



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELECTROSÍNTESIS DE H₂O₂ EN UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE
FLUJO PARALELO DESCENDENTE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

EVER PERALTA REYES

DIRIGIDA POR:

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

DRA. GABRIELA ROA MORALES



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2013



3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 351/2013

Toluca, México, 13 de agosto de 2013

**P. DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS
EVER PERALTA REYES
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Armando Ramírez Serrano
PRESIDENTE

Dra. Ivonne Linares Hernández
SECRETARIO

Dra. Gabriela Roa Morales
PRIMER VOCAL

Dra. Reyna Natividad Rangel
SEGUNDO VOCAL

Dra. Lina Agustina Bernal Martínez
TERCER VOCAL

Dra. Rubi Romero Romero
SUPLENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SUPLENTE

FIRMA

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

(Handwritten signature)

**ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"**

(Handwritten signature)
**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA**



**U. A. E. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIRECCION**

c.c.p.Archivo

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Reyna Natividad Rangel y a la Dra. Gabriela Roa Morales por darme la oportunidad, confianza y apoyo para integrarme a su grupo de investigación para la realización de este trabajo.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación.

A PROMEP por el financiamiento del proyecto en red "Procesos de Oxidación Avanzada" con clave 103.5/09/1284.

Al CONACyT por la beca No. 87037 otorgada para la realización de estudios de posgrado.

Al CONACyT por el financiamiento del proyecto "Estudio de los mecanismos de reacción presentes en una columna de burbujeo empleada como celda electroquímica para procesos de oxidación avanzada" con número de registro 168305 y por la beca de proyecto otorgada con No. 19048.

Al COMECYT, por la beca otorgada para la redacción de la tesis con número 13BTD0571.

A todos y cada uno de los integrantes del jurado, por haber aceptado revisar el presente trabajo ya que con sus comentarios y observaciones enriquecieron el presente trabajo.

A todos los compañeros de los laboratorios de Química Ambiental, de Ingeniería Química y de otros laboratorios por su hospitalidad, convivencia, consejos y por su gran apoyo técnico durante la realización de este proyecto, que para evitar omisiones involuntarias no mencionaré aquí.

A mis amigos y ex-compañeros de la UAM-I por su gran amistad incondicional: Sara, Hugo, Héctor, Adrian, Mario, César, Heladio(†), Carlos, Omar, Epifanio, Alejandro.

DEDICATORIAS

A mi madre, por darme su confianza y apoyo en todo momento.

A mis hermanos y sobrinos por su apoyo incondicional.

INDICE DE CONTENIDO

CAPITULO 1 PROTOCOLO DE TESIS	1
1.1 RESUMEN	1
1.2 ABSTRACT	3
1.3 INTRODUCCIÓN	5
1.4 ANTECEDENTES	7
1.4.1 REACTORES ELECTROQUÍMICOS	7
1.4.2 ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂	8
1.4.3 COLUMNAS DE BURBUJEO DE FLUJO DESCENDENTE (CDC)	33
1.4.3.1 DIÁMETRO DE BURBUJA (d_B)	34
1.4.3.2 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL GAS (ε_G)	37
1.4.4 APLICACIONES DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE FLUJO PARALELO DESCENDENTE	38
1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	41
1.6 JUSTIFICACIÓN	41
1.7 HIPÓTESIS	42
1.8 OBJETIVO GENERAL	43
1.8.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
1.9 METODOLOGÍA	44
1.9.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMACIÓN DE RADICALES OH•	44
1.9.2 DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DEL PROCESO ELECTROQUÍMICO, GENERACIÓN DE H₂O₂ A ESCALA LABORATORIO	44
1.9.3 INSTALACIÓN DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE FLUJO DESCENDENTE (CDC)	46
1.9.4 ELECTRODOS	47
1.9.5 ESTUDIO HIDRODINÁMICO DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO CON FLUJO CONCURRENTE DESCENDENTE	48
1.9.5.1 TAMAÑO DE BURBUJA (d_B)	48
1.9.5.2 ALTURA MÁXIMA DE DISPERSIÓN DE BURBUJAS (H_{DB})	49
1.9.5.3 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE GAS (ε_G)	49
1.9.6 ELECTRO-PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA COLUMNA DE BURBUJEO.	50
1.9.7 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA TECNOLOGÍA DESARROLLADA EN LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS, TOMANDO COMO MOLÉCULA MODELO AL FENOL Y 4-CLOROFENOL.	51
1.9.8 DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	52

CAPITULO 2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
2.1 ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN	53
CAPUTILO 3 DISCUSIÓN GENERAL	76
CONCLUSIONES	109
SUJERENCIAS	111
TRABAJO A FUTURO	111
BIBLIOGRAFÍA	112
ANEXOS	121
ANEXO 1 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE H₂O₂	121
ANEXO 2 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE FENOL	122
ANEXO 3 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE 4-CLOROFENOL	123
ANEXO 4 PARTICIPACIÓN EN DIVERSOS FOROS DE DIVULGACIÓN	124

CAPITULO 1 PROTOCOLO DE TESIS

1.1 RESUMEN

La contaminación del agua es un problema que se ha agudizado en los últimos años. En este rubro, los procesos de oxidación avanzada han demostrado ser una tecnología muy prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos orgánicos refractarios (Ej. aromáticos) por métodos convencionales. Estos compuestos generalmente inhiben la actividad de procesos altamente eficientes como los lodos activados.

Aunque los procesos de oxidación avanzados ya han probado su eficiencia en la mineralización de efluentes, varios de esos procesos aún presentan aspectos que pueden modificarse para aumentar su eficiencia. En este contexto se sitúa el presente trabajo que tiene como objeto de estudio la producción electroquímica de H_2O_2 por la reducción catódica de oxígeno disuelto en la solución en una columna de burbujeo de flujo descendente. Dicha columna permite la transferencia de masa de la fase gaseosa a una fase líquida de manera eficiente para saturar el agua con oxígeno, es decir aumenta el contacto del oxígeno con el agua y que por ende se alcanza rápidamente una condición óptima de reacción en cuanto a concentración de oxígeno se refiere. Así pues, el objetivo general de este proyecto fue determinar la eficiencia de producción de peróxido de hidrógeno en una columna de burbujeo de flujo paralelo descendente adaptada como celda electroquímica.

Las variables que se estudiaron fueron: pH, velocidad relativa gas-líquido y material de los electrodos. Las variables de respuesta fueron la eficiencia de corriente y la cantidad de peróxido de hidrógeno producido. Se encontraron las **mejores condiciones** en el sistema y se determinó la velocidad inicial, de producción de peróxido de hidrógeno.

La cantidad de peróxido de hidrógeno producido se determinó espectrofotométricamente mediante el método de sulfato de titanio. Para lo cual se cuenta con un espectrofotómetro marca HACH. Se empleó voltamperometría cíclica para caracterizar al proceso electroquímico.

Para probar esta tecnología y aplicarla al tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos, se utilizó al fenol y 4-clorofenol como moléculas modelo para su degradación, para esto se realizaron mediciones de la DQO para determinar el grado de mineralización.

Los resultados de esta investigación demuestran que una columna de burbujeo de flujo descendente puede ser utilizada como celda electroquímica para la producción *in situ* de H₂O₂. Esta es la principal contribución al conocimiento ya que dicha tecnología no ha sido utilizada para este tipo de procesos.

1.2 ABSTRACT

Pollution of water is a problem that has increased in recent years. In this sense, advanced oxidation processes have demonstrated to be a very promising technology for the treatment of waste water that contain refractory organic compounds (e. g., aromatic) by conventional methods. These compounds generally inhibit the activity of highly efficient processes as activated sludges.

Albeit the advanced oxidation processes already have proven their high efficiency in the mineralization of effluents, there are several aspects of these processes that still remain unclear and thus are worthy to be studied and modified in order to increase the process efficiency. In this context, the present work aims to study the electrochemical production of H_2O_2 by the cathodic reduction of dissolved oxygen in solution in a downflow bubble column reactor. allows the mass transfer of the gas phase to a liquid phase efficiently to saturate the water with oxygen, namely increase oxygen contact with water hence reaches quickly the optimal reaction conditions regarding oxygen concentration. Thus, the general purpose of this project was to determine by the first time the efficiency of production of hydrogen peroxide in a downflow bubble column parallel adapted as electrochemical cell.

The studied variables were pH, gas-liquid relative velocity and electrode materials. The response variables were current efficiency and amount of hydrogen peroxide produced. Were found **the best** conditions in the system and was determined the initial reaction rate for the production of hydrogen peroxide.

The amount of hydrogen peroxide produced was determined spectrophotometrically by the method of titanium sulfate for what is counts with spectrophotometer Hach. Cyclic voltammetry was employed to characterize the electrochemical process.

To test this technology and apply it to the treatment of contaminated water with organic compounds was selected phenol and 4-chlorophenol as model molecules and its degradation was followed measuring COD to determine the degree of mineralization.

The results of this investigation demonstrate that a downflow bubble column can be used as electrochemical cell for the production in situ of H₂O₂. This is the main contribution to knowledge since the mentioned technology has not ever been used for this purpose.

1.3 INTRODUCCIÓN

Una columna de burbujeo es una tecnología que básicamente **se emplea** para poner en contacto gases con líquidos. En éste, la fase gas se dispersa en forma de burbujas en la fase líquida que se considera como fase continua. Dentro de las columnas de burbujeo las fases se distribuyen en una variedad de topologías, llamadas patrones de flujo, dependiendo fundamentalmente de la proporción o volumen relativo de ambas fases. Los reactores de columna de burbujeo pueden ser usados en modo ascendente o descendente, paralelo o a contracorriente. Una ventaja al usar una columna de burbujeo de flujo descendente y reactor contactor de flujo descendente concurrente o paralelo (CDC) radica no sólo en su habilidad para aumentar la absorción de gas con coeficientes de transferencia de masa volumétricos $>0.25 \text{ s}^{-1}$ sino, también en el aumento del coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido debido a la alta turbulencia en la entrada del reactor. Por ser simples de construir e implicar bajos costos de operación, las columnas de burbujeo son ampliamente usadas en varios campos, los cuales incluyen industria petroquímica, química, bioquímica, farmacéutica y abatimiento de contaminación de agua. En la última década, el uso de columnas de burbujeo para remediación ambiental se ha visto intensificado debido a la necesidad de desarrollar tratamientos eficientes para aguas residuales industriales y fuentes de agua contaminadas para consumo humano. En este sentido, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) son procesos de tratamiento relativamente nuevos que se basan en la generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) *in situ*, un agente oxidante muy poderoso (2.8 V vs SHE). Entre esos POA's, la reacción de Fenton con peróxido de hidrógeno y metales de transición, especialmente los iones ferrosos, en sistemas acuosos en medio ácido es el más estudiado, este sistema consume peróxido de hidrógeno e ion hierro a altas velocidades de reacción debido a la estequiometría de la reacción. Actualmente se ha reportado la oxidación mediante el proceso Electrofenton. Este proceso consiste en el tratamiento de aguas residuales con H_2O_2 electrogenerado *in situ* en la presencia de cantidades catalíticas de Fe(II) , radicales OH^\bullet se forman de acuerdo a la reacción de Fenton:



Por tal motivo, el objetivo principal de este trabajo es el de usar la columna de burbujeo de flujo paralelo descendente como reactor electroquímico para la producción *in situ* de H₂O₂ electroquímicamente por la reducción de O₂ en el cátodo de grafito y DDB a escala piloto, utilizando como fuente de energía la electricidad ya que no genera contaminantes secundarios y es compatible con el medio ambiente.

En cuanto al contenido de este trabajo se presenta el capítulo 1, el cual se refiere al protocolo de investigación que consta del resumen, introducción, antecedentes, justificación, hipótesis, objetivos y la metodología. En la sección de antecedentes se abordan los temas que resaltan la importancia del presente proyecto de investigación y además se incluyeron aquellos temas que fungen como marco teórico del mismo. En el capítulo 2 se presentan los resultados de esta investigación que consta de los artículos de investigación generados en el desarrollo de la misma. En el capítulo 3 se presenta la discusión general de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. Posteriormente se abordan las conclusiones de esta investigación y por último las sugerencias y trabajo a futuro. Cabe aclarar que éste es el formato aceptado y recomendado por la Secretaría de Estudios Avanzados de la UAEM.

1.4 ANTECEDENTES

1.4.1 REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Los reactores electroquímicos son sistemas heterogéneos en los que coexisten al menos dos fases: los electrodos donde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo, y el electrolito en el que se encuentran presentes las especies electroactivas, los cuales permiten la conducción iónica de la corriente eléctrica (Olvera, 2011).

Los electrodos donde se llevan a cabo las reacciones de reducción se conocen como cátodos, mientras que aquellos en los que suceden las reacciones de oxidación son conocidos como ánodos. Además, las corrientes de reducción se conocen como corrientes catódicas, y las de oxidación como corrientes anódicas (Olvera, 2011). En la práctica es común que se utilicen membranas para separar los compartimentos catódico y anódico de tal manera que los productos de la reacción que ocurra en cada electrodo no sean a su vez oxidados o reducidos nuevamente, con la consecuente disminución de la eficiencia del reactor.

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo en la superficie del electrodo se requiere, por una parte, que los reactivos se transfieran a la superficie del mismo, y por otra, que la carga sea transportada entre ambos electrodos para que el circuito eléctrico esté cerrado. Al igual que en el caso de la transferencia de masa, el transporte de carga tiene que vencer una serie de barreras energéticas para que la reacción pueda llevarse a cabo. La resistencia que presenta la solución al paso de una corriente se le asocia comúnmente el término de caída óhmica. Esta se puede disminuir mediante la adición de un electrolito soporte que sea inerte en las condiciones de reacción y que proporcione a la solución una mayor cantidad de especies cargadas que faciliten el transporte de carga en el electrolito al aumentar la conductividad iónica de la solución. El movimiento de especies cargadas debido a la presencia de un campo eléctrico no sólo permite transportar la carga en la solución sino que además constituye una forma más de transferencia de masa, conocida como migración. Mientras mayor sea el número de especies iónicas en la solución, el transporte de carga será más fácil. Por lo que la resistencia

de la solución será menor; esa es la razón por la que se agregan electrolitos soporte que sean inertes(Olvera, 2011).

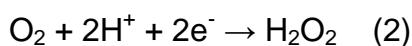
Los reactores electroquímicos pueden clasificarse de acuerdo a su modo de operación: galvanostático o potencioestático. En el primero, el reactor se controla mediante la corriente eléctrica aplicada y en el segundo, mediante el potencial eléctrico aplicado en el electrodo. El modo galvanostático es preferido por ser relativamente menos costoso y ser más fácil el control con fuentes de corriente directa, aunque presenta la desventaja de que el potencial en el electrodo varía con el tiempo (en el caso de reactores por lotes) o con la posición (en reactores de tipo flujo pistón). Estos cambios en el potencial de electrodo tienen como consecuencia una mayor probabilidad de que reacciones secundarias, como la reacción de desprendimiento de hidrógeno se lleven a cabo (Scott, 1991).

1.4.2 ELECTROGENERACIÓN DE H₂O₂

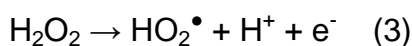
La electrogeneración *in situ* de H₂O₂ puede ser aplicada con éxito para el tratamiento de efluentes acuosos que contienen contaminantes orgánicos (Badellino *et al.*, 2007). De acuerdo con este estudio, su reactividad es determinada por la relación de la concentración H₂O₂ a sustrato y por otras condiciones de reacción, particularmente por la presencia de iones Fe y radiación UV, ya que ambos incrementan la velocidad de formación de radicales hidroxilo. A pesar de que los iones Fe incrementan la velocidad de degradación, éstos dejan residuos y aquellas reacciones solamente con peróxido de hidrógeno. En concentraciones como las producidas en celdas de electrólisis, las reacciones con H₂O₂ no son peligrosas y tienen lugar bajo condiciones moderadas. Debido a que el transporte, manejo y almacenamiento de H₂O₂ son peligrosos, por su naturaleza oxidante, su descomposición, su reactividad y corrosividad, la ventaja de generarlo *in situ* cuando sea necesario, elimina su compra, envío y almacenamiento (Panizza y Cerisola, 2008).

Se ha reportado el uso de distintos tipos de celdas electroquímicas para la producción *in situ* de H₂O₂. Dichas celdas consisten en cilindros con compartimientos anódico y catódico divididos por vidrio poroso, y electrodos de

platino y grafito (Oturán *et al.*, 2000), o bien de una celda sin división conteniendo ánodo (Pt) y cátodo (grafito). Sin embargo, en este tipo de celdas sólo se pueden tratar volúmenes pequeños de solución (120-150 mL) ya que cuentan sólo con un par de electrodos para conducir la corriente. Independientemente del tipo de celda, el H₂O₂ se genera mediante la reducción de O₂ en el cátodo mediante la reacción (2) (Brillas *et al.*, 2002):



Posteriormente los radicales con poder oxidante, OH[•] y radical hidroperoxilo (HO₂[•]), son generados mediante la oxidación anódica de agua y H₂O₂, los HO₂[•] se generan mediante la siguiente reacción en celdas sin división cuando se utiliza un ánodo de platino, estos son productos intermedios de la oxidación de H₂O₂ a H₂O:



Por lo anterior, es importante hacer mención a los diferentes trabajos que se han realizado con relación a la electrogeneración de H₂O₂ a diferentes condiciones de operación: a continuación se presenta la revisión de la literatura realizada concerniente.

Saha *et al.*, 2003 produjeron *in situ* peróxido de hidrógeno con un electrodo de difusión de gas (EDG) como cátodo en solución acuosa a temperatura ambiente y presión atmosférica en una celda de tres compartimentos, el cátodo de EDG lo usaron para electrogenerar el peróxido de hidrógeno continuamente en medio ácido y un electrodo de platino como el ánodo. En sus experimentos encontraron que la eficiencia de corriente para la reducción catódica de oxígeno a peróxido de hidrógeno fue menor a 11%. Los autores también concluyeron que al incrementar la densidad de corriente de 1 a 10 A/dm² la eficiencia de la corriente para la producción de peróxido de hidrógeno disminuyó de 11% a 1%. En cuanto a la velocidad de flujo de líquido encontraron que un incremento en ésta provoca una disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno con una densidad de corriente de 5 A/dm²; sin embargo, la cantidad molar aumentó y esto implica una mayor eficiencia de corriente conforme la velocidad de flujo aumenta. Cuando

incrementaron la densidad de corriente de 3 a 10 A/dm² con una velocidad de flujo de líquido de 3 mL/h, la concentración de peróxido de hidrógeno disminuyó de 147 a 40 Mm. Esto resalta la importancia de la densidad de corriente como una variable de estudio.

