativo, lo cual puede indicar que el oxígeno dejó de controlar la electrogeneración del  $H_2O_2$ . Por otro lado, si el burbujeo es demasiado alto, el  $H_2O_2$  puede ser arrastrado, lo que podría estar ocurriendo en el sistema burbujeado con 600 mL min<sup>-1</sup>.

COI	rei medio de reacció	n burbujea	uo con 200,	300, <del>4</del> 00 y	
	Efecto	<b>GL</b> <sub>Num</sub>	<b>GL</b> <sub>Den</sub>	F	Р
	Tiempo	6	48	7623.2	<0.0001
	Burbujeo	3	8	1592.8	<0.0001
	Tiempo*Burbujeo	18	48	127.9	<0.0001

Tabla 5.4. Análisis de varianza	de medidas repetidas	de los datos de	la acumulación de
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con el medio de reacciór	n burbujeado con 200	, 300, 400 y 600	mL de aire min <sup><math>-1</math></sup> .



Figura 5.4. Perfil de acumulación de  $H_2O_2$  con el sistema burbujeado con ( $\triangle$ )200, ( $\nabla$ ) 300, ( $\bullet$ ) 400 y ( $\bigcirc$ ) 600 mL min<sup>-1</sup>. Durante las pruebas el sistema se mantuvo cerrado al ambiente, con agitación constante de 850 rpm, utilizando el difusor tipo I y con densidad de corriente de 24 mA cm<sup>-2</sup>.

Los resultados de estas pruebas preliminares permitieron establecer los parámetros

básicos de operación del reactor utilizado en las pruebas electrolíticas:

- Intensidad de agitación del medio de reacción: 850 rpm
- Flujo de aire burbujeado al sistema: 300 mL min<sup>-1</sup>
- Difusor utilizado: Difusor tipo I
- Sistema cerrado al ambiente.

5.2. Modelo para estimar la electroproducción de  $H_2O_2$  sobre electrodos de diamante dopado con boro.

En las últimas décadas, la aplicación del  $H_2O_2$  en procesos de remediación de problemas de contaminación ambiental ha sido ampliamente investigada. Una de estas aplicaciones son los procesos tipo Fenton, en donde el  $H_2O_2$  es utilizado, de acuerdo a la ecuación 1, como precursor de una especie altamente oxidante, el radical libre hidroxilo. Consecuentemente, el proceso de oxidación en estos sistemas (ecuación 21), es fuertemente influenciado por la concentración de  $H_2O_2$  presente en el medio de reacción.

$$RH + OH \rightarrow R' + H_2O$$
 (21)

En los sistemas en donde la concentración de  $H_2O_2$  depende únicamente de la cantidad suministrada al inicio del proceso, la eficiencia de oxidación disminuye notablemente después de los primeros minutos de reacción. En estos casos, el  $H_2O_2$  se convierte en el reactivo limitante, lo que se manifiesta en una disminución de la tasa de degradación. Este inconveniente se ha superado mediante el empleo de procesos electroquímicos, los cuales promueven la generación *in situ* y continua de  $H_2O_2$  durante todo el tiempo de tratamiento. La producción electroquímica del  $H_2O_2$  es sensible a distintos factores como es la intensidad de corriente suministrada al sistema, el material y tipo de electrodos, la concentración de oxígeno disuelto, el tipo y concentración del electrolito utilizado (Brillas *et al.*, 2008; Brillas *et al.*, 2009; Da Pozo *et al.*, 2008; Oturan and Brillas, 2007; Panizza and Cerisola, 2008), entre otros. A pesar de la gran cantidad de estudios que se han desarrollado sobre la producción electrolítica de  $H_2O_2$ , hasta el

momento no se cuenta con un modelo que permita estimar, con cierta certidumbre, su concentración en un tiempo de electrolisis determinado. En este apartado se describe el desarrollo de un modelo matemático para estimar la producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un sistema electrolítico no dividido en donde se utilizan electrodos de DDB.

5.2.1. Perfil de acumulación de peróxido de hidrógeno.

La caracterización de la acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogenerado se llevó a cabo en un sistema similar al descrito en el apartado 4.4, y con las mejores condiciones obtenidas en el apartado anterior (burbujeo con 300 mL aire min<sup>-1</sup>, agitación de 850 rpm, difusor I y sistema cerrado al ambiente). El ANOVA de medidas repetidas aplicado a los datos obtenidos (Tabla 5.5) demostró la existencia de diferencias significativas entre las densidades de corrientes evaluadas (p<0.0001), así como también a través del tiempo en cada tratamiento (p<0.0001). Es importante observar que en estas pruebas no se presentó interacción entre los tratamientos y el tiempo. El perfil de la acumulación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 5.5) demostró que la concentración máxima, en todos los casos, se alcanza a los 45 min de electrolisis y posterior a este tiempo, la concentración ya no sufre cambio significativo (p=0.2047). Este comportamiento se debe al hecho de que en una celda no dividida, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producido por la reducción del oxígeno (ecuación 13) queda expuesto a ser oxidado en el ánodo según el proceso descrito en la ecuación 22; es decir, que la acumulación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depende tanto de las reacciones de formación como de las reacciones de consumo (ecuación 23). En los primeros minutos de la electrolisis, debido a que la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acumulado es pequeña, la probabilidad de choque con el ánodo resulta ser baja, consecuentemente la tasa de oxidación también es baja e inferior a la tasa de producción por lo que se observa un incremento

significativo en la acumulación. Sin embargo, conforme aumenta la concentración del  $H_2O_2$ , la probabilidad de que choque con el ánodo y sea oxidado, según la ecuación 22, también aumenta y, en consecuencia, la tasa de consumo aumenta proporcionalmente, dando como resultado que la tasa de acumulación disminuya. Finalmente, después de 45 min de electrolisis, la tasa de oxidación o consumo del  $H_2O_2$  fue tan alta como la tasa de producción, lo que propició que la acumulación ya no sufriera un incremento significativo (Brillas et al, 2008; Oturan and Brillas, 2007).

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \tag{22}$$

Tasa de Acumulación = Tasa de Formación – Tasa de Consumo (23)

Tabla 5.5. Anova de mediadas repetidas de los datos de la evolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con 4, 8, 12, 16, 20, 24 y 28 mA cm<sup>-2</sup>. Los datos analizados presentaron una estructura de covarianza de Toeplitz

Efecto	GL <sub>Num</sub>	GL <sub>Den</sub>	F	Р
Corriente	6	14	659.95	<0.0001
Tiempo	5	100	190.47	<0.0001

	Burbujeo: 30	0 mL de	aire m	nin⁻¹, Agit	tado:850	rpm
--	--------------	---------	--------	-------------	----------	-----



Figura 5.5. Evolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroproducido sobre BDD, con burbujeo de 300 mL aire min<sup>-1</sup> y 850 rpm de agitación. (●) 6.66, (○) 13.33, (♥) 20.00, (△) 26.66, (■) 33.33, (□) 40.00 y (♦) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>

#### 5.2.2. Sistema de ecuaciones diferenciales para estimar la acumulación H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El perfil de acumulación de  $H_2O_2$  electrogenerado por la reducción del  $O_2$  (ecuación 13), en el sistema electroFenton, puede ser descrito por una ecuación logística (ecuación 24). En esta ecuación, la concentración de  $H_2O_2$  es dependiente del tiempo de electrolisis (t), mientras que  $\alpha$  depende de la densidad de corriente (j).

