



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO (CELDA DIACLEAN®) ACOPLADO CON
OZONO, PARA LA DEGRADACIÓN DE ROJO DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Presenta:

IQ. IVETTE MONTERO GUADARRAMA

Asesores:

DRA. PATRICIA BALDERAS HERNÁNDEZ

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

DRA. GABRIELA ROA MORALES

Toluca, Estado de México, octubre 2019

Este trabajo está dedicado a

Dios

Quien es mi fuerza cuando débil soy

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) y a la Facultad de Química

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEMex-UNAM y al laboratorio de Ciencias Ambientales donde se llevó a cabo la investigación de este proyecto.

Esta investigación se realizó bajo la supervisión de la Dra. Patricia Balderas Hernández, el Dr. Carlos Barrera Díaz y la Dra. Gabriela Roa Morales, en el área de **Calidad Ambiental** con el Número de Registro de Protocolo **MACIAS-0918**. A los cuales se les da un atento agradecimiento.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada en la duración de la maestría, la cual tiene el número de registro **852212**.

A mis compañeros y amigos de maestría y de laboratorio les doy un agradecimiento afectuoso.

A los Doctores, técnicos y personas que ayudaron a la realización de este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
RESUMEN	xi
ABSTRATC.....	xiii
<i>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</i>	1
1.1 Generalidades.....	2
1.2 Contaminación de agua.....	2
1.3 Fenoles y sus derivados.....	3
1.3.1 Usos y aplicaciones	4
1.3.2 Normatividad	4
1.4 Rojo de fenol.....	5
1.4.1 Aplicaciones del rojo de fenol.....	6
1.4.2 Toxicología.....	6
1.5 Proceso de oxidación avanzada	7
1.5.1 Ozonación	10
1.5.2 Oxidación electroquímica	11
1.6 Degradación de rojo de fenol	13
1.7 Procesos de oxidación en sistema continuo.....	14
1.7.1 Celda DiaClean® y electrodos de DDB	15
<i>CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</i>	17
2.1 Justificación	18
2.2 Hipótesis	19

2.3 Objetivos	19
2.3.1 Objetivo general.....	19
2.3.2 Objetivos particulares	19
<i>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA</i>	20
3.1 Diagrama de flujo	21
3.2 Solución madre de rojo de fenol	22
3.3 Tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes	22
3.3.1 Determinación de la concentración de ozono.....	23
3.3.2 Parámetros evaluados en el tratamiento con ozono	24
3.4 Tratamiento electroquímico con electrodo de DDB como ánodo y acero inoxidable como cátodo en sistema por lotes	25
3.4.1 Parámetros evaluados en el tratamiento electroquímico	25
3.5 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes	26
3.5.1 Parámetros evaluados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes	26
3.6 Tratamiento electroquímico Celda DiaClean® en sistema continuo.....	27
3.6.1 Parámetros evaluados en el sistema continuo Celda DiaClean®.....	28
3.7 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®.....	28
3.7.1 Parámetros evaluados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®.....	29
3.8 Carbono Orgánico Total (COT).....	29
3.9 Determinación de subproductos por Cromatografía de Iones	29
<i>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</i>	30
4.1 Degradación de rojo de fenol	30

4.2	Procesos de oxidación avanzada en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes.....	31
4.2.1	Tratamiento de Ozonación	31
4.2.2	Tratamiento electroquímico	33
4.2.3	Tratamiento acoplado ozono-electroquímico.....	36
4.3	Procesos de oxidación avanzada en la degradación de rojo de fenol en sistema continuo Celda DiaClean®.....	38
4.3.1	Tratamiento continuo electroquímico Celda DiaClean®	38
4.3.2	Tiempo de residencia	40
4.3.2	Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean® en sistema continuo	42
4.4	Efecto del pH en los tratamientos en sistema por lotes y en continuo en la degradación de rojo de fenol.....	44
4.5	Formación de ozono como subproducto de oxidación.....	46
4.5.1	Formación de ozono como oxidante secundario	46
4.5.2	Formación de ozono en sistema por lotes.....	47
4.5.3	Formación de ozono en sistema continuo	49
4.6	Carbono Orgánico Total (COT)	50
4.6.1	Tratamiento en sistema por lotes.....	50
4.6.2	Tratamiento en sistema Continuo	52
4.7	Cinética de degradación.....	54
4.8	Procesos de oxidación en tratamientos de ozonación y tratamiento electroquímico.....	56
4.8.1	Tratamiento de ozonación	56
4.8.2	Tratamiento electroquímico	57

4.9 Mecanismo de reacción teórico en la degradación de rojo de fenol en sistema acuoso.....	58
4.10 Productos de degradación de rojo de fenol determinados por Cromatografía de iones.....	60
4.10.1 Tratamiento en sistema por lotes.....	61
4.10.2 Tratamiento en sistema continuo.....	62
<i>ANEXOS</i>	67
ANEXO A.....	68
A1. Productos.....	68
A2. Artículo.....	68
ANEXO B.....	69
B1. Costo de consumo energético.....	69
ANEXO C.....	71
C1. Determinación de la concentración de ozono.....	71
ANEXO D.....	77
D1. Tablas de resultados de los tratamientos en sistema por lotes.....	77
D1.1 Tratamiento de Ozonación.....	77
D1.2 Tratamiento Electroquímico.....	77
D1.3 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico.....	79
D2. Tablas de resultados de los tratamientos en sistema continuo.....	79
D2.1 Tratamiento Electroquímico Celda DiaClean®.....	79
D2.1 Tratamiento Acoplado Ozono-Electroquímico Celda DiaClean®.....	81
D3. Resultados de Carbono Orgánico Total.....	81
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	83

REFERENCIAS	84
--------------------------	----

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los fenoles (Huerta, 2011)	3
Tabla 2. Legislación Mexicana sobre los límites máximos permisibles de compuestos fenólicos en agua	4
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del rojo de fenol (Tan, et al., 2011).....	6
Tabla 4. Especies oxidantes más usados y sus potenciales redox (Beltrán, 2004)	8
Tabla 5. Procesos de oxidación avanzados más comunes (Sanz, et al., 2012).....	9
Tabla 6. Investigaciones reportadas sobre la degradación de rojo de fenol en sistema acuoso	13
Tabla 7. Características principales del soporte de sílice (WaterDiam, 2012).....	16
Tabla 8. Características principales de la película de DDB (WaterDiam, 2012).....	16
Tabla 9. Reactivos usados para la técnica colorimétrica azul índigo	23
Tabla 10. Parámetros utilizados en el tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol	32
Tabla 11. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol	34
Tabla 12. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol	36
Tabla 13. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico celda DiaClean(R) en la degradación de rojo de fenol.....	39
Tabla 14. Tiempos de residencia en la celda DiaClean®, para los flujos de alimentación estudiados.....	40

Tabla 15. Parámetros utilizados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol.....	42
Tabla 16. Concentración de ozono formado en el tratamiento electroquímico por lotes	48
Tabla 17. Concentración de ozono formado en el tratamiento electroquímico en sistema continuo	50
Tabla 18. Valores de la cinética de pseudo primer orden en el sistema por lotes.....	56
Tabla 19. Costo del consumo energético de los tratamientos por lotes y continuo en la degradación de rojo de fenol.....	70
Tabla 20. Preparación de solución madre de azul índigo	71
Tabla 21. Preparación de solución diluida Reactivo II	72
Tabla 22. Valores obtenidos para la construcción de la curva de calibración de azul índigo	72
Tabla 23. Determinación de la concentración de ozono con la técnica colorimétrica azul índigo	76
Tabla 24. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación.....	77
Tabla 25. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j=10 \text{ mAcm}^{-2}$	77
Tabla 26. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j = 20 \text{ mAcm}^{-2}$	78
Tabla 27. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$	78
Tabla 28. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$	79
Tabla 29. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 7 \text{ Lmin}^{-1}$	79

Tabla 30. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 14 \text{ Lmin}^{-1}$	80
Tabla 31. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$	80
Tabla 32. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$	81
Tabla 33. Resultados obtenidos de COT en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes, a) Tratamiento electroquímico, b) Tratamiento de ozonación y c) Tratamiento acoplado ozono-electroquímico	81
Tabla 34. Resultados obtenidos de COT en la degradación de rojo de fenol en sistema continuo, a) Tratamiento electroquímico Celda DiaClean® y b) Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de rojo de fenol a diferentes valores de pH; A. pH bajo, B. pH moderado y C. pH alto (Wahab & Hussein, 2016)	5
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología para la degradación de rojo de fenol ...	21
Figura 3. Generador de Ozono Pacific Ozone Technology	23
Figura 4. a) pHmetro PHM210 Standard pH Meter MeterLab y b) Espectrofotómetro de UV-Vis Perkin Elmer precisely Lambda 25.....	24
Figura 5. Electrodo utilizados en el tratamiento electroquímico por lotes. a) Ánodo de DDB y b) cátodo de acero inoxidable	25
Figura 6. Celda DiaClean® Modelo 101 y electrodos de DDB (ánodo) y acero inoxidable (cátodo).....	27
Figura 7. a) Bomba peristáltica Masterflex BT Cole-Parmer y b) Fuente de poder GW Instek.....	27
Figura 8. a) Analizador de COT TOC-L SHIMADZU y b) Cromatógrafo de iones Thermo Scientific DIONEX Aquion®	29
Figura 9. Espectro de Absorbancia de UV-Vis en el tratamiento de ozonación para la degradación de rojo de fenol.....	32
Figura 10. % de degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación	33
Figura 11. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico a $j = 10$, 20 y 30 mAcm^{-2}	35
Figura 12. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$	35
Figura 13. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento acoplado ozono-electroquímico en la degradación de rojo de fenol.....	37
Figura 14. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes	38

Figura 15. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamieento electroquímico celda DiaClean®, Q = 7, 14 y 22 Lmin-1	39
Figura 16. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol, Q = 22 Lmin-1	41
Figura 17. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento acoplado en sistema continuo ozono-electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol ..	43
Figura 18. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado en sistema continuo ozono-electroquímico celda DiaClean®	43
Figura 19. Comparación de los valores de pH en los tratamientos electroquímicos en sistema por lotes y sistema continuo.....	44
Figura 20. Efecto del pH en el tratamiento de ozonación en sistema por lotes	45
Figura 21. Comparación del pH en los tratamientos acoplados ozono-electroquímico en sistema por lotes y sistema continuo.....	45
Figura 22. Espectro de absorbancia de UV-Vis de la formación de ozono en el sistema electroquímico por lotes	48
Figura 23. Espectro de absorbancia de UV-Vis de la formación de ozono en el sistema electroquímico en continuo	49
Figura 24. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación en sistema por lotes	51
Figura 25. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico en sistema por lotes	51
Figura 26. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes	52
Figura 27. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico en sistema continuo.....	52
Figura 28. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema continuo	53

Figura 29. Cinética de degradación del tratamiento de ozonación en sistema por lotes	55
Figura 30. Cinética de degradación del tratamiento de electroquímico en sistema por lotes.....	55
Figura 31. Cinética de degradación del tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes	55
Figura 32. Esquema de la formación de especies oxidantes en procesos electroquímicos con electrodos de DDB como ánodo y acero inoxidable como cátodo	58
Figura 33. Mecanismo de degradación teórico de rojo de fenol.....	60
Figura 34. Cromatograma de iones para el tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol, rojo de fenol sin tratamiento, muestra a los 10 minutos, muestra a los 30 minutos y muestra a 60 minutos	61
Figura 35. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol, rojo de fenol sin tratamiento, muestra a los 30 minutos, muestra a los 180 minutos y muestra a los 300 minutos.	61
Figura 36. Cromatograma de iones para el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en la degradación de rojo de fenol, rojo de fenol sin tratamiento, muestra a los 10 minutos, muestra a 30 minutos y muestra a 60 minutos.	62
Figura 37. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en sistema continuo en la degradación de rojo de fenol, rojo de fenol sin tratamiento, muestra a los 30 minutos y muestra a los 180 minutos.	62
Figura 38. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en sistema continuo en la degradación de rojo de fenol, rojo de fenol sin tratamiento, muestra a los 2 minutos y muestra a los 30 minutos	63
Figura 39. Curva de calibración de azul índigo, a 600 nm.....	73

RESUMEN

El fenol y sus derivados son una parte importante en el estudio de la contaminación del ambiente, la presencia de estos compuestos se debe principalmente a los procesos industriales y agrícolas. Los fenoles y sus derivados son altamente tóxicos a bajas concentraciones provocando daños al ambiente y a la salud, además, de ser compuestos persistentes, debido a esto, en varios países, los usos de estos compuestos están regulados de acuerdo a su legislación.

Dentro de los compuestos derivados del fenol, se encuentra el rojo de fenol, este es ampliamente utilizado en los laboratorios químicos como indicador de pH; en medicina se utiliza como prueba para ayudar a diagnosticar problemas de enfermedades en los riñones. Debido a que el rojo de fenol es un derivado de los compuestos fenólicos, se tomará a esta sustancia como un modelo de contaminación fenólica.

Existe una amplia gama de tratamientos para aguas residuales, y la mayoría han sido poco eficientes para la remoción de contaminantes persistentes, debido a esto, los procesos de oxidación avanzada (POA's) son una alternativa.

La presente investigación plantea un método para degradar rojo de fenol en solución acuosa utilizando un proceso de oxidación electroquímica acoplado con ozono, usando un reactor de flujo continuo con la celda DiaClean® que consta de un electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo.

En el capítulo 1, se presenta el marco teórico referente al rojo de fenol, así como una descripción de lo que son los procesos de oxidación avanzada, y electrooxidación avanzada entre ellos la celda DiaClean®.

Para el capítulo 2, se describe la problemática y justificación de este proyecto, así como los objetivos e hipótesis planteados en la elaboración de esta investigación.

El capítulo 3 explica a detalle la metodología utilizada para la degradación de rojo de fenol, los equipos usados para medir, cuantificar y determinar las condiciones óptimas en los tratamientos utilizados. También se muestra las técnicas utilizadas para la determinación de subproductos obtenidos después de los tratamientos.

En el capítulo 4 se muestran los resultados y discusión de los resultados obtenidos en cada uno de los tratamientos utilizados, de los cuales se presentan las condiciones óptimas encontradas en cada uno de ellos, % de degradación, la cinética que siguen los resultados y cuáles fueron los subproductos formados.

Finalmente, en el capítulo 5, se describen las conclusiones a las que se llegó después de la realización de esta investigación, si se cumplió la hipótesis planteada y algunas sugerencias para continuar con la investigación.

ABSTRACT

Phenol and its derivatives are an important part in the study of environmental pollution, the presence of these compounds is mainly due to industrial and agricultural processes. Phenols and their derivatives are highly toxic at low concentrations causing damage to the environment and health, in addition, being persistent compounds, due to this, in several countries, the uses of these compounds are regulated according to their legislation.

A compound derived from phenol is phenol red, which is widely used in chemical laboratories as a pH indicator; in medicine is used as a test to help diagnose problems of diseases in the kidneys. Because phenol red is a derivative of phenolic compounds, this substance will be taken as a model of phenolic contamination.

There is a wide range of treatments for wastewater, but most have been inefficient for the removal of persistent pollutants, for this reason, advanced oxidation processes (POA's) are an alternative.

The present investigation proposes a method to degrade phenol red in aqueous solution using an electrochemical oxidation process coupled with ozone, using a continuous flow reactor with DiaClean® cell consisting of a diamond electrode Doped with Boron (DDB) as an anode and a stainless steel electrode as a cathode.

In Chapter 1, the theoretical framework referring to phenol red is presented, as well as a description of advanced oxidation and electrooxidation processes, including the DiaClean® cell.

For chapter 2, the problem and justification of this project is described, as well as the objectives and hypotheses raised in the elaboration of this investigation.

Chapter 3 explains in detail the methodology used for the degradation of phenol red, the equipment used to measure, quantify and determine the optimum conditions in the

treatments used. It also shows the techniques used for the determination of by-products obtained after the treatments.

Chapter 4 shows the results and discussion of the results obtained in each of the treatments used, of which the optimal conditions found in each of them are presented, percent degradation, the kinetics that follow the results and which were the by-products formed.

Finally, in chapter 5, the conclusions reached after the completion of this investigation are described, if the proposed hypothesis was met and some suggestions to continue with the investigation.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades

Uno de los recursos naturales más importantes para el desarrollo de los seres vivos es el agua, ya que, posee propiedades únicas que la hacen esencial para la vida. Cubre más del 70% de la superficie del planeta, se le encuentra en océanos, lagos, ríos, aire y suelo, además, contribuye a regular el clima del mundo (Fernandez-Cirelli, 2012).

La accesibilidad del ser humano al agua dulce le ha permitido asentarse, desarrollarse, recrearse, asegurar su supervivencia y su salud. Sin embargo, el uso cotidiano donde hombres, mujeres, niños y ancianos hacen uso de esta, se relaciona con el acceso del agua para satisfacer las necesidades básicas como el agua para bebida, higiene personal y alimentación.

Por lo anterior, desde hace décadas los países y organismos de cooperación, han venido trabajando en asegurar el abastecimiento de agua para bebida de la población mundial en cantidades suficientes, que aseguren su existencia y con las cantidades adecuadas que permitan el pleno desarrollo de la población (Osorio, 2003).

1.2 Contaminación de agua

La contaminación del agua es el grado de impurificación, que puede originar efectos adversos a la salud de las personas y de los ecosistemas. Muchas veces, se debe al crecimiento demográfico, industrial y urbano. En décadas recientes miles de lagos, ríos y mares se han contaminado alarmantemente debido a las actividades humanas (Martinez-Romero, 2009).

La importancia sobre la calidad del agua ha permitido evidenciar que entre los factores o agentes que causan su contaminación se encuentran: agentes patógenos, desechos que requieren oxígeno, sustancias químicas orgánicas, metales pesados, nutrientes vegetales que ocasionan crecimiento excesivo en plantas acuáticas, sedimentos o material suspendido, sustancias radioactivas y color (Bertran, 1996).

De los diversos compuestos químicos encontrados en aguas superficiales y subterráneas, los orgánicos representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y salud humana. Dentro de este grupo de compuestos, los solventes industriales y los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo son los compuestos más comunes encontrados en cuerpos de agua (Prato-García, 2007).

1.3 Fenoles y sus derivados

El fenol es el nombre común utilizado para el monohidroxibenceno C_6H_5OH y pertenece al grupo de productos que tienen uno o más grupos hidroxilo unidos a un anillo aromático (Cabello, 2000).

El fenol es un compuesto cristalino blanco, que se funde a $41\text{ }^\circ\text{C}$ en un líquido incoloro, que hierve a $182\text{ }^\circ\text{C}$. Encuentra su uso principal en la fabricación de resinas fenólicas por combinación con formaldehído. Es importante su uso como intermedio en la fabricación de medicamentos, colorantes, hormonas vegetales, etc. (APHA, 2005).

El fenol y sus derivados son poco solubles en agua y presentan altos puntos de ebullición, debido a la presencia del puente de hidrogeno (Huerta, 2011). La tabla 1 muestra algunas propiedades fisicoquímicas de los fenoles.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los fenoles (Huerta, 2011)

Nombre	Punto de fusión ($^\circ\text{C}$)	Punto de ebullición ($^\circ\text{C}$)	Solubilidad (g/100g de H_2O)
Fenol	41	182	9.3
o-cresol (o-metilfenol)	31	191	2.5
m-cresol (m-metilfenol)	11	201	2.6
Catecol (o-dihidroxibenceno)	104	246	45

1.3.1 Usos y aplicaciones

Los fenoles son una familia de compuestos aromáticos que se emplean en diferentes procesos industriales como intermediarios para síntesis de plásticos, la petroquímica, hasta su utilización como insecticida, desinfectantes, entre otros. Son compuestos estables, tóxicos y difíciles de degradar por microorganismos.

1.3.2 Normatividad

De acuerdo a la normatividad mexicana los límites máximos permitidos en las descargas de compuestos fenólicos en los efluentes se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Legislación Mexicana sobre los límites máximos permisibles de compuestos fenólicos en agua

Norma oficial	Límites máximos permisibles de fenoles o compuestos fenólicos	Condiciones
NOM-CCA-014-ECOL/1993 (DOF, 1993)	0.1 mg/L	Descargas de aguas residuales provenientes de la industria textil
NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 2000)	0.001 mg/L	Uso y consumo humano

De acuerdo a su grado de toxicidad, la Agencia de Protección al ambiente de los Estados Unidos (US-EPA) ha establecido categorías de contaminantes orgánicos tóxicos prioritarios, los cuales son: plaguicidas, bifenoles policlorados, alifáticos halogenados, ésteres ftálicos, aromáticos monocíclicos, fenoles, hidrocarburos policíclicos y nitroasaminas.

La EPA reporta que los límites máximos permisibles de fenoles o compuestos fenólicos en sistemas acuosos son 0.001 mg/L en agua embotellada y 6 mg/L en agua potable, durante un período de hasta 10 días (ATSDR, 2016).

El NIOSH de Estados Unidos (National Institute for Occupational Safety and Health) establece que el límite máximo de exposición de los trabajadores de la Industria Química para este producto debe ser inferior a 2 mg/L. Concentraciones de fenol comprendidas entre 0.1 y 1.0 ppm en las aguas marinas o continentales (ATSDR, 2016).

1.4 Rojo de fenol

El rojo de fenol ($C_{19}H_{14}O_5S$) es un compuesto orgánico usado en laboratorio como indicador de pH, también se le conoce como Fenolsulfonftaleína, Sulfental, Sulfental o PSP.