Da Pozzo *et al.*, 2005a investigaron la producción de peróxido de hidrógeno mediante la reducción de oxígeno en medio ácido en dos diferentes tipos de celda, una celda cilíndrica de vidrio con compartimiento anódico constituido de un tubo de vidrio, un tapón de vidrio sinterizado de agar-H₂O –NaClO₄ que se utiliza para separar los dos compartimientos, y la otra celda formada de placas de acrílico, donde una membrana de intercambio catiónico se utilizó para separar los compartimientos anódico y catódico. Utilizaron dos tipos de electrodos, el primero fue un electrodo de grafito y el segundo uno de difusión de gas. Durante la electrólisis se suministró un flujo de gas (oxígeno) de 130 mL/min a la solución catódica y se utilizó un ánodo de platino y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. La electro-generación de peróxido de hidrógeno se llevó a cabo en 100 mL de solución acuosa bajo condiciones de agitación constante y temperatura ambiente. Los experimentos empleando el cátodo de difusión de gas los realizaron en la celda de membrana, mientras que los que emplean el electrodo de grafito fueron realizados en la celda de puente de sal. Los resultados muestran que a -0.9 V vs ECS, el cátodo de difusión de gas da notablemente mayor producción de peróxido de hidrógeno con respecto al electrodo de grafito. Aunque el cátodo de difusión es más eficiente para la producción de peróxido de hidrógeno, su vida útil es menor que la del electrodo de grafito. En cuanto a la influencia del gas alimentado para la producción de peróxido de hidrógeno, un efecto negativo se presentó para aire, dado que la concentración de oxígeno disuelto disminuyó a alrededor de 9 mg/L desde 40 mg/L que se obtienen con flujo de oxígeno. En el caso del electrodo de difusión de gas, la cantidad de peróxido de hidrógeno producido fue alta y comparable con los experimentos realizados en grafito con flujo de oxígeno. Los autores encontraron una ventaja adicional del cátodo de difusión de gas, esta es la posibilidad de mantener un rendimiento alto en flujo de aire; su principal desventaja es su tiempo de vida corta, debido a la pérdida de grafito. Este peróxido de hidrógeno

electrogenerado lo ocuparon para la oxidación de fósforo mediante el proceso electrofenton. Esta investigación resalta la importancia del contacto efectivo entre gas y líquido y el uso de oxígeno en lugar de aire.

Da Pozzo *et al.*, 2005b, realizaron la electrogeneración *in situ* de H_2O_2 en una celda cilíndrica de vidrio con volumen de 100 mL. El compartimento anódico estuvo constituido por un tubo de vidrio en el cual un tapón de vidrio sinterizado de agar- H_2O -NaCl fue utilizado para separar los dos compartimentos. Este fue llenado con una solución saturada de NaCl. Como electrodo de trabajo utilizaron un cátodo comercial de grafito mientras que un electrodo de platino se utilizó como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Sus experimentos fueron realizados en una solución acuosa de hipofosfito con concentración inicial de fósforo de 100 mg/L. La electrólisis se llevó a cabo en una solución acuosa que fue saturada continuamente con oxígeno mediante el burbujeo del gas dentro de la celda con flujo de 130 mL/min con un potencial de -0.9 V y pH = 1.8-2 a una temperatura de 25 °C, con una densidad de corriente de alrededor de 6 mA/cm². Sus resultados de electrogeneración de peróxido de hidrógeno mostraron que en la presencia de hipofosfito la concentración de peróxido de hidrógeno fue inferior a la que se obtuvo en ausencia del sustrato. Estos investigadores mediante un proceso electrofenton oxidaron fósforo utilizando el peróxido de hidrógeno electrogenerado.

Badellino *et al.*, 2006 investigaron el rendimiento de electrogeneración de H_2O_2 en un cátodo cilíndrico de carbón vítreo reticulado (CVR) rotatorio y la optimización de la velocidad de reducción de O_2 relativa al potencial de la celda. El cilindro utilizado fue de una longitud de 35 mm de largo y 11 mm de diámetro y en algunas ocasiones utilizaron un electrodo de disco giratorio de carbón vítreo. Los experimentos los realizaron en una celda termostata de 100 mL con tres electrodos, manteniendo la temperatura en el rango de 8 a 10 °C. Utilizaron una lámina de platino como contra electrodo con un área lo suficientemente grande de tal forma que fuera capaz de cubrir el perímetro interno de la celda electroquímica, para que el electrodo de trabajo CVR fuera completamente rodeado por el contraelectrodo. Utilizaron un electrodo de calomel saturado como referencia. Se burbujeó oxígeno en la solución para

mantener una concentración de 25 mg/L de oxígeno disuelto (OD). Sus experimentos fueron llevados a cabo a potencial constante, el potencial controlado lo utilizaron para la optimización de la velocidad de electrogeneración de H_2O_2 relacionada con el potencial y la temperatura. Para la optimización de la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno en medio alcalino, realizaron sus experimentos usando una solución de 0.3 M K_2SO_4 , pH 10, manteniendo la concentración de O_2 en 25 mg/L, el potencial fue variado entre -0.5 a -1.9 V y el electrodo CVR fue girado a 900 rpm a 18 °C. Sus valores muestran que a -1.7 V la concentración de H_2O_2 aumentó considerablemente al inicio de la electrólisis mostrando una tendencia a la estabilización. La concentración final aumenta con el potencial hasta -1.7 V. A partir de este valor del potencial, la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno disminuyó conforme el potencial se incrementa y valores mayores de este potencial favorecen la formación de agua, o la reducción directa de O_2 a H_2O en una reacción de intercambio de cuatro electrones, como resultado de esto, la concentración de H_2O_2 no se estabiliza. Los autores también encontraron que la temperatura juega un papel importante en la electro-síntesis de peróxido de hidrógeno, al reducir la temperatura a 10 °C la concentración final del peróxido de hidrógeno fue tres veces mayor en el potencial de -1.6 V. Esto se debe al aumento de solubilidad del oxígeno en la solución y también a una mayor estabilización del peróxido de hidrógeno como consecuencia en la disminución de la velocidad de descomposición en competencia. También realizaron experimentos cambiando el pH de la solución de 10 a 3.5, en los cuales encontraron que no hay un aumento apreciable en la velocidad de reacción. En cuanto a la eficiencia de corriente encontraron que una baja eficiencia en electro-síntesis de peróxido de hidrógeno es una evidencia de que la mayoría del oxígeno disuelto sufre una reacción con cuatro electrones dando agua como producto final. Dentro del intervalo de variables estudiado, alcanzaron la máxima concentración de H_2O_2 usando un potencial de -1.6 V vs ECS, la corriente en la celda y el voltaje en la misma fueron 0.18 A y 2.5 V. Bajo estas condiciones se obtuvieron 130 mL de una solución con una concentración de 275 mg/L. Este fue el resultado de un experimento de 4 h a 10 °C. La disminución de carga fue 0.72 Ah aunque sólo 0.052 Ah es necesario. Como resultado de ello la eficiencia de corriente fue 7.8% y

consumo de energía fue de 0.05 kWh/g de peróxido de hidrógeno. Una conclusión importante de este trabajo fue que en el intervalo de pH de 3.5 a 10 la velocidad de generación de H_2O_2 no se ve afectada de manera importante y que voltajes más negativos que -1.9 V conducen preferencialmente a obtener agua en lugar del H_2O_2 . Este peróxido de hidrógeno electrogenerado lo utilizaron para la oxidación del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) mediante el proceso H_2O_2/UV y el proceso $H_2O_2/UV/Fe(II)$ (proceso fotoelectrofenton).

Badellino *et al.*, 2007 estudiaron la electrosíntesis de H_2O_2 en un reactor electroquímico usando un cátodo de carbón vítreo reticulado (CVR), el reactor fue operado en semi-batch con recirculación a una velocidad de flujo de 300 L/h, correspondiente a una velocidad de 0.07 m/s. Introdujeron una punta de platino entre la membrana que separa los flujos de anolitos y catolitos y el cátodo de CVR, el cual fue usado como electrodo de pseudo-referencia, sus experimentos los realizaron a $10\text{ }^{\circ}C$, pH de 10 y 2.5. Encontraron que la máxima velocidad de generación de peróxido de hidrógeno fue alcanzada a un valor de -1.6 V vs Pt y velocidad de flujo de oxígeno de 0.1 L/s, el cual fue burbujeado en el fondo del depósito del catolito. La constante de velocidad de formación aparente de peróxido de hidrógeno tiene un valor de 5×10^{-5} g/L s (equivalente a 6.7×10^{-2} g/L m^2 s). Mediante el proceso H_2O_2/UV y $H_2O_2/UV/Fe(II)$ oxidaron el herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D).

González-García *et al.*, 2007 estudiaron la electrosíntesis de H_2O_2 mediante la reacción de reducción del oxígeno con la ausencia o presencia de energía de ultrasonido en un reactor sono - electroquímico de flujo, no optimizado. Sus experimentos los realizaron a $21 \pm 2\text{ }^{\circ}C$ en una celda cilíndrica dividida, con un electrodo de carbón vítreo reticulado como el electrodo de trabajo, el contra electrodo fue de malla de níquel, con un ECS completando el circuito. El volumen del anolito fue de 0.5 dm^3 , en algunos de sus experimentos utilizaron un volumen de catolito de 1.25 L y 3 L, el flujo volumétrico del catolito estuvo entre 70 y 300 L/h, utilizaron una membrana de intercambio catiónico como separador. Sus estudios los realizaron en una solución a pH 13 para la electrosíntesis de peróxido de hidrógeno en condiciones estacionarias en el reactor electroquímico de flujo con un volumen de catolito de 1.25 dm^3 que fue

continuamente saturado con oxígeno. Encontraron que la acumulación del peróxido de hidrógeno aumenta linealmente con el tiempo y la velocidad de formación de peróxido de hidrógeno es mayor a potenciales más negativos. De esta forma, la acumulación de peróxido de hidrógeno depende del flujo volumétrico, mientras que la eficiencia de corriente fue influenciada por el voltaje entre -0.6 a -1.2 V vs SCE y/o la velocidad de flujo volumétrico en el rango de 70-300 L/h. La eficiencia de corriente estuvo en el intervalo de 30-45% para la electrosíntesis de peróxido de hidrógeno con un flujo volumétrico de 70 L/h, mientras que valores de 40-60% fueron obtenidos con velocidad de flujo volumétrico de 300 L/h. Con pH 10 y bajo las mismas condiciones que las de pH 13, encontraron que la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta nuevamente con el tiempo, y una acumulación elevada se obtuvo con flujos volumétricos altos. Sin embargo, encontraron que la eficiencia de corriente es una función del potencial. La eficiencia disminuye a valores más negativos de potencial, con valores cercanos al 100% para la electroreducción de oxígeno a -0.4 V vs ECS a valores tan bajos como 20% para la reducción a -1.0 V vs ECS. La eficiencia de la corriente muestra que la influencia de la velocidad de flujo se manifiesta a potenciales más positivos (-0.6 V VS ECS). La eficiencia de corriente a -0.6 V vs ECS fue del 55% a 300 L/h, mientras que disminuyó a menos de la mitad a 70 L/h. Sin embargo el efecto de la velocidad de flujo en la eficiencia de corriente a potenciales más negativos es prácticamente despreciable y el valor de 20% lo obtuvieron con ambos flujos volumétricos para la electro-síntesis a -1.0 V vs ECS. El aplicar ultrasonido durante la electrólisis fue fundamental para incrementar la concentración de peróxido de hidrógeno y la eficiencia de corriente del proceso. La eficiencia de corriente de 60% fue alcanzada con la aplicación de ultrasonido en soluciones de pH 10, donde la síntesis electroquímica tiene una eficiencia de corriente del 20% o menor. Esta mejora puede ser relacionada con un aumento en el transporte de masa bajo ultrasonido. La mejora de electrosíntesis de peróxido de hidrógeno en soluciones de pH 10 bajo ultrasonido comparando con las condiciones estáticas muestran que la aplicación de ultrasonido es una propuesta prometedora para la electrosíntesis de peróxido de hidrógeno en medios acuosos no altamente alcalinos, esto tiene gran significado para producción *in situ* de peróxido de hidrógeno.

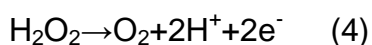
Brillas *et al.*, 2008 utilizaron un electrodo de difusión de gas como cátodo y ánodo de diamante dopado con boro, temperatura de 25 °C, solución de Na₂SO₄ 0.05 M, el volumen de solución tratada fue de 2.5 L en un reactor de flujo, el flujo de líquido fue 180 L/h. La cantidad de peróxido de hidrógeno generado fue de 54 mM, aplicando una densidad de corriente de 150 mA/cm² durante 9 h, este peróxido producido lo utilizaron para la mineralización de cresoles mediante los procesos electrofenton y fotoelectrofenton solar.

Özcan *et al.*, 2008 utilizaron electrodos de esponja de carbón y felpa de carbón como cátodo para la producción de peróxido de hidrógeno, en una celda sin división con un volumen de 0.171 L y como contra electrodo un cilindro de Pt. De su investigación encontraron que el valor de peróxido de hidrógeno que obtuvieron fue de 8.05 mM para esponja de carbón y 2.7 mM para felpa de carbón, para un tiempo de 180 min de electrólisis, el pH óptimo fue de 3, temperatura de 15 °C, una corriente de 100 mA (5.6 mA/cm²), flujo de O₂ de 100 mL/min y como electrolito soporte NaNO₃ 0.1 M. El peróxido producido lo utilizaron para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por el colorante azul básico 3 (BB3) mediante un proceso de oxidación avanzado: electrofenton.

Wang *et al.*, 2008 utilizaron un cátodo tridimensional de grafito para la producción de peróxido de hidrógeno, y como ánodo un electrodo de Pt/Ti, en una celda dividida de flujo introduciendo 1.5 dm³ de catolito en el fondo de la cámara catódica fluyendo hacia arriba, el oxígeno fue introducido en la parte inferior de la cámara catódica, estos investigadores encontraron que el pH óptimo para la producción de peróxido de hidrógeno es de 3, una temperatura de 25 °C y una densidad de corriente de 68 A/cm², este peróxido producido lo utilizaron para la remoción de color de aguas residuales que contienen bajas concentraciones de colorantes por el proceso electrofenton.

Panizza y Cerisola, 2008, estudiaron la electrogeneración de H₂O₂ con electrodos de difusión de gas (EDG) comerciales alimentando aire, en una solución de baja fuerza iónica, un medio similar a aguas residuales industriales. El electrodo fue alimentado con aire a un flujo de 20 mL/s. El flujo de gas se hizo pasar por la cara interna del cátodo a través de un tubo interno del

recipiente. Los experimentos los realizaron en una celda con dos compartimentos y enchaquetada, lo cual permitió la circulación de agua para controlar la temperatura. El EDG fue usado como cátodo, un alambre de Pt como ánodo, y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Sus resultados muestran un incremento en la velocidad de producción de peróxido de hidrógeno con incremento en la densidad de corriente y pH y con decremento en la temperatura, los valores que se encontraron al aplicar una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 , $\text{pH} = 7$, $T = 15^\circ\text{C}$ y una celda dividida demostraron ser los mejores, al obtener una eficiencia de corriente del 53% y una producción de 5.6 mM de H_2O_2 . Los resultados encontrados en la celda no dividida mostraron una menor eficiencia, 30%, debido a que el peróxido de hidrógeno electrogenerado fue transformado por oxidación anódica en el electrodo de platino. De acuerdo con la siguiente reacción:



Peralta-Hernández *et al.*, 2008 en un reactor batch con recirculación electrogeneraron peróxido de hidrógeno. Este reactor fue de forma tubular concéntrico con dos electrodos, el cátodo fue de tela de carbón con un área de 164 cm^2 y el ánodo del mismo material de 200 cm^2 de área. En el reactor de volumen de 250 mL , el flujo de líquido fue recirculado a una velocidad de 100 mL/min . La reducción de oxígeno disuelto se llevó a cabo en una solución de Na_2SO_4 0.05 M a $\text{pH} 3$ y saturada con oxígeno, para la producción de peróxido de hidrógeno se probaron dos densidades de corriente, -100 mA/cm^2 y -300 mA/cm^2 (reportada por los autores) y encontraron que la densidad de corriente que da la mejor producción de peróxido es la de -300 mA/cm^2 con un valor de 50 ppm para un tiempo de reacción de 100 min , este peróxido se utilizó para la degradación de un colorante orgánico, naranja II (OG II) el cual está presente en aguas residuales mediante dos procesos electrofenton y fotoelectrofenton.

Xu *et al.*, 2008 probaron tres materiales como cátodo para la producción de H_2O_2 , fibra de carbón activado, grafito y acero inoxidable, estos investigadores encontraron que el cátodo de fibra de carbón es el que dio mejor resultado, produciendo $170.94 \text{ }\mu\text{M}$ de H_2O_2 suministrando 5300 C de carga, debido a su

gran área específica, sus experimentos los realizaron con 500 mL agua desionizada y como ánodo una placa de acero inoxidable, como fuente de oxígeno utilizaron aire comprimido el cual fue inyectado a la solución a un flujo de 3 L/min, este H₂O₂ lo utilizaron para degradar el colorante monoazo C. I. naranja ácido 7.

Zhang *et al.*, 2008, mediante un electrodo de grafito modificado con polipirrol (PPy)/antraquinonadisulfonato (AQDS) que utilizaron como cátodo para la generación de H₂O₂ en una celda sin división, como ánodo usaron una placa de Pt, como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS), como electrolito soporte una solución 0.1 M de Na₂SO₄, temperatura 23-25 °C, pH 3 y oxígeno puro a razón de 0.02 m³/h fue alimentado abajo del cátodo, estos investigadores encontraron una velocidad de producción de H₂O₂ de 20 mg/L/h/cm² y una eficiencia de corriente entre 64-73% durante 120 min de electrólisis y a un potencial de -0.65 V vs ECS, este peróxido de hidrógeno lo utilizaron para la degradación de un colorante azo, mediante el proceso electrofenton.

Zhang *et al.*, 2008, determinaron la producción *in situ* de H₂O₂ utilizando como cátodo nanotubos de carbono funcionalizados con nitrógeno (NCNT) y un electrodo de difusión de gas de latex de politetrafluoroetileno (PTFE). Tal electrodo permite la difusión rápida de O₂ alcanzando altas velocidades de transferencia de masa y rápida reducción de O₂ en NCNT, con lo que se obtuvo una eficiencia alta de producción de H₂O₂. Sus experimentos los realizaron en una estación de trabajo electroquímica en una celda de tres electrodos a 25 °C. El cátodo NCNT lo utilizaron como electrodo de trabajo, un electrodo de alambre de platino como contra electrodo y un ECS como electrodo de referencia. La distancia entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo fue de 3 cm. La generación de H₂O₂ se llevó a cabo en una celda no dividida con una capacidad de 250 mL utilizando agitación constante. El oxígeno fue inyectado cerca del cátodo con una velocidad de flujo de 400 mL/min. Sus resultados mostraron que variando el intervalo de reacción entre -0.55 a -0.95 V por 90 min el valor óptimo del potencial para la producción de H₂O₂ fue de -0.85. La producción inicial del peróxido de hidrógeno se incrementa con el aumento del potencial y entonces permanece estable. Al comparar la producción de H₂O₂ a -

0.85 V con electrodos de NCNT, de nanotubo de carbón sin nitrógeno (NCT) y de grafito fue de 145.62, 103.97 y 92.59 mg/L. Estos autores removieron el color de naranja de metilo presente en aguas residuales mediante un proceso electrofenton, mediante el uso del peróxido de hidrógeno electrogenerado.