$$[H_2O_2] = \alpha(1 - e^{-ct})$$
(24)

Donde [H2O2] = concentración acumulada de  $H_2O_2$  (mg L<sup>-1</sup>),

t = tiempo de electrolisis (min),  $\alpha$  = producción máxima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a una densidad de corriente suministrada al sistema (mg L<sup>-1</sup>), b = constante de ajuste (0.11 min<sup>-1</sup>)

Para definir el comportamiento dinámico de  $H_2O_2$  con respecto al tiempo, es necesario obtener la ecuación diferencial de donde proviene la ecuación 24. Derivando a la ecuación 24 resulta la ecuación 25

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \alpha b e^{-bt}$$
(25)

Despejando e<sup>-bt</sup> de la ecuación 24 tenemos

$$e^{-bt} = 1 - \frac{[H_2 O_2]}{\alpha}$$
(26)

Sustituyendo (26) en la ecuación (25)

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \alpha b \left( 1 - \frac{[H_2O_2]}{\alpha} \right)$$
(27)

Reordenando (4) obtenemos la ecuación diferencial 28

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \alpha b - b[H_2O_2]$$
(28)

Datos experimentales demuestran que existe una relación lineal entre la máxima concentración de  $H_2O_2$  ( $\alpha$ ) en una celda electrolítica y la densidad de corriente suministrada al sistema (Fig. 5.6). Por lo tanto, el valor de  $\alpha$  puede ser determinada mediante una ecuación de regresión lineal (ecuación 29)

#### $\alpha = b + m j$



- m = pendiente (mg cm<sup>2</sup> mA<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup>)
- j = densidad de corriente (mA cm<sup>-2</sup>)



Figura 5.6. Correlación entre la densidad de corriente suministrada al sistema y la máxima producción de  $H_2O_2$  lograda en cada caso (  $\alpha$  ).

Derivando la ecuación 29 resulta en la ecuación 30, la cual es la ecuación diferencial que origina a la ecuación 29 y describe el comportamiento dinámico del  $H_2O_2$  como una función de la densidad de corriente.

(29)

$$\frac{d\alpha}{dj} = m \tag{30}$$

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones diferenciales integrado por las ecuaciones 28 y 30, describe la dinámica de cambio de la concentración del  $H_2O_2$  en una celda electrolítica como una función del tiempo de electrolisis y de la densidad de corriente. La solución de este sistema (ecuaciones 24 y 29) permite estimar la concentración  $H_2O_2$  en algún tiempo y densidad de corriente dada.

#### 5.2.3. Validación de modelo propuesto.

La regresión lineal de los datos obtenidos de la máxima concentración de  $H_2O_2$  permitió estimar el valor de las constantes b (5.25 mg L<sup>-1</sup>) y m (0.036 mg cm<sup>2</sup> L<sup>-1</sup> mA<sup>-1</sup>) presentes en la ecuación 29, así como también el valor de  $\alpha$  para una densidad de corriente (*j*) dada. Esta ecuación de regresión lineal demostró ser altamente significativa, lo cual confirmó que la concentración del  $H_2O_2$  y la densidad de corriente están directamente relacionadas. Para validar el sistema de ecuaciones propuesto, la electrogeneración de  $H_2O_2$  fue estudiada bajo tres densidades de corriente (*j*=9.33, 16.00 y 29.33 mA cm<sup>-2</sup>) diferentes a las utilizadas en la caracterización de la acumulación de  $H_2O_2$  en el sistema electrolítico (Fig. 5.7). La prueba de bondad de ajuste Chi cuadrada demostró que no existen diferencias significativas (*p*=0.999) entre los valores experimentales y los valores estimados con el modelo.

5.2.4. Eficiencia eléctrica y consumo de energía.

La eficiencia de corriente (EC), en el sistema electrolítico estudiado, disminuyó con respecto al tiempo de electrolisis (Fig. 5.8). Como se esperaba, EC ligeramente más altas fueron observadas para densidades de corriente más bajas (6.66 y 13.33 mA cm<sup>-</sup><sup>2</sup>). Sin embargo, como se ha observado, bajas densidades de corriente producen bajas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La EC presentó un comportamiento similar cuando la densidad de corriente fueron de 26.66, 40.00 y 46.66 mA cm<sup>-2</sup>.



Figura 5.7. Validación del modelo propuesto. Producción de peróxido de hidrógeno con
 (●) 9.33 mA cm<sup>-2</sup>, α=7.75 mg L<sup>-1</sup>, (○) 16 mA cm<sup>-2</sup>, α=9.53 mg L<sup>-1</sup> y (♥) 29.33 mA cm<sup>-2</sup>, α=13.10 mg L<sup>-1</sup>. Las curvas segmentadas representa el comportamiento teórico estimado con el sistema de ecuaciones diferenciales.

Por otro lado, el consumo de energía se incrementó linealmente con el tiempo de electrólisis y con la densidad de corriente (Fig. 5.9). Después de 30 min de electrolisis,

el consumo más bajo de energía (0.22 kWh) se obtuvo con una densidad de corriente de 46.66 mA cm<sup>-2</sup>. Debido a que la generación de  $H_2O_2$  no mejoró con densidades de corriente más altas, esta condición parece proporcionar un buen balance entre producción de  $H_2O_2$  e inversión de energía.



Figura 5.8. Eficiencia de energía del sistema electrolítico evaluado con (•) 6.66, (•) 13.33, ( $\blacktriangle$ ) 26.66 y (•) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>.


Figura 5.9. Consumo energético (kWh) del sistema evaluado con (●) 6.66, (○) 13.33, (▼) 26.66, (△) 40.00 and (■) 46.66 mA cm<sup>-2</sup>.

5.3. Evaluación del sistema fotoelectro-Fenton sobre la degradación de PCBs.

5.3.1. Degradación de los Bifenilos policlorados.

La oxidación electroquímica fotoasistida de los PCBs se llevó a cabo en un sistema electrolítico similar al descrito en el apartado 4.5, siguiendo la estructura del diseño experimental presentado en el apartado 4.8. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante un análisis de varianza (Tabla 5.6), el cual demostró la existencia de diferencias significativas entre los tratamientos evaluados y sus interacciones. Bajo las condiciones evaluadas, el mayor porcentaje de degradación se presentó cuando el sistema fue operado a una densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, con 0.1 mM de ion Fe<sup>2+</sup> y con luz UV de 365 nm (Fig. 5.10b). Bajo estas condiciones se alcanzó la degradación del 97.52±0.18 % de la concentración inicial de 350 µg PCBs L<sup>-1</sup>. A priori, se hubiera esperado que la mayor eficiencia se obtuviera con la densidad de corriente más alta (24 mA cm<sup>-2</sup>), ya que esta genera la mayor concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; y con la mayor concentración del ion Fe<sup>2+</sup>. Sin embargo, en un trabajo anterior (Gutiérrez et al., 2007) se demostró que cuando se trabaja con altas proporciones de los reactivos de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), no siempre se obtiene mayor eficiencia de degradación. Esto se debe a que mientras mas alta es la concentración de los reactivos de Fenton se promueve el incremento de la tasa de ocurrencia de reacciones competidoras tanto por los mismos reactivos de Fenton como del radical 'OH (ecuaciones 3, 6 y 7). El perfil de degradación de cada uno de los congéneres de PCBs, bajo las mejores condiciones, se presenta en la Fig. 5.11. Como se puede observar, la tasa de degradación es proporcional a su porcentaje de cloración de cada congénere, esto ha sido reportado en trabajos previos (Dercová et al., 1999; Manzano et al., 2004; Prządo et al., 2007;