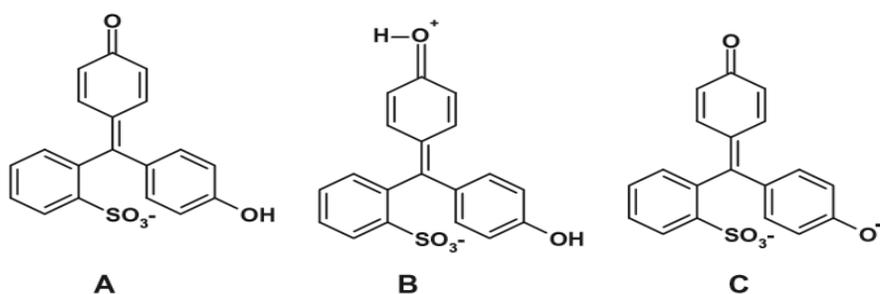


Figura 1. Estructura molecular de rojo de fenol a diferentes valores de pH; A. pH bajo, B. pH moderado y C. pH alto (Wahab & Hussein, 2016)

Se presenta en polvo o en cristales color rojo, inodoro, se descompone a temperatura de ebullición, su temperatura de fusión es de 285 °C. Tiene baja solubilidad en agua, soluble en disoluciones de hidróxidos alcalinos y ligeramente solubles en acetona y alcohol etílico.

En los medios de cultivo se utiliza como indicador de pH. A pH inferiores a 6.8 la solución se torna amarillo, a pH superiores a 8 la solución se torna de color rojo, los pH entre 6.8 y 8 dan tonalidades graduales de color naranja (Geo, 2010). En la tabla 3, se muestran algunas propiedades fisicoquímicas que presenta el rojo de fenol.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del rojo de fenol (Tan, et al., 2011)

Parámetro	Valor
Sinónimo	Fenolsulfonftaleína
Nombre comercial	Rojo de fenol
Viraje de color	Amarillo a rojo (pH 6.6 a 8.0)
	Rojo (pH > 8.0)
pKa	8
Solubilidad	Soluble en agua (0.77 g/L)
Formula empírica	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ S
Peso molecular	354.38 g/mol
Absorción máxima	435 – 440 nm

1.4.1 Aplicaciones del rojo de fenol

El rojo de fenol es utilizado en varias aplicaciones, una de las más importantes en los laboratorios químicos como indicador de pH, también se usa como catalizador de brominación y como propiedades estrogénicos (Wahab & Hussein, 2016).

En medicina se utiliza como prueba para ayudar a diagnosticar problemas de enfermedades en los riñones (NCBI, 2005).

1.4.2 Toxicología

A pesar de que la toxicología del rojo de fenol no está reportada en la literatura, la hoja de seguridad sobre el manejo de esta sustancia informa que se puede presentar toxicidad aguda, aunque la información no se ha establecido (LABKEM, 2011).

Sin embargo, la clasificación alemana sobre riesgo de peligro de agua (The German Water hazard classes) lo clasifica como WGK 2, es decir, su vertido a los efluentes causa daños a los cuerpos acuáticos (WHG, 1999).

En la hoja de seguridad publicada por ScienceLab clasifica al rojo de fenol como dañina para la salud (ScienceLab.com, 2013), además, menciona que la CCOHS (Canadian Center for Occupational Health and Safety) lo clasifica como WHMIS (Workplace Hazardous Materials Information System) CLASS D-2A, es decir, como un material venenoso, infeccioso y tóxicos (CCOHS, 2017).

En cuanto a la persistencia o biodegradabilidad del rojo de fenol, no ha sido establecido, se recomienda no tirar los residuos al drenaje, evitar la luz directa del sol, evitar temperaturas extremadamente altas o bajas, además, evitar los materiales ácidos o bases fuertes. La hoja de seguridad menciona que posee estabilidad química bajo condiciones ambientales normales de almacenamiento. En caso de incendio pueden formarse monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y óxidos de azufre (SO_x) (ROTH, 2015).

1.5 Proceso de oxidación avanzada

Históricamente la contaminación antropogénica del agua se ha tratado con métodos convencionales como los procesos biológicos. Sin embargo, en ocasiones este tipo de tecnologías no son eficaces para el tratamiento de aguas residuales, debido, a la alta carga orgánica y toxicidad de los contaminantes.

Cada vez es más común la presencia de compuestos persistentes en las aguas de consumo, aguas superficiales o en los efluentes, por lo que, se ha tenido la necesidad de utilizar procesos más intensivos en la degradación de sustancias contaminantes (Sanz, et al., 2012).

Los POA's son un grupo de nuevas tecnologías basadas en métodos de oxidación química o fotoquímica de contaminantes, es decir, procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

Estos procesos involucran la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80V) (Centeno-Romero, 2014).

La tabla 4 enlista algunas especies oxidantes, así como sus potenciales redox.

Tabla 4. Especies oxidantes más usados y sus potenciales redox (Beltrán, 2004)

Especie Oxidante	E₀ (V, 25°C)
Flúor (F)	3.03
Radical hidroxilo (\bullet OH)	2.8
Oxígeno atómico (O ₂)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.78
Radical perhidroxilo (\bullet OH ₂)	1.7
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.68
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36
Bromo (Br ₂)	1.09
Yodo (I ₂)	0.59

Los radicales hidroxilos, son capaces de destruir e incluso de mineralizar cualquier contaminante orgánico. Este tipo de reacciones se caracterizan por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción.

Se ha comprobado su eficacia en la destrucción de contaminantes como los hidrocarburos halogenados, compuestos aromáticos (benceno, fenol, tolueno), compuestos orgánicos volátiles, detergentes, tintas o pesticidas, así como contaminantes inorgánicos (Sanz, et al., 2012).

Los POA's pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, depende de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 5 se mencionan algunos de los más utilizados en la actualidad.

Tabla 5. Procesos de oxidación avanzados más comunes (Sanz, et al., 2012)

Procesos de oxidación avanzada		
Procesos heterogéneos	Procesos homogéneos	
	Sin aporte de energía	Con aporte de energía
Ozonación catalítica	O ₃ en medio alcalino O ₃ /H ₂ O ₂ Fe ₂₊ /H ₂ O ₂	<i>Energía eléctrica:</i> Oxidación electroquímica, Oxidación anódica, Electro-fentón
Ozonación fotocatalítica		<i>Ultrasonido:</i> O ₃ /US, H ₂ O ₂ /US
Fotocatálisis heterogénea		
Fentón heterogéneo		
Fotofentón heterogéneo		

Algunas de las ventajas al utilizar los POA's frente a los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales se mencionan a continuación.

1. Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
2. Usualmente no generan lodos que requieren tratamiento y/o eliminación.

3. Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológicos.
4. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
5. Se usan para disminuir la toxicidad de los efluentes.
6. Reducción / eliminación de contaminantes persistentes, refractantes que no son tratables mediante procesos físico-químicos y biológicos convencionales.
7. Aumentan la biodegradabilidad de las aguas para poder ser tratadas mediante procesos biológicos convencionales.
8. Mejora la calidad de las aguas tratadas (Centeno-Romero, 2014).

1.5.1 Ozonación

El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de agua potable. En muchas aplicaciones el ozono reemplaza al cloro, la ventaja en su uso es que previene la formación de subproductos clorados no deseados (Groenen Serrano, 2018).

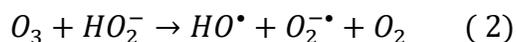
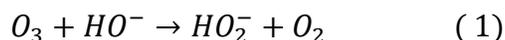
El uso de ozono ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, característica de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Se ha empleado con éxito en tratamientos de efluentes acuosos extremadamente contaminados.

También es usado para desinfectar agua de la industria farmacéutica como desinfectante en circuitos de agua purificada e industrias electrónicas donde se necesitan estándares extremos de purificación. Sin embargo, el ozono es inestable en agua. Depende de la calidad del agua, el tiempo de vida medio está en el rango de segundos a horas (Groenen Serrano, 2018).

El ozono se transforma sólo en O_2 y H_2O . La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el costo de su generación mediante descargas eléctricas y los problemas asociados a las limitaciones de transferencia de masa.

Otra desventaja que presenta es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica (Prato-García, 2007).

El mejor oxidante secundario formado de la descomposición del ozono en agua es el radical hidroxilo, como se observa en las ecuaciones (1) y (2).



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

1.5.2 Oxidación electroquímica

La oxidación anódica (OA) o también llamada oxidación electroquímica (EO), es el procedimiento electroquímico más popular entre la oxidación avanzada electroquímica para eliminar contaminantes orgánicos de aguas residuales.

Según lo manifestado por varios expertos, la EO consiste en la oxidación de contaminantes en una celda electroquímica por;

- 1) Oxidación anódica (es decir, la transferencia directa del electrón hacia el ánodo), el cual permite una pobre descontaminación;
- 2) Oxidación indirecta o mediada por reacción química con especies electrogeneradas a partir de la descarga de agua en la superficie del ánodo, como el "oxígeno activo" adsorbido físicamente [llamado radical hidroxilo fisisorbido ($\bullet OH$)] u oxígeno activo quimisorbido [es decir, oxígeno en la rejilla del ánodo del óxido de metal (MO)]

La acción de estas especies oxidantes, cuya formación depende de la actividad electrocatalítica del ánodo, permite una descontaminación total o parcial.

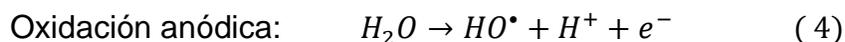
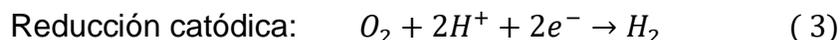
Dada la existencia de diferentes especies heterogéneas de la descarga de agua, dos principales enfoques han sido propuestos para el abatimiento de los contaminantes en agua residual por EO:

- 1) Conversión electroquímica, La conversión electroquímica, en la cual refractarios orgánicos son transformados en compuestos biodegradables, usualmente ácidos carboxílicos, para después ser removidos usando un tratamiento biológico (Centeno-Romero, 2014)
- 2) Combustión electroquímica (es decir, incineración electroquímica), por lo cual, los orgánicos son completamente mineralizados en H₂O, CO₂ e iones inorgánicos por •OH fisisorbidos.

Ambos enfoques requieren la aplicación de altos potenciales en el ánodo, causando competencia con la reacción de evolución del oxígeno (Martínez-Huitle , et al., 2015).

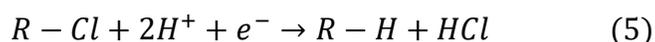
Los tratamientos electroquímicos, son una alternativa que presenta una considerable atención, ya que los compuestos tóxicos pueden ser oxidados por medio de una reacción electroquímica, una característica de estos sistemas es la capacidad de inducir reacciones para formar radicales (Prato-García, 2007).

Existen dos reacciones químicas, las cuales se muestran en las ecuaciones (3) y (4), que se producen debido a la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados que generan radicales •OH.



La electroreducción de compuestos orgánicos con cátodos adecuados es un método que es utilizado para la dechloración de contaminantes en aguas residuales. Esta electrólisis directa ha sido utilizada satisfactoriamente para la remoción de cloro-alcanos y tetracloruro de carbono (CCl₄) debido a que difícilmente reaccionan con los radicales •OH (Linares-Hernández, 2011).

La reducción electroquímica remueve los sustituyentes, especialmente átomos halogenados, por medio de la hidrogenación de la molécula, como se muestra en la ecuación (5). Los productos son menos tóxicos, más biodegradables y sensibles a la oxidación electroquímica.



1.6 Degradación de rojo de fenol

El rojo de fenol ha sido muy poco estudiado en cuanto a su degradación en sistemas acuosos. En la tabla 6, se describen algunas investigaciones reportadas sobre la degradación de rojo de fenol, así como el método que se utilizó.

Tabla 6. Investigaciones reportadas sobre la degradación de rojo de fenol en sistema acuoso

Autor	Método	% Degradación de rojo de fenol	Condiciones de operación
(Dhanalakshmi, et al., 2016) India	Oxidación fotocatalítica	90.1 %	Nanoestructuras de 0.10 nm de Bi _{1-x} La _x FeO ₃ C _{RF} = 3.5 ppm Temperatura ambiente t = 120 min de tratamiento
(Wahab & Hussein, 2016) Irak	Oxidación fotocatalítica	94 %	Nanoestructuras de TiO ₂ 0.5 g/L [C _{RF}] = 10.3 ppm Catalizador de H ₂ O ₂ y O ₂ pH = 4.5 t = 240 min de tratamiento

(Sagharigar, et al., 2014) Irán	Oxidación fotocatalítica	Se redujo la concentración de 5ppm a < 0.5 ppm en 30 min	Nanoestructuras de TiO ₂ 0.5 g/L [C _{RF}] = 5 ppm T = 25 °C t = 30 min de tratamiento
(Asiri, et al., 2010) Arabia Saudita	Oxidación fotocatalítica con irradiación solar	95.2%	Radiación solar 1050 Wm ⁻² TiO ₂ (5nm) 0.6g/L [C _{RF}] = 3.76 X 10 ⁻⁵ M pH Neutro t = 100 min de tratamiento

1.7 Procesos de oxidación en sistema continuo

Al considerar el escalamiento de la tecnología o la detección rápida y confiable de los materiales en el laboratorio, los reactores de flujo continuo tienen múltiples beneficios en comparación con sus contrapartes por lotes. Estos incluyen una mayor transferencia de masa y una mejor mezcla de diferentes fases, una mejor temperatura y control de transferencia de calor y una influencia más precisa en el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el reactor.

Al pasar de experimentos por lotes a celdas de flujo continuo, se tiene que definir claramente la arquitectura y el diseño del reactor (celda electroquímica). Se debe tomar en cuenta: el tipo de electrolito utilizado (líquido / gas), reacción del material del reactor compatibilidad de la mezcla, ya sea que se pueda presurizar o no, la temperatura y el caudal aplicables, y la posibilidad de usar un electrodo de referencia (Endrodi, et al., 2017).

La fotoquímica y la electroquímica de flujo continuo en microrreactores ha recibido mucha atención de investigadores en la academia y la industria ya que esta tecnología proporciona tiempos de reacción reducidos, selectividades más altas, escalabilidad sencilla y la posibilidad de usar de forma segura compuestos intermedios peligrosos y reactivos gaseosos. (Darío Cambie 2016)

Un ejemplo de un sistema electroquímico en flujo continuo es la celda DiaClean® donde la solución a tratar recircula por el reactor con ayuda de una bomba peristáltica degradando la solución hasta la mineralización.

1.7.1 Celda DiaClean® y electrodos de DDB

La celda DiaClean® es una tecnología que consiste en un conjunto de varias partes que forman una unidad flexible y compacta. La unidad comienza con un electrolizador al cual lo cruzan dos corrientes, una hidráulica y otra eléctrica.

Las partes en contacto con el fluido tratado son de Polipropileno Copolímero Random (PP-R o tuboplus) a fin de garantizar su longevidad. La celda DiaClean® está equipada con un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) como ánodo y un plato de acero inoxidable como cátodo (WaterDiam, 2012).

La primera publicación sobre las propiedades electroquímicas del diamante fue hecha por Yuri Pleskov y colaboradores en Moscú en 1987. A partir de aquí, se han publicado un gran número de investigaciones sobre las propiedades electroquímicas del diamante (Brillas & Martínez-Huitle, 2011).

Los electrodos de diamante se obtienen generalmente mediante filamentos calientes asistidos por deposición de vapor químico (HFCVD) sobre un soporte calentado a unos 800-850 °C. La sílice es el soporte más adecuado, pero el diamante se ha cultivado en metales como W, Mo, Ti, Nb, etc. El gas precursor es usualmente una mezcla de un compuesto orgánico volátil (metano, acetona, metanol, etc.) e hidrógeno.

Para aplicaciones electroquímicas, es necesario usar un diamante conductor obtenido por el dopaje con elementos del grupo III, boro.

Los electrodos de diamante dopados con boro han surgido como un nuevo material anódico debido a sus propiedades, tales como, estabilidad física, química y electroquímica.

Estas características hacen a estos electrodos especialmente interesantes para el tratamiento electroquímico de aguas residuales, debido sobre todo a su elevado sobrepotencial para la reacción de formación de oxígeno.

Los electrodos de diamante presentan una eficiencia máxima para la eliminación de contaminantes en el agua, sólo limitada por la cinética del proceso electroquímico controlado por difusión (Montilla, et al., 2014).

Electrodos BDD/Si (Diamante dopado con Boro sobre sílice) consisten, en una película de diamante dopado con boro sobre un substrato de sílice. Su geometría es circular cuando son usados en una celda DiaClean®, pero también pueden ser cuadrados de acuerdo a sus necesidades. (WaterDiam, 2012)

Las características principales de los electrodos BDD/Si se describen en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Características principales del soporte de sílice (WaterDiam, 2012)

Parámetro	Valor	Unidad
Cristalinidad	mono-Si o poli-Si	-
Dopaje	p-Si (B)	-
Grosor	2	Mm
Resistencia	100	mOhm.cm

Tabla 8. Características principales de la película de DDB (WaterDiam, 2012)

Parámetro	Valor	Unidad
Cobertura	1: monopolar	-
Caras	2: bipolar	-

CAPÍTULO 2.
JUSTIFICACIÓN,
HIPÓTESIS Y
OBJETIVOS

2.1 Justificación

Los fenoles son una familia de compuestos aromáticos que se emplean en diferentes procesos industriales como intermediarios para síntesis de plásticos, la petroquímica, hasta su utilización como insecticida y desinfectantes. El fenol y sus derivados son tóxicos a bajas concentraciones y pueden causar grandes daños a los cuerpos de agua, provocando problemas de salud en el ser humano y animales y son difíciles de degradar por microorganismos.

Dentro de los derivados del fenol se encuentra el rojo de fenol, este compuesto es ampliamente usado como indicador ácido base, variando sus tonalidades de color a diferentes valores de pH, ya que, a valores de pH menores a 6.6 muestra un color amarillo y valores de pH superiores a 8 presenta un color rojo. De acuerdo a la hoja su seguridad tiene una estabilidad química en condiciones ambientales de almacenamiento, por lo que cuando las soluciones que contienen rojo de fenol son descargados a los efluentes pueden provocar contaminación debido a que el color permanece, obstruyendo la entrada de luz a los cuerpos de agua provocando daño en la vida acuática. Por otro lado, por ser un compuesto fenólico puede provocar daños a la salud por ser compuestos altamente tóxicos.

La degradación de rojo de fenol en sistemas acuosos no ha sido estudiada en tratamientos electroquímicos, pero algunas investigaciones han reportado la utilización de procesos de oxidación avanzada. Dentro de estas se encuentran la oxidación fotocatalítica con nanopartículas de TiO_2 , reportando una degradación de hasta 94% de rojo de fenol (Wahab & Hussein, 2016). Otra investigación fotocatalítica con nanoestructuras de BiFeO_3 -La-sustituido, reportó una degradación de 90.1% en 120 min (Dhanalakshmi, et al., 2016), entre otras.

Por lo que en esta investigación se pretende utilizar un tratamiento electroquímico en un sistema continuo celda DiaClean® acoplado con ozono, con la finalidad de degradar el rojo de fenol presente en el sistema acuoso.

2.2 Hipótesis

El tratamiento electroquímico en un sistema continuo celda DiaClean® acoplado con ozono, muestra mayor eficiencia que el tratamiento electroquímico acoplado con ozono en sistema por lotes, logrando una remoción mayor a 95% de rojo de fenol en un sistema acuoso.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia del tratamiento electroquímico del sistema continuo celda DiaClean® acoplado con ozono, para la degradación de rojo de fenol en solución acuosa.

2.3.2 Objetivos particulares

1. Caracterizar las soluciones de rojo de fenol antes y después de cada tratamiento, mediante las técnicas UV-Vis y COT.
2. Determinar la concentración de ozono requerida en el tratamiento de ozonación, mediante la técnica de azul índigo.
3. Determinar los parámetros óptimos de operación en el tratamiento de ozonación, tratamiento electroquímico en términos de valores de densidad de corriente eléctrica (j) y tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes.
4. Determinar los parámetros óptimos en el tratamiento electroquímico en sistema continuo celda DiaClean® en términos de valores de flujo de alimentación (Q).
5. Acoplar el sistema continuo celda DiaClean® con ozono y realizar las pruebas.
6. Identificar los subproductos formados en los tratamientos para la degradación de rojo de fenol, utilizando la técnica de cromatografía de iones.

CAPIÍTULO 3.
ΜΕΤΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Diagrama de flujo

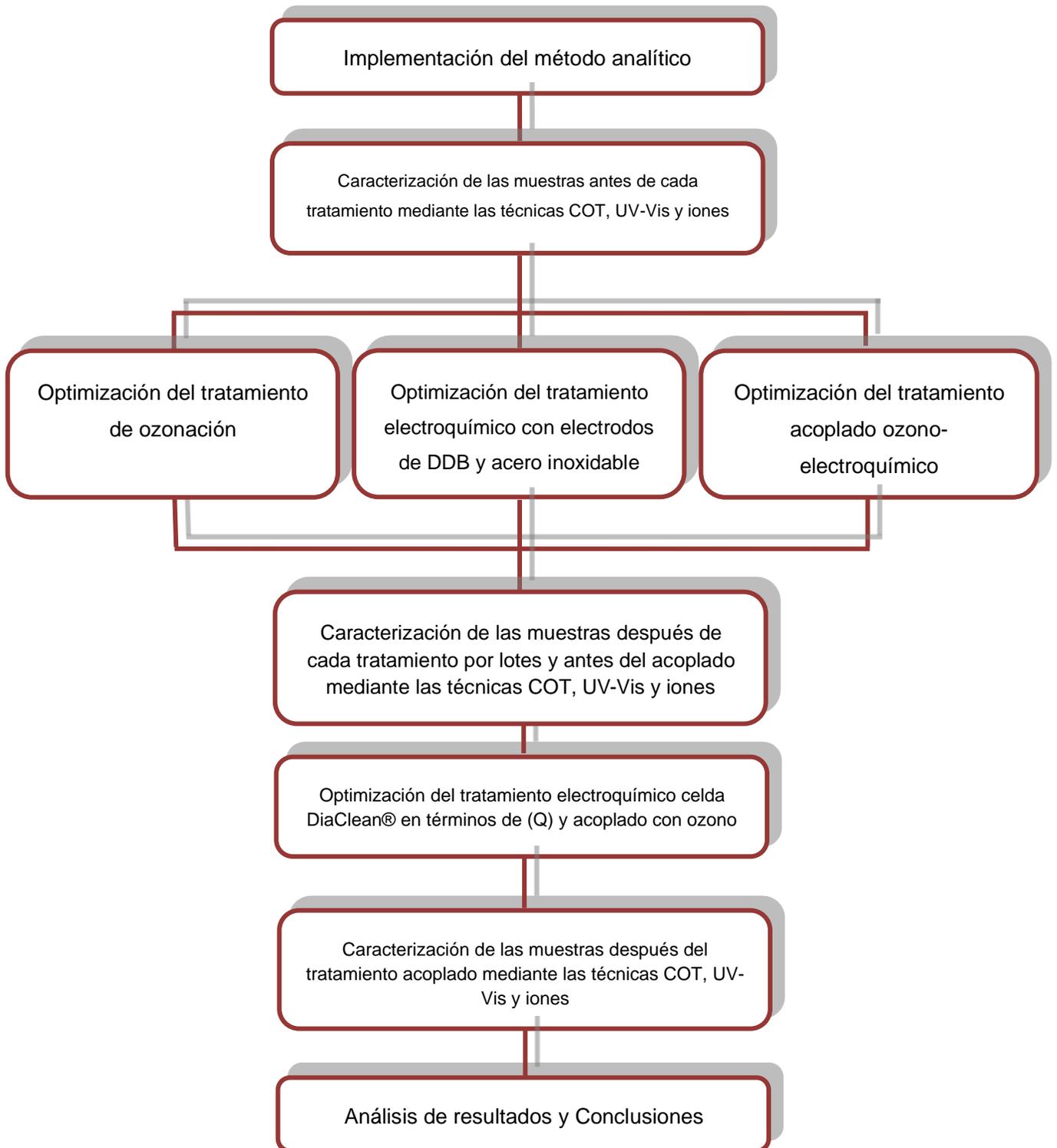


Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología para la degradación de rojo de fenol

3.2 Solución madre de rojo de fenol

Se preparó un litro de solución de electrolito de Na_2SO_4 0.05 M, utilizando 7.17 g de Na_2SO_4 reactivo analítico anhidro marca REASOL diluyendo con agua destilada.