Zhou *et al.*, 2008, desarrollaron un sistema electroquímico sin división, usando un sistema de cátodo el cual emplea el burbujeo de gas directamente en lugar de la típica difusión de gas. Ellos utilizaron un cátodo de grafito (o carbón negro) y polytetrafluoroetileno (PTFE), el cual fue utilizado como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contra electrodo y un ECS como electrodo de referencia. La distancia entre el electrodo de trabajo y el de referencia fue de 3 cm. Sus experimentos de producción de peróxido de hidrógeno fueron realizados en una celda de 100 mL, el oxígeno fue alimentado cerca del cátodo a temperatura ambiente, estos investigadores encontraron que las condiciones que mejores resultados dan en la producción de H₂O₂ fueron pH de 3, potencial catódico de - 0.55 V vs ECS, como electrolito soporte Na₂SO₄ 0.1 M, flujo de oxígeno de 0.4 L/min, la cantidad de H₂O₂ obtenido fue de 99.9 mg/L después de 140 min de electrólisis, la velocidad de producción de peróxido de hidrógeno después de 2 h fue > 45 mg/L/h/cm² (área de cátodo) y la eficiencia de corriente fue del 61-78%. Este peróxido producido lo utilizaron para tratar aguas residuales usando el colorante azo, C. I. ácido rojo 2 como contaminante modelo, mediante un proceso electrofenton.

Wang *et al.*, 2008, utilizaron un cátodo de fibra de carbón felt activado (CFA) de 20 cm² de área para la generación electroquímica de H₂O₂ en un reactor electroquímico sin división de 0.5 dm³, y como ánodo una malla de RuO₂/Ti de la misma área, la distancia entre los electrodos fue de 4.5 cm, pH de 3, como electrolito soporte utilizaron Na₂SO₄ 0.05 M, corriente aplicada de 0.36 A y O₂ fue alimentado continuamente cerca del cátodo. Para este sistema la cantidad de H₂O₂ generado fue de 600 µM, este H₂O₂ lo utilizaron para la mineralización de un colorante azo, ácido rojo 14 mediante los procesos electrofenton, bajo exposición UV y fototelectrofenton.

Chen y Li 2009, utilizaron tanto el cátodo como ánodo de placa de platino, en un celda sin división para tratar 300 mL de agua residual, realizaron pruebas

con y sin alimentación de O₂ al sistema. Encontraron que con la alimentación de 100 mL/min de O₂ la cantidad de H₂O₂ que se produjo fue de 440 mg/L y sin alimentación de O₂ se produjo 400 mg/L ambos experimentos los realizaron a un tiempo de electrólisis de 3 h, a pH de 2, potencial de electrodo de 6 V y temperatura de 303 °K, los resultados que se obtienen sin alimentación de O₂ los atribuyen a que moléculas de agua son oxidadas en el ánodo a oxígeno gas, el cual fue reducido en el cátodo a peróxido de hidrógeno. Este peróxido producido lo utilizaron en el proceso electrofenton para la oxidación de nitrotoluenos presentes en agua residual.

Figuerola *et al.*, 2009 utilizaron una celda electroquímica de flujo, el cátodo fue un electrodo tridimensional de carbón vítreo reticulado (CVR), el ánodo fue de acero inoxidable comercial 304. Los cationes y aniones fueron separados por una membrana permeable. La producción de peróxido de hidrógeno la realizaron bajo tres parámetros: el potencial aplicado, electrolito utilizado como soporte y la posición relativa del ánodo con respecto al cátodo. Sus experimentos los realizaron usando 1.3 L de catolito en dos configuraciones del electrodo en la celda electroquímica de flujo. Donde el potencial aplicado fue <1.5 V con baja corriente y no se detectó producción de peróxido de hidrógeno. Fue hasta que se aplicó un intervalo de potencial entre 1.5 V y 1.7 V (≈70 mA) que se detectó la presencia de peróxido de hidrógeno. Los autores encontraron que en esas mismas condiciones la cantidad de peróxido de hidrógeno generado en el catolito en alrededor de 200 min de electrólisis fue de 1 mM. Incrementando el potencial aplicado, el peróxido de hidrógeno comienza a acumularse en el catolito, estos experimentos los realizaron en una solución de Na₂SO₄ 0.05 M. También encontraron que en el intervalo de potencial de 2 V a 2.5 V, la eficiencia de la corriente de producción de peróxido de hidrógeno (≈70±5%) no es afectada significativamente por el potencial aplicado durante la electrólisis. Con un potencial de 3 V la eficiencia de la corriente para la producción de peróxido de hidrógeno cae a 50±5%. Cuando el material del ánodo fue platino o acero inoxidable, la eficiencia de corriente fue similar. Cuando movieron la posición del ánodo a 1 cm del cátodo los parámetros principales fueron esencialmente los mismos. Cuando estudiaron la producción de peróxido de hidrógeno con un potencial de 2 V como una función de la

fuerza iónica (IS), encontraron que conforme IS decreta, la producción de peróxido de hidrógeno cae marcadamente. Sin embargo, la presencia y cantidad de NaCl tienden a bajar la producción de peróxido de hidrógeno y su eficiencia de corriente, estos autores explican que esta disminución se debe a la presencia de Cl^- el cual disminuye el área electroactiva del cátodo, este peróxido de hidrógeno producido lo utilizaron para la oxidación de reactivo negro 5 y verde ácido 25 mediante el proceso de electrofenton.

Panizza y Cerisola 2009 utilizaron un cátodo de difusión de gas para la producción de peróxido de hidrógeno y como ánodo una malla de Pt de 5 cm^2 . Sus experimentos los realizaron en una celda sin división de 250 mL, pH de 3, solución de Na_2SO_4 0.05 M, corriente aplicada de 200 mA y temperatura de 35°C , estos investigadores utilizaron como fuente de oxígeno flujo de aire alimentado al cátodo a razón de 20 mL/s. Estos autores realizaron la remoción electroquímica de una solución sintética que contenía rojo alizarina por el proceso de electrofenton utilizando el H_2O_2 electrogenerado.

Petrucci *et al.*, 2009 probaron tres materiales en la fabricación de un electrodo de difusión de gas, para la generación de H_2O_2 , el primer material fue carbón Vulcan XC-72, el segundo carbón negro de acetileno y el tercero formado por una mezcla de carbón Vulcan XC-72 y carbón negro de acetileno, sus experimentos los realizaron en una celda de dos compartimentos de 100 mL cada uno, separados por una membrana de intercambio catiónico de Nafion 324, la superficie geométrica de cada cátodo fue de 5 cm^2 , como ánodo utilizaron un electrodo de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado, para la producción de H_2O_2 con 100 mL de solución formada por $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $[\text{NaHSO}_4] = 0.04 \text{ M}$) para mantener el pH 2, el cátodo fue alimentado con O_2 puro o aire con un flujo de 130 mL/min y el potencial aplicado entre -0.6 a -0.9 V vs ECS, de acuerdo a sus resultados, estos investigadores encontraron que el cátodo que mejores resultados da es el de Vulcan XC-72 y el de la mezcla carbón Vulcan XC-72 y carbón negro de acetileno alimentado con O_2 , resultados similares encontraron cuando el cátodo fue alimentado con aire, este H_2O_2 lo utilizaron para un proceso electrofenton para la oxidación de 100 mg/l de P.

Raghu *et al.*, 2009 utilizaron un electrodo de difusión de gas de felpa de carbón para la producción de H_2O_2 como cátodo, en una celda de dos compartimentos, como ánodo utilizaron un electrodo de $Ti/RuO_2/IrO_2$ el compartimento anódico y catolítico fueron de 36 mL, el oxígeno atmosférico fue inyectado al cátodo, la cantidad de H_2O_2 fue de 0.23 M durante 2 h de electrólisis a un pH de 2, este peróxido lo utilizaron para degradar un colorante y también lo combinaron con el proceso H_2O_2/UV .

Silva y Lizama, 2009, utilizaron un cátodo de carbón vítreo reticulado (CVR) para la producción de H_2O_2 en una celda dividida y una sin división. En la celda dividida utilizaron como electrodo de referencia uno de calomel saturado y como contraelectrodo uno de Pt, mientras que en la celda sin división el ánodo fue uno de acero inoxidable. En la celda dividida se utilizó en el compartimento de catolito una solución de Na_2SO_4 0.05 M a un potencial de cátodo de -0.7 vs ECS, mientras que en la celda sin división los experimentos los realizaron a un voltaje de celda de 2.5 V en un volumen de 0.2 L. En ambas celdas la temperatura fue la ambiente y el pH de 2, la velocidad de producción en la celda dividida fue de 5×10^{-5} M/min y en la celda sin división fue de 8.5×10^{-5} M/min. Este H_2O_2 generado lo usaron para la remoción del herbicida clorbromuron en un sistema acuso mediante un proceso electrofenton.

Cruz-González *et al.*, 2010 estos investigadores determinaron la generación de H_2O_2 en una celda sin división mediante el uso de un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) como cátodo y como ánodo platino, la distancia entre los electrodos fue de 2.5 cm en una celda sin división empleando una solución de Na_2SO_4 0.05 M a pH 3, utilizando como fuente de O_2 aire a temperatura ambiente, encontraron que la mayor concentración de peróxido de hidrógeno fue cuando aplicaron una densidad de corriente de 23 mA/cm^2 , y obtuvieron una cantidad de 88 mg/L, este peróxido de hidrógeno electrogenerado lo utilizaron para la eliminación del colorante azo, amarillo ácido 36 por el proceso de electrofenton.

Dirany, *et al.*, 2010 utilizaron un electrodo de felpa de carbón como cátodo y como ánodo electrodos de Pt y diamante dopado con boro (DDB), estos investigadores trabajaron a pH de 3, una celda sin división con capacidad de

250 mL, solución de Na_2SO_4 0.05 M, temperatura de 23 ± 2 °C y un rango de corrientes de 30-450 mA, como fuente de oxígeno burbujearon aire comprimido con un flujo de 1 L/min iniciando 10 min antes de la electrólisis para alcanzar una concentración estacionaria de O_2 . Mediante un proceso electrofenton con H_2O_2 degradaron el antibiótico sulfametoxazol (SMX) presente en solución acuosa.

Guinea *et al.*, 2010 utilizaron un electrodo de difusión de gas fabricado de carbón-politetrafluoroetileno para la generación de H_2O_2 mediante la reducción de O_2 , en un reactor de tanque agitado sin división de 100 mL y en una planta de recirculación de flujo batch de 2.5 L con una celda de filtro prensa no dividida, ambos utilizaron como ánodo Pt o diamante dopado con boro (BDD), en el reactor de 100 mL oxígeno fue inyectado a razón de 12 mL/min, a pH 3, mientras que en el reactor de recirculación utilizaron un flujo de recirculación de líquido de 200 L/h a una temperatura de 35 °C, la distancia entre los electrodos fue de 1.2 cm y el cátodo de difusión de gas fue alimentado con aire inyectado a 1.5 bar, en el reactor trabajaron con densidades de corriente de 50 y 150 mA/cm^2 , la cantidad de H_2O_2 acumulado después de 360 min fue de 18 y 50 mM para 50 y 150 mA/cm^2 , este peróxido de hidrógeno producido lo ocuparon con los procesos de oxidación anódica con generación de H_2O_2 , electrofenton, fotoelectrofenton y fotoelectrofenton solar para eliminar el antibiótico enrofloxacina.

Lei *et al.*, 2010 utilizaron dos materiales para cátodo, fibra de carbón activado y grafito para la electrogeneración de H_2O_2 , utilizando Na_2SO_4 0.05 M como electrolito, sus experimentos los realizaron en un reactor de vidrio de 1 L, la temperatura fue mantenida a 27 ± 1 °C, y como ánodo una malla de RuO_2/Ti , la distancia de separación entre los electrodos fue de 50 mm, aire fue alimentado a razón de 450 cm^3/min durante los experimentos. Antes de iniciar la electrólisis aire fue burbujeadado durante 10 min para saturar la solución acuosa, de acuerdo a sus resultados encontraron que el material que produce mayor cantidad de H_2O_2 es el cátodo de fibra de carbón activado con una cantidad de 556.11 μM , mientras que el de grafito 76.61 μM a 240 min de electrólisis, esto se debe a que la fibra de carbón activado presenta mayor área superficial específica, también investigaron el efecto de algunas condiciones de operación

tales como densidad de corriente y pH, encontraron que la densidad de corriente que produce la mayor cantidad de H_2O_2 fue de 8.89 mA/cm^2 mientras que el pH fue de 3. Este peróxido generado lo utilizaron para la degradación del colorante azo rojo catiónico X-GRL mediante el proceso de electrofenton con diferentes metales, Fe^{+2} , Cu^{+2} y Mn^{+2} . La reacción entre estos metales y el H_2O_2 produce radicales hidroxilo que degradan el colorante, sus resultados mostraron que Cu^{+2} y Mn^{+2} fueron más efectivos que el Fe^{+2} para la degradación del colorante.

Seung-Hee *et al.*, 2010, usaron un reactor electroquímico de dos compartimentos de 150 mL utilizando como ánodo una placa de Ti cubierta con Pt, y carbón vítreo reticulado como cátodo, encontraron que las mejores condiciones para la producción de peróxido de hidrógeno son: pH de 6 y potencial aplicado de 2.3 V. A este potencial aplicado, la velocidad de electrogeneración de peróxido de hidrógeno fue de 0.0087 mM/min , este peróxido lo utilizaron para la degradación de fenol mediante un proceso enzimático.

Bonakdarpour *et al.*, 2011, realizaron experimentos en una celda electroquímica de vidrio en la cual el compartimento catódico fue separado del compartimento anódico por una membrana de nafion 112 (Dupont), utilizaron como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl y un electrodo de Pt como contraelectrodo, la solución en el compartimento del cátodo fue continuamente agitada con una barra magnética, su cátodo lo fabricaron con 4% en peso de Co sobre carbón, O_2 fue alimentado a la solución catódica, la temperatura de operación fue de $295 \text{ }^\circ\text{K}$.

Cruz-González, *et al.*, 2011, utilizaron electrodos de diamante dopado con boro (DDB) como cátodo y ánodo en la producción de peróxido de hidrógeno en una celda sin división con capacidad de 100 mL a temperatura ambiente, pH de 3, solución de Na_2SO_4 0.05 M, estos investigadores burbujearon aire a razón de 1 L/min a través de la solución para saturarla con O_2 y encontraron una alta producción de H_2O_2 , este peróxido de hidrógeno producido lo utilizaron para eliminación y degradación de soluciones que contenían colorantes textiles azo mediante el proceso electrofenton.

Gu *et al.*, 2011, utilizaron un electrodo de difusión de gas (EDG) para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno y una malla de Ti como ánodo, sus experimentos los realizaron en una celda sin división de 250 mL con agitación continua. El EDG fue alimentado con aire a una velocidad de flujo de 20 mL/s, la distancia entre electrodos fue de 30 mm, densidad de corriente aplicada de 40 mA/cm², pH 5 y temperatura de 25 °C, estos investigadores encontraron que la producción de peróxido de hidrógeno incrementa conforme al tiempo de electrólisis aumenta, y para un tiempo de 200 min de electrólisis el peróxido de hidrógeno producido fue de 17 mg/L. Este peróxido producido lo combinaron con Bi₂Fe₄O₉ (BFO) para la degradación de un contaminante modelo: 1-diazo-2-naphtol-4-ácido sulfónico (1,2,4- ácido).

Khataee, *et al.*, 2011 utilizaron tres materiales de electrodo como cátodo para la electrogeneración de H₂O₂, barra de grafito, carbón activado inmovilizado sobre una superficie de grafito (CA/grafito) y nanotubos de carbón inmovilizados sobre superficie de grafito (NTsC/grafito). Estos investigadores encontraron que el material de NTsC/grafito fue el mejor material para producir peróxido de hidrógeno con un valor de 120 mM, este valor es tres veces mayor que el producido por CA/grafito y siete veces más que la barra de grafito, también encontraron que una corriente aplicada de 100 mA (2.5 mA/cm²), un flujo de aire de 2.5 L/min, pH = 3 y concentración de electrolito de 0.05 M de Na₂SO₄ fueron las mejores condiciones para la producción de H₂O₂. Sus experimentos los realizaron en una celda sin división de un volumen de 1 L de solución, utilizando como ánodo una hoja de Pt y a temperatura ambiente (25 °C).

Oturan, *et al.*, 2011, realizaron experimentos en una celda sin división de 250 mL, utilizando un electrodo de felpa de carbón de 60 cm² para la producción de peróxido de hidrógeno y como ánodo un electrodo de Pt o de diamante dopado con boro, ambos de 25 cm², a pH de 3, solución de Na₂SO₄ 0.05 M como electrolito y temperatura ambiente. La fuente de oxígeno la obtuvieron mediante el burbujeo de aire comprimido con un flujo de 1 L/min, iniciando 10 min antes de comenzar la electrólisis para alcanzar una concentración estacionaria de O₂. El ánodo fue colocado en el centro de la celda y fue rodeado por el cátodo que cubrió la pared interna de la celda. Este peróxido

producido lo ocuparon para la degradación electroquímica del tóxico y pertinente contaminante orgánico 2-Nitrofenol (2-NP) por los procesos de electrofenton (EF-Pt) y oxidación anódica acoplada a electrofenton (EF-BDD).

Panizza y Oturan 2011, utilizaron un electrodo de felpa de grafito como cátodo para electrogenerar peróxido de hidrógeno, en una celda sin división con capacidad de 0.250 dm³, pH de 3 y solución de Na₂SO₄ 0.05 M, aplicando una corriente de 300 mA, estos autores utilizaron aire comprimido como fuente de oxígeno el cual fue burbujado a razón de 1 dm³/min. Este peróxido de hidrógeno electrogenerado lo utilizaron para la eliminación del colorante antraquinona, rojo alizarina (AR) mediante el proceso electrofenton.

Randazzo *et al.*, 2011, utilizaron un electrodo de difusión de aire como cátodo para generar H₂O₂, el cual fue alimentado con 0.35 L/min de aire comprimido y como ánodo un electrodo de diamante dopado con boro separados una distancia de 1 cm, sus experimentos los realizaron en una celda cilíndrica sin división con un volumen de solución de 130 mL, la solución de Na₂SO₄ 0.035 M a pH 3 y temperatura de 10 °C fue tratada con una corriente de 300 mA y 480 min de reacción obteniendo 120 mM de H₂O₂. Estos autores trataron aguas acidas contaminadas con hidrocarburos alifáticos clorados 1,2-dicloroetano (DCA) y 1,1,2,2-tetracloroetano (TCA) mediante el proceso electrofenton utilizando el H₂O₂ electrogenerado.

Sheng *et al.*, 2011, fabricaron un electrodo con acetileno negro-PTFE para la electrogeneración de H₂O₂ y como contraelectrodo un electrodo de platino, sus experimentos los realizaron en una celda sin división de 250 mL de capacidad, a temperatura ambiente y en modo de corriente constante. Como electrolito soporte utilizaron Na₂SO₄ 0.05 M, burbujearon aire a razón de 2 L/min cerca del cátodo. De acuerdo a sus resultados determinaron que las mejores condiciones para producir H₂O₂ fueron: pH 3, densidad de corriente de 20 mA/cm² y tiempo de electrólisis de 150 min. La cantidad generada fue de 550 mg/L, una velocidad promedio de generación de 58.9 mg L⁻¹ h⁻¹ cm⁻² y una eficiencia de corriente promedio de 92.7%.