58

Quiroga *et al.*, 2009; Riaza-Frutos *et al.*, 2007) Este comportamiento se debe al hecho de que el radical libre 'OH ataca inicialmente a las posiciones no cloradas, y estas disminuyen al incrementar el porcentaje de cloración. Además, al incrementar el número de átomos de cloro presentes en la molécula, se incrementa la barrera estérica (Quiroga *et al.*, 2009; Sediak and Andren, 1991). Esto resulta en la gran estabilidad química característica de las moléculas de PCBs. Lo anterior ha propiciado que los estudios previos sobre degradación de PCBs con PAO se hayan realizado empleando congéneres con bajos porcentajes de cloración (Manzano *et al.*, 2004; Prządo *et al.*, 2007; Quiroga *et al.*, 2009; Wong y Wong, 2006;). Por primera vez, dentro de nuestros resultados, se reporta la degradación, mediante la aplicación de un PEAO, del congénere más altamente clorado, el PCB 209. El cual resulta ser una verdadera prueba para los procesos que se estudiaron.

Como se puede observar, en la Fig. 5.11, la mayor tasa de degradación de los PCBs se presentó la mayor tasa de degradación. Los congéneres PCB28, PCB52 y PCB101, redujeron su concentración por abajo del LDD en 30, 180 y 270 min respectivamente. En el residuo obtenido al final del proceso de degradación se encontró la presencia de los congéneres con mayor porcentaje de cloración (PCB138, PCB153, PCB180 y PCB209), aunque la concentración de cada uno de ellos estuvo por abajo del 5% de la concentración inicial (Fig. 5.12). Al final del proceso de oxidación, la concentración inicial del PCB 209 se redujo en un 96.04±2.78 %.

Efecto	GL	F	Р
Densidad de corriente	2	5.7334	0.0068
Longitud de Onda	1	0.3105	0.5807
[Fe <sup>2+</sup> ]	2	32.808	7.72E-09
Den. Corr-Long. Onda	2	6.1448	0.00505
Den. Corr-[Fe <sup>2∓</sup> ]	4	2.6717	0.04755
Long. Onda-[Fe <sup>2+</sup> ]	2	6.7433	0.00325
Den. CorrLong. Onda-[Fe <sup>2+</sup> ]	4	4.7746	0.00340

Tabla 5.6. Análisis de varianza del diseño factorial aplicado en las pruebas de degradación electroquímica de PCBs. Nivel de significancia α=0.05.



Figura 5.10. Porcentaje de remoción de de PCBs. (a) Sistema fotoelectro-Fenton con luz UV de 254 nm, (b) con luz UV de 365 nm. La zona roja indica la mayor degradación de PCBs



Figura 5.11. Perfil de degradación de PCBs con densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz UV de 365 nm.

La tasa de degradación de los PCBs, observada en el sistema FEF, siguió el comportamiento de una cinética de pseudo primer orden (Tabla 5.7), lo cual también ha sido observado cuando se han aplicado los PAO para la degradación de otro tipo de moléculas (Aaron y Oturan, 2001; Babu et al., 2011; Yatmaz y Uzman, 2009). Los coeficientes cinéticos presentados en la tabla 5.6 confirman el comportamiento anteriormente descrito, es decir, mientras más alto es el porcentaje de cloración mas baja la tasa de degradación. Los resultados obtenidos demuestran que el sistema FEF propuesto es altamente eficiente para la degradación de PCBs, ya que por un lado se logró la degradación de PCBs con alto porcentaje de cloración (PCB 180 y PCB 209) y, por otro lado, el tiempo de tratamiento se redujo del orden de días al orden de horas.

Tabla 5.7. Coeficientes cinéticos de distintos ordenes de reacción evaluados con los datos de degradación obtenidos en el sistema FEF con densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz UV de 365 nm.

	Orden co	ero	1er Orden		Pseudo 1er Orden	
Congénere	K( μg L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$	K (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	K(L μg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$
PCB 28	-	-	-	-	-	-
PCB 52	57.76	0.6092	5.13	0.9673	0.2259	0.9022
PCB 101	26.72	0.5978	1.77	.8807	0.0721	0.9992
PCB 138	9.53	0.336	1.68	0.6737	0.1008	0.8384
PCB 153	10.835	0.4978	1.0695	0,7986	0.0305	0.9326
PCB180	10.837	0.491	1.1502	0.8385	0.0354	0.9692
PCB 209	10.99	0.5221	0.9958	0.7962	0.0262	0.9229
Mezcla	13.59	0.576	1.137	0.7922	0.0191	0.9024

La robustez del sistema FEF se debe, principalmente, a la continua electroproducción de  $H_2O_2$ , vía reducción de oxigeno (ecuación 13), así como también, a la reducción del ion Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (ecuación 14). Esto permite que la producción de radicales 'OH se mantenga a lo largo de todo el proceso de oxidación, principalmente mediante el proceso descrito en la ecuación 1. Además, la eficiencia del sistema se ve incrementada debido al hecho de que en el medio de reacción se presentan, simultáneamente, otros procesos oxidativos como la fotolisis del  $H_2O_2$  (ecuación 32) y la oxidación anódica sobre electrodos de BDD (ecuaciones 15-16). Los radicales 'OH producidos en este último proceso, adsorbidos en la superficie del ánodo ('OH<sub>ads</sub>), son capaces de reaccionar con diversos compuestos orgánicos hasta su completa

mineralización (Garrido *et al.,* 2007; Martínez-Huitle y Ferro, 2006; Michaud *et al.,* 2003).

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2 OH$$
 (32)

Durante la oxidación electroquímica, además de la concentración de los PCBs, se monitorearon otros parámetros que ayudan a entender el comportamiento del sistema propuesto. Durante los primeros 30 min de electrolisis se observó una elevada tasa de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por lo que en este periodo de tiempo su concentración residual disminuyó rápidamente (Fig. 5.12). Un comportamiento similar se observó en la concentración del Fe<sup>2+</sup>. Dado que la velocidad de una reacción esta en función de la probabilidad de choque entre los reactantes, se puede entender que la velocidad de ocurrencia de la ecuación 1 es mayor cuando la concentración del reactivo de Fenton  $(H_2O_2/Fe^{2+})$  presenta sus valores mas altos, es decir, en los primeros 30 min. Después de este tiempo, debido a los procesos descritos por las ecuaciones 4, 5, 10 y 14 la concentración de los dos precursores se regeneró. Sin embargo, la existencia de reacciones competidoras (ecuaciones 3, 6, 7 y 8), impidieron que sus concentraciones llegaran a ser iguales a las existentes al inicio del proceso de oxidación. Un comportamiento inverso se observó con el Fe<sup>3+</sup>, su concentración incrementó rápidamente en los primeros 30 minutos y posteriormente se observó una ligera disminución debido al proceso descrito por la ecuación 10. El pH, aunque sufrió una ligera variación a lo largo del proceso oxidativo (Fig. 5.12), se mantuvo dentro del rango en donde las reacciones tipo Fenton se llevan a cabo de manera óptima (Brillas et al. 2009, Jiang and Zhang, 2007).