La solución madre de rojo de fenol se preparó diluyendo 100 mg de rojo de fenol reactivo analítico marca ANALITYKA, en 100 mL de alcohol etílico Absoluto ACS marca FERMONT, en agitación constante aforando a 1000 mL con electrolito de Na_2SO_4 0.05 M, obteniendo una solución de rojo de fenol con una concentración de 100 ppm.

De la solución madre se tomaron alícuotas de 50 mL aforando a 1000mL con electrolito Na_2SO_4 0.05 M para obtener una solución de rojo de fenol con una concentración de 5 ppm. Se utilizó la misma concentración en cada uno de los tratamientos, tanto en sistema por lotes como en sistema continuo.

3.3 Tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes

El tratamiento con ozono para la degradación de rojo de fenol se llevó a cabo en un reactor de burbujeo de vidrio con una capacidad de 1200 mL, el cual cuenta con dos entradas y una salida; entrada del gas hacia el interior del reactor, entrada de la solución de rojo de fenol y una salida donde se transporta el ozono residual hacia el destructor de ozono. También cuenta con un filtro poroso que permite una distribución más uniforme del gas en el seno del líquido.

El ozono utilizado fue producido en un generador de descargas eléctricas Pacific Ozone Technology, Mod. Las condiciones de operación a las cuales se operó el equipo fueron las siguientes: presión de 12 psi, flujo de aire de 150 Lh⁻¹. El ozono residual fue destruido en un destructor de ozono Modelo No. d41202.



Figura 3. Generador de Ozono Pacific Ozone Technology

3.3.1 Determinación de la concentración de ozono

La concentración de ozono utilizada en el tratamiento fue determinada por medio de la técnica colorimétrica de azul índigo (APHA, 2005), con el siguiente principio. En solución ácida, el ozono decolora rápidamente el colorante azul índigo.

La preparación de las soluciones y la técnica para la determinación de la concentración de ozono se explica detalladamente en el Anexo B.

En la tabla 9 que se presenta a continuación se describe los reactivos necesarios para la preparación de las soluciones, así como las marcas de dichos compuestos.

Tabla 9. Reactivos usados para la técnica colorimétrica azul índigo

Reactivo	Marca
Ácido fosfórico concentrado, H ₃ PO ₄	SIGMA ALDRICH
Trisulfonato de azul índigo, K ₃ C ₁₆ H ₇ N ₂ O ₁₁ S ₃	SIGMA ALDRICH
Fosfato de potasio monobásico, KH ₂ PO ₄	J. T. BAKER S. A. de C. V.

La concentración de ozono se calculó por medio de la ecuación 6.

$$C_{O_3} = (A_b - A_m) \frac{100}{\epsilon b V_m} \quad (6)$$

Donde: C_{O_3} , concentración de ozono (mg O_3 L⁻¹), A_b , Absorbancia del blanco (u. a.), A_m , Absorbancia de la muestra (u. a.), 100, volumen de la muestra utilizada para leer las absorbancias del blanco y las muestras (mL), ϵ , coeficiente de absortividad (Lmg⁻¹cm⁻¹), b , paso óptico de la celda (1cm), V_m , volumen de la muestra (90 mL).

3.3.2 Parámetros evaluados en el tratamiento con ozono

El parámetro que se determinó en el tratamiento con ozono fue el tiempo. El tratamiento se llevó a cabo de la siguiente forma, en el reactor antes descrito se dejó ozonar 1L de solución de rojo de fenol con concentración inicial de 5 ppm y un pH de 6.0 ± 0.2 , se tomaron muestras cada 10 minutos, se leyó el pH en un pHmetro PHM210 STANDARD pH METER MeterLab y la absorbancia en un espectrofotómetro de UV-Vis equipo Perkin Elmer precisely Lambda 25 UV-Vis spectrometer, a 432 nm.



a)



b)

Figura 4. a) pHmetro PHM210 Standard pH Meter MeterLab y b) Espectrofotómetro de UV-Vis Perkin Elmer precisely Lambda 25

3.4 Tratamiento electroquímico con electrodo de DDB como ánodo y acero inoxidable como cátodo en sistema por lotes

El tratamiento electroquímico se llevó a cabo en una celda electrolítica de vidrio con las siguientes características; capacidad de 1200 mL, Diámetro interno de 6.7 cm y una altura de 39.5 cm, también cuenta con una llave para tomar muestras situada a 10 cm de la base del reactor. Los electrodos que se utilizaron fueron; como ánodo un electrodo de Diamante Dopado con Boro (DDB) METAKEM®, y como cátodo un electrodo de acero inoxidable 304 grado alimenticio marca comercial (Cromo 18 a 20% y Níquel 8 a 10.5%). El área de cada electrodo es de 50 cm², con 20 cm de alto y 2.5 cm de ancho.

El electrodo de DDB tuvo un pretratamiento por polarización anódica con solución de Na₂SO₄ 0.05 M a una densidad de corriente de 30 mA/cm² durante 30 minutos.

Mientras que el electrodo de acero inoxidable solo se lijo para quitar asperezas y se lavó con jabón y agua corriente, enjuagando con agua destilada.



Figura 5. Electrodo utilizados en el tratamiento electroquímico por lotes. a) Ánodo de DDB y b) cátodo de acero inoxidable

3.4.1 Parámetros evaluados en el tratamiento electroquímico

Los parámetros a evaluar en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol fueron la **densidad de corriente**, se estudiaron tres valores 10, 20 y 30 mA cm⁻², y el tiempo, del cual se tomaron muestras cada 30 minutos.

El experimento se llevó a cabo como sigue; en el reactor antes descrito se puso en contacto 1 L de solución de rojo de fenol con concentración inicial de 5 ppm y un pH de 6.0 ± 0.2, con los electrodos descritos anteriormente, en los cuales se evaluaros los

diferentes valores de densidad de corriente (10, 20 y 30 mA/cm²), se tomaron muestras cada 30 minutos, se leyó el pH y la absorbancia en los equipos descritos en la figura 3.

En este tratamiento se determinó la formación de ozono como producto secundario, el cual es característicos en los tratamientos electroquímicos. El ozono se determinó utilizando la técnica colorimétrica de azul índigo descrita en la sección anterior

3.5 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes

El tratamiento acoplado ozono-electroquímico por lotes en la degradación de rojo de fenol, se llevó a cabo en un reactor de vidrio enchaquetado con una capacidad de 1.2 L, el reactor cuenta con una entrada para el gas y otra para introducir la solución de rojo de fenol y los electrodos, una salida del ozono residual hacía el destructor de ozono y otra para tomar las muestras.

Los electrodos utilizados para este tratamiento, así como la concentración de ozono usada son los mismos que se describieron en los tratamientos individuales tanto de ozono como electroquímico, utilizando como electrolito soporte Na₂SO₄ 0.05 M.

3.5.1 Parámetros evaluados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes

El parámetro que se evaluó en este tratamiento fue el tiempo tomando muestras cada 10 minutos por 90 minutos. El tratamiento fue como sigue, en el reactor antes mencionado se puso en contacto 1 L de solución de rojo de fenol con concentración inicial de 5 ppm y un pH de 6.0 ± 0.2, con los electrodos descritos anteriormente, con una densidad de corriente de 30 mA/cm² y una concentración de ozono de 9.4 mgO₃ L⁻¹, se tomaron muestras cada 30 minutos, se leyó el y la absorbancia en los equipos descritos en la figura 3.

Cabe mencionar que cada experimento realizado se llevó a cabo por triplicado, para analizar su reproducibilidad.

3.6 Tratamiento electroquímico Celda DiaClean® en sistema continuo

Para el tratamiento electroquímico en sistema continuo, se instaló la celda DiaClean® con la bomba peristáltica, la fuente de poder y el tanque de alimentación. La celda DiaClean® Modelo 101, es un equipo cerrado herméticamente y cuenta con dos electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) como ánodo y acero inoxidable como cátodo con una separación de 0.5 cm entre ellos y cuentan con un área efectiva de 30 cm².

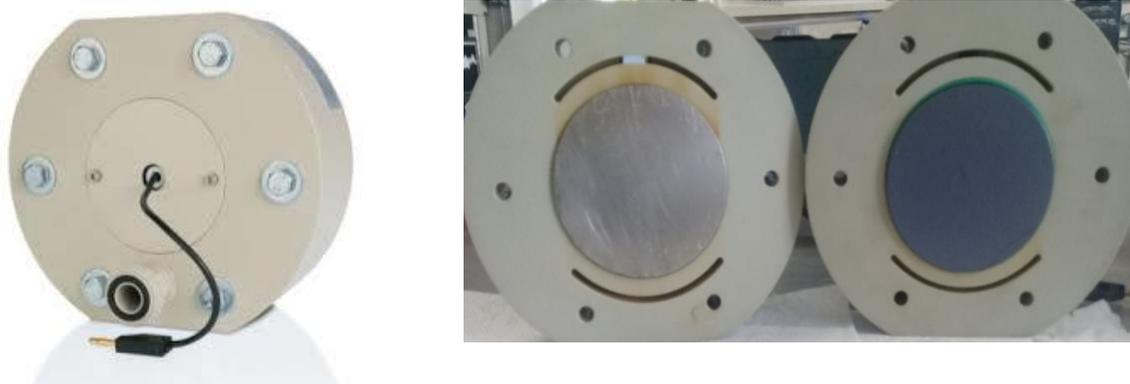


Figura 6. Celda DiaClean® Modelo 101 y electrodos de DDB (ánodo) y acero inoxidable (cátodo)

La bomba peristáltica Masterflex BT Cole-Parmer Modelo 77111-6 que se utilizó recircula la solución contenida en el tanque de alimentación, opera a diferentes flujos bombeando la solución por medio de una tubería Tygone®.



Figura 7. a) Bomba peristáltica Masterflex BT Cole-Parmer y b) Fuente de poder GW Instek

La celda DiaClean® fue eléctricamente alimentado con una fuente de poder GW Instek Modelo GPR-1820HD.

El tanque de alimentación fue de forma cilíndrica de acrílico con una capacidad de 10 L (altura de 60 cm y diámetro de 19 cm) consta de una entrada y una salida que permite que la solución se recircule a la celda DiaClean®, además de una llave para purgar el tanque. En la parte inferior cuenta con una entrada para el ozono el cual se difunde en el líquido por medio de un difusor de piedra pómez (diámetro de 17 cm y grosor de 3 cm), en la parte superior consta de tapa de acrílico que cierra herméticamente el tanque, consta de una salida donde se transporta el ozono residual al destructor de ozono.

La recirculación de la solución a través de todo el sistema fue por medio de una tubería para agua potable de Polipropileno Copolímero Random (PP-R o tuboplus).

3.6.1 Parámetros evaluados en el sistema continuo Celda DiaClean®

Los parámetros que se evaluaron en el tratamiento electroquímico celda DiaClean® fue el flujo de alimentación y el tiempo. Este tratamiento se llevó a cabo con 3 L de solución de rojo de fenol a 5 ppm con un valor de pH de 6 ± 0.2 , con la densidad de corriente óptima ($j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$) la solución fue recirculada con la bomba peristáltica a diferentes velocidades de flujo de alimentación ($Q = 7, 14 \text{ y } 22 \text{ L min}^{-1}$). Se determinó el flujo óptimo al cual se obtuvo mayor degradación, se tomaron muestras cada 30 minutos. Se leyó el pH y la absorbancia a 432 nm en el equipo descrito en la figura 3.

En este sistema también se determinó la cantidad de ozono generado en el tratamiento y fue determinado por medio de la técnica colorimétrica de azul índigo.

3.7 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®

Para el tratamiento acoplado en sistema continuo ozono-electroquímico celda DiaClean® se acoplo el ozono al tanque de alimentación y se trataron 3 L de solución de rojo de fenol a 5 ppm con un valor de pH de 6 ± 0.2 , con los parámetros óptimos encontrados ($j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$).

3.7.1 Parámetros evaluados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®

El parámetro evaluado en el sistema continuo celda DiaClean® fue el tiempo, se tomaron muestras cada 10 minutos y se leyó el pH y la absorbancia a 432 nm en los equipos descritos en la figura 3.

3.8 Carbono Orgánico Total (COT)

Se determinó el carbono orgánico total en cada una de las muestras tomadas en los tratamientos tanto en sistema por lotes como sistema continuo. Esta medida nos indica la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y frecuentemente se utiliza para determinar la calidad del agua. El equipo utilizado fue un analizador de COT TOC-L marca SHIMADZU, el cual opera con aire ultrapuro.



Figura 8. a) Analizador de COT TOC-L SHIMADZU y b) Cromatógrafo de iones Thermo Scientific DIONEX Aquion®

3.9 Determinación de subproductos por Cromatografía de Iones

La determinación de subproductos obtenidos en los tratamientos se hizo en el equipo de cromatografía iónica Thermo Scientific Modelo DIONEX Aquion®, Automostreador AS-DV con detector de conductividad. El método se realizó con un volumen de inyección de 125 μL , fase móvil de NaOH 30 Mm Con un flujo de 1.5 mL min.⁻¹, usando una columna AS11-HC de 250 mm x 4 mm, la temperatura de la columna fue de 30°C y el tiempo de corrida fue de 20 minutos. Supresor Aniónico AERS500 de 4 mm x 4.8mm x 12.1 cm con un amperaje máximo de 500 mA el software Chomeleon 7.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización y degradación de rojo de fenol

Espectro de absorción de rojo de fenol

En los procesos de oxidación avanzada aplicados en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes y sistema continuo, se analizó el porcentaje de degradación de acuerdo a las absorbancias obtenidas de cada muestra tomada en los diferentes tratamientos.

Este porcentaje se determinó utilizando la ecuación (7), la cual relaciona las absorbancias obtenidas en la muestra inicial y la muestra en el tiempo *i*.

$$\%Deg = \left(\frac{Ab_0 - Ab_i}{Ab_0} \right) * 100 \quad (7)$$

Donde:

% Deg, Porcentaje de degradación, **Ab₀**, Absorbancia inicial, **Ab_i**, Absorbancia en el tiempo *i*.

Los resultados de las absorbancias para determinar la degradación fueron tomados a la longitud de onda de 432 nm. De acuerdo al porcentaje obtenido se determinaron las condiciones óptimas de degradación.

4.2 Procesos de oxidación avanzada en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes

Los procesos de oxidación avanzada en sistema por lotes utilizados en la degradación de rojo de fenol fueron tratamiento de ozonación, tratamiento electroquímico y acoplado ozono-electroquímico, cabe mencionar que los experimentos se llevaron a cabo por triplicado y los resultados muestran el promedio de cada uno, los cuales se describen a continuación.

4.2.1 Tratamiento de Ozonación

El tratamiento con ozono se realizó con las características descritas en el capítulo anterior sección 3.3 con los parámetros descritos en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros utilizados en el tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol

Parámetro	Valor
Concentración de ozono	9 mg O ₃ L ⁻¹
Concentración de rojo de fenol	5 mgL ⁻¹
Tiempo de tratamiento	60 minutos
Toma de muestra	Cada 10 minutos
Volumen tratado	1 L

La figura 9, muestra el espectro de absorbancia de las muestras tomadas durante el tratamiento de ozonación para la degradación de rojo de fenol,

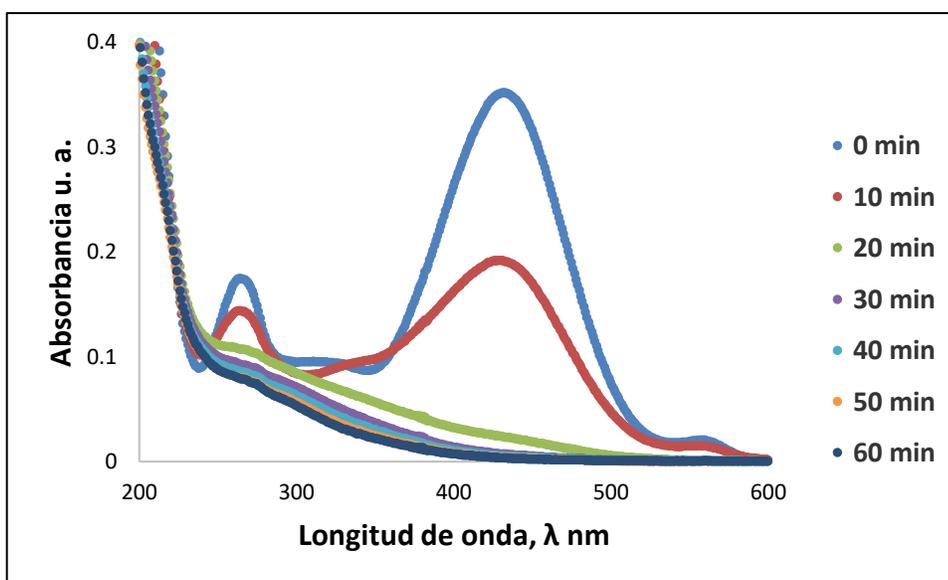


Figura 9. Espectro de Absorbancia de UV-Vis en el tratamiento de ozonación para la degradación de rojo de fenol

En el espectro de absorbancia de la figura 9 se muestra cómo se va dando la degradación del rojo de fenol durante el tratamiento de ozonación. Al minuto 0, es decir solución de rojo de fenol sin tratamiento, se observan picos característicos a las longitudes de onda de 557 y 432 nm que corresponden a la estructura cromófora del rojo de fenol mientras que a la longitud de 264 nm corresponde al anillo bencénico.

A los 10 minutos de tratamiento, se siguen observando los picos característicos del espectro de rojo de fenol, **pero** con menor absorbancia en las longitudes de onda de 432 y 264 nm, lo que nos indica que la concentración del rojo de fenol está disminuyendo. A partir del minuto 20 en adelante, el espectro de absorbancia muestra que los picos a dichas longitudes de onda desaparecen, lo cual quiere decir que el rojo de fenol se ha degradado.

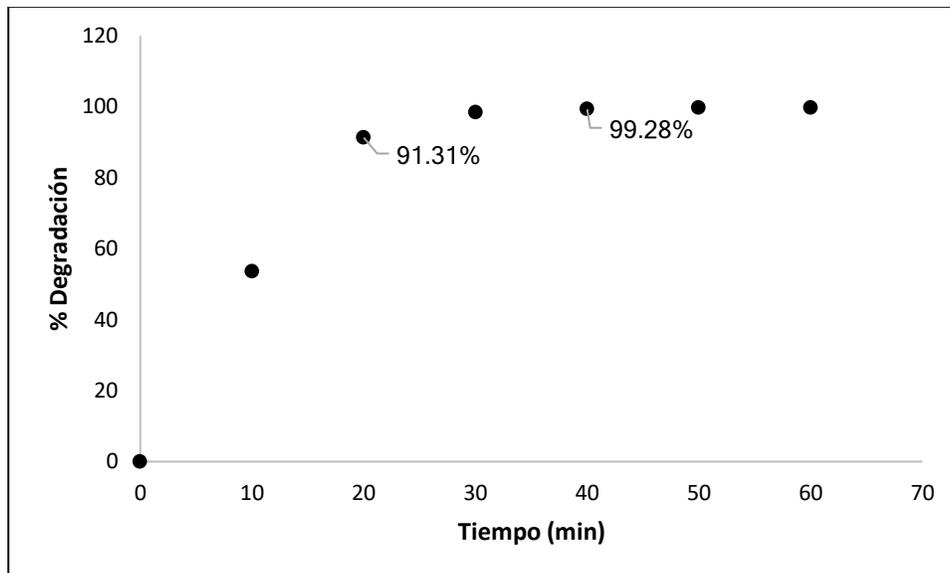


Figura 10. % de degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación

La figura 10 muestra el % de degradación en el tratamiento de ozonación, en la cual se observa que a los 20 minutos de tratamiento se obtiene una disminución importante en la concentración de rojo de fenol ya que se obtiene 91% de degradación y para los 40 minutos ya se tiene el 99%.

4.2.2 Tratamiento electroquímico

En el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol se analizó la densidad de corriente (j) en tres valores diferentes 10, 20 y 30 mAcm⁻², el equipo y electrodos utilizados se mencionan en el capítulo anterior sección 3.4. Los parámetros utilizados en este tratamiento se describen en la tabla 11.