Wang *et al.*, 2011, utilizaron un electrodo preparado de un pigmento de grafito conductivo y poli-tetrafluoroetileno (grafito/PTFE) modificado con 5% en peso

de 2-etilantraquinona (EAQ) para la electrogeneración de H_2O_2 , este es un electrodo de difusión de gas modificado (EDGM), un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y uno de grafito como contraelectrodo, una solución 1 mol/L de HCl como soporte electrolito y pH de 1. Aire fue suministrado a la celda, los experimentos fueron realizados con agitación mecánica continua en una celda sin división de 100 mL. Estos investigadores encontraron que la mayor cantidad de H_2O_2 producido fue de 23 mg/L a un potencial de -1.2 vs CES. Este H_2O_2 lo utilizaron para la degradación de celulosa logrando un grado de polimerización de 1100 a 706, posteriormente el grado de polimerización disminuyó hasta 390 añadiendo 0.2 g de $FeCl_2$, esto se debe a que una cantidad de H_2O_2 en el EDGM reacciona con el Fe^{+2} para producir radicales hidroxilo que aceleran la degradación de celulosa.

Wang *et al.*, 2011, mediante un cátodo de fibra de carbón activado (FCA) generaron H_2O_2 en una celda sin división de cuarzo de 125 mL, como ánodo utilizaron una malla de RuO_2/Ti . La solución fue alimentada con O_2 a razón de 100 mL/min, y antes de cada experimento O_2 fue burbujeado durante 30 min, durante el tiempo de experimento la solución fue agitada con una barra magnética, realizaron experimentos a pH 3 en una solución de Na_2SO_4 0.05 M, temperatura ambiente y diferentes intensidades de corriente, encontrando que la intensidad de corriente que mejores resultados dio fue la de 0.5 A, generando 765 μM de H_2O_2 a un tiempo de 120 min. Este H_2O_2 generado lo utilizaron para tratamientos de oxidación anódica- H_2O_2 , oxidación anódica- H_2O_2 bajo irradiación UVA, electrofenton y fotoelectrofenton para la mineralización del antibiótico sulfametoxazol por medio de los radicales hidroxilos formados en estos procesos.

Zhang *et al.*, 2011, utilizaron un cátodo de composito antraquinonamono-sulfonato/polipirrol (AQS/PPy) sobre placa de grafito para electrogenerar H_2O_2 en una celda electroquímica sin división de 200 mL, una hoja de platino como contraelectrodo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y Na_2SO_4 0.1 M como electrolito soporte. Para sus experimentos oxígeno puro fue suministrado abajo del cátodo a diferentes flujos y encontraron que el flujo que mejores resultados dio fue un valor de 0.4 L/min, el potencial de -0.4 V y un pH de 4.3, para un tiempo de 3 hrs de electrólisis la

cantidad de peróxido de hidrogeno generado fue de 100 mg/L y una eficiencia de corriente del 70%.

Assumpção, *et al.*, 2012, utilizaron un electrodo de difusión de gas (EDG) el cual fue fabricado con 4% CeO₂/C, encontraron que este cátodo produce 871 mg/L de H₂O₂ a un potencial de -2.3 V, sus experimentos los realizaron en una celda sin división de 250 mL, el cátodo fue alimentado con oxígeno, como electrodo de referencia utilizaron uno de Ag/AgCl (KCl Sat), una placa de platino como contraelectrodo, la temperatura de trabajo fue de 20 °C y como solución electrolítica NaOH 1 mol/L.

Chu *et al.*, 2012, utilizaron un electrodo de difusión de gas (EDG) como cátodo para electrogenerar peróxido de hidrógeno en un reactor de tanque sin división abierto con 200 mL de solución agitado con una barra magnética a 500 rpm, el EDG fue alimentado con un flujo de aire de 25 mL/s, en sus experimentos utilizaron como soporte electrolito una solución de Na₂SO₄ 0.1 mol/L, pH de 3, temperatura de 25 ± 1°C, sus experimentos los realizaron en modo potencioestático, como ánodo usaron un electrodo de Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, la distancia entre los electrodos fue de 15 mm, la cantidad de H₂O₂ acumulado fue de 263 mg/L y una eficiencia de corriente de 46.8% fue alcanzada en 240 min de electrólisis con un valor de potencial de -0.8 V. este peróxido de hidrógeno producido lo utilizaron para la degradación de 4-nitrofenol mediante el proceso electrofenton.

Khataee *et al.*, 2012, investigaron tres materiales de cátodo (barra de grafito, carbón activado inmovilizado sobre superficie de grafito (AC/grafito) y nanotubos de carbón inmovilizado sobre superficie de grafito (NTC/grafito)) para la electrogeneración de H₂O₂ y una hoja de platino como ánodo, realizaron sus experimentos en un tanque cúbico sin división con capacidad de 1000 mL con dos electrodos, aire fue alimentado a la solución con un flujo de 2.5 L/min, el pH de la solución fue de 3, como electrolito soporte utilizaron Na₂SO₄ 0.05 mol/L, temperatura ambiente y una corriente aplicada de 100 mA, encontraron que el electrodo de NTC/grafito produce la mayor cantidad de H₂O₂ con un valor de 120 µM a 240 min, debido a que este electrodo presenta una gran área

superficial y más sitios activos. Este peróxido de hidrógeno producido lo utilizaron para la eliminación del colorante C. I. ácido amarillo 36 (AY36) como un colorante modelo textil mediante el proceso electrofenton, fotoelectrofenton y fotoelectrofenton/TiO₂.

Reis *et al.*, 2012, utilizaron un reactor de flujo con un electrodo de difusión de gas (EDG) para la producción de H₂O₂, un ánodo dimensionalmente estable tipo Cl₂ (ADS-Cl₂) y un sistema de pseudo-referencia Pt//Ag/AgCl fue usado como electrodo de referencia, la distancia entre los electrodos fue de 2 mm. Estos investigadores estudiaron el efecto del potencial aplicado y la velocidad de flujo en la producción de H₂O₂, utilizaron un electrolito soporte compuesto de 1.5 L de 0.1 mol/L de sulfato de potasio disuelto en 0.1 mol/L de ácido sulfúrico. Sus experimentos los realizaron en un rango de potencial de -1 a -2 V y dos flujos de electrolito, 50 y 300 L/h que corresponden a flujo laminar y turbulento. Los resultados que obtuvieron mostraron que para flujo laminar, la mayor cantidad de H₂O₂ fue a un potencial de -2.25 V, con una cantidad generada de 414 mg/L en un tiempo de 120 min de electrólisis, mientras que para flujo turbulento, fue a un potencial de -1.75 V y la cantidad generada fue de 294 mg/L para el mismo tiempo. Esta diferencia la asociaron al flujo alto el cual promueve aumento de la presión en la superficie del EDG, esto provoca que el electrolito penetre en la estructura porosa del EDG disminuyendo el área activa y en consecuencia, reduciendo la producción de H₂O₂. Para todos sus experimentos el pH fue de 1 y encontraron una cinética de pseudo orden cero para ambos flujos.

Wang *et al.*, 2012, usaron un cátodo fabricado con el ester riboflavinil-antraquinona 2- carboxilato (RF-AQ) soportado en carbón vulcan XC72 para generar H₂O₂ en una celda electroquímica tipo H con capacidad de 136 mL de solución 0.5 M de H₂SO₄ del compartimento catódico, a temperatura de 21 °C y con agitación continua, el compartimento del ánodo fue separado por una membrana de Nafion 112, como electrodo de referencia usaron uno de Hg/Hg₂SO₄ y un alambre de platino como contraelectrodo, el compartimento catódico fue alimentado con O₂ durante 30 min antes de los experimentos y continuando durante los experimentos para mantener la saturación de O₂ en el electrolito, la cantidad de H₂O₂ que obtuvieron después de 24 h de electrólisis

fue de 432 ppm y una eficiencia de corriente de $70 \pm 5\%$ y una velocidad inicial de producción durante las primeras dos horas de $21 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$.

Zhou *et al.*, 2012, usaron un cátodo de felpa de grafito para la generación de H_2O_2 , sus experimentos los realizaron en una celda electroquímica sin división de tres electrodos a temperatura ambiente, utilizaron como contraelectrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. El contraelectrodo fue colocado en el centro a una distancia de 2.45 cm del cátodo, este cubrió la pared interna de la celda, utilizaron como electrolito soporte Na_2SO_4 y NaCl en 200 mL de solución en modo batch con agitación constante, antes de cada experimento el pH se ajustó a 3, y oxígeno fue alimentado cerca del cátodo por 10 min, estos investigadores trabajaron con diferentes velocidades de alimentación de O_2 y concluyeron que la velocidad que produce la mayor cantidad de H_2O_2 fue la de 0.6 L/min, con este valor la eficiencia de corriente disminuye de 55% a 30% en 1 h y posteriormente se mantiene relativamente estable cercana al 25%, encontraron una velocidad de producción de H_2O_2 de 0.88 mg/L/h/cm^2 (157 mg/L para 60 cm^2 de área de cátodo en 3 h). También investigaron el efecto del electrolito en este caso Na_2SO_4 y NaCl ambos a 0.1 M, los valores de producción de H_2O_2 fueron de 157 mg/L para Na_2SO_4 y 123 mg/L para NaCl lo cual representa un 27% menor que con Na_2SO_4 esto lo atribuyeron a la diferencia de fuerzas iónicas entre esos dos soportes electrolitos, en cuanto al potencial catódico encontraron que el que mejor resultados da en la producción de H_2O_2 en una solución de Na_2SO_4 fue -0.72 V. Mediante un proceso electrofenton llevaron a cabo la remoción de contaminantes orgánicos utilizando el H_2O_2 electrogenerado.

Chu *et al.*, 2013, para la electrogeneración de H_2O_2 utilizaron un cátodo de nanotubo de carbón poroso, como ánodo un electrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, utilizaron un reactor de tanque sin división abierto con 200 mL de solución de Na_2SO_4 0.1 mol/L agitado con una barra magnética a 300 rpm, la temperatura de trabajo fue de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y el pH de la solución de 3. La distancia entre los electrodos de 15 mm y el cátodo fue alimentado con un flujo de aire de 25 mL/s, la cantidad de H_2O_2 acumulado tuvo un valor de 170 mg/L a un tiempo de

electrólisis de 150 min y un potencial catódico de -1 V. Estos investigadores degradaron el contaminante m-cresol mediante una reacción electrofenton, utilizando el H₂O₂ electrogenerado.

Plakas *et al.*, 2013, realizaron experimentos para electrogenerar H₂O₂ en un filtro para electrofenton, el cual lo colocaron en una celda cilíndrica cerrada, estos investigadores probaron tres materiales de carbón diferentes para la fabricación de electrodo: CF-1371 (fibra de carbón con área superficial específica de 1371 m²/gr y 1 mm de espesor), CF-1410 (fibra de carbón con área superficial específica de 1410 m²/gr y 2 mm de espesor) y CCB-470 hecho de polvo de carbón el cual lo compactaron en forma de disco (4.2 cm de diámetro, 3.7 mm de espesor) con área superficial específica de 470 m²/gr. Como electrolito soporte utilizaron Na₂SO₄, investigaron el efecto de la concentración, el pH y potencial aplicado. Encontraron que el material que produce la mayor cantidad de H₂O₂ es el CF-1410, dando un valor de 10 mg/L de H₂O₂, la concentración de Na₂SO₄ que produce la mayor cantidad de H₂O₂ fue de 0.05 M, el valor de pH de 3 y del potencial de 1.3, la celda electrolítica fue operada en modo de recirculación batch con una velocidad de flujo de 300 mL/min, la temperatura fue de 25 °C, concentración inicial de oxígeno disuelto de 8.5 mg/L, en cada experimento utilizaron un par de electrodos del mismo material y como electrodo de referencia uno Ag/AgCl.

Zhou *et al.*, 2013, modificaron el grafito felt con hidracina hidratada como material para cátodo, probaron diferentes concentraciones en la mezcla, 5, 10, 15 y 20% y los electrodos modificados los marcaron como CF-HA-5%, CF-HA-10%, CF-HA-15% y CF-HA-20% respectivamente. Sus experimentos los realizaron en un celda de tres electrodos sin división de 0.13 L, un alambre de Pt fue usado como contraelectrodo y en electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, la distancia entre los electrodos fue de 3.5 cm, emplearon como electrolito soporte una solución acusa de Na₂SO₄ 0.05 M, antes de cada experimento oxígeno fue alimentado cerca del cátodo durante 20 min, la solución se mantuvo agitada con una barra magnética y a temperatura ambiente. Estos investigadores realizaron el estudio del efecto de la concentración de la hidracina hidratada, el potencial catódico, el pH y de la velocidad de flujo de O₂ en la producción de H₂O₂ y eficiencia de corriente.

Encontraron que el electrodo CF-HA-10% es el que produce mayor cantidad de H_2O_2 sin embargo la eficiencia de corriente es menor causada por el aumento de la concentración de hidracina hidratada ya que esta incrementa la respuesta de corriente, la cual influye en la eficiencia de corriente de producción de H_2O_2 ya que promueve la formación de agua e impide la acumulación del H_2O_2 dando como resultado que el H_2O_2 no se incrementa proporcionalmente con el incremento de la respuesta de corriente en el sistema y por tanto resulta una caída en la eficiencia de corriente en los electrodos modificados. También el aumento de corriente en los electrodos modificados en una celda sin división promueve las reacciones parasitarias en el ánodo al mismo tiempo que inducen el consumo de H_2O_2 y por tanto una disminución en la eficiencia de corriente considerablemente, en cuanto al potencial catódico realizaron estudios en un rango de -0.35 a -0.85 V; y el valor de -0.75 V produce la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno, mientras que la eficiencia de corriente fue disminuyendo, esto lo explicaron por medio de las reacciones competitivas como el proceso de producción de H_2O que fue incrementado después de la modificación química, lo cual se ve más marcado con el incremento del potencial catódico y entonces inhibe la acumulación de H_2O_2 , también la corriente en el sistema se incrementa con el incremento del potencial lo cual genera que la eficiencia de corriente disminuya considerablemente. En cuanto al pH probaron valores de 3, 4.6, 6.4 y 8.1. Se concluyó que éste no muestra gran influencia en la producción, sin embargo una disminución en pH presenta un ligero incremento en la electrogeneración de H_2O_2 y encontraron que la eficiencia de corriente aumentaba, esto se debe a que a condiciones ácidas la respuesta de corriente es muy alta comparada con las condiciones neutra y alcalina. Si bien la producción de H_2O_2 incrementa con el incremento de la respuesta de corriente, teóricamente la reacción de descomposición en el cátodo y las reacciones secundarias en el ánodo también fueron promovidas simultáneamente por el aumento del proceso de transferencia de electrones. Como resultado el incremento de la respuesta de corriente con la inhibición de producción de H_2O_2 a pH bajo causan un decremento en la eficiencia de corriente, en cuanto a la velocidad de flujo de O_2 investigaron con los siguientes flujos: 0, 0.2, 0.4 y 0.6 L/min y encontraron que el flujo que mejores resultados da es el de 0.4 L/min y la eficiencia de corriente incrementa con el

flujo, las reacciones parasitas en el ánodo se inhiben por O_2 . Mediante un proceso electrofenton, estos autores realizaron la degradación de p-nitrofenol utilizando el H_2O_2 generado.

Isarain-Chávez *et al.*, 2013, investigaron la electrogeneración de H_2O_2 en un reactor de flujo continuo de 3 L tipo filtro prensa de un compartimento. Estos investigadores utilizaron como cátodo y ánodo electrodos de diamante dopado con boro separados una distancia de 2.5 cm. Estos investigadores utilizaron una solución de Na_2SO_4 0.05 M como electrolito soporte con un flujo de recirculación de 12 L/min, pH de la solución de 3 y temperatura ambiente, investigaron diferentes densidades de corriente y encontraron que la máxima concentración de peróxido de hidrógeno se alcanza cuando aplicaron una densidad de corriente de 31 mA/cm^2 obteniendo una cantidad de 82 mg/L a un tiempo de electrólisis de 180 min. Mediante un proceso electrofenton degradaron el colorante azo, naranja de metilo, utilizando el peróxido de hidrógeno generado.

De la literatura revisada se tiene que en la generación *in situ* de peróxido de hidrógeno juegan un papel muy importante el tipo de electrodo, la configuración de la celda, la temperatura y el pH de la solución, tipo de gas y efecto del flujo volumétrico. En cuanto al tipo de electrodo, si bien el que produce la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno es un electrodo de difusión de gas, este está limitado a cambios en las condiciones de operación ya que disminuye su tiempo de vida útil en comparación con otros electrodos como los de grafito o de diamante dopado con boro. En cuanto a la configuración de la celda se tiene que en una celda dividida produce una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno, ya que al estar dividida se evita que el peróxido de hidrógeno se oxide en el ánodo y por tanto que la eficiencia de corriente disminuya. La temperatura juega un papel importante ya que a bajas temperaturas aumenta la solubilidad del oxígeno, lo cual conduce a una producción alta de peróxido de hidrógeno, mientras que a altas temperaturas promueve la descomposición, en cuanto al pH de la solución se encontró en la revisión que es una variable que al parecer todavía no se encuentra determinada, ya que algunos autores trabajan a pH ácido y otros en básico, y en ambos encuentran altas cantidades de peróxido de hidrógeno. Para el caso del gas de alimentación y el tipo, el cual

puede ser oxígeno puro o aire del ambiente, se tiene que para algunos electrodos la alimentación de aire produce una menor cantidad de peróxido de hidrógeno comparado con el oxígeno, esto se atribuye a que la cantidad de oxígeno disuelto es menor con aire que con oxígeno y por último en cuanto al flujo volumétrico se tiene que a flujos altos se produce mayor cantidad de peróxido de hidrógeno que a flujos bajos, esto se debe a que al trabajar con flujos altos se aumenta la velocidad y la transferencia de masa de oxígeno a la superficie del electrodo. También se puede concluir de la revisión literaria realizada, que las áreas de oportunidad para mejorar el proceso de producción electroquímica de H_2O_2 son principalmente diseño del electrodo (material y geometría) y diseño de la celda. Cabe resalta que éste último es la motivación del presente trabajo de investigación.

1.4.3 COLUMNAS DE BURBUJEO DE FLUJO DESCENDENTE (CDC)

El uso de la columna de burbujeo con flujo descendente tanto de líquido como de gas, origina una hidrodinámica diferente y por ende fenómenos de transporte diferentes, además de que permite el uso de 100% de gas en comparación que cuando se inyectan por la parte inferior.

En cuanto a la columna de burbujeo de flujo descendente que se implementó como celda electroquímica, inicialmente (hace 3 décadas aproximadamente) fue ideada en Birmingham, Inglaterra, para poner en contacto de manera eficiente gases y líquidos. A diferencia de las columnas de burbujeo convencionales, en la CDC el gas se inyecta de manera simultánea con el líquido por la parte superior de la columna. Dicha inyección se lleva a cabo con una energía tal que el gas se dispersa en el líquido y se produce una matriz densa de burbujas y una zona de turbulencia alta. El tamaño de las burbujas fluctúa entre 1 mm y 5 mm, dependiendo de las propiedades físicas del líquido y depende muy poco del gas en cuestión (Natividad, 2004). Debido al tamaño de burbuja, densidad de burbujas y turbulencia, se consigue saturación de un líquido con un gas en un promedio de 4 s (Lu et al., 1994). Las variables a manipular para controlar el área de transferencia de masa gas-líquido son: tensión superficial del líquido, velocidad del líquido, velocidad del gas y presión.