Figura 5.12. Condiciones del sistema fotoelectro-Fenton a lo largo de las reacciones de degradación. Concentración inicial de lamezcla de PCBs, 350 µg L<sup>-1</sup>. El sistema se operó con 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y luz UV de 365 nm. (■) pH, (△) Diferencia de potencial, (▽) Fe<sup>3+</sup>, (●) Fe<sup>2+</sup>, (▲) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (♦) PCBs residual.

## 5.3.2. Comparación del sistema FEF con otros PAO.

Con el objetivo de comparar la eficiencia del sistema FEF sobre la degradación de PCBs, se realizaron pruebas adicionales con diversos PAO. Los procesos evaluados fueron el SF, el sistema SFF, loxidación anódica (OA), el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV y la fotolisis directa de los PCBs. En los sistemas tipo Fenton, la concentración inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue de 12.5 mg L<sup>-1</sup> y 0.1 mM de ion Fe<sup>2+</sup>. En la oxidación anódica se aplicó una densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup> y los sistemas fotoasistidos fueron evaluados con luz UV de 365 nm. El perfil de degradación obtenido en cada proceso evaluado se presenta en la

Fig. 5.13. Con la excepción de la fotolisis directa, el perfil de degradación de los procesos evaluados se ajustó a una cinética de pseudo primer orden (Tabla 5.8). El valor de los coeficientes cinéticos obtenidos para cada proceso permiten ver que el sistema FEF presentó la mayor tasa de degradación (k =  $68.76 L \mu g-1s-1$ ).

Dentro de los procesos evaluados, la fotólisis directa presentó el mas bajo porcentaje de degradación (2.5 %). Con este tipo de sistemas los PCBs que son degradados son los congéneres que presentan un bajo porcentaje de cloración (Wong and Wong, 2006). Esto se debe a que la única vía de degradación es propiciada con la energía suministrada por la luz UV que irradia el sistema durante el tiempo de reacción. En el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, además de la fotolisis directa de la mezcla de PCBs, se presentó la fotólisis de las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ecuación 11). Esto generó una segunda ruta de degradación vía radicales libres. Por este motivo, el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV logró un mayor porcentaje de degradación (21.508 %) que la fotolisis directa. Por otro lado, en la OA se utilizaron electrodos de DDB, el cual es considerado como el mejor material para un ánodo no activo debido a la débil interacción con los •OH generados con el proceso descrito mediante la ecuación 15 (Domínguez et al., 2010). Con este sistema se alcanzó un porcentaje de degradación del 40.16 %. Este relativo bajo porcentaje de degradación se debe al hecho de que en este proceso la degradación depende principalmente de la probabilidad de choque entre una especie móvil, cada uno de los congéneres de PCBs, y la superficie anódica fija (ecuación 16). Esta probabilidad disminuye conforme disminuye la concentración de las especies móviles.

65



Figura 5.13. Perfil de degradación de los PCBs con los PAO (●) sistema fotoelectroFenton, (○) sistema electroFenton, (▼) sistema fotoFenton, (△) sistema
Fenton, (■) oxidación anódica, (□) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, (♦) fotolisis. La concentración inicial en todos los casos fue de 350 µg de PCBs L<sup>-1</sup>.

Tabla 5.8.	Coeficientes	cinéticos	(k) de	pseudo	primer	orden	de cada	i uno	de l	os
		sist	temas	evaluad	os.					

Sistema	FEF	EF	SFF	SF	OA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
k(L μg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	68.76	34.92	13.32	8.64	4.68	2.88

Los sistemas tipo Fenton presentaron los porcentajes mas altos de remoción. El porcentaje de degradación logrado fue de 44.98% con el SF, 49.62% con el SFF y 74.14% con el sistema EF. Esto se debe a que en estos sistemas, los 'OH se encuentran dispersos en el medio de reacción, lo que aumenta la probabilidad de choque y reacción entre ellos y los PCBs. En consecuencia, la eficiencia de remoción aumenta. El análisis de los coeficientes cinéticos (Tabla 5.8) permite ver que el sistema FEF, además de lograr el más alto porcentaje de degradación, también presentó la tasa de degradación mas alta. La limitante tanto del SF como del SFF cuando la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se hace únicamente al inicio de la reacción, es que conforme pasa el tiempo de reacción esta especie se agota y en consecuencia la generación de 'OH también se ve disminuida. Esta limitante no se presenta en el sistema EF, es decir, en este sistema existe una continua generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ecuación 13) al igual que en el sistema FEF. La ventaja del sistema FEF sobre el sistema EF es la energía que la luz UV suministra al sistema, lo que resulta en un camino adicional de degradación. Esto explica porque dentro de estos PAO evaluados el sistema FEF alcanzó la mayor degradación y a una mayor velocidad.

5.3.4. Consumo energético en los sistemas electroquímicos.

El consumo energético (CE) también es un parámetro útil para comparar la eficiencia de los procesos electroquímicos. Este consumo se determinó mediante la ecuación 13 utilizada por Yatmaz y Uzman (2009).

$$CE = \frac{E_{cell}It}{m_i - m_f} \tag{33}$$

67

Donde CE está dado en kWh  $\mu g^{-1}$  de PCBs degradado,  $E_{cell}$  = potencial aplicado a la celcda electrolítica (V), I = intensidad de corriente aplicada al sistema (A), t = tiempo de electrolisis (h) m<sub>i</sub> y m<sub>f</sub> = masas inicial y final de PCBs (kg)

Los resultados obtenidos (Fig. 5.14) demuestran que los sistemas electrolíticos tipo Fenton (sistemas EF y FEF) fueron los que consumieron la menor cantidad de energía por unidad de masa de PCBs degradada. Este resultado nos permite ver la ventaja económica del sistema FEF en la degradación de PCBs sobre los otros sistemas electroquímicos evaluados.



Figura 5.14. Energía consumida en los sistemas electroquímicos evaluados (●) FEF, (○) EF, y (▼) OA. Los sistemas fueron evaluados con una densidad eléctrica de 16 mA cm<sup>-2</sup>, y con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.05 M y pH 3 como electrolito soporte.

5.4. Evaluación de la fotocatálisis heterogénea en la degradación de PCBs.

5.4.1. Adsorción de los PCBs sobre las partículas de TiO<sub>2</sub>.

Para evaluar el grado de adsorción de los PCBs sobre las partículas de TiO<sub>2</sub>, se realizaron pruebas control según lo descrito en el apartado 4.9.3. El análisis de varianza de medidas repetidas (Tabla 5.9) demostró que existe diferencia significativa en la concentración de COT por efecto de la adsorción (p=0.0503). La disminución significativa de la concentración del COT se presentó en los primeros 15 min de mezclado (p=0.0083). Después de este tiempo, la concentración del COT se mantuvo prácticamente sin variación (p=0.1335). Al final de las pruebas de adsorción, el valor del COT se mantuvo en el 93.35 ±3.26 % del valor inicial (Fig. 5.15). Es importante notar, que mas moléculas de PCBs adsorbidas sobre el TiO<sub>2</sub>, eventualmente serán degradadas por la acción del par electrón/hueco generado mediante la ecuación 17.