Tabla 11. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol

Parámetro	Valor
Electrodos	DDB (ánodo) Acero inoxidable (cátodo)
Concentración de rojo de fenol	5 mgL ⁻¹
Tiempo de tratamiento	300 minutos
Toma de muestra	Cada 30 minutos
Volumen tratado	1 L
Densidad de corriente (<i>j</i>)	10, 20 y 30 mAcm ⁻²
Electrolito	Na ₂ SO ₄ 0.05 M

Se realizaron pruebas con los parámetros descritos en la tabla anterior con cada una de las densidades de corriente propuestas con el fin de determinar en cuál de ellas se obtiene mayor % de degradación de rojo de fenol, la figura 11 muestra los resultados obtenidos en estas pruebas.

Analizando los resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico a los tres valores de densidad de corriente, se determinó que el valor óptimo es la *j* de 30 mAcm⁻², debido a que se obtiene un 94 % de degradación a los 300 minutos que duró el tratamiento, en comparación con la de 20 mAcm⁻² al cual se obtuvo 91 % y para 10 mAcm⁻² un 88 % de degradación.

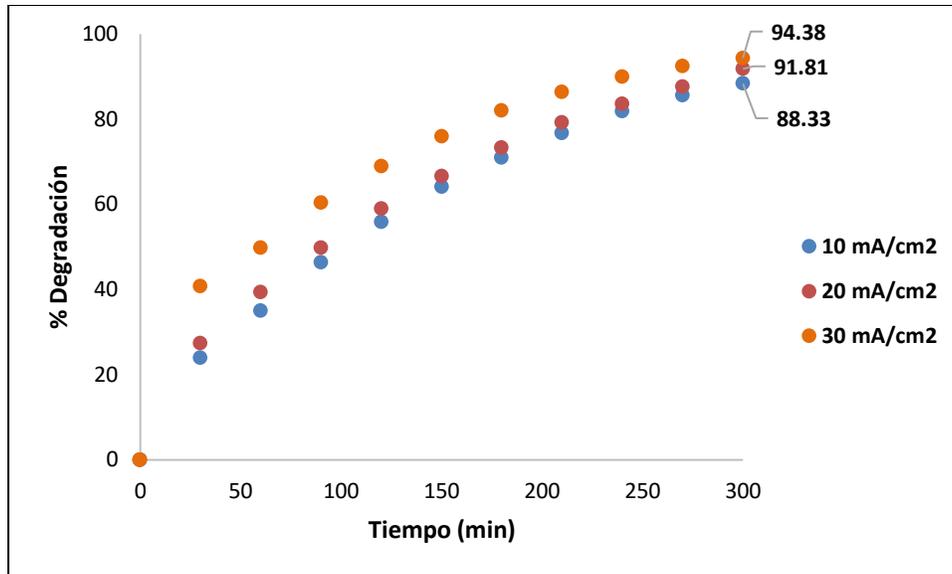


Figura 11. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico a $j = 10, 20$ y 30 mAcm^{-2}

La figura 12 que se presenta a continuación muestra el espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento electroquímico a la densidad de corriente de 30 mAcm^{-2} .

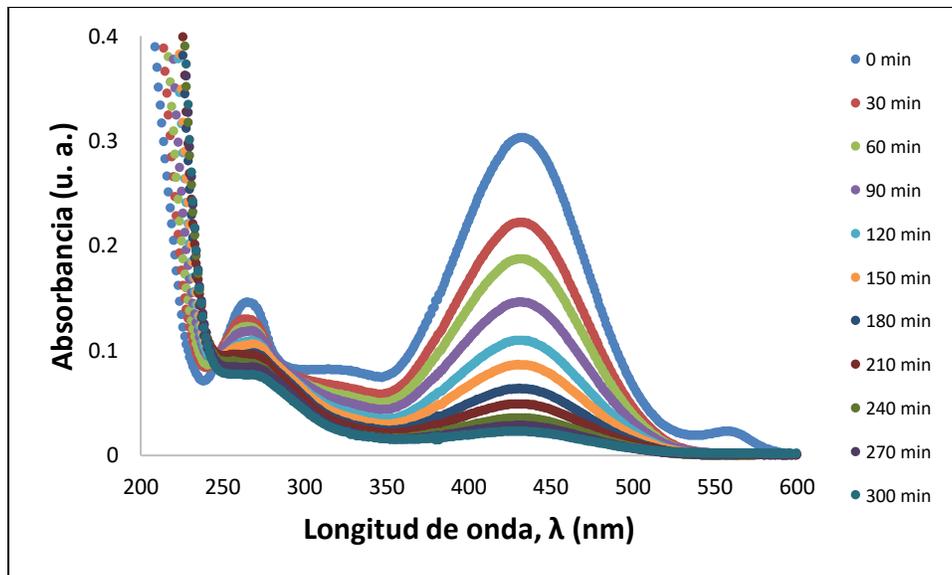


Figura 12. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$

En la gráfica anterior se observa como la concentración de rojo de fenol va disminuyendo durante el tratamiento, a partir del minuto 30 el pico característico a la longitud de onda de 557 nm desaparece, esto sucede debido a la disminución del valor de pH. También se observa que a la longitud de onda de 264 nm las crestas van disminuyendo, esto quiere decir que las especies aromáticas se van degradando mientras transcurre el tiempo de tratamiento.

4.2.3 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico

Una vez analizados los resultados obtenidos en los tratamientos de ozonación y electroquímico en forma individual para encontrar los valores óptimos en donde se obtiene mayor degradación de rojo de fenol, se combinaron los tratamientos de ozonación y electroquímico para determinar si en forma acoplada se obtiene mayor degradación de rojo de fenol en menor tiempo. El equipo usado para este sistema se describe en el capítulo 3 sección 3.5 los parámetros utilizados se detallan en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol

Parámetro	Valor
Electrodos	DDB (ánodo) Acero inoxidable (cátodo)
Concentración de rojo de fenol	5 mg/L
Concentración de O ₃	9 mg/L
Tiempo de tratamiento	60 minutos
Toma de muestra	Cada 10 minutos
Volumen tratado	1 L
Densidad de corriente (<i>j</i>)	30 mA/cm ²
Electrolito	Na ₂ SO ₄ 0.05 M

El espectro de absorción de UV-Vis obtenido en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico se muestra en la figura 13.

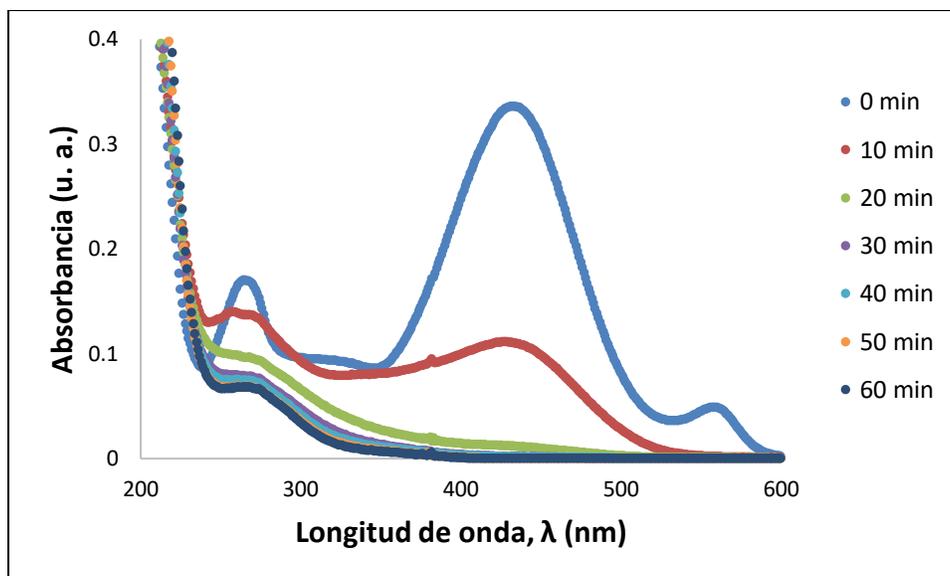


Figura 13. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento acoplado ozono-electroquímico en la degradación de rojo de fenol

Como se puede observar en el espectro de absorbancia del tratamiento acoplado ozono-electroquímico la disminución de la absorbancia se lleva a cabo más rápido que en los tratamientos individuales. También se observa la disminución de los picos característicos tanto de las longitudes de onda de los cromóforos como de las especies aromáticas.

El % de degradación de rojo de fenol obtenido en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes se muestra en la figura 14, se observa que a partir de los 30 minutos de tratamiento ya se tiene el 99% de degradación, en comparación con el tratamiento de ozonación por lotes que se obtiene el 99% de degradación a partir de los 40 minutos.

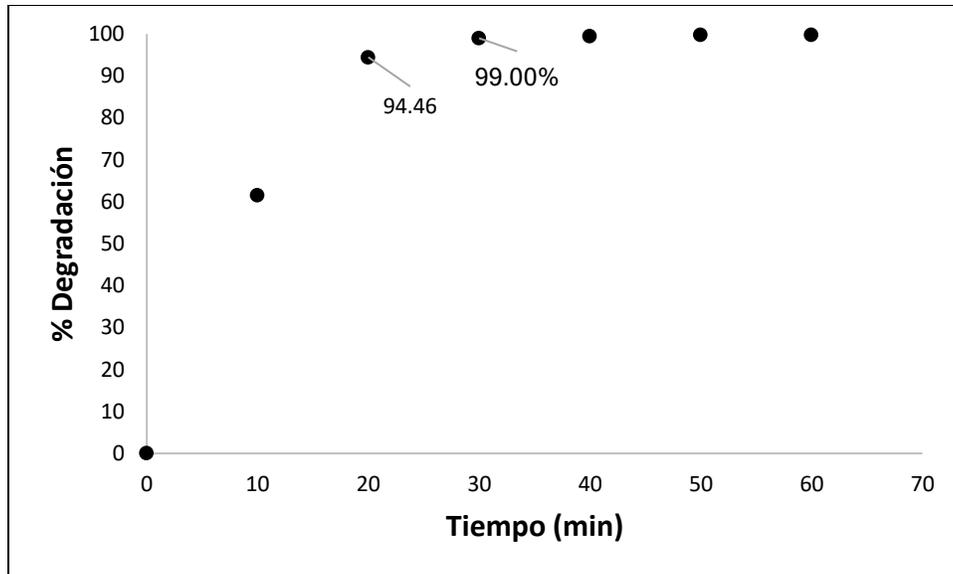


Figura 14. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes

4.3 Procesos de oxidación avanzada en la degradación de rojo de fenol en sistema continuo Celda DiaClean®

Una vez analizado los resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes y obtenido las condiciones óptimas de operación, se realizaron las pruebas en el tratamiento continuo celda DiaClean®, primero se estudió la influencia del flujo de alimentación (Q) con tres diferentes valores propuestos, 7, 14 y 22 L/min. Los resultados se muestran a continuación.

4.3.1 Tratamiento continuo electroquímico Celda DiaClean®

El equipo utilizado, está descrito en el capítulo 3 sección 3.6. los parámetros utilizados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros utilizados en el tratamiento electroquímico celda DiaClean(R) en la degradación de rojo de fenol

Parámetro	Valor
Electrodos	DDB (ánodo) Acero inoxidable (cátodo)
Concentración de rojo de fenol	5 mg/L
Flujo de alimentación (Q)	7,14 y 22 L/ min
Tiempo de tratamiento	180 minutos
Toma de muestra	Cada 30 minutos
Volumen tratado	3 L
Densidad de corriente (<i>j</i>)	30 mA/cm ₂
Electrolito	Na ₂ SO ₄ 0.05 M

Se realizaron las pruebas del tratamiento electroquímico celda DiaClean® donde se analizaron los resultados a los diferentes flujos de alimentación. La figura 15 presenta la comparación de los porcentajes de degradación obtenidos.

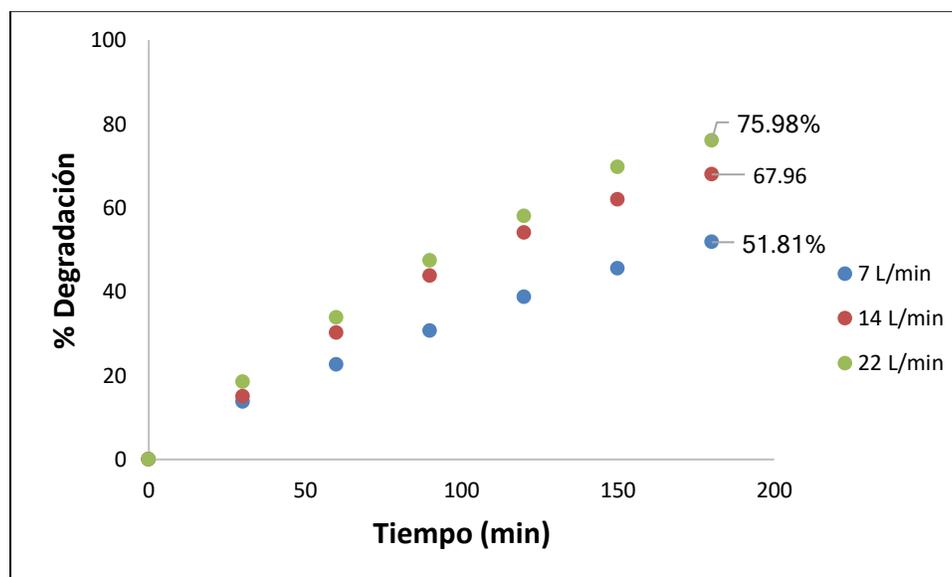


Figura 15. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, Q = 7, 14 y 22 Lmin⁻¹

Como se puede observar en la figura 15 el flujo óptimo fue el de 22 Lmin⁻¹, ya que se obtiene un % de degradación de 76 % mientras que para el flujo de 14 Lmin⁻¹ se obtiene el 67.96 % y para el de 7 Lmin⁻¹ solo se alcanzó un 51.81 %.

4.3.2 Tiempo de residencia

El tiempo de residencia hidráulica (τ), es el tiempo promedio que cada elemento del volumen alimentado en el reactor permanece en el sistema antes de alcanzar la salida, y se representa de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (8)$$

Donde: τ es el tiempo de residencia (s), V, volumen del reactor celda DiaClean® (L) y Q, es el caudal (Ls⁻¹)

Se analizó el tiempo de residencia en la celda DiaClean® para cada uno de los flujos estudiados en este reactor. En el capítulo 3 sección 3.6, se describen las características del reactor celda DiaClean® del cual el área efectiva de los electrodos es de 70 cm² y tienen una separación de 0.5 cm entre ellos, a partir de estos datos se obtuvo un volumen promedio del reactor, los resultados obtenidos para cada uno de los flujos estudiados se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Tiempos de residencia en la celda DiaClean®, para los flujos de alimentación estudiados

V (L)	Q (L/s)	τ (s)
0.035	0.117	0.30
0.035	0.233	0.15
0.035	0.367	0.10

Los resultados del tiempo de residencia para cada uno de los flujos estudiados muestran que entre menos volumen por segundo pase por el reactor hay mayor tiempo de contacto con los electrodos, sin embargo, el flujo de alimentación donde se obtuvo mayor degradación de rojo de fenol fue de 22 Lmin^{-1} (0.367 Ls^{-1}) el cual tiene menor tiempo de residencia en el reactor, pero como el flujo es más rápido hay mayor tiempo de recirculación hacia el reactor.

La figura 16 muestra el espectro de absorbancia UV-Vis del tratamiento electroquímico Celda DiaClean® con flujo de alimentación (Q) de 22 Lmin^{-1} , se observa como disminuye la absorbancia mientras transcurre el tiempo del tratamiento. Si se compara con el espectro de absorbancia del tratamiento electroquímico en sistema por lotes se observan los mismos rasgos en los picos característicos del espectro de rojo de fenol a los 0 min sin tratamiento, mientras avanza el tiempo de tratamiento desaparecen a las longitudes de onda de 264 y 557 nm.

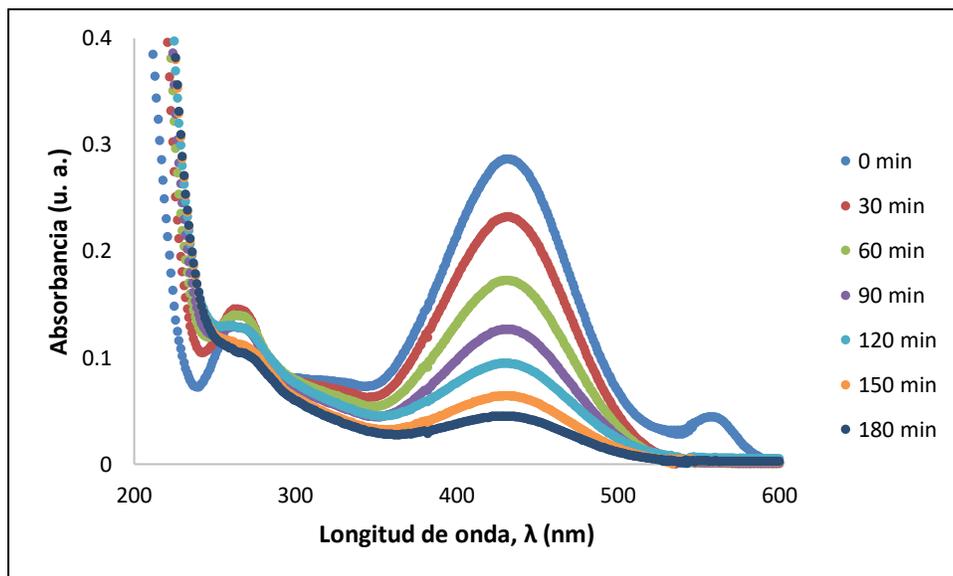


Figura 16. Espectro de absorbancia de UV-Vis del tratamiento electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol, $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$

Una vez analizado y determinado el flujo de alimentación óptima donde se obtiene mayor degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico continuo Celda DiaClean®, se acoplo el sistema con ozono, el cual se inyecta en el fondo del tanque de alimentación.

4.3.2 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean® en sistema continuo

El equipo utilizado para este tratamiento ya está descrito en el capítulo 3 sección 3.7 los parámetros usados se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Parámetros utilizados en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol

Parámetro	Valor
Celda DiaClean®	DDB (ánodo) Acero inoxidable (cátodo)
Concentración de rojo de fenol	5 mgL ⁻¹
Concentración de ozono	9.4 mg O ₃ L ⁻¹
Flujo de alimentación (Q)	22 L/ min
Tiempo de tratamiento	30 minutos
Toma de muestra	Cada 2 minutos
Volumen tratado	3 L
Densidad de corriente (<i>j</i>)	30 mAcm ⁻²
Electrolito	Na ₂ SO ₄ 0.05 M

La degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico celda DiaClean® se llevó a cabo muy rápido por lo que se tomaron muestras cada 2 minutos, el espectro de absorción de UV-Vis se presenta en la figura 17, donde se observa como la absorbancia de las muestras tomadas durante el tratamiento disminuye en forma rápida, desapareciendo los picos característicos del espectro de absorbancia de rojo de fenol sin tratamiento.

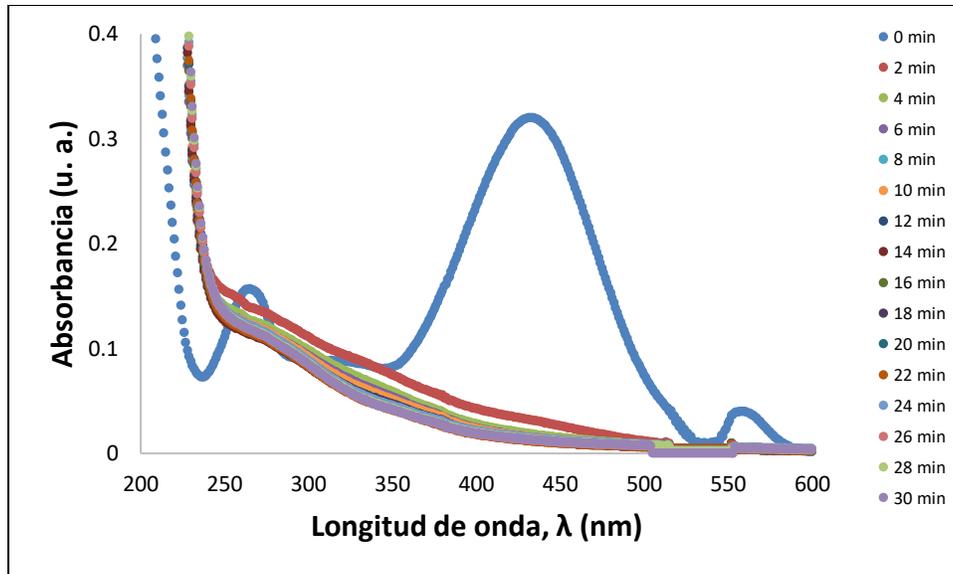


Figura 17. Espectro de absorbanca de UV-Vis del tratamiento acoplado en sistema continuo ozono-electroquímico celda DiaClean® en la degradación de rojo de fenol

Como se mencionó anteriormente el espectro de absorbanca de UV-Vis disminuye drásticamente a los 2 minutos de tratamiento, continúa disminuyendo hasta llegar a un límite en el cual la absorbanca se mantiene constante, y por consecuencia el porcentaje de degradación queda constante como se muestra en la figura 18.