Termodinámicamente la solubilidad de un gas en un líquido depende de temperatura y presión. Ambas variables son factibles de ser manipuladas en una CDC.

Las ventajas de la CDC sobre otras columnas de burbujeo y reactores convencionales y de tres fases son (Lu *et al.*, 1994):

- Utilización del 100% del gas alimentado.
- Alta fracción volumétrica de gas (0.5-0.6)
- Alta eficiencia en la transferencia de masa.
- Diseño y escalamiento relativamente simple.
- Mantenimiento sencillo debido a que no hay partes móviles.
- El CDCR presenta la flexibilidad de poderse utilizar tanto en lecho fijo como en lecho fluidizado.

Con el tiempo, la eficiencia de la CDC mostrada para absorber gases en líquidos fue aprovechada para llevar a cabo reacciones químicas multifásicas con mayor eficiencia y entonces se le conoció como CDCR (Cocurrent Downflow Contactor Reactor).

Algunos parámetros hidrodinámicos importantes para el buen funcionamiento de una columna de burbujeo son: el diámetro de burbuja y la fracción volumétrica de gas (ϵ_G) y por lo tanto a continuación se abordan estos aspectos con más detalle.

1.4.3.1 DIAMETRO DE BURBUJA (d_B)

El tamaño de las burbujas de gas es de suma importancia, ya que afecta directamente al área de transferencia de masa, la propia velocidad de las burbujas y los patrones de mezclado dentro del reactor. En el extremo superior, las burbujas pueden tener un tamaño ilimitado, pero para sistemas acuosos existe un límite superior práctico de aproximadamente 1 cm, por encima de este valor es muy probable que las fuerzas hidrodinámicas causen una ruptura de la misma; además, cuanto más grande sea una burbuja su forma será menos esférica. En el extremo inferior, el d_B es controlado por el tamaño crítico, el cual a su vez está regido por una combinación de al menos tres factores,

siendo estos la solubilidad del gas, el equilibrio mecánico y la tensión interfacial local.

De forma muy básica, para formar una burbuja de radio r_B en un líquido con una tensión interfacial γ , se requieren de $4\pi r_B^2 \gamma$ J de energía. Evidentemente, si el valor γ es moderado, el requerimiento de energía será menor, por lo tanto, un agente surfactante o tensoactivo reducirá la energía interfacial, es decir, facilitará la formación de la burbuja. Durante el crecimiento de una burbuja se pueden observar dos etapas. Primero, hay un periodo de tiempo corto (aproximadamente 10 ms) donde el crecimiento es controlado por las fuerzas de tensión superficial, inercia, viscosidad y presión. Posteriormente, el crecimiento se ve afectado por la difusión de materia y energía. En un RCFCD, el d_B limita la velocidad de transferencia de masa en la columna e influye en el área de transferencia de masa para una fracción volumétrica del gas establecida; adicionalmente, este parámetro hidrodinámico impone la necesidad de aditivos que promuevan la coalescencia y eviten una pérdida excesiva del gas (Natividad, 2004).

Para (Lu *et al.*, 1994) los procesos hidrodinámicos que ocurren en un RCFCD son: formación de burbujas en la entrada, coalescencia y/o re-dispersión de las burbujas en la mayor parte del reactor, y la separación de la fase gaseosa. También se concluyó que el mecanismo de formación de las primeras burbujas, depende del modo de introducción del gas y del dispositivo de gasificación, independientemente de las propiedades del líquido y condiciones operativas. Lo anterior fue corroborado a través del video y la fotografía, ya que se demostró que las primeras burbujas producidas en un RCFCD eran muy pequeñas para diferentes sistemas ($d_B < 1$ mm); en un medio coalescente, se observó que en el cuerpo del reactor las burbujas se unen de forma inmediata, estableciéndose un ciclo de coalescencia y ruptura; por lo tanto, se sugirió que el d_B estaba determinado por el equilibrio dinámico entre la coalescencia y la ruptura de la burbuja. La ruptura de las burbujas es función de la magnitud de la turbulencia. Para el sistema O_2/H_2O en un RCFCD se pueden identificar dos regiones de flujo. En la región superior, o de turbulencia, existen pequeñas burbujas ($d_B < 1.5$ mm) y una baja fracción volumétrica del gas ($0.3 < \varepsilon_G < 0.4$);

sin embargo, la región inferior se caracteriza por una alta fracción volumétrica del gas ($\epsilon_G \approx 0.5$) y burbujas más grandes ($d_B = 5$ mm). La ruptura de las burbujas es acelerada cuando hay un aumento de presión (aumento en la densidad del gas), dando como resultado una reducción en su tamaño.

En cuanto a la coalescencia de las burbujas, se ha observado que depende de numerosos factores como por ejemplo: velocidades de entrada del gas y líquido, presencia de sales o compuestos orgánicos, propiedades del líquido (tensión superficial, viscosidad y densidad), d_B y magnitud de la turbulencia (Natividad, 2004). Se ha investigado que la coalescencia de las burbujas se lleva a cabo en tres pasos consecutivos. Primero, las burbujas chocan y una pequeña cantidad de líquido queda atrapado entre ellas; posteriormente, este líquido se drena hasta alcanzar un espesor de película mínimo o crítico (h_f); por último, la película se rompe y las burbujas se unen. Para determinar si un choque termina en unión es necesario determinar la eficiencia del choque. Dos burbujas se unirán, siempre y cuando tengan un tiempo de contacto suficiente para que la película de líquido adelgace a su valor crítico. En Natividad (2004) se hace referencia a una ecuación (propuesta por Prince y Blanch 1990) para calcular el tiempo de coalescencia, Ec. (5):

$$t_c = \left(\frac{r_B^3 \rho_l}{16\gamma} \right)^2 \text{Ln} \left(\frac{h_0}{h_f} \right) \quad (5)$$

Donde t_c es el tiempo de coalescencia [s], r_B es el radio de la burbuja [m], ρ_l es la densidad del líquido [kg/m^3], γ es la tensión superficial [kg/s^2] y h_0 es el espesor inicial de la película entre dos burbujas [m]. Para determinar que fracción de choques entre burbujas tiene como resultado uniones entre ellas, Coualaloglou y Tavlarides 1977 definieron una eficiencia de unión (ξ) Ec. (6) como función del tiempo de contacto entre burbujas (T) y el tiempo de coalescencia (t_c) (Natividad, 2004).

$$\xi = e^{-\frac{t_c}{T}} \quad (6)$$

El tiempo en que las burbujas están en contacto es dependiente de su tamaño y la magnitud de la turbulencia. Para estimar el tiempo de contacto, Prince y Blanch 1990 propusieron la siguiente ecuación, Ec. (7) la cual es función del radio de la burbuja (r_B) y la velocidad de disipación de energía por masa (ω)

[m²/s²].

$$T = \frac{r_B^2}{\omega^3} \quad (7)$$

Los choques de burbuja son provocados por diferentes mecanismos, es decir, turbulencia (movimientos aleatorios), flotabilidad y esfuerzo laminar.

Respecto a los electrolitos y compuestos orgánicos, la adición de pequeñas cantidades disminuye el d_B , aumentando el área de transferencia. De acuerdo con varios estudios, esta modificación en el d_B no es producto del cambio en las propiedades del líquido propiamente (tensión superficial o densidad), sino de la polarización de la superficie de la burbuja, la cual es provocada por las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas de las moléculas orgánicas. Para sistemas formados por líquidos puros o mezcla de líquidos químicamente semejantes, se espera un d_B de 3 a 5 mm de diámetro, pero para sistemas formados por líquidos polares o electrolitos el diámetro de burbuja esperado va de 0.5 a 1 mm (Tilston, 1990).

1.4.3.2 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DEL GAS (ϵ_G)

La ϵ_G es uno de los parámetros más importantes para caracterizar la hidrodinámica de un RCFCD, se define como la porción en volumen del gas en una dispersión de burbujas, matemáticamente se expresa de la siguiente manera.

$$\epsilon_G = \frac{V_G}{V_{DB}} \quad (8)$$

Donde V_G es el volumen del gas [m³] en la parte superior de la columna y V_{DB} es el volumen de la dispersión gas-líquido [m³]. Este parámetro es esencial para determinar el área interfacial gas-líquido por unidad de volumen del reactor (a_b).

$$a_b = \frac{6\epsilon_G}{d_B} \quad (9)$$

Donde d_B es el diámetro de la burbuja [m]. En un RCFCD, la ϵ_G está principalmente afectada por la velocidad del gas, la velocidad del líquido y las

propiedades del líquido; se ha reportado que este parámetro hidrodinámico aumenta al incrementar el diámetro del reactor (columna), al aumentar la γ , y al disminuir la viscosidad y la velocidad del líquido. La influencia que tiene el diámetro de la columna sobre la ϵ_G puede despreciarse, siempre y cuando se tenga un diámetro mayor a 0.15 m. Se ha estudiado que la ϵ_G varía con la temperatura, en general, un aumento en la temperatura, incrementa la ϵ_G , ya que la temperatura afecta las propiedades físicas del líquido, en particular la presión de vapor. Según Lu 1988, la ϵ_G se incrementa al aumentar la altura de la dispersión, sin embargo, esta dependencia tiene un límite. Cuando la dispersión tiene una altura superior a 25 cm, aparentemente la ϵ_G es independiente de la velocidad de flujo gaseoso. A continuación se presenta una fórmula que relaciona las variables que afectan la ϵ_G (Lu 1988).

$$\epsilon_G = 0.0572 \left(\frac{H_{BD}}{D_R} \right)^{0.68} v_0^{0.008} v_1^{-0.302} (gD_C)^{0.147} \quad (10)$$

Donde H_{BD} es la altura de la dispersión [m], D_R es el diámetro del reactor [m], v_0 es la velocidad superficial del líquido en el orificio de entrada al reactor (columna) [$m \cdot s^{-1}$], v_1 es velocidad superficial del líquido [$m \cdot s^{-1}$], y g es la aceleración debida a la gravedad ($9.81 m \cdot s^{-2}$).

1.4.4 APLICACIONES DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE FLUJO PARALELO DESCENDENTE

Algunas aplicaciones exitosas del CDCR a nivel piloto, son: hidrogenación del ácido itacónico, hidrogenación de semillas de aceite y como un reactor de lecho fijo para la hidrogenación de ácido itacónico y aceite de soya (Boyes *et al.*, 1992); hidrogenación selectiva de 2-butin-1,4-diol (Natividad, 2004); mineralización de compuestos orgánicos (Ochuma *et al.*, 2007a, Ochuma *et al.*, 2007b).

Siendo la última aplicación de relevancia para el presente trabajo, a continuación se comentan con más detalle los trabajos relacionados.

Ochuma *et al.*, 2007a, utilizaron una columna de burbujeo de flujo descendente en paralelo (CDCR) a escala piloto para la oxidación foto-catalítica heterogénea de 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) como un contaminante de las aguas

residuales industriales. Realizaron sus reacciones con radiación Ultra-violeta, O_2 y fotocatalizada con TiO_2 a temperatura de $50\text{ }^{\circ}C$ y 1 bar. El reactor CDC fue construido con una lámpara UV vertical de 1.0 kW y su operación fue en modo de recirculación a lazo cerrado. El fotocatalizador se utilizó en suspensión. Los autores encontraron que el reactor CDC produce una alta eficiencia de transferencia de masa. Este reactor lo operaron con transferencia de masa de oxígeno y disolución en la zona superior de la lámpara UV (zona de alta transferencia de masa) y a lo largo y alrededor de la lámpara UV (zona de reacción). En condiciones óptimas de reacción se alcanzó el 100 % de conversión de 2,4,6-TCP en 180 min usando 15 dm^3 de solución con una concentración inicial de 120 mg/dm^3 . Sus resultados mostraron que una combinación de fotocatalizador TiO_2 , radiación UV y oxidante da fotodegradación mas rápida del 2,4,6-TCP en comparación con irradiación solamente. También encontraron que al usar las lámparas UV de 1 kW o 2 kW, la conversión de 2,4,6-TCP después de 30 min fue de 62.51% y 90.71%, respectivamente, con velocidades iniciales de reacción de 1.33×10^{-5} y $4.22 \times 10^{-5}\text{ mol/ min}$, y constantes de velocidad de reacción de 0.0046 y 0.29 min^{-1} respectivamente.

En el mismo tenor, Ochuma *et al.*, 2007b, utilizaron de manera exitosa un reactor-absorbedor de flujo descendente en paralelo (Cocurrent Downflow Contactor Reactor- CDCR) con TiO_2 inmovilizado, en la fotodegradación de un compuesto azo. Sin embargo, no se comparó la eficiencia con ninguna otra tecnología. Una conclusión importante de este trabajo es que el CDCR incrementa la eficiencia de transferencia de masa del oxígeno a la fase líquida y por ende incrementa la eficiencia cuántica al “entretener” a los electrones en la banda de conducción y así deja libres a los huecos en la banda de valencia para aumentar la producción de radicales hidroxilo.

Martín del Campo *et al.*, 2011, utilizaron una columna de burbujeo de flujo concurrente descendente (CDBC) como fotoreactor a escala piloto, para la fotodegradación de una solución acuosa de 4-Clorofenol (4CP), estos investigadores realizaron sus experimentos con radiación Ultra-Violeta, O_2 , y fotocatalizada por un hidróxido doble laminar Mg-Zn-Al calcinado (HDL MgAlZn) o compuesto tipo hidrotalcita y temperatura de 298 K, la CDBC

consta de dos zonas, la zona superior (zona de alta transferencia de masa) una columna de dimensiones: diámetro interno de 0.05 m (diámetro nominal 50 mm) y una longitud de 0.475 m, y la sección inferior (desaparición de burbujas/zona de reacción fotocatalítica heterogénea) de dimensiones: diámetro interno de 0.076 m (diámetro nominal de 80 mm) y longitud de 1.5 m, en esta zona fue colocada una lámpara UV, encontraron que para un flujo de líquido de $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ y de gas de $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, sus resultados obtenidos demuestran que el 94% de 4CP fue degradado y 70% de TOC fue removido.

Rosales *et al.*, 2009, utilizaron un reactor de burbujeo electrofenton como reactor electroquímico, con un volumen de 0.675 L, este trabajo a condiciones de flujo de gas ascendente y se operó en modo batch a reflujo total o en modo continuo, los electrodos que utilizaron fue una barra de grafito como cátodo y una de acero inoxidable como ánodo. El cátodo fue colocado 30 mm arriba del fondo de la columna y el ánodo a 270 mm, el aire fue alimentado cerca del cátodo para producir peróxido de hidrógeno a razón de 1 L/min, iniciando 10 min antes de la electrólisis para alcanzar una concentración estacionaria de oxígeno, este reactor lo utilizaron para tratar soluciones con diferentes colorantes a un pH de 2 y a una diferencia de potencial aplicado de 15 V.

De la literatura consultada fueron pocos los trabajos con respecto al uso de la columna de burbujeo de flujo paralelo descendente, los cuales tienen su aplicación a procesos fotocatalíticos, en estos trabajos se observa que este reactor presenta una alta transferencia de masa de oxígeno a la fase líquida, y solo un trabajo con respecto a la aplicación a procesos de electrólisis, el cual trabaja con un volumen pequeño.

1.5 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se ha demostrado que el H_2O_2 tiene un poder oxidante importante y que además, con el catalizador adecuado (iones Fe^{3+} , luz UV y/o fotocatalizador), es una fuente importante de radicales OH^\bullet , que tienen la capacidad para “mineralizar” prácticamente cualquier compuesto orgánico. Sin embargo, el uso de H_2O_2 concentrado implica riesgos y costos relacionados con su transporte, almacenamiento y manejo. Una alternativa viable, también ya demostrada, es la electrosíntesis *in situ* de H_2O_2 .

La electrosíntesis *in situ* de H_2O_2 es un proceso que aún presenta oportunidades de mejora tales como: material y tipo de electrodo, diseño de la celda que maximice la concentración de oxígeno disuelto y que permita tratar flujos altos. Así, el problema que atañe a esta propuesta de investigación es la maximización de la producción electroquímica *in situ* de H_2O_2 en una columna de burbujeo como celda electroquímica. Se espera que este absorbedor eficiente permita maximizar la concentración de oxígeno disuelto en cuestión de segundos y manipular otras variables como material de fabricación del electrodo, pH, densidad de corriente, flujo volumétrico y modo de operación: semi-batch o flujo continuo.

1.6 JUSTIFICACIÓN

La disponibilidad de agua libre de contaminantes se ha convertido en una constante preocupación del ser humano. Esto no sólo por una gran parte de la población del mundo que no goza del vital líquido sino también por los efectos negativos observados en el ecosistema acuático. En este sentido, en el 2004 México asumió el compromiso de reducir la emisión de contaminantes orgánicos persistentes (COP's) identificados en la convención de Estocolmo como prioritarios. A este grupo se le conoce como la docena sucia y comprende los siguientes compuestos aromáticos: aldrina, clordano, dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, bifenilos policlorados, DDT, dioxinas y furanos policlorados, y hexabenceno.

Los principales compromisos adquiridos por México son:

- a) Decretar medidas para la eliminación o restricción de la producción y uso

- de COPs producidos intencionalmente;
- b) Eliminar adecuadamente los COPs fuera de uso, deteriorados, vencidos o prohibidos;
 - c) Minimizar la generación de Contaminantes Orgánicos Persistentes producidos de forma No intencional (COPNI), a través de la adopción de las mejores técnicas disponibles o mejores prácticas ambientales
 - d) La elaboración de un Plan Nacional de Implementación (PNI) del referido convenio.

En congruencia con algunos de los puntos anteriores, existen en el mundo dos estrategias generales para la preservación del medio ambiente. La primera consiste en el desarrollo de “tecnología limpia” o “procesos sustentables”, en los cuales la producción de compuestos no deseados se reduzca de manera considerable, por lo tanto esta es una medida preventiva más que correctiva. La segunda estrategia consiste en el desarrollo de tecnología más eficiente para la eliminación de los contaminantes producidos (medida correctiva).

Aunque algunos avances se han hecho en el rubro del desarrollo de “tecnología limpia”, es una realidad también que la mayor parte de la industria existente aún presenta la necesidad de tratar sus efluentes y más aún, de mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento empleados. En este rubro, los procesos de oxidación avanzada han demostrado ser una tecnología muy prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos orgánicos no fácilmente removibles. Por tal motivo, el uso de la columna de burbujeo acoplada a una celda electroquímica permitirá el uso más eficiente de oxígeno, para la generación *in situ* de peróxido de hidrógeno al mejorar la transferencia de masa de oxígeno a la solución y por ende a los electrodos. Esta novedosa tecnología sentará las bases para una posible aplicación a nivel industrial.

1.7 HIPÓTESIS

La columna de burbujeo de flujo paralelo descendente es una tecnología adecuada para producir peróxido de hidrógeno *in situ* por medios electroquímicos.

1.8 OBJETIVO GENERAL

Determinar la eficiencia de producción de peróxido de hidrógeno en una columna de burbujeo de flujo paralelo descendente adaptada como celda electroquímica.