5.4.2. Fotocatálisis heterogénea de Bifenilos policlorados.

Las pruebas de degradación de PCBs mediante FH se desarrollaron siguiendo la metodología descrita en el apartado 4.6 y el diseño experimental del apartado 4.8. El análisis de varianza realizado a los datos obtenidos (Tabla 5.10) permitió observar diferencias significativas atribuidas tanto a la concentración del TiO<sub>2</sub> (p=2.14E-07) como a la intensidad de la luz UV (p=0.0023) utilizada para irradiar el medio reacción. La superficie de respuesta generada con los datos de degradación (Fig. 5.16) indicó que el proceso de optimización de la FH debía continuarse alrededor de la concentración de 1.25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y con luz UV de 365 nm. Por lo tanto, se planteó un nuevo sistema

fotocatalítico en donde se evaluaron tres concentraciones diferentes de TiO<sub>2</sub> (1.1, 1.3 y  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ) con dos intensidades de luz UV (254 y 365 nm).

Tabla 5.9. ANOVA de medidas repetida de los resultados obtenidos de las prueba de adsorción de los PCBs (50  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada congénere) sobre el TiO<sub>2</sub> (1.25 g TiO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)

Efecto	<b>GL</b> <sub>Num</sub>	GL <sub>Den</sub>	F	Р
Tiempo	5	10	3.25	0.0503

Tabla 5.10. Análisis de varianza de la FH de los PCBs con 0.75, 1.0 y 1.25 g  $L^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 254 y 365 nm.

Efecto	<b>GL</b> <sub>Num</sub>	F	Р
TiO <sub>2</sub>	2	71.55	<0.001
Luz UV	1	14.77	0.002
TiO <sub>2</sub> *Luz UV	2	1	0.3965



Figura 5.15. Porcentaje de COT residual en las pruebas de adsorción. Estas pruebas se desarrollaron en completa oscuridad, con agitación de 850 rpm y con 1.25 g TiO2 L<sup>-1</sup>

El análisis de varianza realizado a los resultados obtenidos con el nuevo sistema fotocatalítico (Tabla 9.11) demostró que la mineralización de los PCBs fue significativamente afectada (p<0.0001) por la concentración del TiO2, así como también por la intensidad de luz UV (p<0.0001). Bajo las condiciones evaluadas, el mayor porcentaje de mineralización fue logrado en el sistema evaluado con 1.5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y con luz UV de 365 nm (Fig. 5.17). Alrededor de estas condiciones se replanteó un nuevo diseño factorial con concentraciones de TiO<sub>2</sub> de 1.4, 1.6 y 1.8 g L<sup>-1</sup>. Bajo estas condiciones fue posible encontrar, además de diferencias significativas entre los tratamientos (Tabla 5.12), un máximo en el porcentaje de mineralización de los PCBs (62.16 ± 3.38). Este máximo se encontró cuando la FH se llevó a cabo con 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y con el sistema irradiado con luz UV de 365 nm (Fig. 5.18).



Figura 5.16. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs. Condiciones iniciales del proceso de optimización.

Tabla 5.11. Análisis de varianza de la FH de los PCBs con 1.10, 1.30 y 1.50 g  $L^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 254 y 365 nm.

Efecto	GL <sub>Num</sub>	F	Р
TiO <sub>2</sub>	2	26.60	<0.001
Luz UV	1	23.62	<0.001
TiO <sub>2</sub> *Luz UV	2	1.81	0.206



Figura 5.17. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs. Segundo conjunto de condiciones para la FH de PCBs.

Tabla 5.12. Análisis de varianza de la FH de los PCBs con 1.40, 1.60 y 1.80 g  $L^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 254 y 365 nm.

Efecto	GL <sub>Num</sub>	F	Р
TiO <sub>2</sub>	2	26.60	<0.001
Luz UV	1	23.62	<0.001
TiO <sub>2</sub> *Luz UV	2	1.81	0.205



Figura 5.18. Superficie de respuesta de la FH de los PCBs bajo las condiciones finales.

5.4.3. Efecto de la concentración de TiO<sub>2</sub>.

En los resultados anteriores se observó que cuando la FH se operó con concentraciones de TiO<sub>2</sub> por debajo de 1.6 g L<sup>-1</sup>, la eficiencia de la mineralización de los PCBs fue controlada por la concentración del fotocatalizador; es decir, mientras mayor fue la concentración de TiO<sub>2</sub> mayor fue el porcentaje de mineralización. Esto se debe a que bajo estas condiciones de operación se favorece la generación de los electrones (e ) y huecos  $(h^{\dagger})$  y su reacción tanto con especies oxidadas como con especies reducidas (ecuaciones 17-19) (Ahmed et al., 2011; Papamija y Sarria, 2010; Xu et al., 2007; Zheng et al. 2010). La disminución de la eficiencia de la FH observada cuando se operó con 1.8 g  $L^{-1}$  de TiO<sub>2</sub> (Fig. 5.19), puede ser explicada por el favorecimiento de la reacción de recombinación entre los electrones (e) y huecos  $(h^{\dagger})$  presentes sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> (ecuación 20), así como por el fenómeno de apantallamiento (Ahmed et al., 2011; Sharma et al., 2010; An et al., 2008). Este fenómeno se presenta cuando la concentración del TiO<sub>2</sub> es tan alta que dificulta el paso de la luz UV y, consecuentemente, la superficie del TiO<sub>2</sub> que se encuentra en la zona inferior del reactor no llega a ser suficientemente irradiada, lo que se manifiesta en una disminución de la eficiencia del proceso fotocatalítico (Ahmed et al., 2011; Mendez-Arriaga et al., 2008). Por otro lado, el perfil de mineralización de la mezcla de PCBs siguió el comportamiento de una cinética de pseudo primer orden (Fig. 5.20) con un coeficiente cinético de  $k=0.0014 \text{ Lmg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . El análisis de varianza de medidas repetidas permitió observar que la mineralización significativa (p=0.0462) se presentó en los primeros 180 min. Después de este tiempo ya no se observó variación importante (p=0.4143) en la mineralización de los PCBs. Este comportamiento puede ser explicado

por el hecho de que en los primeros minutos se mineralizan rápidamente los congéneres menos clorados, quedando en el medio de reacción los congéneres con mayor porcentaje de cloración, lo cuales resultan más difíciles de degradar (Dercova *et al.*, 1999; Quiroga *et al.*, 2009; Sediak y Andren, 1991).



Figura 5.19. Superficie de respuesta de la FH utilizando TiO<sub>2</sub> en un rango de concentración de 0.75 a 1.8 g L<sup>-1</sup>. La superficie se forma con el segundo factor evaluado, luz UV de 254 y 365 nm (perspectiva horizontal: Luz UV).



Figura 5.20. Perfil de mineralización de los PCBs mediante la FH con 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y Luz UV de 365 nm. El coeficiente cinético de pseudo primer orden k=0.0014 L mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

5.5. Evaluación del sistema acoplado FEF-FH.

En la última década, la necesidad de desarrollar sistemas robustos para la degradación de sustancias contaminantes ha dirigido el esfuerzo de muchos grupos de investigación hacia el estudio de los sistemas acoplados. Estos sistemas, simultáneos o secuenciales, pueden estar integrados por procesos físicos, biológicos, químicos y electroquímicos. Los sistemas acoplados entre PAO no han quedado al margen de este tipo de estudios. Como ya se describió en apartados anteriores, algunos esfuerzos se han hecho en este sentido, utilizando a los procesos PAO acoplados para degradar moléculas con distintos niveles de persistencia.