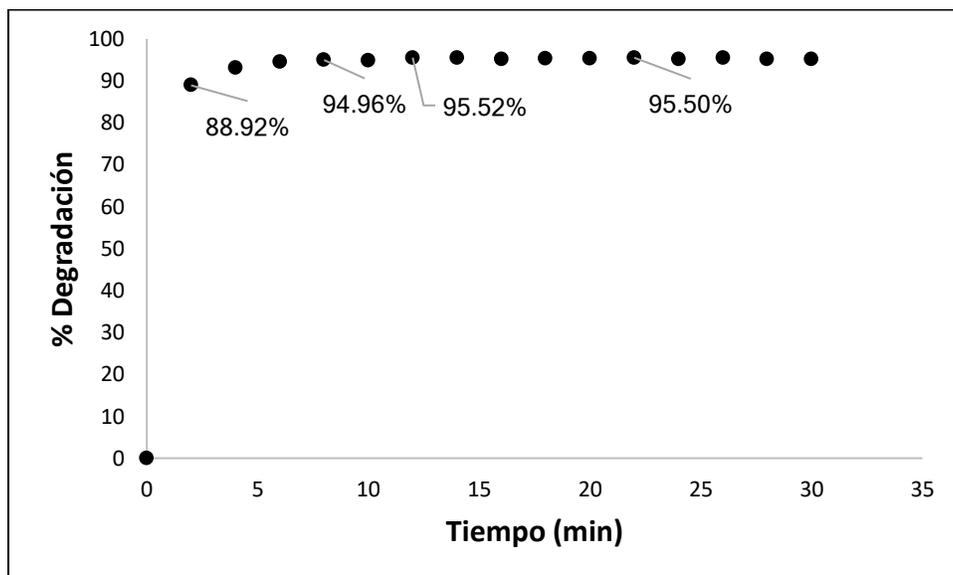


Figura 18. % de Degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado en sistema continuo ozono-electroquímico celda DiaClean®

En la figura anterior se observa que a partir del minuto 2 del tratamiento se obtiene una importante degradación de rojo de fenol obteniendo un 88.9% de degradación y a partir de los 12 minutos se obtiene la máxima degradación obtenida en este tratamiento que es de 95.5% quedando constante hasta los 30 minutos.

Comparando los resultados en cuanto al % de degradación de los tratamientos en los sistema por lotes y continuo, se observa que el tratamiento acoplado en continuo ozono-electroquímico celda DiaClean® se obtiene mayor eficiencia, ya que en tan solo 12 minutos se obtiene un porcentaje de degradación de 95% cuando se está tratando un volumen de 3 L y para el tratamiento acoplado ozono-electroquímico por lotes donde se obtiene un 99% de degradación en un volumen de 1 L y en un tiempo de 30 minutos.

4.4 Efecto del pH en los tratamientos en sistema por lotes y en continuo en la degradación de rojo de fenol

En cada uno de los tratamientos aplicados en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes y en continuo se presenta una disminución en el pH durante el tratamiento, los resultados en las condiciones óptimas se muestran en las siguientes figuras.

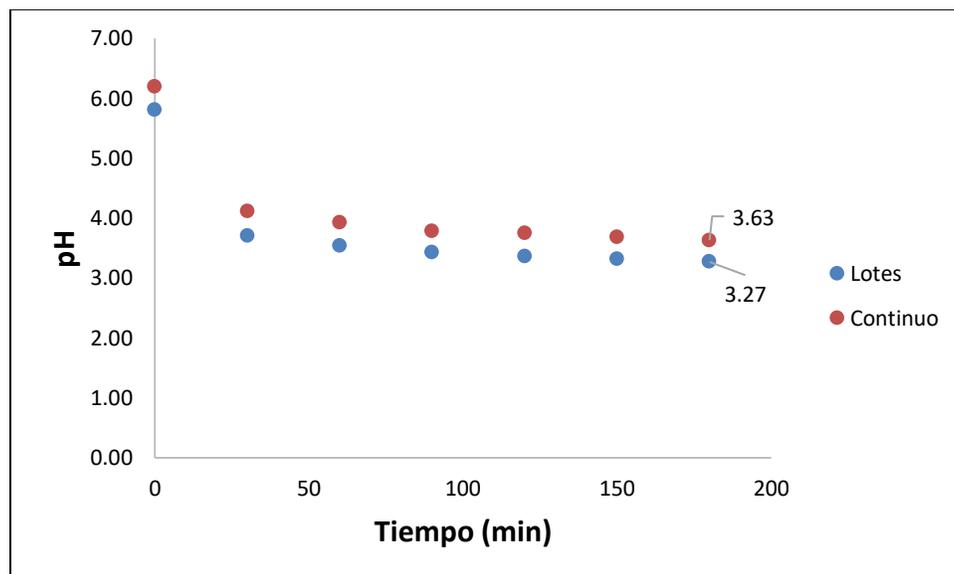


Figura 19. Comparación de los valores de pH en los tratamientos electroquímicos en sistema por lotes y sistema continuo.

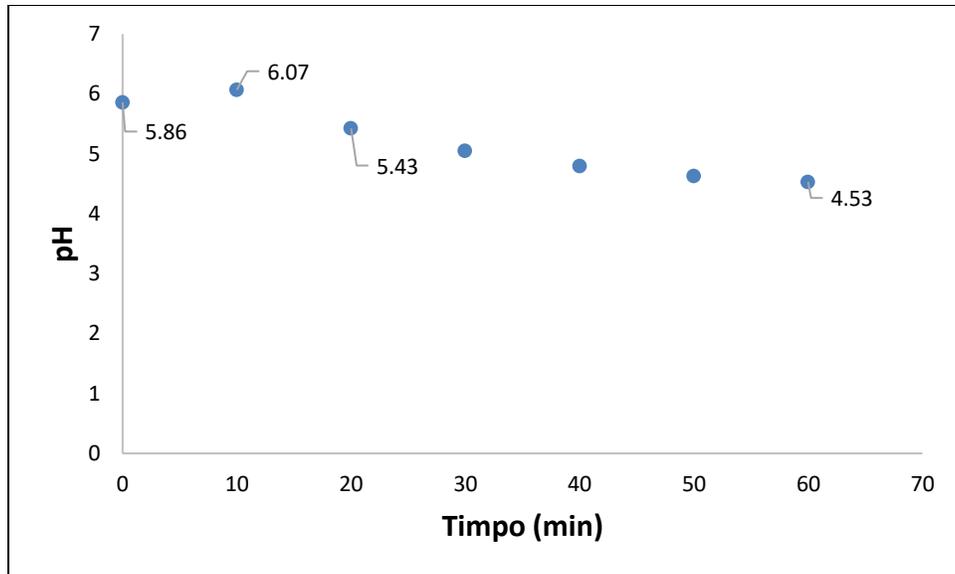


Figura 20. Efecto del pH en el tratamiento de ozonación en sistema por lotes

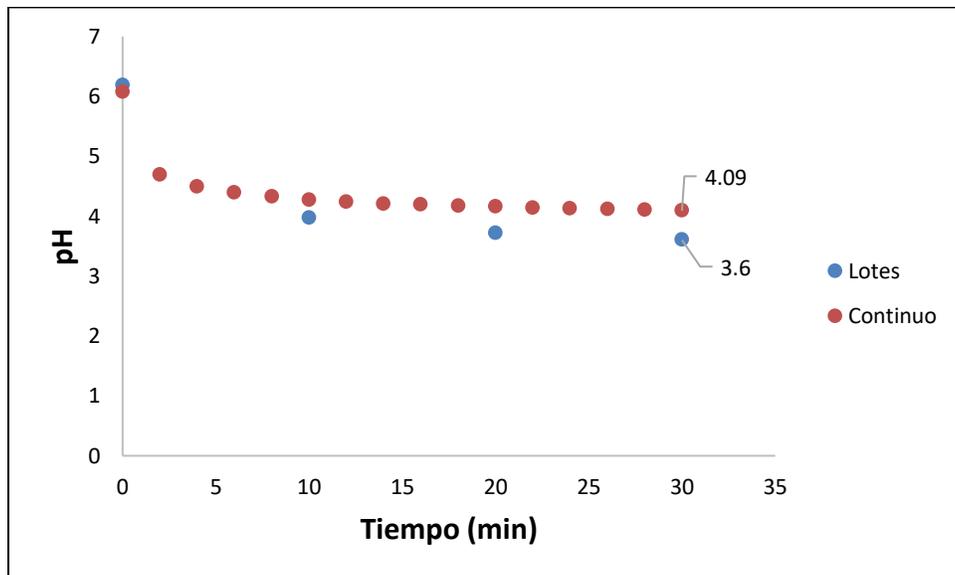


Figura 21. Comparación del pH en los tratamientos acoplados ozono-electroquímico en sistema por lotes y sistema continuo

Las figuras 19, 20 y 21 muestran el efecto del pH en cada uno de los tratamientos aplicados a la degradación de rojo de fenol, se observa que al medir la primera muestra el pH disminuye rápidamente y continúa disminuyendo al transcurrir el tiempo de tratamiento.

Para el caso del tratamiento de Ozonación en los primeros 10 minutos de tratamiento el pH aumenta 0.2 unidades y después comienza a disminuir. Algunos autores mencionan que en tratamientos de ozonación de sistemas acuosos con pH cercanos al neutro se llegan a formar iones bicarbonato y carbonatos lo que explicaría el aumento de pH a los 10 minutos de tratamiento.

El pH promedio final en los tratamientos electroquímicos tanto en lotes como continuo es de 3.45, para los tratamientos acoplados ozono-electroquímico es de 3.85 y el tratamiento de Ozonación es de 4.53. La disminución del pH es debido a que en los tratamientos la molécula de rojo de fenol con ayuda de los radicales hidroxilos se va degradando hasta llegar a los ácidos carboxílicos, lo que provoca que al final las muestras presenten un pH ácido.

4.5 Formación de ozono como subproducto de oxidación

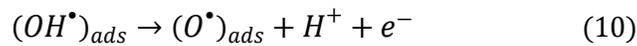
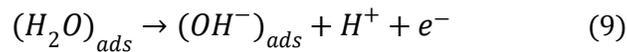
La literatura menciona que cuando se llevan a cabo tratamientos de degradación de contaminantes con procesos de oxidación avanzada (POA's), se espera que se forma el radical hidroxilo que es la especie más oxidante que ayuda a degradar los contaminantes hasta llegar a la mineralización (H_2O y CO_2), sin embargo, en la oxidación electroquímica se generan especies oxidantes secundarias en la superficie del electrodo que ayudan a degradar más rápido dichos contaminantes, estos pueden ser además de los radicales hidroxilo, ozono, peróxido de hidrógeno, peroxosulfatos, cloruros, entre otros.

Uno de los oxidantes secundarios identificados en los tratamientos electroquímicos llevados a cabo en esta investigación fue la generación de ozono, del cual los resultados se muestran en la siguiente sección.

4.5.1 Formación de ozono como oxidante secundario

Uno de las principales especies que se llegan a formar en los procesos electroquímicos es el ozono, el cual gracias a su poder oxidante (2.07V) que junto con los radicales hidroxilos (2.8V) ayudan a degradar más rápido los contaminantes orgánicos.

Algunos autores como (Awad, et al., 2015) y (Gibson, et al., 2016) mencionan que la generación de ozono es anódica y se lleva a cabo en 4 pasos, el primer y segundo paso ocurren en el momento de aplicar corriente a la superficie del ánodo en el cual se lleva a cabo la disociación del agua formando productos intermedios antes de la formación de ozono, el cual se describe en las ecuaciones (9) y (10). En el tercer paso se presenta la formación de O_2 a partir de oxígeno molecular como se muestra en la ecuación (11) y el cuarto paso la formación de ozono a partir del oxígeno, ecuación (12).



Se analizó la formación de ozono en los tratamientos electroquímicos en sistema por lotes y en continuo, los resultados se determinaron de acuerdo a la técnica colorimétrica azul índigo descrita en el capítulo 3 sección.3.3.1, de la misma forma que se hizo para determinar la concentración de ozono para el tratamiento de ozonación.

4.5.2 Formación de ozono en sistema por lotes

El análisis de la formación de ozono en el tratamiento electroquímico se determinó en las condiciones óptimas, es decir, con una densidad de corriente (j) de 30 mA/cm², los resultados se describen a continuación.

De acuerdo a la técnica colorimétrica de azul índigo se toman los datos obtenidos a la longitud de onda de 600 nm. Como se observa en la figura 22 a dicha longitud de onda los espectros de las muestras tomadas cada 30 minutos son constantes por lo que aplicando la fórmula para calcular la concentración de ozono se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 16.

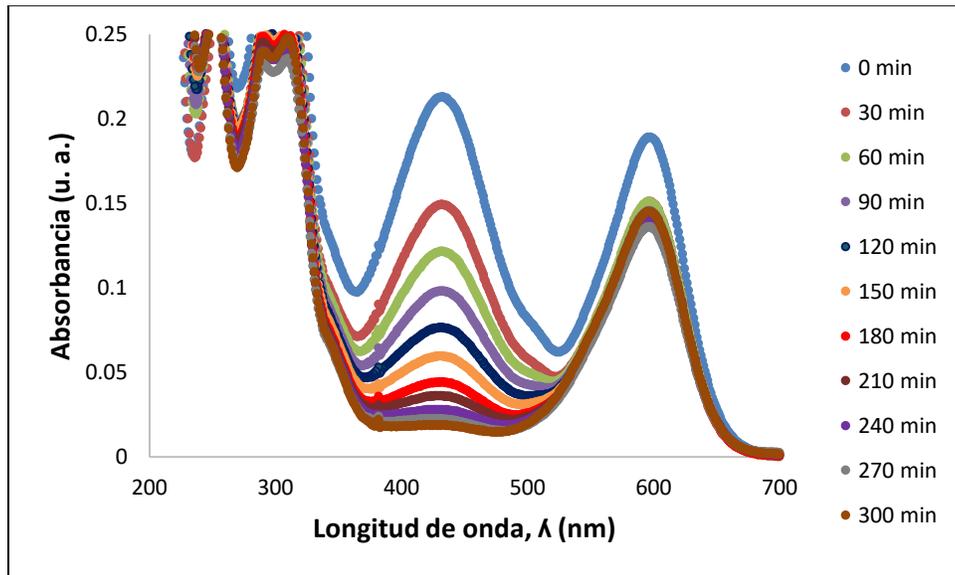


Figura 22. Espectro de absorción de UV-Vis de la formación de ozono en el sistema electroquímico por lotes

Tabla 16. Concentración de ozono formado en el tratamiento electroquímico por lotes

Tiempo (min)	Absorbancia (600 nm) promedio	[O ₃] mg/L
0	0.1928	0
30	0.1673	1.0755
60	0.1688	1.0105
90	0.1678	1.0529
120	0.1639	1.2180
150	0.1603	1.3694
180	0.1704	0.9426
210	0.1602	1.3725
240	0.1368	2.3561
270	0.1360	2.3906
300	0.1324	2.5435
	Promedio	1.53

Analizando los resultados obtenidos en los cálculos obtenidos en la formación de ozono en el tratamiento electroquímico de rojo de fenol en sistema por lotes se obtuvo en promedio una concentración de ozono de **1.53 mg O₃/L**.

4.5.3 Formación de ozono en sistema continuo

La formación de ozono en el tratamiento electroquímico para la degradación de rojo de fenol en sistema continuo se analizó en las condiciones óptimas de operación para este sistema, es decir, densidad de corriente (j) de 30 mAcm⁻² y un flujo de alimentación de (Q) de 22 Lmin⁻¹. La figura 23 muestra el espectro de absorbancia de UV-Vis de la formación de ozono en el tratamiento electroquímico en sistema continuo y en la tabla 17 se observan las concentraciones obtenidas en cada una de las muestras analizadas.

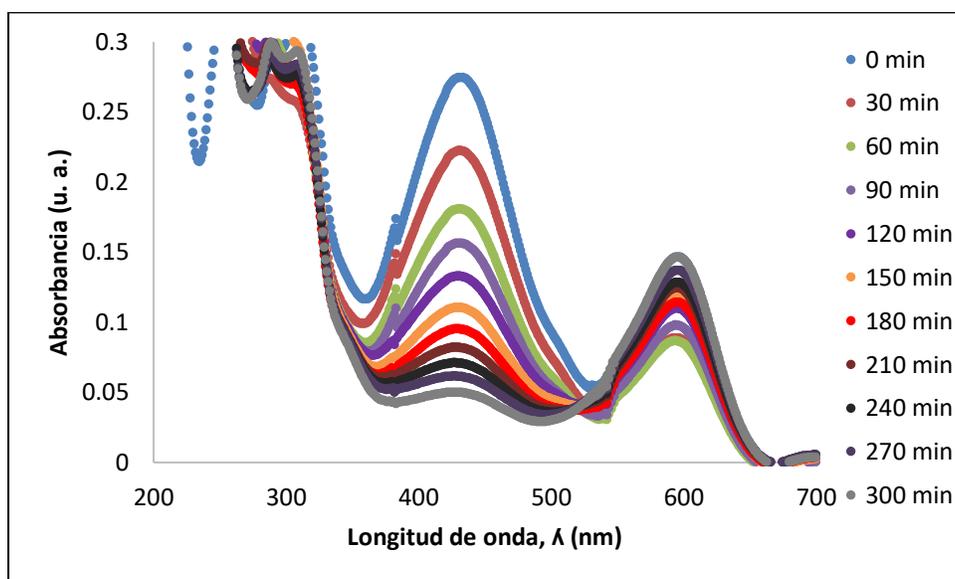


Figura 23. Espectro de absorción de UV-Vis de la formación de ozono en el sistema electroquímico en continuo

La figura 23 muestra las mismas características encontradas en la figura 22 donde en la longitud de onda de 600 nm se observa como los espectros de absorción se van haciendo constantes y después aumenta lo que nos indica una concentración de ozono similar en cada una de los primeros minutos del tratamiento y después el ozono formado se va consumiendo.

Tabla 17. Concentración de ozono formado en el tratamiento electroquímico en sistema continuo

Tiempo (min)	Absorbancia (600 nm) promedio	[O ₃] mg/L
0	0.1472	0
30	0.0825	2.7220
60	0.0790	2.8721
90	0.0927	2.2944
120	0.1042	1.8077
150	0.1075	1.6707
180	0.1098	1.5732
	Promedio	2.16

En promedio se obtuvo una concentración de ozono de **2.16 mg O₃/L** en el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol en sistema continuo.

Comparando los resultados obtenidos en la formación de ozono en sistema por lotes y sistema continuo, se observa que hay más producción de ozono en el sistema continuo, esto puede ser debido a que el área de los electrodos es mayor para el sistema continuo (área de 70 cm²) que para el sistema por lotes (área de 50 cm²).

4.6 Carbono Orgánico Total (COT)

Se determinó el Carbono Orgánico Total (COT) en cada uno de los tratamientos estudiados, esta medida nos ayuda a confirmar que tanto se degradó la materia orgánica y cuánto faltaría por degradar. Los resultados se observan a continuación.

4.6.1 Tratamiento en sistema por lotes

Las figuras 24, 25 y 26 muestran la disminución del COT en los tratamientos de ozonación, electroquímico y acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes, en las cuales se observa que el rojo de fenol tiene un valor de **1884 mg/L** sin tratamiento y al transcurrir el tiempo de cada tratamiento se obtiene poca disminución del COT, para el

tratamiento de ozonación se obtiene una disminución del 15.5 % en 60 minutos, para el electroquímico un 26.17 % en 300 minutos y para el acoplado ozono-electroquímico se obtiene un 15.7 % en 60 minutos.

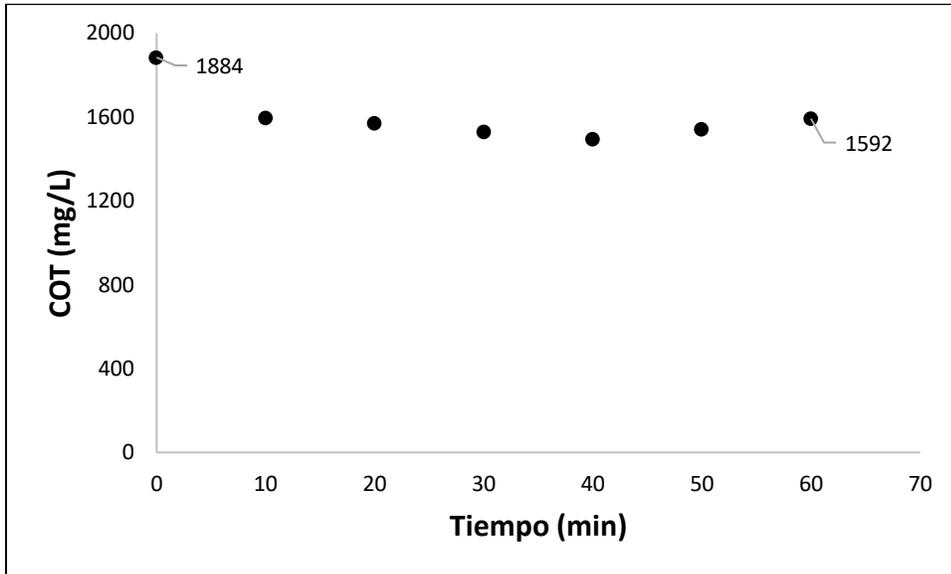


Figura 24. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación en sistema por lotes

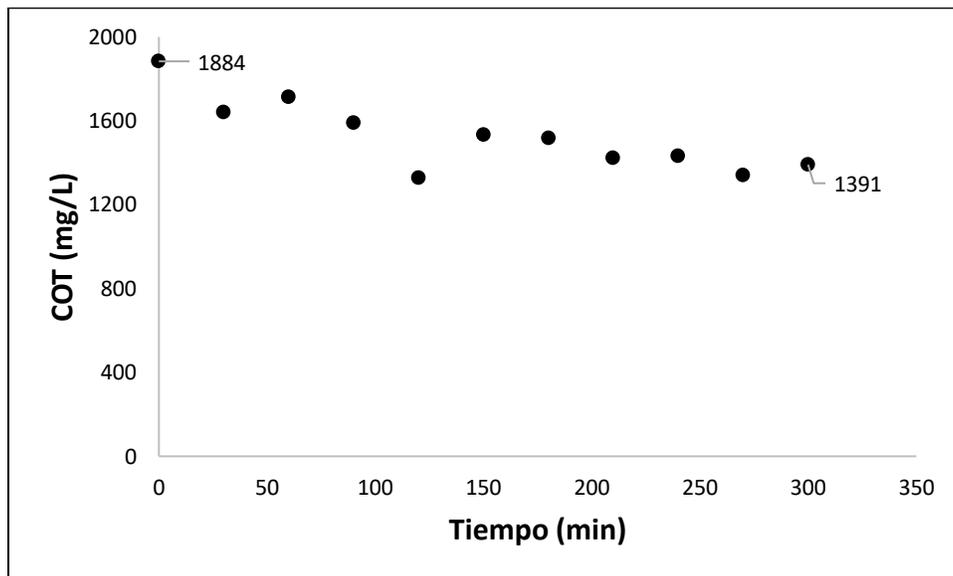


Figura 25. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico en sistema por lotes