1.8.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las mejores condiciones para producir peróxido de hidrógeno electroquímicamente a escala laboratorio.
- Evaluar el material de electrodo para la producción de peróxido de hidrógeno.
- Instalar una columna de burbujeo de flujo descendente que funcione como celda electroquímica para la producción de peróxido de hidrógeno.
- Establecer las mejores condiciones de reacción para producir electroquímicamente peróxido de hidrógeno en una columna de burbujeo de flujo descendente, variando: pH, velocidad relativa gas-líquido, material del electrodo, y concentración del electrolito.
- Evaluar la eficiencia de la tecnología desarrollada en la degradación de compuestos orgánicos, tomando como moléculas modelo al fenol y 4-clorofenol.

1.9 METODOLOGÍA

1.9.1 DETERMINACIÓN DE LA FORMACIÓN DE RADICALES OH[•]

Se realizó la determinación de radicales OH[•] en una micro celda de 5 mL con un electrodo de grafito como cátodo y como ánodo uno de platino, utilizando como agente de captura al ácido salicílico, se investigó la formación de radicales OH[•] producidos mediante la determinación de los productos de reacción con un método sencillo y bajo en costos de material y reactivo, Espectroscopía UV-Vis. La generación y captura de los radicales OH[•] se llevó a cabo al introducir 3 mL de una solución de ácido salicílico 1×10^{-3} M y 1 mL de H₂SO₄ 0.5 M a un pH de 1.4, durante el tiempo de electrólisis las muestras fueron tomadas cada 15 min y fueron analizadas mediante un Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Precisely lambda 25 con sus celdas de cuarzo de 1 cm de paso, para la electrólisis se suministro corriente al sistema con una fuente de poder GWINSTEK GPR-1820HD, el valor del pH fue medido con un potenciómetro HI 9811 HANNA instruments y se mantuvo constante durante todo el proceso, como se trata de una mezcla de 3 compuestos se eligieron 3 longitudes de onda: 290, 310 y 330 nm, el método para determinar los radicales hidroxilo formados fue desarrollado. La variable de respuesta fue la formación de radiales OH[•], el tratamiento de los datos se realizo mediante la solución de un sistema de ecuaciones, el cual se utiliza para el análisis de una mezcla de compuestos (Harris, 2007)

1.9.2 DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DEL PROCESO ELECTROQUÍMICO, GENERACIÓN DE H₂O₂ A ESCALA LABORATORIO.

Se realizó la generación de peróxido de hidrógeno en una celda de 100 mL. En esta etapa se investigó el material de electrodo, la densidad de corriente aplicada, pH de la solución y el efecto de la concentración de electrolito.

En primer lugar se estudió la electrogeneración de peróxido de hidrógeno utilizando un par de electrodos de grafito de área geométrica de 6.3 cm² tanto como ánodo como cátodo separados una distancia de 2 cm, antes de cada

experimento la solución fue saturada con aire durante 10 min para saturar de oxígeno a la solución y durante el tiempo de la electrólisis se mantuvo la alimentación de aire, se empleo como electrolito soporte Na_2SO_4 y el pH se ajusto a 3, 6 y 12 con una solución de H_2SO_4 y NaOH , las muestras fueron tomadas cada 30 min y la concentración de peróxido de hidrógeno se determinó mediante el método de Eisenberg (1943), mediante un espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. La corriente al sistema se suministró con una fuente de poder GWINSTEK GPR-1820HD, los valores fueron: 0.24, 1.61 y 2.4 mA, la cual fue mediada con un multímetro STEREN MUL-010, el valor del pH fue medido con un potenciómetro HI 9811 HANNA instruments.

En segundo lugar se realizó la electrogeneración de peróxido de hidrógeno mediante el uso de electrodos de diamante dopado con (DDB) como ánodo y cátodo de área geométrica de 6.3 cm^2 separados una distancia de 2 cm, la solución se alimentó con aire durante 10 min antes de iniciar y durante la electrólisis, el pH de la solución se ajustó mediante H_2SO_4 y NaOH . La toma de muestras se efectuó cada 30 min y la cantidad de peróxido de hidrógeno generado se determinó mediante el método de Eisenberg 1943, mediante un espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. Se suministro corriente al sistema mediante una fuente de poder GWINSTEK GPR-1820HD con valores de 0.18 mA, 0.44 mA y 8 mA y fue medida con un multímetro STEREN MUL-010, el valor del pH = 3 fue medido con un potenciómetro HI 9811 HANNA instruments.

La eficiencia de corriente (EC) se cálculo de la siguiente manera (Qiang *et al.*, 2002):

$$EC = \frac{nFC_{\text{H}_2\text{O}_2}V}{\int Idt} 100 \quad (11)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, para la reducción del oxígeno a peróxido son 2, F es la constante de Faraday (96486 C/mol), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ es la concentración molar de peróxido de hidrógeno (mol/L), V es el volumen (L), I es la corriente aplicada (A), y t es el tiempo (s).

Para llevar a cabo la técnica de voltamperometría cíclica y caracterizar con ello al proceso electroquímico, se utilizó un potenciostato Epsilon-BAS con un

sistema de tres electrodos: uno de Ag/AgCl como referencia, alambre de platino como auxiliar y electrodos de grafito y de diamante dopado con boro como electrodos de trabajo. Se obtuvieron voltagramas cíclicos a una velocidad de barrido de 100 mV/s a temperatura ambiente y fueron guardados aplicando un programa de potencial en un intervalo de 1.5 V a -1.5 V, iniciando de un potencial de corriente nula ($E_i=0$) vs Ag/AgCl en la dirección anódica, invirtiendo el potencial de barrido donde el límite de oxidación fue alcanzado y en este punto el barrido catódico se inició.

1.9.3 INSTALACIÓN DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO DE FLUJO DESCENDENTE (CDC)

Se instaló una columna de burbujeo de flujo descendente, como se puede ver en la Figura 1, la cual se adaptó como una celda electroquímica. El resto de la configuración fue como se reporta en Natividad (2004) de tal manera que se pueda operar el reactor en flujo de recirculación o semi-batch, con un volumen de 10 L y un flujo de líquido de 3-14 L/min con un flujo de aire entre 0-200 mL/min. El equipo está constituido por:

1. Reactor Electroquímico de Burbujeo de Flujo Descendente (REBFD).
2. Termopar.
3. Electrodos.
4. Bomba de recirculación.
5. Fuente de poder.
6. Medidor de temperatura.
7. Tanque de almacenamiento con serpentín de enfriamiento.
- 8, 9, 12, 16, 17, 18 y 21. Válvulas de bola.
- 10 y 14. Rotámetros.
- 11 y 15 Válvulas de retención.
13. Válvula de globo.
- 19 y 20. Manómetros.
22. Multímetro.
23. Alimentación de O₂

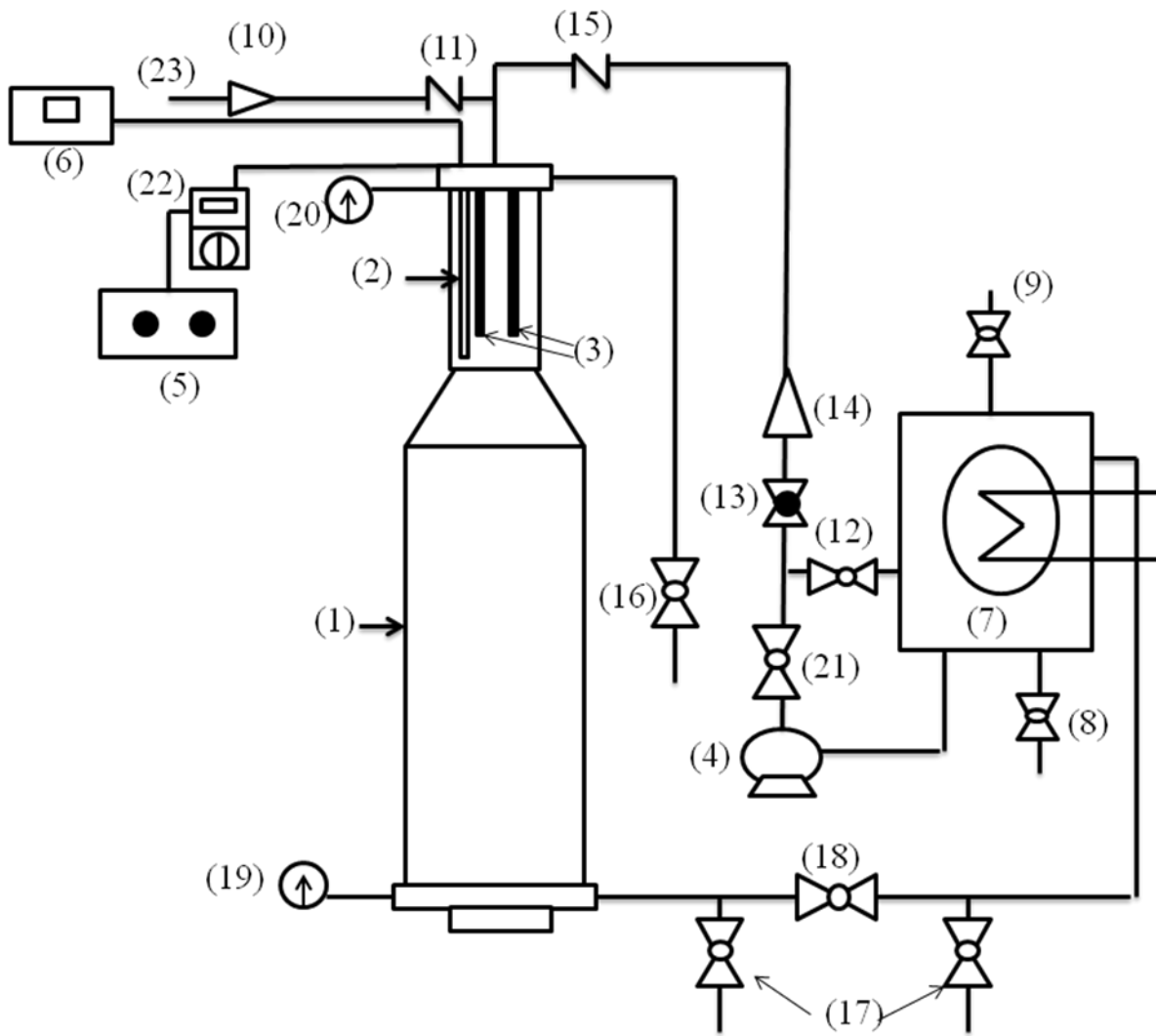


Fig. 1. Columna de burbujeo de flujo paralelo descendente adaptada como celda electroquímica.

1.9.4 ELECTRODOS

Se adquirieron un par de electrodos de diamante dopado con boro (DDB) de 2.3 x 22 x 0.2 cm marca DIACHEM® estos electrodos tienen como sustrato niobio y un par de electrodos de grafito de 1 x 1 x 60 cm marca GSP-250. Las configuraciones más evidentes dada la geometría de la CDC fueron en paralelo.

1.9.5 ESTUDIO HIDRODINÁMICO DE UNA COLUMNA DE BURBUJEO CON FLUJO CONCURRENTE DESCENDENTE

Este estudio consistió en establecer el intervalo en el que se pueden variar la velocidad del gas y líquido sin que exista el colapso de la dispersión de burbujas, obteniendo una concentración máxima (de saturación) de oxígeno disuelto y teniendo una caída de presión aceptable.

La caída de presión se obtuvo colocando manómetros a la entrada y salida de la columna de burbujeo.

Se realizaron experimentos para determinar la fracción volumétrica de gas (ϵ_G), la altura de dispersión de burbujas (H_{DB}) y el diámetro de burbujas sin reacción (d_B), los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Para realizar este estudio el gas (O_2) fue introducido en la columna de burbujeo una vez que esta estuvo completamente inundada de líquido, la operación de la columna fue en modo semi-batch, el flujo de líquido fue recirculado a razón de 11 L/min y el flujo de gas alimentado fue de 50, 100 y 150 mL/min, a continuación se describe el procedimiento que se siguió para este estudio.

El líquido contenido en el tanque de almacenamiento fue alimentado a la columna mediante la bomba de recirculación para inundar la columna a un flujo determinado, para eliminar el exceso de aire se abrió la válvula 16. Ya con la columna inundada y libre de aire, se procedió a alimentar el gas a los flujos correspondientes, la presión de la columna fue monitoreada mediante los medidores de presión colocados en la parte superior e inferior de la columna para asegurar la integridad de la columna, la temperatura se mantuvo constante mediante la circulación de agua por el serpentín colocado en el tanque de almacenamiento.

Se realizó el estudio hidrodinámico para el sistema O_2 -Agua, y O_2 -Solución de Na_2SO_4 0.05 M.

1.9.5.1 TAMAÑO DE BURBUJA (d_B)

La determinación del tamaño de burbuja se realizó mediante la técnica descrita por Lu *et al.*, (1994). La matriz turbulenta de burbujas formada en la parte superior de la columna, fue fotografiada con una cámara digital Sony DSC-

S750 para obtener una imagen congelada de burbujas y mediante una escala milimétrica colocada en la pared externa de la columna se correlacionó el tamaño digitalizado con el tamaño real de las burbujas. Este análisis se realizó con la ayuda del programa AutoCAD, mediante este programa se digitalizó las burbujas y se midió el diámetro de cada una, este diámetro es el diámetro digital, una vez que se obtuvo este diámetro se correlacionó con la escala milimétrica de la siguiente forma: sobre la escala se midió la longitud digitalizada de la escala tomando como base 10 mm de la escala real y el diámetro de burbuja se obtuvo el multiplicar el diámetro digital x 10 y dividido por la longitud digital. Para determinar el diámetro de burbuja se tomó una muestra de 30 burbujas y se obtuvo el diámetro de cada una para después calcular el diámetro promedio.

1.9.5.2 ALTURA MÁXIMA DE DISPERSIÓN DE BURBUJAS (H_{DB})

Para determinar la altura máxima de dispersión de burbujas se hizo de la siguiente forma: una vez que la matriz turbulenta de burbujas se creó, mediante el uso de la escala milimétrica colocada en la pared exterior de la columna, se registró la altura de la matriz turbulenta de burbujas cuando se observó que se mantuvo la altura de dispersión de burbujas sin variación.

1.9.5.3 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE GAS (ϵ_G)

La fracción volumétrica de gas se determinó por la técnica descrita por Natividad (2004), que se describe a continuación:

Se opera la columna para realizar un estudio hidrodinámico, esto genera una matriz turbulenta de burbujas en la parte superior de la columna, con la ayuda de la escala milimétrica colocada en la pared externa de la columna, se registró la altura de la matriz turbulenta de burbujas, una vez que se realizó esto, se apagó la bomba que recircula el líquido, inmediatamente se cerró el rotámetro 10 el cual se muestra en la Figura 1, junto con las válvulas 18 y 21 de manera simultánea, esto provocó el colapso de la dispersión gas-líquido, observándose una altura libre de líquido (espacio vacío), la cual fue medida y registrada, se

determinó el volumen del espacio libre de líquido y el volumen de la dispersión gas-líquido antes del apagado repentino y la relación del volumen de espacio libre de líquido entre el volumen de la dispersión gas-líquido es el valor de ϵ_G .

1.9.6 ELECTRO-PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA COLUMNA DE BURBUJEO.

Se realizó la electrogeneración de H_2O_2 en la columna de burbujeo, para esto se operó el sistema en modo de recirculación y en semi-batch. Se investigó el efecto de la densidad de corriente aplicada y el material de electrodo a un pH de 3.

Se realizó la electrogeneración de H_2O_2 en la columna de burbujeo de flujo descendente utilizando un par de electrodos de diamante dopado con boro como cátodo y ánodo con área geométrica de 50.75 cm^2 ($2.5 \text{ cm} \times 20.3 \text{ cm}$) separados una distancia de 2 cm, utilizando como soporte electrolito Na_2SO_4 y la densidad de corriente aplicada de: 0.98, 1.97 y 2.95 mA/cm^2 , en el proceso de modo recirculación, antes de cada experimento se suministró O_2 de 99.5% de pureza, y una vez que dio inicio la electrólisis **se suspendió la alimentación** de O_2 , mientras que el flujo de líquido se mantuvo a 3.7 L/min, operando en el sistema en modo semi-batch, el flujo de líquido fue de 13 L/min y el O_2 fue suministrado a razón de 50 mL/min antes de **iniciar y se mantuvo este flujo constante durante el tiempo de electrólisis**, la cantidad de peróxido de hidrógeno generado se determinó mediante el método de Eisenberg 1943, mediante un espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. La corriente con un valor de 100 mA fue suministrada al sistema mediante una fuente de poder EXTECH modelo 382213 y fue mediada con un multímetro STEREN MUL-010, esta corriente corresponde a una densidad de corriente de 1.97 mA/cm^2 , el valor del pH fue medido con un potenciómetro HI 9811 HANNA instruments.

Para determinar el efecto del material del electrodo, se realizó la electrogeneración de H_2O_2 en la columna de burbujeo de flujo descendente utilizando un par de electrodos de grafito como cátodo y ánodo con área geométrica de 50 cm^2 ($1 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$) separados una distancia de 1.5 cm,

utilizando como soporte electrolito Na_2SO_4 , en el proceso de modo recirculación, antes de cada experimento se suministro O_2 , y una vez que dio inicio la electrólisis se suspendió la alimentación de O_2 , mientras que el flujo de líquido se mantuvo a 4 L/min, para el modo semi-batch, el flujo de líquido fue de 13 L/min y el O_2 fue suministrado a razón de 30 mL/min durante el tiempo de electrólisis, la cantidad de peróxido de hidrógeno generado se determinó mediante el método de Eisenberg 1943, mediante un espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. Las condiciones para esta parte de la investigación fueron: densidad de corriente de 2, 3, 4 y 6 mA/cm^2 y el $\text{pH}=3$

Con los resultados obtenidos a las distintas condiciones de operación se determinó la velocidad inicial de generación de peróxido de hidrógeno.

1.9.7 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LA TECNOLOGÍA DESARROLLADA EN LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS, TOMANDO COMO MOLÉCULA MODELO AL FENOL Y 4-CLOROFENOL.

A las condiciones de máxima producción de peróxido de hidrógeno se realizó la degradación de fenol y 4-clorofenol.

Para los electrodos de diamante dopado con boro, se realizaron experimentos de degradación de fenol y 4-clorofenol a un pH de 3 en modo recirculación y en modo semi-batch, para el modo de recirculación O_2 fue alimentado a razón de 50 mL/min a la columna de burbujeo antes de iniciar la electrólisis y una vez que se inició se suspendió el flujo de oxígeno. Esto no quiere decir que no hubiese oxígeno disperso a manera de burbujas, es decir, debido a que el flujo de recirculación de líquido fue de 3.7 L/min, el oxígeno se mantuvo en la parte superior de la columna y se puede observar por la presencia de las burbujas. La concentración inicial de fenol y de 4-clorofenol fue de 50 mg/L, utilizando como electrolito soporte Na_2SO_4 0.05 M. Se tomaron diferentes muestras a diferentes intervalos de tiempo y fueron analizadas mediante el espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. La corriente de 100 mA fue suministrada al sistema mediante una fuente de poder EXTECH modelo 382213 y fue medida con un multímetro STEREN MUL-010. El valor del $\text{pH} = 3$ fue medido con un potenciómetro HI 9811

HANNA instruments.