A partir de los resultados presentados en los apartados 5.3 y 5.4, se integró un Sistema Acoplado Simultáneo conformado por el proceso fotoeletro-Fenton y por la Fotocatálisis Heterogénea. Este sistema se operó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 M, pH 3) como electrolito soporte, electrodos de DDB con dos cm de separación entre ellos, densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup>, 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, luz UV de 365 nm, burbujeo de aire a razón de 300 mL min<sup>-1</sup> y agitación constante a 850 rpm. Bajo estas condiciones se logró la mineralización del 92.11 ± 4.34 % de los 350 µg L<sup>-1</sup> de la mezcla inicial de PCBs (Fig. 5.21). Este porcentaje de mineralización fue significativamente superior al logrado por el sistema FEF (80.48 ± 3.48, *p*<0.0001) y por la FH (62.16 ± 3.38, *p*<0.0001) aplicados de manera individual. El incremento en la eficiencia de mineralización obtenida por el sistema acoplado puede ser atribuido principalmente al hecho de que el potencial aplicado entre los electrodos evita la recombinación entre las cargas generadas por la FH (Zhao y Zhu, 2006). Además, el oxígeno suministrado, necesario para el sistema FEF, es utilizado por el electrón fotogenerado para iniciar la formación del radical libre 'OH y en consecuencia se incrementa la eficiencia oxidativa (Laoufi *et al.*, 2008; Leng *et al.*, 2011; Ribbens *et al.*, 2008). Por otro lado, la eficiencia límite de este sistema se puede explicar por la pasivación de los electrodos debido a los fenómenos de polimerización y ensuciamiento de las superficies de los electrodos (Marselli *et al.*, 2003; Muna *et al.*, 2004; Zhao y Zhu, 2006).

El perfil de mineralización (Fig. 5.21) permitió observar un incremento significativo (p<0.0001) en los primeros 90 min de tratamiento. En los siguientes 90 min el porcentaje de mineralización se mantuvo constante (p=0.649), pero a partir de allí y hasta los 360 min, se observó nuevamente un cambio significativo (p=0.0001). Este comportamiento puede ser explicado debido al hecho de que en los primeros minutos existe una rápida mineralización de los congéneres con bajos porcentajes de cloración. Posteriormente a este tiempo, la degradación continúa mediante un proceso de deshalogenación de los congéneres mas clorados, los cuales eventualmente son mineralizados. Un comportamiento parecido se puede observar en el perfil de mineralización del sistema FEF, aunque con tasas de variación más bajas. En el caso de la FH también se observa en los primeros 90 min una mayor tasa de mineralización, la cual disminuye después de este tiempo y se mantiene prácticamente sin cambio hasta el término del tratamiento, lo que lleva a pensar que se requiere mayor cantidad de tiempo para lograr la deshalogenación de las moléculas de los PCBs por esta técnica. Por otra parte, en trabajos reportados por otros autores (Ameta et al., 2009; Neppolian et al., 2011; Rokhina y Virkutyte, 2010; Zhong et al., 2011) se ha establecido que la eficiencia de los procesos acoplados puede ser menor (efecto antagónico), igual (sin aportación aparente) o mayor (efecto sinérgico) a la eficiencia de los procesos

78

aplicados de manera individual. Bajo este esquema, el sistema acoplado resultó ser 48.18% mas eficiente que la FH y 14.45% que el sistema FEF.

La cinética de mineralización del sistema acoplado siguió el comportamiento de una reacción de pseudo primer orden. Al contrastar el valor de los coeficientes cinéticos del sistema acoplado ( $k_{SA}$ =0.00794 L mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) con los obtenidos por el sistema FEF ( $k_{FEF}$ =0.00462 L mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) y por la FH ( $k_{FH}$ =0.0014 L mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) es posible observar que el sistema acoplado presentó una velocidad de reacción mas rápida en comparación con los sistemas individuales.





FH. Electrólito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 M, pH 3), electrodos de DDB, con 2 cm de separación, densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup>, 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y luz UV de 365 nm, burbujeo de 300 mL de aire min<sup>-1</sup> y agitación constante de 850 rpm.

Los resultados obtenidos demuestran que el sistema acoplado propuesto logró una mayor mineralización de la mezcla de PCBs en comparación con la aplicación de los sistemas individuales. Debido a la gran estabilidad química que presentan las moléculas de PCBs, se puede pensar que la aplicación del sistema acoplado puede se exitosa sobre un amplio espectro de moléculas contaminantes presenten menor o igual estabilidad que los PCBs. Dentro de este espectro podemos mencionar a los plaguicidas, hidrocarburos y diversos contaminantes emergentes como los productos farmacéuticos, y de aseo personal. Si bien, en ocasiones, el tratamiento de estas moléculas puede lograrse mediante la aplicación de procesos individuales, el contar con un sistema que alcance mayores porcentajes de mineralización o tiempos de tratamiento más cortos tiene repercusiones en la capacidad de tratamiento de una planta de tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, también se pueden observar algunos inconvenientes en la aplicación de los sistemas acoplados, como el elevado consumo de energía y la complejidad del sistema. Por esta razón, es necesario obtener una relación entre el costo y el beneficio obtenido con este tipo de sistemas de tratamiento. Con base en esto se podrá definir si lo conveniente, en un caso especifico, es la aplicación de procesos individuales o bien la aplicación de sistema acoplados como el presentado en este trabajo, el sistema fotoelectro-Fenton-Fotocatálisis heterogénea.

## 6. CONCLUSIONES.

- El modelo matemático propuesto permite estimar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función de la densidad de corriente y del tiempo de electrolisis. La prueba de bondad de ajuste Chi cuadrada demostró que no existe diferencia significativa (*p*=0.999) entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. La mayor producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se logró cuando el sistema se operó con agitación de 850 rpm, aireación de 300 mL min<sup>-1</sup> y como un sistema cerrado.
- El sistema fotoelectro-Fenton operado con una densidad de corriente de 16 mA cm<sup>-2</sup>, 0.1 mM de Fe<sup>2+</sup> y con luz UV de 365 nm degradó eficientemente a los siete congéneres de PCBs. Con este sistema se logró disminuir el tiempo de tratamiento reportado en trabajos anteriores, así como también, degradar por primera vez, mediante un proceso electroquímico de oxidación avanzada, al congénere más altamente clorado, el PCB 209. Este sistema resultó ser el más robusto para la degradación de los PCBs entre la oxidación anódica y todos los sistemas tipo Fenton evaluados. La mineralización lograda con el sistema fotoelectro-Fenton fue del 80.48±3.48%.
- El mayor porcentaje de mineralización alcanzado mediante la Fotocatálisis Heterogénea fue del 62.16±3.38%. Esto se logró utilizando 1.6 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> y con el sistema irradiado con luz UV de 365 nm. El análisis de varianza de medidas repetidas demostró que el máximo valor de mineralización se alcanzó a los 180 min de tratamiento. Después de este tiempo, el porcentaje de carbono orgánico total permaneció prácticamente constante.