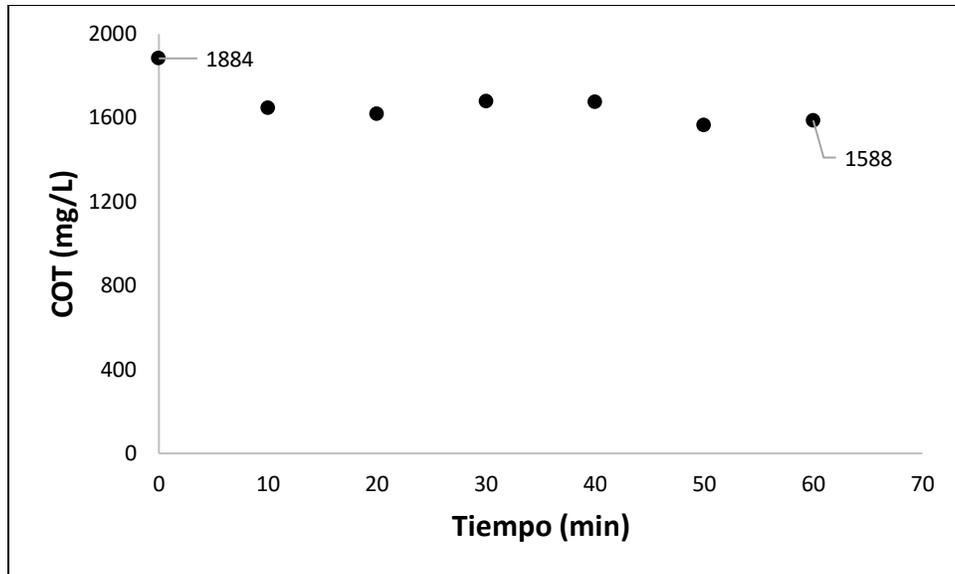


Figura 26. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes

4.6.2 Tratamiento en sistema Continuo

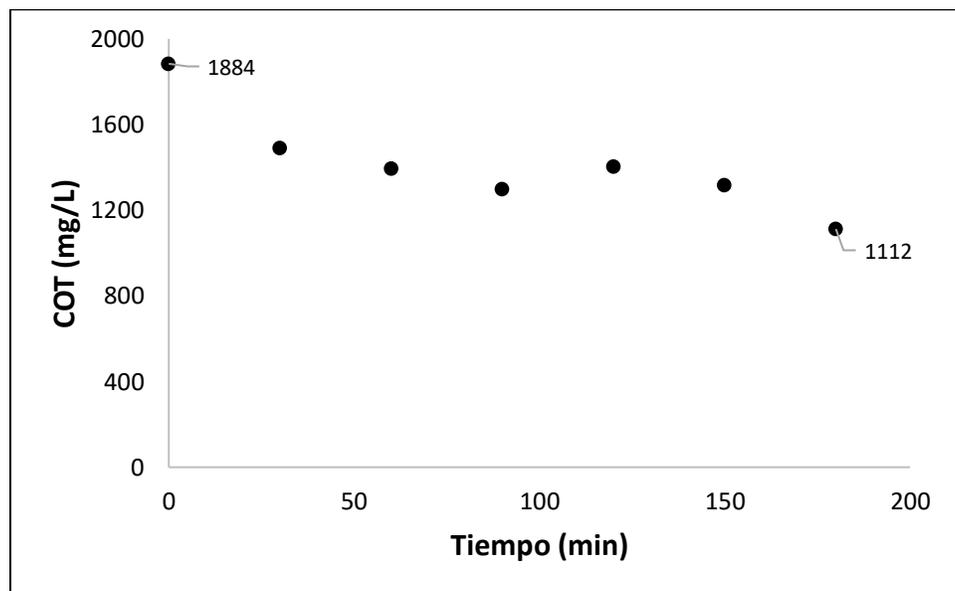


Figura 27. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico en sistema continuo

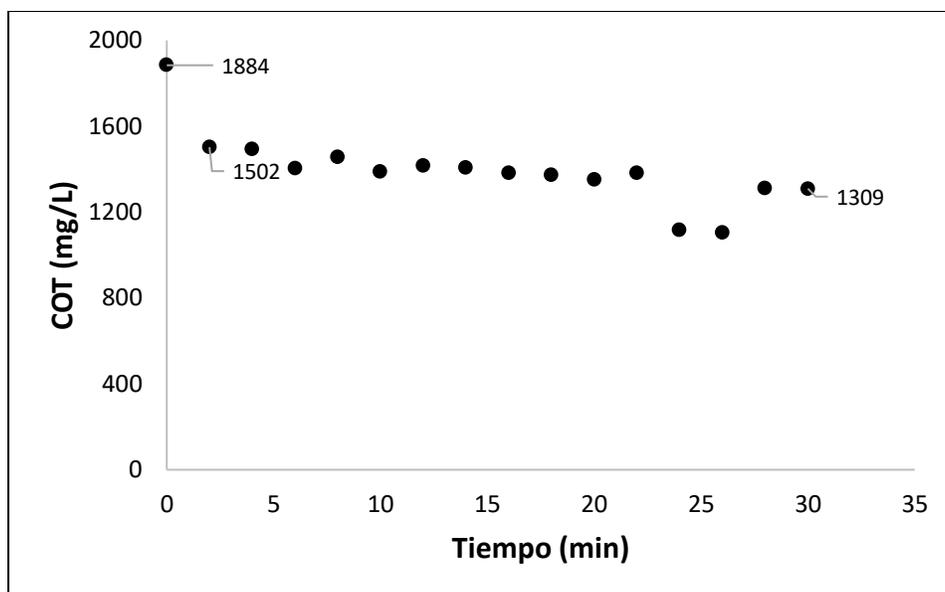


Figura 28. Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema continuo

El análisis de COT para el sistema continuo en la celda DiaClean® se observan en las figuras 27 y 28. Al igual que en el sistema por lotes se observa que mejora la disminución del COT, ya que para el tratamiento electroquímico se obtiene una disminución del 41 % en 180 minutos y para el acoplado ozono-electroquímico tenemos un 30.5 % en 30 minutos.

Si comparamos los % de disminución del COT en los dos sistemas por lotes y continuo se observa que se mejora la degradación de rojo de fenol en sistema continuo ya que para el tratamiento electroquímico se obtiene el 19.4% en sistema por lotes y 41% en sistema continuo en 180 minutos para ambos sistemas. Sin embargo, resulta mejor el sistema acoplado ozono-electroquímico, debido que se obtiene 10.8% para el sistema por lotes y un 30.5% en el sistema continuo en 30 minutos de tratamiento para ambos sistemas.

Los resultados obtenidos en el Carbono Orgánico Total en la degradación de rojo de fenol no son altos, esto puede ser debido al alcohol etílico utilizado en la dilución del rojo de fenol, ya que este compuesto no se degrada al mismo tiempo que el rojo de fenol.

4.7 Cinética de degradación

Al analizar la cinética de velocidad de los tratamientos en sistema por lotes se encontró que corresponden a una cinética de pseudo primer orden a partir de la absorbancia obtenida a 432 nm, el cual está basado en la velocidad de degradación (r), y se expresa de la siguiente manera:

$$r = -\frac{dA}{dt} = kA \quad (13)$$

Donde: A , es la absorbancia (u. a.), t , tiempo (min) y k (min^{-1}) es la constante de velocidad.

Ecuación integrada: $\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = kt \quad (14)$

Para determinar que sea de primer orden se grafica $\ln(A_0/A_t)$ en función del tiempo, t , dando como resultado una línea con un coeficiente de correlación cercano a la unidad. Los resultados de los tratamientos en sistema por lotes se muestran a continuación.

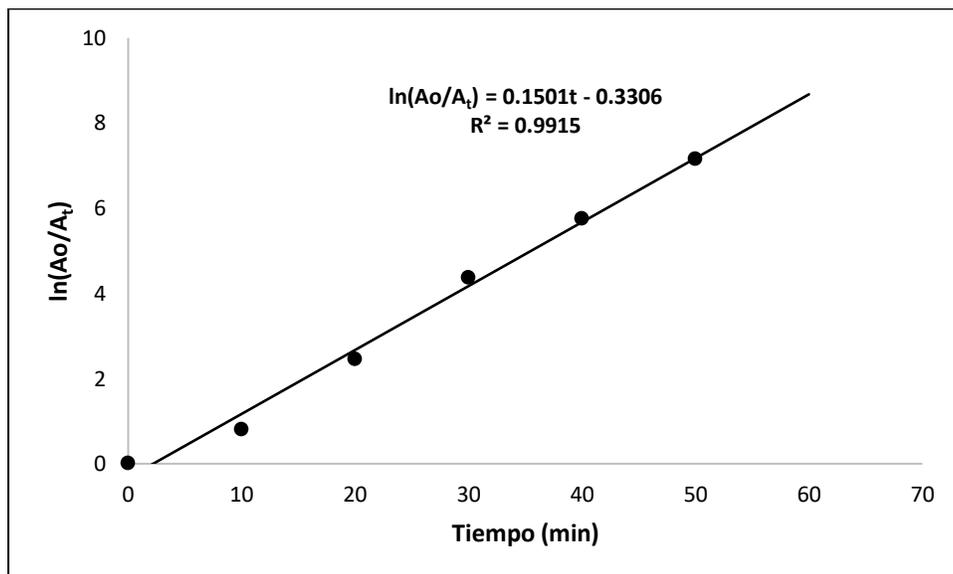


Figura 29. Cinética de degradación del tratamiento de ozonación en sistema por lotes

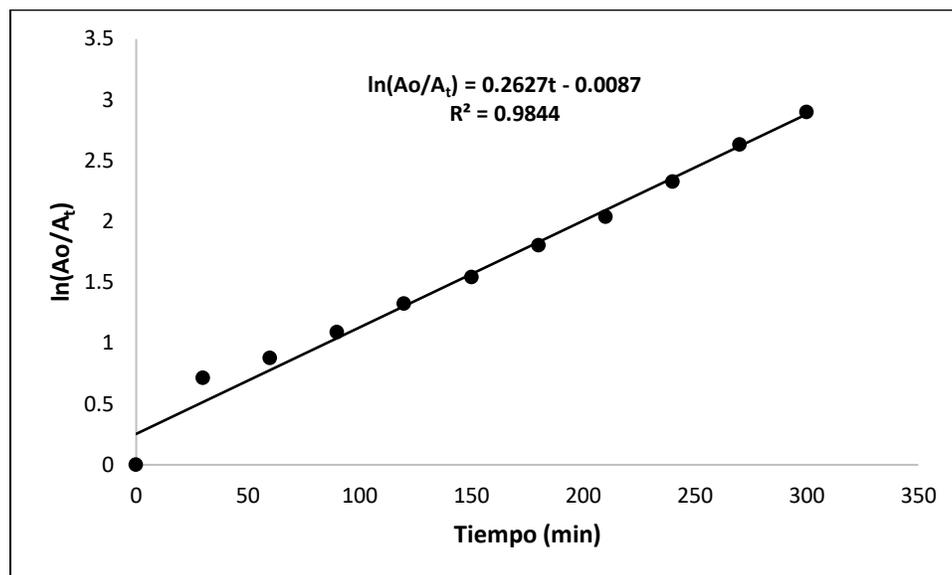


Figura 30. Cinética de degradación del tratamiento de electroquímico en sistema por lotes

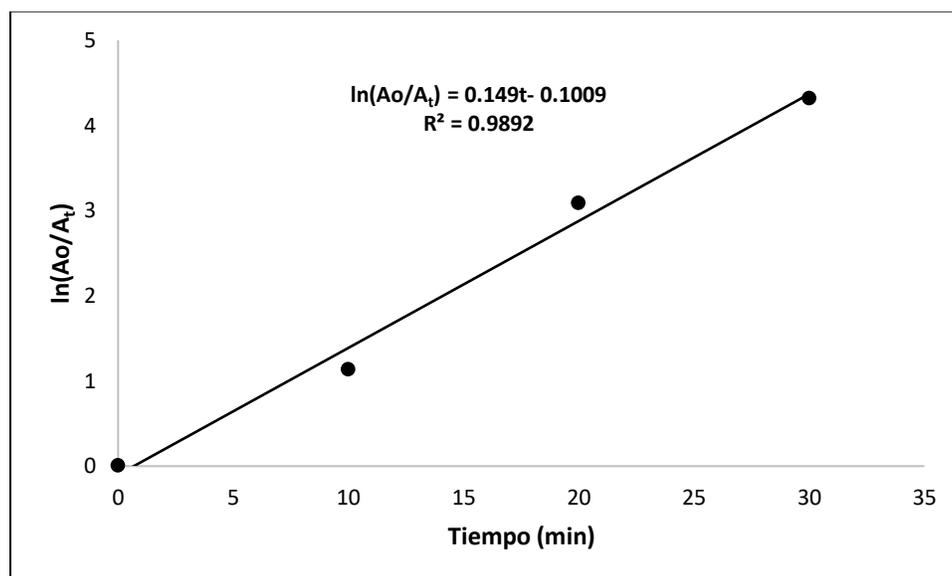


Figura 31. Cinética de degradación del tratamiento acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes

En las figuras 29, 30 y 31 se observan las cinéticas de degradación en los diferentes tratamientos estudiados en sistema por lotes, los cuales responden a una cinética de

pseudo primer orden. La tabla 18 presenta las constantes de velocidad y coeficientes de correlación para cada uno de los tratamientos.

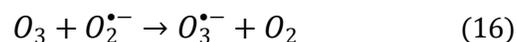
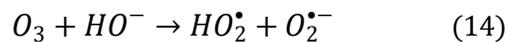
Tabla 18. Valores de la cinética de pseudo primer orden en el sistema por lotes

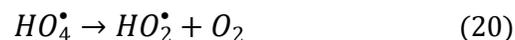
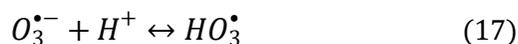
Tratamiento	k (min⁻¹)	R₂
Ozonación	0.1501	0.9915
Electroquímico	0.2627	0.9844
Ozono-Electroquímico	0.149	0.9892

4.8 Procesos de oxidación en tratamientos de ozonación y tratamiento electroquímico

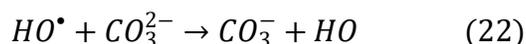
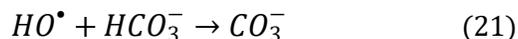
4.8.1 Tratamiento de ozonación

El proceso de descomposición de ozono en agua sigue un camino complejo, ya que la reacción de ozono con el ion hidróxido da como resultado la formación de especies oxidantes, tales como los radicales HO[•], HO[•]₂, HO₃ y HO₄. El mecanismo en la descomposición de ozono ha sido investigado por varios autores en diversos sistemas, el mecanismo de descomposición en agua se muestra a continuación (Barceló & Petrovic, 2008)





Cuando el agua donde se está llevando a cabo la descomposición de ozono presenta contaminantes orgánicos, estos reaccionan con los radicales hidroxilos e incluso con los otros radicales formados. El mecanismo de reacción que sigue el ozono con los contaminantes orgánicos es una reacción directa con los radicales hidroxilos cuando el pH del sistema es cercano al neutro. Sin embargo, se debe cuidar que el pH del sistema no sea muy grande para evitar la formación de iones bicarbonatos y carbonatos, los cuales limitan la efectividad de los radicales HO• como se muestra en las siguientes ecuaciones (Forero, et al., 2005).



4.8.2 Tratamiento electroquímico

El proceso de oxidación en los tratamientos electroquímicos ha sido investigado por varios autores reportando mecanismos para degradar diferentes contaminantes (ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, amino aromáticos y compuestos cloro aromáticos) como los publicados por Comninellis y colaboradores en 2010, por ejemplo, la formulación modelo de la oxidación del fenol, en el cual muestran cómo se va llevando a cabo la oxidación en la superficie del ánodo y la reducción en la superficie del cátodo degradando el fenol hasta llegar a la mineralización (Comninellis & Chen, 2010).

La descomposición de moléculas de agua permite la generación de los radicales hidroxilos y estos debido a su inestabilidad pueden formar otros oxidantes como es el

ozono ayudando a mejorar el proceso de degradación. El proceso de oxidación electroquímica con electrodos de DDB como ánodo y acero inoxidable como cátodo propuesto se muestra en la figura 32.

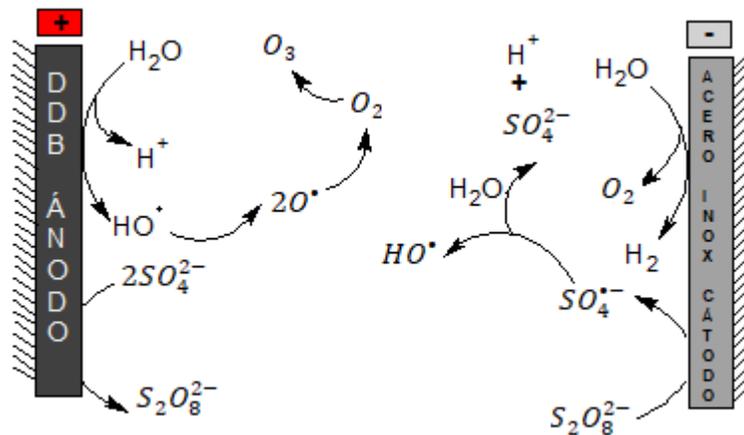


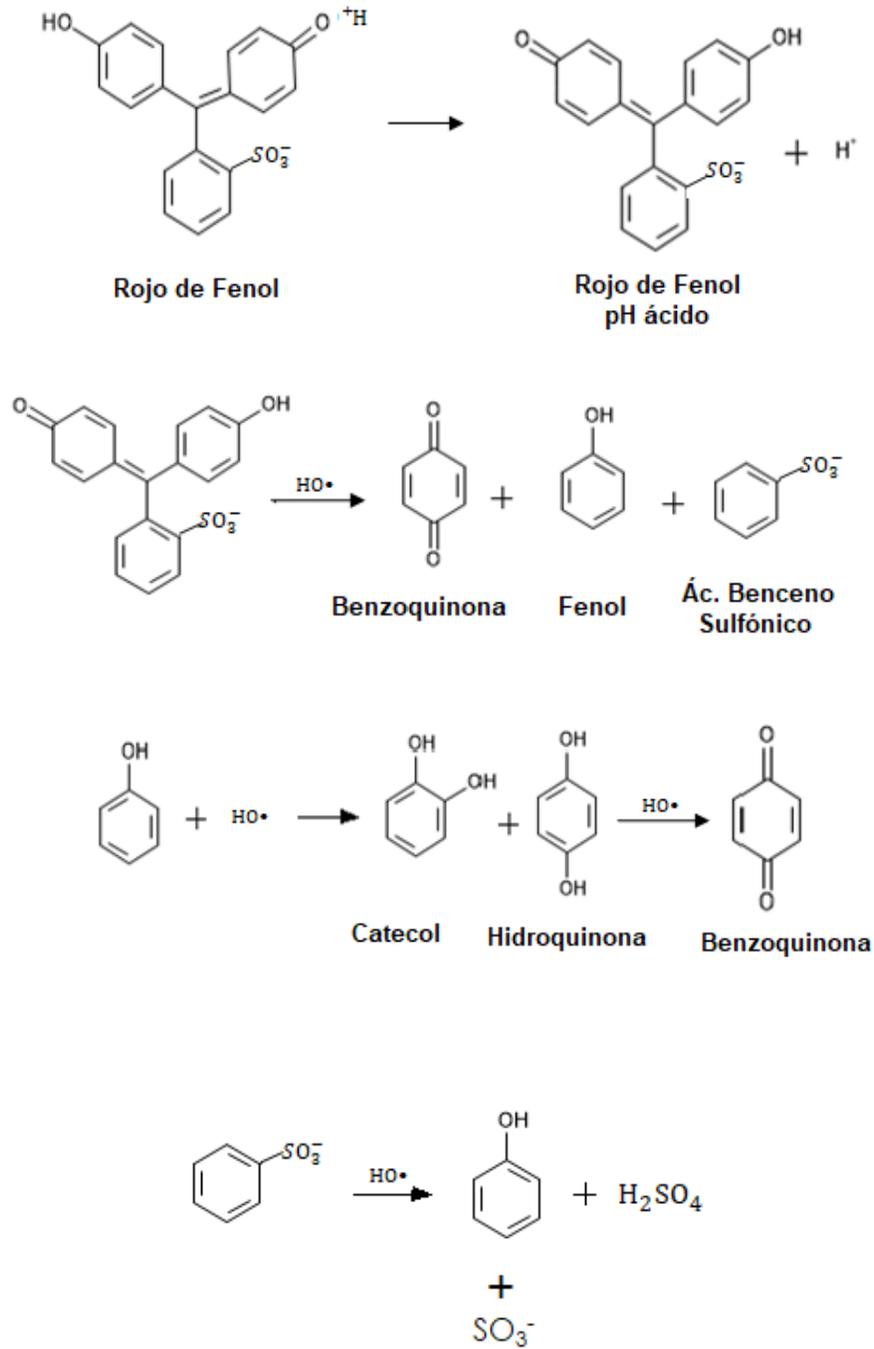
Figura 32. Esquema de la formación de especies oxidantes en procesos electroquímicos con electrodos de DDB como ánodo y acero inoxidable como cátodo

La figura 32 describe una posible ruta de la formación de especies oxidantes secundarias anódicas en electrodos de DDB como son peroxdisulfato y ozono. Este mecanismo ya ha sido estudiado previamente en varias investigaciones, el sistema reportado por (Amado-Piña, et al., 2017) con electrodos de DDB en ánodo y cátodo también muestra la formación de peróxido de hidrógeno, el cual en el presente sistema no se identificó.