Para el modo de funcionamiento semi-batch, O₂ fue alimentado a la columna de burbujeo antes y durante el tiempo de electrólisis a un flujo de 50 mL/min, el líquido recirculado fue a razón de 13 L/min, la concentración inicial de fenol y 4-clorofenol fue de 50 mg/L, utilizando como electrolito soporte Na₂SO₄ 0.05 M. muestras fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo y analizadas mediante el espectrofotómetro UV-HACH DR 5000 con una celda de cuarzo de 1 cm de paso. La corriente de 100 mA se suministro mediante una fuente de poder EXTECH modelo 382213 y fue medida con un multímetro STEREN MUL-010, el valor del pH = 3 fue medido con un potenciómetro HI 9811 HANNA instruments.

1.9.8 DETERMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Se realizaron estudios de la Demanda Química de oxígeno (DQO), las muestras se tomaron al inicio y final de la electrólisis. Las mediciones de la DQO se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito en Standard Methods para la examinación de aguas y aguas residuales A.A-WEF 1998, la evaluación de la DQO sirve para evaluar la efectividad de la electrólisis sobre la degradación materia orgánica, el procedimiento empleado para medir la DQO fue el método estándar de reflujo cerrado con medición colorimétrica. Se tomaron los tubos digestores (solución digestión para DQO 0-1500 ppm HACH company) a los cuales se les adicionan 2 mL de la muestra , se tapan los tubos, se agitan fuertemente y se colocan en el termoreactor Thermolyne. El cual se encuentra a una temperatura de 150 °C, las muestras se dejan allí por 2 horas, posteriormente se sacan los tubos digestores, se dejan enfriar a temperatura ambiente para realizar la medición en el espectrofotómetro UV-HACH DR 5000.

CAPITULO 2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1 ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN

De: onbehalfof+ser.editor+gmail.com@manuscriptcentral.com

[onbehalfof+ser.editor+gmail.com@manuscriptcentral.com] En nombre de
ser.editor@gmail.com [ser.editor@gmail.com]

Enviado el: viernes, 01 de febrero de 2013 07:08 a.m.

Para: Gabriela Roa Morales

Asunto: Decision on Manuscript ID SER2012-061.R1

01-Feb-2013

Dear Prof. Roa:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "A comparative study on the electrochemical production of H₂O₂ between BDD and graphite cathodes" for publication in the Sustainable Environment Research. Your manuscript is tentatively scheduled to be published in Vol. 23, No. 4, in July 2013.

Please complete the attached "copyright transfer form" and return it to me. The manuscript will not be published unless the signed form is received at the editorial office. On behalf of the Editors of the Sustainable Environment Research, I am looking forward to your continued contributions. Thanks.

Note: L 263 specific surface area - the word specific will be deleted.

Best regards,

H. Paul Wang

Editor-in-Chief

Sustainable Environment Research

TEL: +886-6-2757575 ext. 65832

SER website: <http://ser.cienze.org.tw>

Submitting website: <http://mc.manuscriptcentral.com/ser-cienze>

A comparative study on the electrochemical production of H₂O₂ between BDD and graphite cathodes

Ever Peralta,¹ Reyna Natividad,¹ Gabriela Roa,^{1,*} Rosalinda Marin,¹ Rubi Romero¹ and Thelma Pavon²

¹Joint Center for Research in Sustainable Chemistry
Autonomous University of Mexico State
Toluca 50200, Mexico
²Faculty of Chemistry
Autonomous University of Mexico State
Toluca 50120, Mexico

Key Words: BDD cathode, graphite cathode, reduction oxygen, hydrogen peroxide

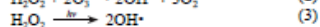
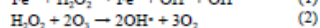
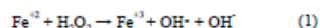
ABSTRACT

This work presents a comparison of the electrochemical production of hydrogen peroxide via the cathodic reduction of oxygen using two cathode materials of boron-doped diamond (BDD) and graphite. The effect of other operational parameters such as pH, applied current density (j), and support electrolyte concentration (ionic conductor media) on the generation of hydrogen peroxide was also investigated. The results indicate that highest hydrogen peroxide concentration is achieved when using graphite as cathode at pH = 3, $j = 0.25 \text{ mA cm}^{-2}$ and 0.05 M supporting electrolyte (Na₂SO₄) concentration. When using BDD, the conditions giving the best results in terms of accumulated H₂O₂ concentration were pH = 3, $j = 1.28 \text{ mA cm}^{-2}$ and 0.1 M supporting electrolyte concentration. It was concluded that in the studied range of variables graphite is better than BDD cathode regarding the amount of hydrogen peroxide electrochemically produced since nearly twice H₂O₂ was produced when using graphite than that obtained with BDD. Despite this, BDD was found to use current more efficiently at low applied potential. At the best operating conditions, the current efficiency for graphite cathode was 28% while for BDD was 89%.

INTRODUCTION

Water pollution has become more important and more difficult to deal with over time. This is mainly due to various pollutants being more abundant and persistent. Despite of the existence of water treatments, most of them are inefficient in terms of rate degradation and cost. In this sense, conventional wastewater treatment technologies such as biological degradation, physical or physicochemical processes do not always provide satisfactory results since they generate large volumes of sludge, thus causing secondary environmental problems [1]. Therefore it has become compulsory to develop more efficient processes that allow the pollutant degradation either to less harmful compounds or even better to their complete mineralization. In this

context, advanced oxidation processes (AOP) are useful since they involve in the generation and use of strong transient oxidizing molecules. Among these molecules, special attention has been given to the radical OH• since is a powerful ($E^\circ = 2.8 \text{ V/SHE}$) [1], non-selective oxidant. This radical can be generated by the reaction of H₂O₂ with transition metals as shown in Eq. 1 [2], O₃ Eq. 2 [3,4] and UV light Eq. 3 [5].



These processes have been extensively studied and have achieved high rates of degradation. To carry out the aforementioned processes, commercial hydrogen peroxide is usually employed. An alternative that is

*Corresponding author
Email: groam@uasamex.mx

worth evaluating, however, is the *in situ* production of H_2O_2 in aqueous medium by reducing dissolved molecular oxygen with $2e^-$ at the cathode. In this sense, Wang et al. [6] have suggested that the following paths may occur: O_2 can be electrochemically reduced either directly to water without intermediate formation of H_2O_2 (called "direct" $4e^-$ reduction) or towards H_2O_2 (called "series" $2e^-$ reduction). The production of water also occurs through a $4e^-$ sequential or "series" transfer pathway. There is first in this route with the transfer of $2e^-$ to adsorbed molecular oxygen to form the adsorbed peroxide species. These species receive two more electrons to form water [6,7]. Thus, in summary, the produced peroxide can be electrochemically reduced to water, catalytically decomposed onto the electrode surface or desorbed into the bulk. This last process is depicted in Fig. 1 which also suggests the simultaneous production of hydrogen, which may occur in acidic media by means of Eq. 4 [7],



It is believed that this way of producing H_2O_2 is a sustainable process since it does not use toxic solvents. In addition, since H_2O_2 is continuously generated, hence, it eliminates transportation and storage costs. It also increases safety since it eliminates risky handling. Consequently, several investigations have been conducted into this subject and the variables that have received more attention are the electrode material, current density and pH. Within literature it can be found that the main studied electrodes are: gas diffusion electrode (pH = 3) [8-11] three dimensional felt [5], carbon sponge (pH = 2.8) [12], boron-doped diamond (BDD) cathode

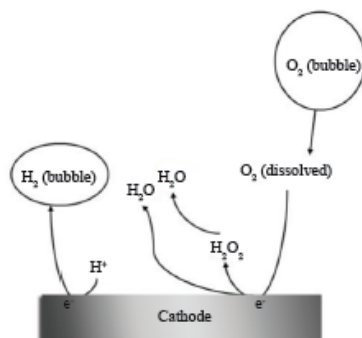


Fig. 1. Reaction scheme of H_2O_2 electrochemical production.

(pH = 3) [13,14], graphite-felt cathode (pH = 3) [15], carbon felt (pH = 3) [1,12,16], reticulated vitreous carbon (pH = 2.5, 6, 10) [17,18], graphite, activated carbon immobilized onto graphite surface and carbon nanotubes immobilized onto graphite surface (pH = 3) [19], PAN (polyacrylonitrile) based activated carbon fiber cloth [20]. Among these materials, the most promising ones are graphite and BDD. Both materials are stable to pressure and temperature, resistant to chemicals, but lifetime for graphite is shorter than BDD. The latter, however, is highly expensive and this still motivates the study of the H_2O_2 production with other less expensive materials.

BDD has been usually studied as anode [1,2,10,14], and only a few times this material has been investigated as cathode [13]. So, the reported results present the potential use of BDD as cathode also and motivate the comparison of its performance with other cathodic materials. Hence, this work aims to study the effect of pH, current density, support electrolyte concentration and electrodes material on the electrochemical production of H_2O_2 .

MATERIALS AND METHODS

1. Materials

Hydrogen peroxide was produced by using either BDD or graphite electrodes. The geometric area for both BDD electrodes and graphite bar electrodes was 6.3 cm^2 . Analytical grade sulphuric acid, sodium sulphate, sodium hydroxide, hydrogen peroxide (Fermont) and titanium IV oxide (Sigma) was employed. All solutions were prepared with deionized water obtained from a Millipore Direct Q3 UV equipment with resistivity $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

2. Electrochemical System

All experiments were carried out at laboratory scale in a 100 mL undivided cell. The experiments were performed at constant currents supplied by a DC power source (GWINSTEK GPR-1820HD). The intergap distance between electrodes was 2 cm. The experimental set up is depicted in Fig. 2.

The studied variables were electrode material, electrolyte concentration and current density. Their effect on the production of H_2O_2 was investigated. BDD and graphite were evaluated as electrode material. Sodium sulfate was used as supporting electrolyte and its effect was studied at two molarities, 0.05 and 0.1 M. Current density was investigated in the range of 0.03 to 0.38 mA cm^{-2} for graphite.

Prior to electrolysis, air as source of oxygen was

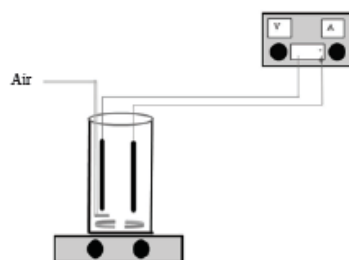


Fig. 2. Electrochemical system.

bubbled through the system for 10 min. This time was determined to be adequate to reach a steady oxygen concentration in the solution before reaction. pH was adjusted with a 0.1 M, 0.01 M H_2SO_4 or 0.5 M NaOH solution. During electrolysis, air was continuously sparged near the cathodic surface to ensure the essential oxygen for the electrochemical reactions. The solution was continuously stirred with a magnetic bar to improve gas-liquid-solid mass transfer. Temperature and dissolved oxygen were monitored by using a HQ40d HACH meter of dissolved oxygen and the pH solution was measured by a HI 9811 HANNA pH meter.

3. Hydrogen Peroxide Concentration

Samples were withdrawn from the reactor at regular time intervals and the concentration of accumulated H_2O_2 was spectrophotometrically determined by $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ method (prepared from titanium IV oxide) [21]. The absorbance of the treated solution was measured using a UV-Vis spectrophotometer (HACH DR 5000) at $\lambda = 408$ nm. The reported concentration for each sample is the average of three measurements.

4. Voltammetry Study

Cyclic voltammetry was employed to confirm hydrogen peroxide generation using a conventional three-electrode cell coupled to a computer controlled potentiostat Epsilon-BAS. The electrodes were BDD or graphite as working electrodes, a platinum wire as counter electrode and an Ag/AgCl electrode as reference. Cyclic voltammograms were acquired at a scan rate of 100 mV s^{-1} at room temperature and were recorded using a program of potential within the range of 1.5 to -1.5 V, starting at the null-current potential ($E_i = 0 \text{ V}$) vs Ag/AgCl in the anodic direction, inverting

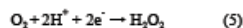
the scan potential when the oxidation limit was reached and at this point the cathodic scan was started.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Graphite Cathode

1.1. Cyclic voltammetry study

Figure 3 shows the cyclic voltammetry of a working solution in the presence and absence of oxygen (N_2 purging). It can be observed that O_2 presence exhibits an evident current response at a peak current (i_p) of $-2.7 \times 10^{-3} \text{ mA}$ and a cathodic potential (E_{pc}) -1.0 V vs Ag/AgCl. This peak is attributed to the generation of hydrogen peroxide through oxygen reduction (Eq. 5) [8] at a potential value close to that obtained with other carbonaceous substrates [22].



1.2. Effect of current density

To determine the effect of applied current on the electrochemical generation of H_2O_2 when using graphite as cathode, current density values of 0.03, 0.25 and 0.38 mA cm^{-2} were applied (Fig. 4a). It can be observed that the best applied current density in this system was 0.25 mA cm^{-2} which yields the highest accumulated H_2O_2 . Two general regions are distinguished in this figure when a current density of 0.38 mA cm^{-2} is applied. The first region demonstrates a linear correlation between the amount of produced H_2O_2 and time up to 60 min. After this point, the accumulation rate of H_2O_2 gradually decreased and reached a plateau in the second region. This plateau corresponds to the steady-state concentration and can be explained by further oxidation of H_2O_2 on the anode to produce intermediate $\text{HO}_2\cdot$ radicals by Eqs. 6 and 7 [23] and also can undergo decomposition to O_2 either on the anode (heterogeneous process) or in the medium (homogeneous process) by means of Eq. 8 [24]. Thus, at the steady state H_2O_2 is simultaneously formed and decomposed in the system at the same rate. Thus, at potentials higher than 1.93 V the 4e^- reduction of O_2 leading to the formation of H_2O (Eq. 9) begins to compete with the formation of H_2O_2 (Eq. 5). Since the applied potential is 2.44 V when a current density of 0.38 mA cm^{-2} is applied, the competition of Reactions 6 and 9 may also be contributing to the observed decreased in H_2O_2 generation with time. Reaction 9 is expected to become more competitive with time since oxygen concentration increases when Reaction 8 occurs and this is favored by increasing applied potential and H_2O_2 concentration. It is worth noticing that a steady state was not reached when a current density of 0.25 mA

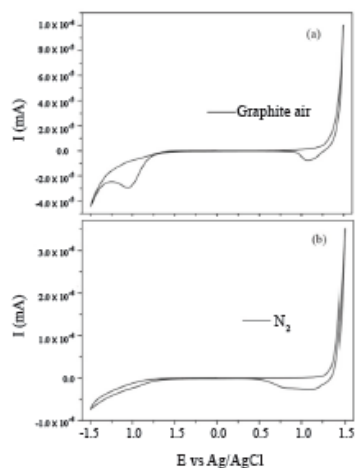
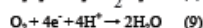
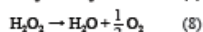
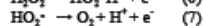
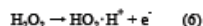


Fig. 3. Cyclic voltammogram of a working solution. Working electrode: graphite, temperature = 298.15 K, pH = 3, scan rate = 100 mV s⁻¹ (a) with O₂, (b) without O₂.

cm² was applied. Nevertheless, the H₂O₂ generation rate is also observed to decrease after 60 min. This reduction, however, was not as pronounced as that observed when a higher current density is applied. This may be ascribed to the driving force (applied potential = 1.93 V) favoring Reactions 6 to 9 that brings considerably less extent than 2.44 V potential. It can also be observed in Fig. 4a that when a current density of 0.03 mA cm⁻² is applied, the accumulation of H₂O₂ is poor from the very beginning. This means that this magnitude of applied potential (1.46 V) is not even enough to readily activate Reaction 5.



According to the results shown in Fig. 4a, the initial reaction rates for the electrochemical generation of H₂O₂ are 2.2 × 10⁻⁶ and 2.1 × 10⁻⁶ M min⁻¹, for 0.25 and 0.38 mA cm⁻², respectively. These values are smaller in one order of magnitude than that reported by Badellino et al. [18], 9.7 × 10⁻⁶ M min⁻¹. This may be due to the use of a divided cell which eliminates the simultaneous consumption of H₂O₂. So, the initial H₂O₂ generation

rate is not significantly affected by current density. As discussed before the effect of a high applied current density is observed with time and is detrimental rather than beneficial. Thus the current density of 0.25 mA cm⁻² was chosen to conduct all other subsequent experiments with the graphite cathode.

1.3. Effect of pH

Figure 4b plots the effect of pH on the accumulated H₂O₂. It is observed that pH 3 is the most favorable one for the production of hydrogen peroxide. This result was expected because the production of H₂O₂ according to Reaction 5 implies that certain proton concentration is desirable. There exists at pH 6 and 12 a deficient concentration of H⁺ therefore the electrogeneration of H₂O₂ decreases due to the diminished proton concentration. This is in agreement with results previously reported [6]. This detrimental effect of pH is also consistent with initial reaction rates values (2.2 × 10⁻⁶ at pH 3, 1.9 × 10⁻⁶ at pH 6 and 8.8 × 10⁻⁷ M min⁻¹ at pH 12). This shows that an increase in pH has a negative effect on concentration of accumulated H₂O₂. The initial reaction rates at pH 3 and 6 are similar though. This suggests that the [H⁺] concentration initially present at pH 6 is close to the minimum to initiate Reaction 5 but not to maintain it. Besides, hydrogen peroxide is also unstable in basic solution and may decompose to yield oxygen and water [25].

1.4. Effect of supporting electrolyte concentration

Figure 4c shows the effect of supporting electrolyte concentration. It was found that the hydrogen peroxide concentration was only 3% higher when using a 0.1 M solution as compared to 0.05 M solution. This difference is not significant and it can be concluded that increasing the sodium sulfate concentration from 0.05 to 0.1 M does not have a significant effect on the hydrogen peroxide generation. This is in concordance with that previously reported [19]. Therefore it was decided to carry out the rest of the experimentation using a concentration of 0.05 M.

2. BDD Cathode

2.1. Voltammetry study

Figure 5 shows the cyclic voltammogram obtained when a BDD electrode is used. This voltammogram is the evidence of hydrogen peroxide being produced with BDD electrodes. The I_{pc} (-3.41 × 10⁻⁵ mA) characteristic of hydrogen peroxide production is observed at E_{pc} = -0.80 V vs Ag/AgCl.

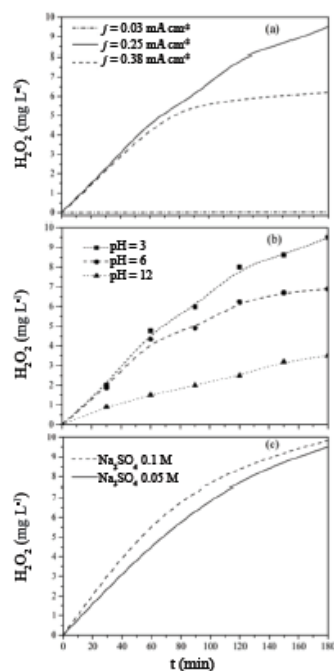


Fig. 4. Effect of parameter on H_2O_2 electrogeneration. Cathode: graphite, pH = 3.0, source of oxygen: air, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, current density 0.25 mA cm^{-2} (a) Current, (b) pH, (c) Na_2SO_4 concentration.