El sistema acoplado estudiado, integrado por el sistema fotoelectro-Fenton y por la Fotocatálisis Heterogénea, logró la mineralización del 92.11±4.34 % de la mezcla inicial de PCBs (350 µg L<sup>-1</sup>). Por primera vez se reporta la mineralización, mediante un sistema acoplado de PAO, del congénere mas altamente clorado, el PCB209. Este sistema resulto ser 48.18% mas eficiente que la Fotocatálisis Heterogénea y 14.45% que el sistema fotoelectro-Fenton aplicados de manera individual.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- Addamo M., Augugliaro V., García-López R. and Plamisano L. Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO2 by photocatalysis and ozonatio. 2005. Catal Today; 107: 612-618.
- Adebusoye S., Ilori M., Picardal F., Amund O. Cometabolic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by axenic cultures of Ralstonia sp. Strain SA-5 and Pseudomonas sp. Strain SA6 obtained from Nigerian contaminated soil. J. Microbiol Biotechnol. 2008. 24: 61-68.
- Agrios A., Pichat P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. Journal of Applied Electrochemistry. 2005. 35:655–663.
- Ameta G., Vaishnav P., Malkani R. and Amet C. Sonolytic, Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Toluidine Blue. J. Ind. Council Chem. 2009. 26(2): 100-105
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today. 1999. 53:51–59
- Arai T., Horiguchi M., Yanagida M., Gunji T., Sugihara H. and Sayama K. Complete oxidation of acetaldehyde and toluene over a Pd/WO<sub>3</sub> photocatalyst under fluorescent- or visible-light irradiation. Chemical communications. 2008. 5565-5567
- Arias-Estévez M, López-Periago E, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J, Mejuto J,C, García-Río, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agr. Ecosyst. Environ. 2008. 123: 247–260.

- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2006. 7:127–144
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Nature. 1949. 163:692–694.

Blanco J. and Malato S., Solar detoxification. 2003. Ed. UNESCO. Paris, Francia.

- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Goeb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Pavayan, L., Jr., Straub, M., W"orner, M., and Braun, A.M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction, J. Phys. Chem. A 1998. 102:5542–5550
- Brillas E., I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, Chem. Rev. 2009. 109: 6570–6631.
- Burbano A, A, Dionysiou D, D, Suidan M, T, Richardson T, L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. Water Research. 2005. 39(1): 107-118
- Buzarovska A, Grozdanov A. 2011. Biodegradable Poly(L-Lactic Acid)/TiO2 Nanocomposites:Thermal Properties and Degradation. Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002/app.34729

Carson R, 1980. "Primavera silenciosa" Grijalbo, Madrid (Primera edición 1960)

- Chen, G. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent, J. Hazard. Mater. B. 2004. 87:171–186.
- Cheng Y, Sun H, Jin W, Xu N. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with combustion synthesized TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. Chemical Engineering Journal. 2007.128 (2-3): 127-133.
- Dai Y., Qi Y., Zhao D. and Zhang H. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel. Fuel Processing Technology Volume 89, Issue 10, October 2008, Pages 927-932
- Dapeng L., Jiugui Q. The progress of catalytic technologies in water purification: A review. Journal of Environmental Sciences. 2009. (21)713-719.
- Dasary S., Saloni J., Fletcher A., Anjaneyulu Y., Yu H. Photodegradation of selected PCBs in the presence of nano-TiO<sub>2</sub> as catalyst and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant int. 2010. J. Environ. Res. Public Health. 7: 3987-4001
- Dercová K., B. Vrana, R. Tandlich y L. Subová. Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs. Chemosphere. 1999. 39: 2621-2628.
- Diez M, C. Biological aspects involved in the degradation of organic pollutants. J. soil. sci. plant. nutr. 2010. 10(3): 244 267
- Doong R., Lin Y. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. Water Research. 2004. 38(7):1733-174.

- Elghniji K, Hentati O, Mlaik N, Mahfoudh A, Ksibi M. Photocatalytic degradation of 4chlorophenol under P-modified TiO<sub>2</sub>/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. Journal of Environmental Sciences. 2011. Vol. 23, DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60659-6
- Erickson M. D. 2001: PCB properties, uses, occurrence, and regulatory history. In: Robertson LW, Hansen LG (eds) PCBs: recent advances in environmental toxicology and health effects. The University Press of Kentucky, Lexington, pp xi–xxx
- Feng X., Chen J., Yao J. and Zhang J. Preparation of nanosize cadmium sulfide particles with a silk fibroin membrane and their photocatalytic activity, Journal of Applied Polymer Science. 2006. 101:2162-2166.
- Fidalgo-Used N., Montes-Bayón M., Blanco-González E., Sanz-Medel A. Determination of organophosphorus pesticides in spiked river water samples using solid phase microextraction coupled to gas chromatography with EI-MS and ICP-MS detection. J. Anal. At. Spectrom. 2005. 20:876-882
- Garrido, J.A., Brillas, E., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. and Rodríguez, R.M. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes, Portugaliae Electrochimica Acta. 2007. 25:19-41
- Glaze W., Kang J., Chapin D. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrongen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Science and Engineering. 1987. 9: 335-352.

- Hong C. S., Y. Wang y B. Bush. Kinetics and products of the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenyl in water. Chemosphere. 1998. 36: 1653-1657.
- Huang I. W., C. S. Hong y B. Bush. Photocatalytic degradation of PCBs in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. Chemosphere. 1996. 32: 1869-1881.
- Huber, M.M., A. Gobel, A. Joss, N. Hermann, D. Lo<sup>"</sup> ffler, C. S.McArdell, A. Ried, H. Siegrist, T.A. Ternes, and U. von Gunten, "Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study", Environ. Sci. Technol. 2005. 39(11):4290–4299.
- Ikehata K., Naghashkar N., and El-Din G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. Ozone: Science and Engineering. 2006. 28: 353–414.
- Ikonomou, M. G., Sather, P., Oh, J. E., Choi, W. Y., Chang, Y. S. PCB levels and congener patterns from Korean municipal waste incinerator stack emissions. Chemosphere. 2002. 24: 205-216.
- Ilisz, I., Bokros, A., Dombi, A. TiO2-Based Heterogeneous photocatalytic water treatment combined with Ozonation, Ozone: Sci. Engg. 2004. 26: 585-594.
- Irace-Guigand S., Aaron J., Scribe P. and Barcelo D. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. Chemosphere. 2004. 55(7): 973-981.

- Jiang C., Zhang J. Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. J Zhejiang Univ Sci A. 2007. 8(7):1118-1125
- Jiang, J., Bank, J.F., and Scholes, C.P. Subsecond time-resolved spin trapping followed by stopped-flow EPR of Fenton reaction products, J. Am. Chem. Soc. 2007. 115:4742–4746.
- Jones O., Voulvoulis N. and Lester J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review. Environ. Tech. 2001. 22 (12): 1383-1394.
- Koppenol, W.H., Butler, J., and van Leeuwen, J.W. The Haber–Weiss cycle, Photochem.Photobiol. 1978. 28:655–660
- *Kuwabata S., Nishida K., Tsuda R. Hiroshi I. and Yoneyama H.* Photochemical reduction of carbon dioxide to methanol using ZnS microcrystallite as a photocatalyst in the presence of methanol dehydrogenase. Journal of the Electrochemical Society. 1994. 141:1498-1503.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water-treatment. Chemistry review. 1993. 93:671-698.
- Leong K.H., Tan L.L., Mustafa A. Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003. Chemosphere. 2007. 66: 1153–1159.
- Li L., W. Zhu, P. Zhang, Z. Chen and W. Han. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO2 thin films supported on AI sheet, Water Res. 2003. 37:3646–3651.