4.9 Mecanismo de reacción teórico en la degradación de rojo de fenol en sistema acuoso

De acuerdo a los procesos de oxidación que se llevan a cabo en los tratamientos de ozonación y en los tratamientos de oxidación electroquímico en los cuales se forman los radicales hidroxilos (especie principal en la oxidación de contaminantes refractarios) además de especies secundarias como el ozono (en el caso de la oxidación electroquímica) se propuso un mecanismo de degradación para el rojo de fenol en forma general para todos los tratamientos estudiados en esta investigación, el cual fue basado

en investigaciones encontrados en la literatura. El mecanismo propuesto se describe a continuación.



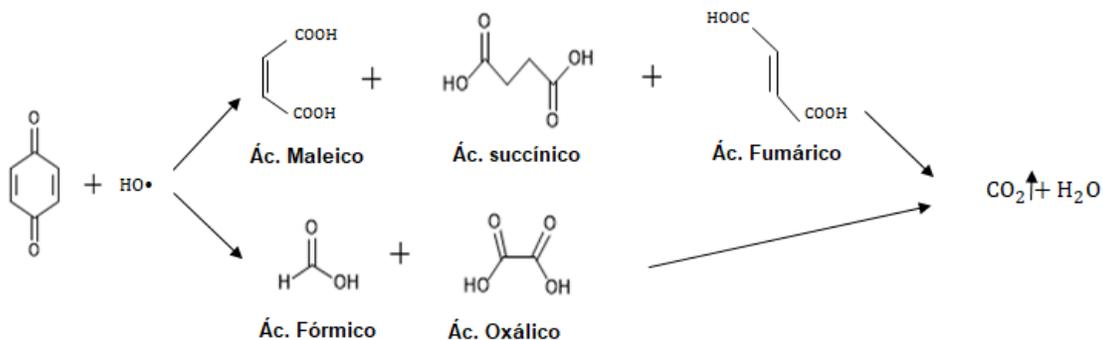


Figura 33. Mecanismo de degradación teórico de rojo de fenol

Cabe mencionar que el mecanismo de degradación del fenol ya ha sido propuesto en varias investigaciones como el mencionado por Amado piña y colaboradores en 2017.

En el mecanismo de degradación de rojo de fenol que se propone, los radicales hidroxilos rompen el enlace que une los tres anillos aromáticos formando benzoquinona, fenol y ácido benceno sulfónico, estos subproductos reaccionan con los radicales hidroxilos degradándose a fenol y a su vez en ácidos carboxílicos, los cuales finalmente llegan a la mineralización (CO_2 y H_2O).

4.10 Productos de degradación de rojo de fenol determinados por Cromatografía de iones

Para determinar si en la degradación de rojo de fenol con tratamientos de ozonación, oxidación electroquímica y acoplado ozono-electroquímico en sistema por lotes y en sistema continuo se logró llegar a los subproductos propuestos en la sección anterior, se analizaron las muestras tomadas en cada uno de los tratamientos por cromatografía de iones. Los resultados encontrados tanto en sistema por lotes como en continuo se muestran en las siguientes gráficas.

4.10.1 Tratamiento en sistema por lotes

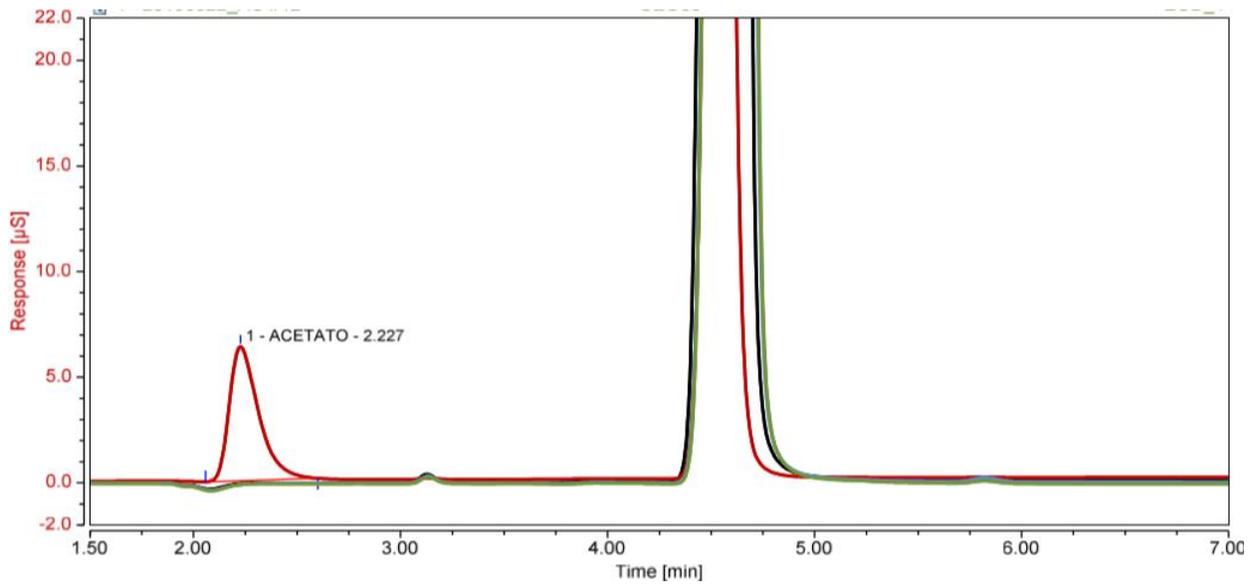


Figura 34. Cromatograma de iones para el tratamiento de ozonación en la degradación de rojo de fenol, ■ rojo de fenol sin tratamiento, ■ muestra a los 10 minutos, ■ muestra a los 30 minutos y ■ muestra a 60 minutos

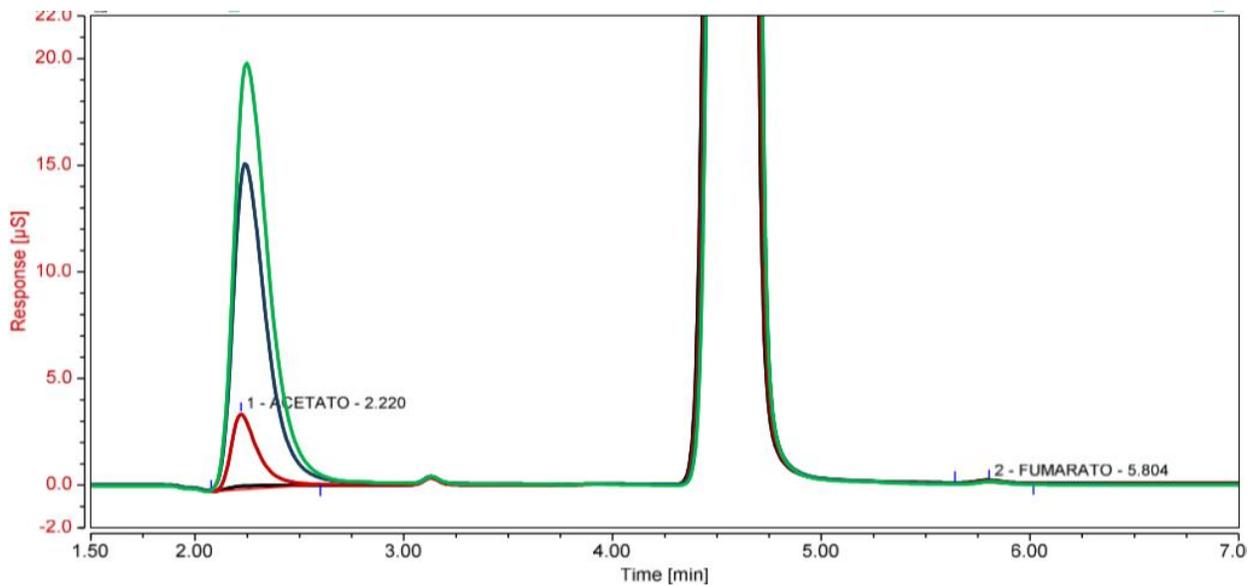


Figura 35. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en la degradación de rojo de fenol, ■ rojo de fenol sin tratamiento, ■ muestra a los 30 minutos, ■ muestra a los 180 minutos y ■ muestra a los 300 minutos.

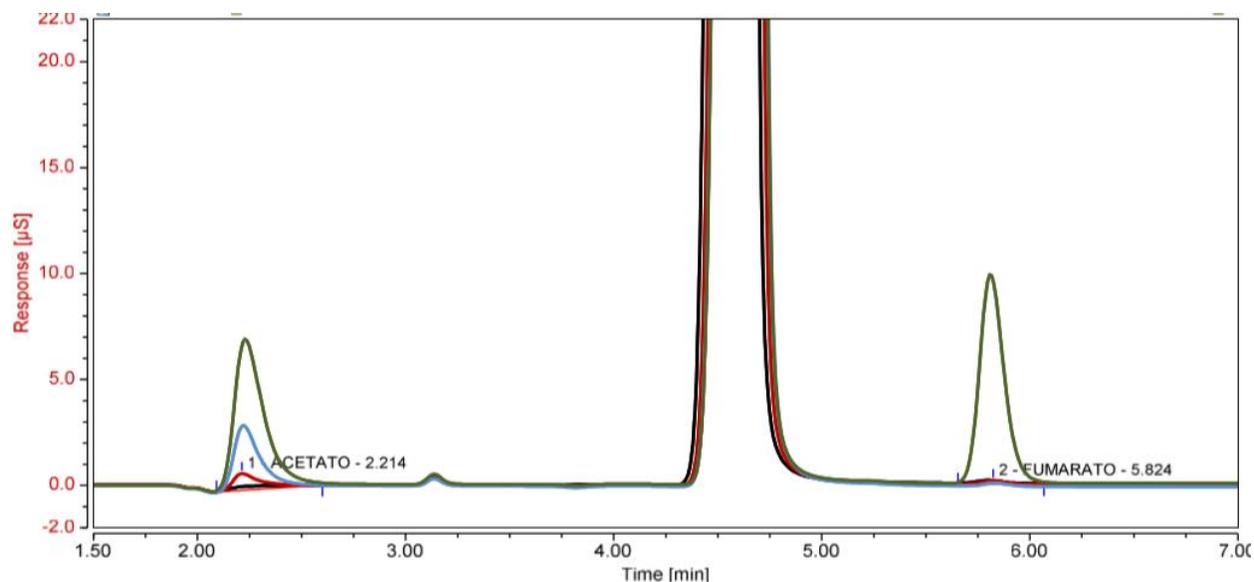


Figura 36. Cromatograma de iones para el tratamiento acoplado ozono-electroquímico en la degradación de rojo de fenol, ■ rojo de fenol sin tratamiento, ■ muestra a los 10 minutos, ■ muestra a 30 minutos y ■ muestra a 60 minutos.

4.10.2 Tratamiento en sistema continuo

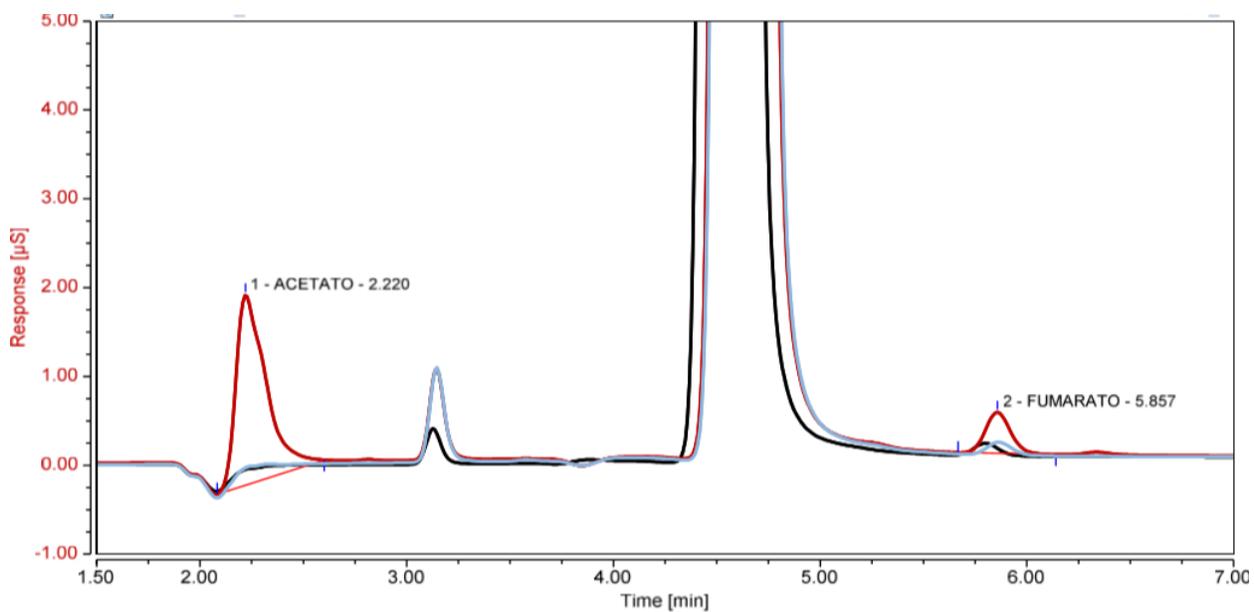


Figura 37. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en sistema continuo en la degradación de rojo de fenol, ■ rojo de fenol sin tratamiento, ■ muestra a los 30 minutos y ■ muestra a los 180 minutos.

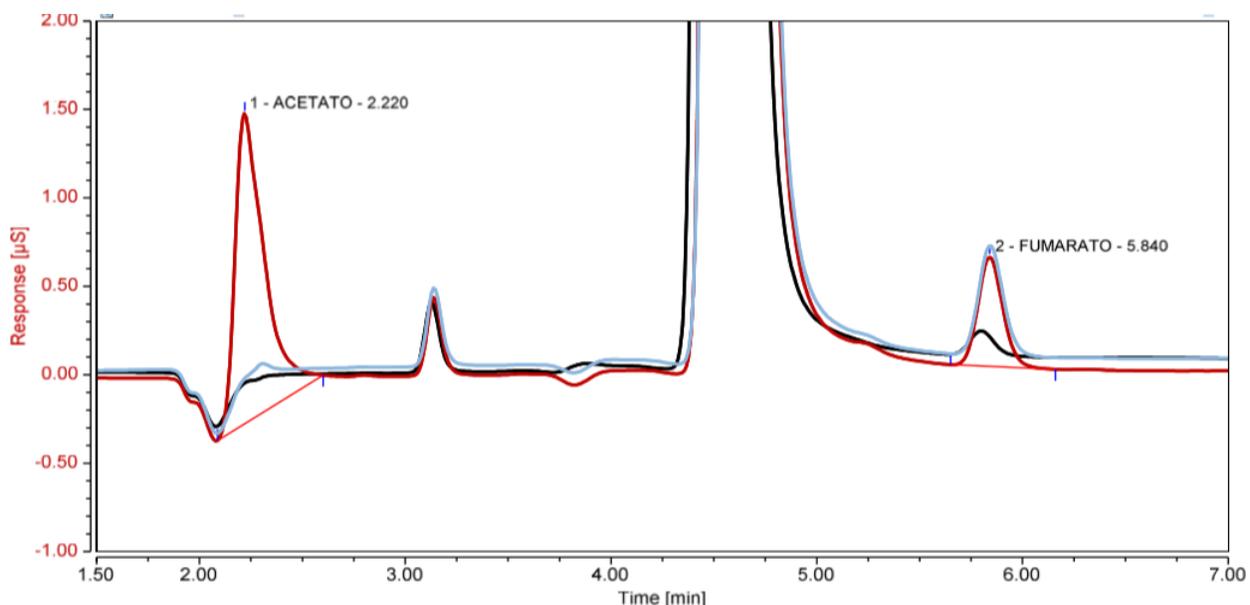


Figura 38. Cromatograma de iones para el tratamiento electroquímico en sistema continuo en la degradación de rojo de fenol, ■ rojo de fenol sin tratamiento, ■ muestra a los 2 minutos y ■ muestra a los 30 minutos

En figuras 34, 35, 36, 37 y 38, se observan los subproductos presentes en cada una de las muestras tomadas en los tratamientos tanto en sistema por lotes como en continuo.

Los principales productos encontrados son el acetato ($[C_2H_3O_2]^-$), el cual es debido principalmente al alcohol etílico presente en la solución de rojo de fenol. El fumarato ($[C_4H_2O_4]^-$) es la especie disociada del ácido fumárico el cual es uno de los subproductos del mecanismo de degradación propuesto para el rojo de fenol.

Los resultados mostrados en los cromatogramas de iones indican que el rojo de fenol si se está degradando llegando a los ácidos carboxílicos, principalmente en los tratamientos hechos en la celda DiaClean® en sistema continuo donde se observa la presencia de acetato y fumarato tanto en el tratamiento electroquímico como en el acoplado, que para los tratamientos en sistema por lotes solo se observan ambos compuestos en el sistema acoplado ozono-electroquímico.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegó al término de esta investigación fueron:

- El tratamiento electroquímico en sistema continuo celda DiaClean® acoplado con ozono en la degradación de rojo de fenol resulto ser más eficiente que el sistema electroquímico acoplado con ozono en sistema por lotes, ya que se obtiene un 95 % de degradación en un volumen de 3 L en 12 minutos de tratamiento en comparación con el 99 % de degradación en un volumen de 1 L en 30 minutos de tratamiento.
- Las condiciones óptimas en las que se presenta el mayor porcentaje de degradación son: $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, $[\text{O}_3] = 9.34 \text{ mgL}^{-1}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$.

- La oxidación de rojo de fenol se lleva a cabo por medio de la formación anódica de radicales hidroxilos y por la formación de oxidantes secundarios como el ozono.
- A pesar de que la disminución de COT resulto ser baja, con el análisis por cromatografía de iones se logra observar la formación de acetato y fumarato, lo que nos indica que el rojo de fenol se está degradando llegando a los ácidos carboxílicos.

Para poder tener una idea mejor de la degradación de rojo de fenol en sistema continuo celda DiaClean® se presentan las siguientes sugerencias.

- Realizar análisis de formación de subproductos generados por la degradación de rojo de fenol por medio de cromatografía de líquidos, ya que se necesita identificar los aromáticos que se proponen en el mecanismo de degradación teórico.

ANEXOS

ANEXO A

A1. Productos

Se realizó una participación en el congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica llevado a cabo en la ciudad de Querétaro del 2 al 6 de junio de 2019.



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

otorga el presente:

RECONOCIMIENTO

a

Ivette Montero-Guadarrama, Patricia Balderas- Hernández, Carlos Barrera-Díaz, Gabriela Roa-Morales

por su destacada participación en la modalidad de póster, con el trabajo **"Oxidación de un compuesto fenólico empleando procesos de oxidación avanzada"**

En el marco de celebración del XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio / 2019, en la ciudad de Querétaro, MÉXICO.



Dr. Ricardo Orozco Cruz
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2017-2019



Dra. Julieta Torres González
Directora General
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

A2. Artículo

ANEXO B

B1. Costo de consumo energético

Se analizó el consumo de energía de los tratamientos electroquímicos en los sistemas por lotes y continuo con las condiciones óptimas ($j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$) y se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula

$$CE(kWh) = (V * I * t) / 1000 \quad (B1)$$

$$Watts = Volts * Amperes \quad (B2)$$

Donde, CE (kWh), consumo de energía, V , voltaje promedio de la celda (V), I , corriente (A), t , tiempo, 1000, factor de conversión watts a Kwatts.

De acuerdo a la CFE el costo por cada uno de los 75kWh es de \$0.811 entonces:

$$Costo = CE(kWh) * (\$MXN/kWh) \quad (B3)$$

a) Tratamiento electroquímico por lotes

$$CE(kWh) = \frac{(7.3V)(1.5A)(5h)}{1000} = 0.055kWh$$

$$Costo = (0.055kWh) * \left(\frac{\$0.811}{kWh} \right) = \$0.045$$

b) Tratamiento electroquímico Celda DiaClean® en continuo

$$CE(kWh) = \frac{(7.8V)(2.1A)(3h)}{1000} = 0.05kWh$$

$$Costo = (0.05kWh) * \left(\frac{\$0.811}{kWh} \right) = \$0.041$$

Para calcular el costo total del consumo energético en el sistema continuo se suma el consumo de la bomba peristáltica, la cual trabaja con una potencia de 760 watts (1HP 50/60 HZ) y se trabajó 3 horas, entonces:

$$(760 \text{ watts}) * (3 \text{ horas}) * \left(\frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ watts}}\right) * \left(\frac{\$0.811}{\text{kWh}}\right) = \$1.85$$

Tabla 19. Costo del consumo energético de los tratamientos por lotes y continuo en la degradación de rojo de fenol

Tratamiento electroquímico	Costo energético
Por Lotes	45 ¢
Celda DiaClean® Continuo	\$0.041
Bomba peristáltica	\$1.85
Total	\$1.891

ANEXO C

C1. Determinación de la concentración de ozono

Por medio de la técnica colorimétrica azul índigo, se determinó la concentración de ozono que se utilizó para los tratamientos de ozonación y acoplado ozono-electroquímico. La técnica funciona con el siguiente principio; “En un medio ácido, el ozono presente decolora rápidamente una disolución de azul índigo, esta decoloración es lineal con el incremento de concentración del oxidante” (APHA, 2005).

La técnica consiste en la preparación de una solución madre y a partir de esta una solución diluida como se muestra en las tablas 20 y 21.

Tabla 20. Preparación de solución madre de azul índigo

Reactivo	Cantidad	Solución madre
H ₃ PO ₄	1 mL	En un matraz volumétrico de 1 L poner 500 mL de H ₂ O destilada, añadir 1 mL de H ₃ PO ₄ concentrado en agitación, finalmente agregar 770 mg de K ₃ C ₁₆ H ₇ N ₂ O ₁₁ S ₃ , aforar a 1000 mL con agua destilada. Solución estable por cuatro meses guardada en oscuridad.
K ₃ C ₁₆ H ₇ N ₂ O ₁₁ S ₃	770 mg	
H ₂ O destilada	Aforo a 1000 mL	

Tabla 21. Preparación de solución diluida Reactivo II

Reactivo	Cantidad	Reactivo II
Solución madre de $K_3C_{16}H_7N_2O_{11}S_3$	100 mL	En un matraz volumétrico de 1 L poner 500 mL de H_2O destilada, añadir 100 mL de solución madre, 10 g de NaH_2PO_4 y 7 mL de H_3PO_4 en agitación, aforar a 1000 mL con agua destilada. Solución estable por una semana guardada en oscuridad.
H_3PO_4 concentrado	7 mL	
NaH_2PO_4	10 g	
H_2O destilada	Aforo a 1000 mL	

Se construyó una curva de calibración a partir del reactivo II, en un rango de concentraciones de 1.1 a 7.7 ppm, leyendo las absorbancias en un espectrofotómetro de UV-Vis, a una longitud de onda de 600 nm.