- Lohmann, R., Breivik, K., Dachs, J. and Muir, D. Global fate of POPs: Current and future research directions. 2007. Environmental Pollution 150: 150-165.
- Manzano M.A., J.A. Perales, D. Sales y J.M. Quiroga. Catalyzed hydrigen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated Sandy soil. Water, air, and soil pollution.2004. 154: 57-69.
- Martínez-Huitle, C.A. and Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, Chem. Soc. Rev. 2006. 35:1324–1340.
- Matsunaga A., A. Yasuhara. Dechlorination of PCBs by electrochemical reduction with aromatic radical anion as mediator. Chemosphere. 2005. 58: 897-904.
- Mohajerani M. Mehrvar M., Ein-Mozaffari F. Recent Achievements in Combination of Ultrasonolysis and Other Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2010. Vol. 8: R2
- Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Chemical Reactor Engineering.* 2009. Vol 3(2).
- Mouli P. C., Mohan S. V., and Reddy S. J. Electrochemical processes for the remediation of wastewater and contaminated soil: emerging technology. Journal of Scientific and Industrial Research. 2004. 63: 11-19.
- Mrowetz M., C. Pirola, E. Selli. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO<sub>2</sub>. Ultrason. Sonochem. 2003. 10: 247–254

- Neelavannan, M.G.; Ahmed Basha. Electrochemical-assisted photocatalytic degradation of textile washwater. 2008. Separation and Purification Technology. 2008. 61(2):168-174
- Neelavannan, M.G.; Revathi, M.; Ahmed Basha. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. 2007. *Journal of Hazardous Materials* vol. 149 issue 2 October 22, 2007. p. 371-378
- Neppolian B., Park J., Choi H. Effect of Fenton-like oxidation on enhanced oxidative degradation of para-chlorobenzoic acid by ultrasonic irradiation. Ultrason Sonochem. 2004. 11(5):273-9.
- Palmer P., Wilson L., Casey A., Wagner R. Occurrence of PCBs in raw and finished drinking water at seven public water systems along the Hudson River. Environ Monit Assess. 2011. 175:487–499.
- Pare B., Singh P, Jonnalgadda B. Artificial light assisted photocatalytic degradation of lissamine fast yellow dye in ZnO suspension in slurry batch reactor. Indian Journal of Chemistry. 2009. 48:1364-1369.
- Peller, O. Wiest, P.V. Kamat. Synergy of combining sonolysis and Photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compound. Environ. Sci. Technol. 2003. 37:1926–1932
- Pérez-Estrada, L., Malato, S., GernjA.ak, W., Agüera, A., Thurman, M., Ferrer, I. and Fernández-Alba, A. Photo-fenton degradation of Diclofenac: identification of main Intermediates and degradation Pathway. Environ. Sci. Technol. 2005. 39:8300-8306

- Petrović S., Gonzalez S. and Barceló D.Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. Analytical Chemistry. 2003. 22(10): 685-696
- Pichat P., L. Cermenati, A. Albini, D. Mas, H. Delprat, C. Guillard. Degradation processes of organic compounds over UV-irradiated TiO2. Effect of ozone. Res. Chem. Int. 2000. 26 (2) 161–170.
- Pieper D. H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. 67: 170-179.
- Pignatello J. J., Chapa G. Degradation of PCBs by ferric ion, hydrogen peroxide and UV light. Environmental Toxicology and Chemistry. 1994. 13: 423-427.
- Pignatello J., Liu D., Huston P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton Reaction. Environ. Sci. Technol. 1999. 33: 1832-1839.
- Pignatello J., Oliveros E., MacKay A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2006. 36:1, 1-84
- Poissant L, Zhang HH, Canário J, Constant P. Critical review of mercury fates and contamination in the arctic tundra ecosystem. Science of the Total Environment. 2008. 400(1-3):173-211
- Przado D., P. Kafarski y M. Steininger. Studies on degradation of polychlorinated biphenyls by means of Fenton's reagent. J. of Environ. Stud. 2007. 6: 881-887.

- Quiroz A., Ferro S., Martínez-Huitle C., Meas Vong Y. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. J. Braz. Chem. Soc., 2006. 17(2): 227-236, 2006
- Reth M, Ciric A, Christensen GN Heimstad ES, and Oehme M. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in biota from the European Arctic differences in homologue group patterns. Science of The Total Environment. 2006;367(1):252-260
- Rincón A., C. Pulgarin. Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 222–231
- Rokhina E., Virkutyte J. Environmental Application of Catalytic Processes: Heterogeneous Liquid Phase Oxidation of Phenol With Hydrogen Peroxide. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2010. 41:2, 125-167
- Rybkina, D.O., E. G. Plotnikova, V. A. Demakov. Degradation of Chlorobenzoates by Soil Bacteria. Ob. Nauchn. Zh. 2003. 1: 73–82.
- Sankararamakrishnan N., Sharma A. K., and Sanghi R. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. Environment International. 2005. 32: 113-120.
- Savall, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents, Chimia. 1995. 49:23– 27
- Schweikert C, Liszkay A, Schopfer P. Polysaccharide degradation by Fenton reactionor peroxidase-generated hydroxyl radicals in isolated plant cell walls. Phytochemistry. 2002. 61 (1): 31-35
- Selli E. Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. 4: 6123-6128
- Shaub, W., Tsang, W. Dioxin formation in incinerators. Environ. Sci. Technol. 1983. 17, 721–730
- Skoumal M., Arias C., Cabot P., Centellas F., Garrido J., Rodríguez R., Brillas E. Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. Chemosphere. 2008. 71: 1718–1729.
- Song Y., Ji-Tai Lia\* and Hua Chena. Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation. J Chem Technol Biotechnol . 2009. 84: 578–583.
- Sunday A. A., M. O. Ilori. Cometabolic degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by axenic cultures of Ralstonia sp. Strain SA-5 and Pseudomonas sp. Strain SA6 obtained from Nigerian contaminated soil. J. Microbiol Biotechnol. 2008. 24: 61-68.
- Verboven N, Verreault J, Letcher RJ, Gabrielsen GW, and Evans NP Maternally derived testosterone and 17beta-estradiol in the eggs of Arctic-breeding glaucous gulls in relation to persistent organic pollutants. Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology : CBP 2008;148(2):143,

- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, Environmental Pollution, doi:10.1016/j.envpol.2011.04.033
- Wang C. Wang X., Xu B., Zhao J., Mai B., Peng P., Sheng G., Fu J. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO2 photocatalysts formethyl orange degradation Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. 168:47–52.
- Wurl O., Obbard J. P. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments. Chemosphere. 2005. 58(7):925-933.
- Xu H. and Feng L. Degradation of PCB52 in Aqueous Solution by ultrasound/Fenton process. 2011.Control Engineering (MACE), 2011. Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering
- Yang X. Y. Sun. y S. Qian. Biodegradation of seven polychlorinated biphenyls by a newly isolated aerobic bacterium (*Rhodococcus* sp. R04). J Ind Microbiol Biotechnol. 2004. 31:415-420.
- Yatmaz, C., Uzman, Y. Degradation of pesticide monochrotophos from aqueous solutions by electrochemical mMethods, Int. J. Electrochem. Sci., 2009. 4: 614 – 626.

- Zeddel A., A. Majacherczyk, A. Huttermann. Degradation of polychlorinated biphenyls by white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* in a solid state system. Toxicol. Environ. Chem. 1993. 40: 255-266.
- Zhang Z., Huang J., Yu G. and Hong H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing. China Environmental Pollution. 2004. 130(2):249-261.
- Zhong X., Xiang L., Royer S., Valange S. Barraultb J., Zhang H. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by heterogeneous Fenton oxidation in combination with ultrasonic irradiation. J Chem Technol Biotechnol. 2011; 86: 970–977.