Tabla 22. Valores obtenidos para la construcción de la curva de calibración de azul índigo

Concentración de azul índigo, ppm	Absorbancia (600 nm)				σ
	1	2	3	Promedio	
0	0	0	0	0	0
1.1	0.0229	0.0247	0.029	0.0256	0.0032
2.2	0.0575	0.0711	0.0549	0.0612	0.0087
3.3	0.0889	0.0893	0.0857	0.088	0.002
4.4	0.1195	0.1166	0.116	0.1174	0.0018
5.5	0.1479	0.1491	0.1435	0.1468	0.003
6.6	0.1776	0.1756	0.175	0.1762	0.0012
7.7	0.2058	0.2026	0.1935	0.2006	0.0064

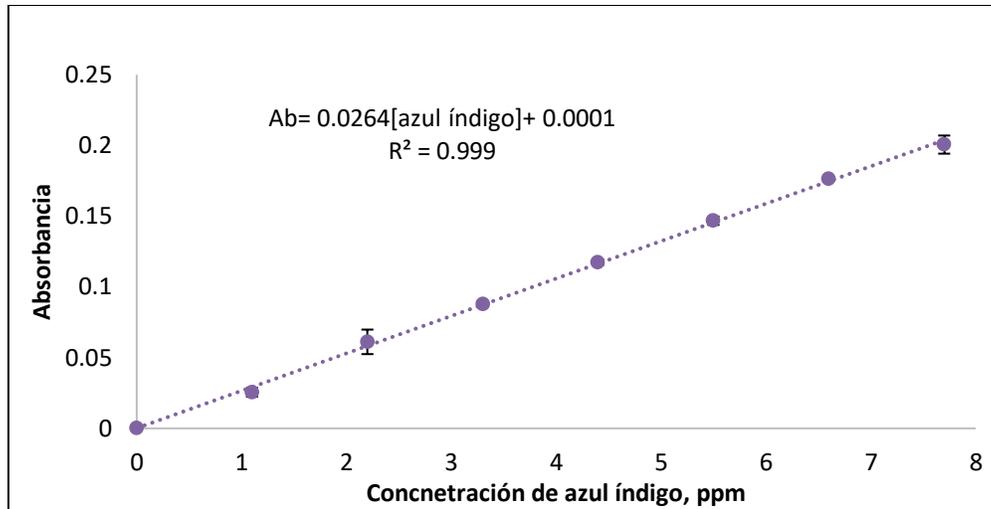


Figura 39. Curva de calibración de azul índigo, a 600 nm

A partir de la ecuación de la recta y la ecuación de la ley de Lambert-Beer se obtiene el coeficiente de absortividad (Harris, 2003).

$$A = \epsilon b C \quad (C1)$$

Donde

A, Absorbancia u. a., ϵ , coeficiente de absortividad ($Lmg^{-1}cm^{-1}$), b, paso óptico de la celda (celda de cuarzo de 1 cm^2), C, concentración (mg/L)

Ecuación de la recta

$$A = 0.0264C + 0.0001 \quad (C2)$$

Igualando las ecuaciones C1 y C2, se obtiene:

$$\epsilon b C = 0.0264C + 0.0001 \quad \text{si } b = 1$$

$$\epsilon C = 0.0264C + 0.0001 \quad (C3)$$

$$\varepsilon = \frac{0.0264C + 0.0001}{C} \quad (C4)$$

$$\varepsilon = 0.0264 + \frac{0.0001}{C} \quad (C5)$$

Obteniendo el coeficiente de absorptividad a partir de la ecuación (C5), para cada concentración de la curva se tiene $\varepsilon = 0.0264 \text{ Lmg}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

La determinación de la concentración de ozono en el tratamiento de ozonación se realizó de la siguiente forma:

En el reactor donde se realizó el tratamiento de ozonación, se deja pasar aire del compresor y se coloca 1 L de agua destilada y se dejó pasar ozono a través del reactor dejando saturar el líquido por 5 minutos antes de comenzar a tomar muestras. Para determinar la concentración de ozono, una vez pasados los 5 minutos, se toman muestras del reactor cada 2 minutos, de agua ozonada.

Se prepara una solución estándar que servirá como blanco en los cálculos para determinar la concentración de ozono. En un matraz volumétrico de 100 mL, se colocan 10 mL de reactivo II y se afora con agua destilada, y se lee la absorbancia en el espectrofotómetro de UV-Vis a 600 nm.

Para cada muestra que se tome del reactor, se procede de la misma forma que con la solución estándar, aforando con la muestra y leyendo la absorbancia en el espectrofotómetro de UV-Vis a 600 nm.

Una vez medidas las absorbancias tanto de la solución estándar (blanco) como de las muestras, se calcula la concentración de ozono de la siguiente forma:

Debido a que el ozono decolora el azul índigo la diferencia de las absorbancias, absorbancia del blanco menos la absorbancia de la muestra ($A_b - A_m$), se obtiene la absorbancia de O_3 , ecuación (C6) y (C7).

$$A_{O_3} = A_b - A_m \quad (C6)$$

$$A_{O_3} = \varepsilon b C_{O_3} \quad (C7)$$

Para obtener la absorbancia tanto del blanco como de la muestra se midió a un volumen de 100 mL, mientras la muestra de agua ozonada utilizada para aforara el matraz volumétrico fue de 90 mL, a este le llamaremos V_m entonces:

$$A_{O_3} * V_m = (A_b - A_m) * 100 \quad (C8)$$

Igualando las ecuaciones 7 y 8 obtenemos:

$$\varepsilon b C_{O_3} V_m = (A_b - A_m) * 100 \quad (C9)$$

Despejando la C_{O_3} de la ecuación 9, obtenemos:

$$C_{O_3} = (A_b - A_m) \frac{100}{\varepsilon b V_m} \quad (C10)$$

Donde:

C_{O_3} , concentración de ozono (mg O_3 L⁻¹), A_b , Absorbancia del blanco (u. a.), A_m , Absorbancia de la muestra (u. a.), 100, volumen de la muestra utilizada para leer las absorbancias del blanco y las muestras (mL), ε , coeficiente de absortividad (Lmg⁻¹cm⁻¹), b , paso óptico de la celda (1cm), V_m , volumen de la muestra (90 mL).

Realizando el procedimiento anterior se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Determinación de la concentración de ozono con la técnica colorimétrica azul índigo

Tiempo (min)	Absorbancias promedio (600 nm)	Ab-Am	(Ab-Am) x 100	$\epsilon \cdot b \cdot V_m$	[O ₃] mg/L
Blanco	0.2233	0	0	2.376	0
5	0.2118	0.0115	1.152	2.376	0.4848
7	0.2098	0.0135	1.3507	2.376	0.5685
9	0.1639	0.0594	5.9423	2.376	2.5010
11	0.0008	0.2225	22.2473	2.376	9.3634
13	0.0003	0.2229	22.2947	2.376	9.3833
15	0.0002	0.2231	22.3113	2.376	9.3903
17	0.0003	0.2230	22.3033	2.376	9.3869
19	0.0004	0.2229	22.294	2.376	9.3830
				Promedio	9.4

Por lo tanto, la concentración de ozono a la que trabaja el tratamiento de ozonación es de [O₃] = 9.4 mgL⁻¹.

ANEXO D

D1. Tablas de resultados de los tratamientos en sistema por lotes

D1.1 Tratamiento de Ozonación

Tabla 24. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento de ozonación

Tiempo (min)	Absorbancia (432nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.3516	0.3873	0.4622	0.4004	0
10	0.1913	0.1137	0.2540	0.1863	53.46
20	0.0236	0.0230	0.0578	0.0348	91.31
30	0.0072	0.0023	0.0094	0.0063	98.42
40	0.0050	0.0006	0.0030	0.0029	99.28
50	0.0038	0	0.0009	0.0015	99.61
60	0.0034	0	0	0.0011	99.72

D1.2 Tratamiento Electroquímico

Tabla 25. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j=10 \text{ mAcm}^{-2}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.2948	0.30888	0.3070	0.3035	0.00
30	0.2360	0.2193	0.2365	0.2306	24.03
60	0.2008	0.1982	0.1928	0.1972	35.02
90	0.1641	0.1640	0.1606	0.1629	46.34
120	0.1374	0.1357	0.1290	0.1340	55.85
150	0.1115	0.1136	0.1022	0.1091	64.06
180	0.0886	0.0979	0.0773	0.0879	71.04
210	0.0720	0.0817	0.0589	0.0708	76.66
240	0.0557	0.0673	0.0423	0.0551	81.84
270	0.0444	0.0547	0.0316	0.0436	85.65
300	0.0344	0.0447	0.0271	0.0354	88.33

Tabla 26. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j = 20 \text{ mAcm}^{-2}$

Tiempo (min)	Absorbancia(432nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.4534	0.2853	0.2830	0.3406	0
30	0.2532	0.2279	0.2615	0.2475	27.32
60	0.2086	0.1937	0.2180	0.2067	39.30
90	0.1707	0.1595	0.1821	0.1708	49.85
120	0.1411	0.1277	0.1509	0.1399	58.92
150	0.1160	0.1017	0.1230	0.1136	66.65
180	0.0929	0.0793	0.1005	0.0909	73.31
210	0.0725	0.0597	0.0801	0.0708	79.22
240	0.0552	0.0476	0.0646	0.0558	83.62
270	0.0405	0.0359	0.0501	0.0421	87.63
300	0.0300	0.0279	0.0259	0.0279	91.81

Tabla 27. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.3004	0.3031	0.5750	0.3928	0
30	0.2384	0.2223	0.2371	0.2326	40.79
60	0.1971	0.1874	0.2068	0.1971	49.82
90	0.1516	0.1462	0.1687	0.1555	60.42
120	0.1189	0.1099	0.1372	0.1220	68.95
150	0.0862	0.0864	0.1101	0.0942	76.01
180	0.0638	0.0636	0.0844	0.0706	82.02
210	0.0446	0.0491	0.0670	0.0536	86.36
240	0.0329	0.0358	0.0493	0.0394	89.98
270	0.0234	0.0284	0.0363	0.0294	92.53
300	0.0181	0.0229	0.0253	0.0221	94.38

D1.3 Tratamiento acoplado ozono-electroquímico

Tabla 28. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	2	3	4	Promedio	
0	0.3485	0.3224	0.3358	0.3356	0
10	0.1950	0.0822	0.1104	0.1292	61.50
20	0.0078	0.0365	0.0114	0.0186	94.46
30	0.0015	0.0069	0.0016	0.0033	99.00
40	0.0009	0.0038	0.0011	0.0019	99.43
50	0.0002	0.0014	0	0.0005	99.84
60	0	0.0019	0	0.0006	99.81

D2. Tablas de resultados de los tratamientos en sistema continuo

D2.1 Tratamiento Electroquímico Celda DiaClean®

Tabla 29. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 7 \text{ Lmin}^{-1}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.26568	0.2748	0.2803	0.2736	0
30	0.23904	0.2293	0.24037	0.2362	13.66
60	0.21586	0.2075	0.21229	0.2119	22.56
90	0.19448	0.1856	0.18964	0.1899	30.59
120	0.17104	0.1646	0.16708	0.1676	38.75
150	0.15191	0.1477	0.14745	0.1490	45.53
180	0.1363	0.1280	0.13131	0.1319	51.81

Tabla 30. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 14 \text{ Lmin}^{-1}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.2859	0.2657	0.2540	0.2685	0
30	0.2423	0.2208	0.1887	0.2173	19.09
60	0.1982	0.1762	0.1451	0.1732	35.52
90	0.1630	0.1449	0.1152	0.1410	47.48
120	0.1333	0.1217	0.0953	0.1168	56.51
150	0.1073	0.1040	0.0805	0.0973	63.78
180	0.0873	0.0903	0.0685	0.0820	69.45

Tabla 31. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.2866	0.2979	0.2933	0.2926	0
30	0.2321	0.2495	0.2341	0.2386	18.47
60	0.1726	0.2121	0.1965	0.1937	33.79
90	0.1268	0.1730	0.1616	0.1538	47.45
120	0.0947	0.1430	0.1308	0.1228	58.02
150	0.0641	0.0970	0.1056	0.0889	69.62
180	0.0452	0.0790	0.0867	0.0703	75.98

D2.1 Tratamiento Acoplado Ozono-Electroquímico Celda DiaClean®

Tabla 32. Resultados obtenidos en la degradación de rojo de fenol en el tratamiento acoplado ozono-electroquímico celda DiaClean®, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ y $Q = 22 \text{ Lmin}^{-1}$

Tiempo (min)	Absorbancia (432 nm)				% Degradación
	1	2	3	Promedio	
0	0.2941	0.3201	0.2868	0.3003	0
2	0.0377	0.0319	0.0303	0.0333	88.92
4	0.0225	0.0186	0.0217	0.0210	93.02
6	0.0159	0.0156	0.0177	0.0164	94.54
8	0.0143	0.0137	0.0175	0.0151	94.96
10	0.0154	0.0155	0.0153	0.0154	94.88
12	0.0123	0.0133	0.0148	0.0135	95.52
14	0.0134	0.0120	0.0152	0.0135	95.49
16	0.0159	0.0121	0.0151	0.0144	95.21
18	0.0139	0.0143	0.0147	0.0143	95.24
20	0.0137	0.0131	0.0154	0.0141	95.31
22	0.0135	0.0118	0.0152	0.0135	95.50
24	0.0126	0.0151	0.0154	0.0144	95.21
26	0.0121	0.0124	0.0157	0.0134	95.53
28	0.0136	0.0137	0.0170	0.0148	95.08
30	0.0143	0.0133	0.0159	0.0145	95.17

D3. Resultados de Carbono Orgánico Total

Tabla 33. Resultados obtenidos de COT en la degradación de rojo de fenol en sistema por lotes, a) Tratamiento electroquímico, b) Tratamiento de ozonación y c) Tratamiento acoplado ozono-electroquímico

a)		b)		c)	
Tiempo (min)	COT (mg/L)	Tiempo (min)	TOC (mg/L)	Tiempo (min)	TOC (mg/L)
0	1884	0	1884	0	1884
30	1640	10	1594	10	1646
60	1715	20	1569	20	1618
90	1590	30	1529	30	1680
120	1328	40	1493	40	1676
150	1535	50	1540	50	1564
180	1518	60	1592	60	1588
210	1422				
240	1431				
270	1341				

300	1391
-----	------

Tabla 34. Resultados obtenidos de COT en la degradación de rojo de fenol en sistema continuo, a) Tratamiento electroquímico Celda DiaClean® y b) Tratamiento acoplado ozono-electroquímico Celda DiaClean®

a)

Tiempo (min)	TOC (mg/L)
0	1884
30	1490
60	1393
90	1298
120	1403
150	1316
180	1112

b)

Tiempo (min)	TOC (mg/L)
0	1884
2	1502
4	1492
6	1403
8	1456
10	1389
12	1417
14	1408
16	1382
18	1372
20	1350
22	1383
24	1118
26	1104
28	1311
30	1309

*REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

REFERENCIAS

Amado-Piña, D. et al., 2017. Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation. *Fuel*, Volume 198, pp. 82-90.

APHA, 2005. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington, DC, New York: American Public Health Association.

Arellano, J. & Guzmán, J., 2011. *Ingeniería Ambiental*. México DF: Alfaomega.

Asiri, A. M., Al-Amoudi, M. S. & Al-Talhi, T. A., 2010. Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation. *Journal of Saudi Chemical Society*, Issue 15, pp. 121-128.

Association, A. P. H., 2017. *Standard Methods for the Examination of Water in Wastewater*. s.l.:s.n.

ATSDR, 2016. *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades*. [Online] Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov> [Accessed 16 09 2017].

Awad, M. I. et al., 2015. Ozone electrogeneration on Pt-TaO_y sol-gel film modified titanium electrode: Effect of electrode composition on the electrocatalytic activity. *Journal of Energy Chemistry*, 24(2), pp. 178-184.

Barceló, D. & Petrovic, M., 2008. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Removal technologies*. Berlin: Springer.

Beltrán, F., 2004. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*,. 1^{ra} ed. New York: Lewis Publishers.

Bertran, R., 1996. A practical guide to the design and implementation of freshwater. *Water Quality monitoring*.

Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A., 2011. *Synthetic Diamond Films*. Primera Edición ed. Canada: Wiley.

Cabello, S. A., 2000. *Degradación Fotocatalítica de Fenol mediante TiO₂ modificado con Metales de Transición y Sulfato*. Malaga: s.n.

Cano, Q. A., 2014. *Tratamiento de efluentes residuales municipales, mediante oxidación electroquímica para su desinfección empleando una configuración de electrodos del tipo DDB-Fe, DDB-DDB*. Toluca: UAEMex.

CCOHS, 2017. *Canadian Centre for Occupational Health and Safety*. [Online] Available at: http://www.ccohs.ca/oshanswers/legisl/whmis_classifi.html [Accessed 25 Septiembre 2017].

Centeno-Romero, M. A., 2014. *Degradación de nonilfenol polietoxilado en agua por medio del proceso fotofentón*. México DF: IPN.

Comninellis, C. & Chen, G., 2010. *Electrochemistry for the Environment*. 1 ed. New York: Springer.

Dhanalakshmi, R., Muneeswaran, M., Shalini, K. & Giridharan, N., 2016. Enhanced photocatalytic of La-substituted BiFeO₃. *Materials letters*, Volume 165, pp. 205-209.

DOF, 1993. *NOM-CCA.014.ECOL/1993. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil*. [Online] Available at: www.dof.gob.mx [Accessed 16 09 2017].

DOF, 2000. *NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. [Online]

Available at: www.salud.gob.mx
[Accessed 16 09 2017].

Endrodi, B. et al., 2017. Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide. *Progress in Energy and Combustion Science*, Issue 62, pp. 133-154.

Fernandez-Cirelli, A., 2012. El agua un recurso esencial. *Química viva*, Issue 3.

Forero, J.-E., Ortiz, O.-P. & Rios, F., 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento con fenol en aguas residuales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), pp. 97-109.

Geo, 2010. *Geo productos químicos*. [Online]
Available at: www.productosgeo.com.ar
[Accessed 15 09 2017].

Gibson, G., Morgan, A., Hu, P. & Lin, W.-F., 2016. New insight into electrocatalytic ozone generation via splitting of water over PbO₂ electrode: A DFT study. *Chemical Physics Letters*, Volume 654, pp. 46-51.

Groenen Serrano, K., 2018. Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate. In: *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Toulouse, France: Elsevier Inc., pp. 134-164.

Harris, D. C., 2003. *Análisis químico cuantitativo*. Sexta edición ed. Barcelona, España: Reverte.

Huerta, C. A., 2011. *Degradación de compuestos aromáticos por medio de dióxido de cloro y sus análisis comparativos*. México: s.n.

LABKEM, 2011. *Ficha de seguridad del rojo de fenol*, ACS. [Online]
Available at: https://www.labbox.com/FDS/ES/ES__Phenol%20Red%20ACS_PHRE-

00D-005_FDS_20110323__LABKEM_.pdf

[Accessed 25 Septiembre 2017].

Linares-Hernández, I., 2011. Oxidación de materia orgánica persistente en aguas residuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. *UAEM, CIRA, CCIQS*, 2(1), pp. 21-36.

Martínez-Huitle , C. A., Rodrigo, M. A., Sirés, I. & Scialdone, O., 2015. Single and Couple Electrochemical processes and Reactors for the abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemicals Reviews*, Issue 115, pp. 13362-13407.

Martinez-Romero, A., 2009. Monitoreo de calidad microbiológica en la cuenca hidrológica del rio Nazas, México. *Química Viva*, Issue 1, pp. 35-47.

Montilla, F., Gamero-Quijano, A. & Morallón, E., 2014. Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes For Electrochemical Water Treatment. *Bol. Grupo Español Carbón*, Volume 31, pp. 8-12.

NCBI, 2005. *PubChem open chemistry database*. [Online] Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4766#section=Top> [Accessed 15 09 2017].

Osorio, C., 2003. La falta de agua dulce: la principal amarguar durante el desastre. *Ingeniería sanitariay ciencias ambientales*.

Prato-García, D., 2007. *Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación*. México DF: Universidad Iberoamericana.

ROTH, 2015. *Ficha de seguridad del rojo de fenol*. [Online] Available at: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/T/SDB_T127_ES_ES.pdf [Accessed 25 Septiembre 2017].

Sagharigar, T. et al., 2014. Photocatalytic discoloration of aqueous phenol red solutions using TiO₂ nanocatalyst. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES)*, 5(1), pp. 336-342.

Sanz, J., Lombraña, J. I. L. & Ana, d. L., 2012. Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias. *AFINIDAD LXX*, Volume 561, pp. 25-33.

ScienceLab.com, 2013. *Material Safety Data Sheet Phenol red MSDS*. [Online] Available at: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926479> [Accessed 25 Septiembre 2017].

Tan, T. et al., 2011. Photodegradation of Phenol Red in the Presence of ZnO Nanoparticles. *International Scholarly and Scientific Research and Innovation*, 5(7), pp. 613-618.

Wahab, H. S. & Hussein, A. A., 2016. Photocatalytic oxidation of phenol red onto nanocrystalline TiO₂ particles. *J Nanostruct Chem*, Volume 6, p. 261.274.

WaterDiam, 2012. *Instructions manual on waste water treatment by DiaClean(R) unit*, Delemont: Water Diam.

WHG, 1999. *General Administrative Regulation under the Federal Water Act on the Classification of Substances Hazardous to Waters into Water Hazard Classess*. [Online] Available at: <http://www.folkecenter.net/mediafiles/folkecenter/pdf/plantoil/vwwws.pdf> [Accessed 25 Septiembre 2017].