2.2. Effect of current density

Figure 6 shows the effect of current density on the concentration of accumulated H_2O_2 . It is observed that in all experiments the amount of H_2O_2 increases with time without reaching steady state. It can also be observed that up to 80 min a current density of 0.03 mA cm^{-2} ($E = 2.8 \text{ V}$) leads to a readily production of hydrogen peroxide. After this time, however, the hydrogen peroxide accumulation rate slows down and this can be ascribed to the further oxidation of H_2O_2 on the anode to produce intermediate HO_2 radicals via Eq. 6 or to its chemical decomposition into water and oxygen via Eq. 8 [24]. It is worth noticing that a slight increase on current density (i.e., 0.07 mA cm^{-2}) leads to a reduction on cumulative H_2O_2 concentration. This could seem contradictory since a higher potential (3 V) is being applied. However, the analysis of the results

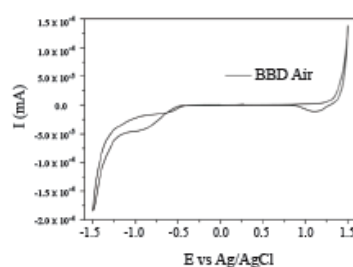
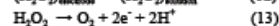
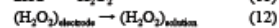
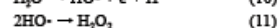
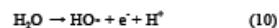


Fig. 5. Cyclic voltammogram. Conditions: working electrode = BDD, temperature = 298.15 K, pH = 3, oxygenated with air, scan rate = 100 mV s^{-1} .

obtained at even higher current density (1.28 mA cm^{-2} , $E = 6 \text{ V}$) suggest that higher applied potential changes the reaction route by which hydrogen peroxide is being produced. So, it seems that between 2.8 and 3 V there is an applied potential value where the anodic rather than the cathodic production of H_2O_2 is more likely to occur according to the following reaction sequence [26],



At this point it is not surprising why most of the existing literature regarding BDD for hydrogen peroxide production focuses on the use of BDD as anode rather than as cathode.

2.3. Effect of supporting electrolyte concentration

It is well known that the supporting electrolyte concentration has an important effect on electrochemical processes. Thus, experiments using 0.05 and 0.1 M solutions of Na_2SO_4 were performed using BDD as cathode to investigate the influence of this variable on the electrochemical generation of hydrogen peroxide. At the lowest concentration of sodium sulfate (0.05 M), hydrogen peroxide was not detected in the system and this is the reason for not including a graph with this variable. This fact means that H_2O_2 is not accumulated and its production cannot be disregarded though. It is plausible that H_2O_2 is simultaneously produced and consumed by Eqs. 5-8 since a higher voltage was applied in order to reach the desired current density due to the low electrical conductivity of the solution. This problem was overcome by using a higher concentration of supporting electrolyte. So, increasing the sodium sulfate concentration increases the electrogenerated accumulated amount of H_2O_2 . This agrees with previous reports [11]. Therefore, a support

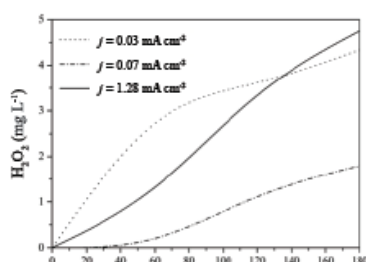


Fig. 6. Effect of applied current on the electrogeneration of H_2O_2 . Cathode: BDD. Temperature: 298.15 K, pH = 3.0, air.

electrolyte concentration of 0.1 M was used to carry out all experiments with BDD as cathode.

3. Comparison of Graphite and BDD as Cathode Materials

In order to investigate the effect of cathode materials on the generation of H_2O_2 , several experiments were carried out using either graphite or BDD as cathode. Figure 4a shows the H_2O_2 concentration after 180 min of electrolysis, 6.2, 9.5 and 0.17 mg L^{-1} H_2O_2 were electrogenerated with graphite cathode and supporting electrolyte concentration 0.05 M for 0.38, 0.24 and 0.03 mA cm^{-2} , respectively, while Fig. 6 shows the H_2O_2 concentration after 180 min of electrolysis 4.3, 4.7 and 1.5 mg L^{-1} was generated with BDD cathode and supporting electrolyte concentration of 0.1 M for 0.03, 1.28 and 0.07 mA cm^{-2} , respectively. For comparison purposes, the conditions at which the best results in terms of H_2O_2 concentration were achieved, were used to calculate the current efficiency (CE) for each material according to the following equation,

$$CE = \frac{nFC_{\text{ox}}V}{\int i dt} \cdot 100 \quad (14)$$

where n is the number of electrons involved in Reaction 5, F is Faraday constant ($96500 \text{ C mol}^{-1} \text{ e}^{-}$), C_{ox} is H_2O_2 molar concentration (M), V is the solution volume (L), i is the applied current (A) and t is production time (s). CE for graphite cathode was 28 and 89% for BDD cathode, at applied potentials of 1.93 and 2.8 V, respectively. These results indicate that despite a twice H_2O_2 being produced with graphite cathode, BDD is more efficient in terms of use of current. This is true only when a low potential is applied (2.8 V).

In the studied range of variables, graphite may pro-

duce a higher amount of H_2O_2 than BDD due to its higher surface area that is a consequence of its expected mesoporosity [19]. BDD electrodes do not possess this characteristic and thus the only available area for O_2 reduction is the geometrical area.

CONCLUSIONS

The effect of pH, current density, electrolyte concentration and cathode material (graphite and BDD) on the amount of hydrogen peroxide produced electrochemically was established. At pH 3, it yielded the highest accumulated concentration of H_2O_2 in either graphite or BDD electrode as cathode. Regarding current density and electrolyte concentration, however, it was found that the use of graphite electrode as cathode requires less current density (0.25 mA cm^{-2}) and lower electrolyte concentration (0.05 M) than the use of BDD to attain a higher concentration of accumulated H_2O_2 (9.5 mg L^{-1}) in the system. In the electrochemical production of H_2O_2 graphite outperforms BDD as cathode although BDD uses energy more efficiently at low applied potentials.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to PROMEP for financial support through project "Advanced Oxidation Processes" 103.5/09/1284 and CONACYT for scholarships No. 87037.

- Oturan, N., M. Hamza, S. Ammar, R. Abdelhédi and M.A. Oturan, Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. *J. Electroanal. Chem.*, 661(1), 66-71 (2011).
- Sires, I., N. Oturan, M.A. Oturan, R.M. Rodriguez, J.A. Garrido and E. Brillas, Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochim. Acta*, 52(17), 5493-5503 (2007).
- Liu, H., M.Y. Liang, C.S. Liu, Y.X. Gao and J.M. Zhou, Catalytic degradation of phenol in sonolysis by coal ash and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$. *Chem. Eng. J.*, 153(1-3), 131-137 (2009).
- Qiang, Z.M., J.H. Chang and C.P. Huang, Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.*, 36(1), 85-94 (2002).
- Sires, I., J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, P.I. Cabot, F. Centellas, C. Arias and E. Brillas, Electrochemical degradation of paracetamol from

- water by catalytic action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide. *J. Electrochem. Soc.*, 153(1), D1-D9 (2006).
- Wang, C.T., J.L. Hu, W.L. Chou and Y.M. Kuo, Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *J. Hazard. Mater.*, 152(2), 601-606 (2008).
 - Ramaswamy, N. and S. Mukerjee, Influence of inner- and outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media. *J. Phys. Chem. C*, 115(36), 18015-18026 (2011).
 - Panizza, M. and G. Cerisola, Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Res.*, 43(2), 339-344 (2009).
 - Siminiceanu, I., C.I. Alexandru and E. Brillas, Study of the crystal violet mineralization in water by the electro-Fenton method. *Rev. Chim-Bucharest*, 57(11), 1082-1085 (2006).
 - Brillas, E., J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.L. Cabot and F. Centellas, Wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes using a BDD anode and electrogenerated H_2O_2 with Fe(II) and UVA light as catalysts. *Portugaliae Electrochim. Acta*, 26(1), 15-46 (2008).
 - Zhou, M.H., Q.H. Yu, L.C. Lei and G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of Methyl Red in an efficient electrochemical system. *Sep. Purif. Technol.*, 57(2), 380-387 (2007).
 - Ozcan, A., Y. Sahin, A.S. Kopalal and M.A. Oturan, Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye Basic Blue 3 in aqueous medium. *J. Electroanal. Chem.*, 616(1-2), 71-78 (2008).
 - Cruz-González, K., O. Torres-López, A. García-León, J.L. Guzmán-Mar, L.H. Reyes, A. Hernández-Ramírez and J.M. Peralta-Hernández, Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chem. Eng. J.*, 160(1), 199-206 (2010).
 - Cruz-González K., O. Torres-Lopez, A.M. Garcia-León, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez and J.M. Peralta-Hernández, Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination*, 286, 63-68 (2012).
 - Panizza, M. and M.A. Oturan, Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochim. Acta*, 56(20), 7084-7087 (2011).
 - Dirany, A., I. Sirés, N. Oturan and M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 81(5), 594-602 (2010).
 - Cho, S.H., A. Jang, P.L. Bishop and S.H. Moon, Kinetics determination of electrogenerated hydrogen peroxide (H_2O_2) using carbon fiber microelectrode in electroenzymatic degradation of phenolic compounds. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3), 253-257 (2010).
 - Badellino, C., C.A. Rodrigues and R. Bertazzoli, Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and fenton's reagent in an electrochemical flow reactor: Study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *J. Appl. Electrochem.*, 37(4), 451-459 (2007).
 - Khatree, A.R., M. Safarpour, M. Zarei and S. Aber, Electrochemical generation of H_2O_2 using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. *J. Electroanal. Chem.*, 659(1), 63-68 (2011).
 - Wang, C.T., W.L. Chou, M.H. Chung and Y.M. Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination*, 253(1-3), 129-134 (2010).
 - Eisenberg, G.M., Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem.*, 15, 327-328 (1943).
 - Murayama, T. and I. Yamanaka, Electrosynthesis of neutral H_2O_2 solution from O_2 and water at a mixed carbon cathode using an exposed solid-polymer-electrolyte electrolysis cell. *J. Phys. Chem. C*, 115(13), 5792-5799 (2011).
 - Martinez-Huitle, C.A. and E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 87(3-4), 105-145 (2009).
 - Brillas, E. and J. Casado, Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47(3), 241-248 (2002).
 - Masomboon, N., C.W. Chen, J. Anotai and M.C. Lu, Factors affecting degradation of *o*-Toluidine by Fenton process. *Sustain. Environ. Res.*, 21(2), 101-107 (2011).
 - Michaud, P.A., M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and C. Comninellis, Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 33(2), 151-154 (2003).
 - Yano, T., E. Popa, D.A. Tryk, K. Hashimoto and A. Fujishima, Electrochemical behavior of highly conductive boron-doped diamond electrodes for oxygen reduction in acid solution. *J. Electrochem.*

Soc., 146(3), 1081-1087 (1999).

Discussions of this paper may appear in the discussion section of a future issue. All discussions should be submitted to the Editor-in-Chief within six months of publication.

Manuscript Received: August 18, 2012

Revision Received: December 1, 2012

and Accepted: February 1, 2013

Carta de envío de segundo artículo

De: ees.saa.0.229857.b32dd7ed@eesmail.elsevier.com
[ees.saa.0.229857.b32dd7ed@eesmail.elsevier.com] En nombre de
Spectrochimica Acta Part A [esubmissionsupport@elsevier.com]

Enviado el: martes, 16 de julio de 2013 06:47 p.m.

Para: Gabriela Roa Morales

Asunto: Submission Confirmation

Dear gabyroa,

Your submission entitled "Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry" has been received by Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/saa/>.

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

We appreciate your submitting the manuscript for consideration in Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry

E. Peralta, R. Natividad, G. Roa*, R. Romero, P. Balderas

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM
Carretera Toluca Atlacomulco km 14.5, Toluca, Estado de México, México,
50200

*Corresponding autor: groam@uaemex.mx

Tel: 5201 722 766610 Ext. 7716

Fax: 5201 722 2 175109

Abstract

Hydroxylation of aromatic compounds is an oxidative process that has been employed as indirect method to quantify the produced hydroxyl radicals during an advanced oxidation process ($\bullet\text{OH}$). This is usually complicated by the radical high reactivity and short life time and therefore a scavenging agent such as salicylic acid is usually employed. This usually implies a rather sophisticated analytical method such as chromatography. In this work, however, a relatively simple and low cost method is proposed to achieve the aforementioned objective. This method is based on UV-Vis spectrophotometry and was employed to quantify the hydroxyl radicals produced during the electrochemical oxidation of water when employing a platinum anode in a galvanostatic type process. Salicylic acid was employed as $\bullet\text{OH}$ scavenger. The concentration of the hydroxylated resulting products, 2,3-dihydroxybenzoic Acid and 2,5-dihydroxybenzoic Acid, was determined by UV-Vis Spectroscopy and utilized to

quantify the hydroxyl radicals. In addition, mineralization was followed by Chemical Oxygen Demand measurements.

Keywords: advanced oxidation process, Salicylic Acid, 2,3-dihydroxybenzoic Acid, 2,5-dihydroxybenzoic Acid.

1. Introduction

Recently, Advanced Oxidation Processes (AOP) have been recognized and employed as efficient methods to remove dangerous and recalcitrant environmental pollutants. These processes have in common the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) to conduct oxidation reactions [1]. Albeit other oxidants, hydroxyl radicals are attractive for effluents purification treatment since their short life time minimize the undesirable side effects observed with chlorine and ozone, for example [2]. Therefore, it is not surprising that in the last decades the research on organic compounds mineralization has been strongly addressed by producing hydroxyl radicals by several forms, i.e. photocatalysis, electrochemistry, ozonation and photolysis of H_2O_2 . At this point, it becomes desirable to quantify the produced hydroxyl radicals as an attempt to understand the difference among each AOP. Regarding this matter, some methods have been developed such as aromatic hydroxylation and this has become one of the most sensitive methods to quantify $\bullet\text{OH}$. Phenylalanine, benzoic acid, salicylic acid (AS) and the esterificated form of aspirin have been reported for this purpose. Among these compounds, however, AS have been preferred due to (i) high reaction rate ($5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), (ii) its high competitiveness against some other scavengers and (iii) the stability of its reaction products which facilitates the samples treatment and analytical process [3].

Some analytical methods like High Performance Liquid Chromatography (HPLC) have been employed to detect $\bullet\text{OH}$ by employing AS as scavenger in a Fenton process [4]. Other employed analytical methods for the same purpose are capillary zone electrophoresis with amperometric detection (CZE-AD) [5], Electronic Spin Resonance (ESR), employing phenyl-ter-butyl nitron (PBN) as scavenger in a Fenton process [2]. Also dimethyl sulfoxide (DMSO) has been employed as scavenger in a Fenton reaction, photolysis of H_2O_2 and γ

irradiation of H₂O [6]. Other employed •OH scavengers are salicylate and 4-hydroxybenzoate [7]. In all the aforementioned studies the use of a scavenger is a constant and the employment of a sophisticated analytical technique becomes compulsory in order to identify the reaction products of the scavenger. These methods although highly accurate also offer some inherent disadvantages like complexity and cost. This encouraged this work to be dedicated to develop a rather simple and less costly method based on UV-Vis Spectrophotometry to establish the production of hydroxyl radicals in an AOP. In this case the employed AOP was electrochemical and a Pt electrode was used since it has been reported that generates •OH without reaching mineralization [8].

2. Experimental

2.1 Reagents

Analytical grade Salicylic Acid (SA), 2,3-dihydroxybenzoic Acid (2,3-DHBA) and 2,5-dihydroxybenzoic Acid (2,5-DHBA) were purchased from Sigma Aldrich. Reagent grade Sulfuric acid was purchased from ACS and deionized water was obtained from a Millipore Direct Q3 UV with resistivity >18 MΩ at room temperature. Standard solutions of AS (1×10^{-3} M), 2,3-DHBA (1×10^{-3} M), 2,5-DHBA (8×10^{-4} M) and H₂SO₄ (0.5 M) were prepared with deionized water.

2.2 Production and scavenging of •OH

The production and scavenging of •OH radicals was conducted in a 5 ml electrochemical cell. For this purpose, 3 mL of a 1×10^{-3} M SA solution were mixed with 1 mL of 0.5 M H₂SO₄ solution. After mixing the SA concentration was 8×10^{-4} M. The experiments were carried out at 0.2 A and 4V, 0.4 A and 5 V with a platinum electrode as anode and a graphite electrode as cathode. Both experiments were performed at room temperature, pH of 1.4 and a reaction time of 105 min. A diagram of the electrochemical cell is shown in Figure 1. The power source was GWINSTEK GPR-1820HD. pH was monitored with a HI 9811 HANNA instruments potentiometer. Chemical oxygen demand was established with a HACH DR/4000U and an Orion COD 165 thermoreactor. Samples were

taken every 15 minutes and analyzed in a UV-vis Perking Elmer Precisely Lambda 25 spectrophotometer.

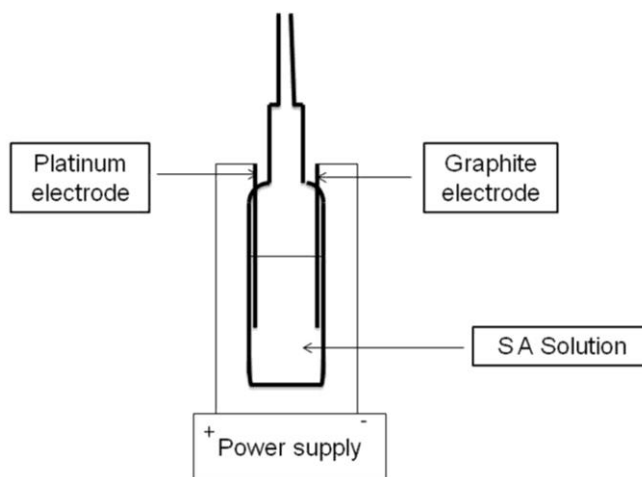


Figure1. Electrochemical Cell employed for hydroxyl radicals production

2.3 Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemical Oxygen Demand measurements were carried out according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [9]. The closed reflux with calorimetric measurements was the followed standard method. This analysis was employed to verify the effectiveness of the conducted electrolysis. In this case, however, the aim was not to decrease the COD but to establish the operating conditions to achieve only the partial oxidation of SA towards 2,3-DHBA and 2,5-DHBA.

3 Results and discussion

3.1 Analysis of salicylic acid and hydroxylated derivatives standards

Standard solutions of SA, 2,3-DHBA and 2,5-DHBA with 1×10^{-3} , 1×10^{-3} y 8×10^{-4} M concentrations, respectively, were prepared and analyzed in order to establish the wavelength at which the maximum absorption is observed for every analyte. Figure 2 depicts the resulting absorption spectra. The

aforementioned compounds are carboxylic acids and therefore present $n\pi^*$ transitions. Since these compounds can be classified as chromophores, their maximum absorbance is expected to occur at a wavelength higher than 230 nm. Indeed, it can be observed in Figure 2 that the maximum absorbance of SA is at 303 nm, 310 nm and 329 nm for 2,3-DHBA and 2,5-DHBA, respectively. This hypsochromical displacement of the $n\pi^*$ bands is expected and is due to the mobility of an electron from a n to a π^* orbital. When a carbonyl group, like the one in the SA, becomes in contact with $\bullet\text{OH}$ radicals, the free electrons pair of the carbonyl oxygen can bond with $\bullet\text{OH}$ groups by hydrogen bridges. The molecules configuration will be those that favors such interaction. The basic energy of the system is then stabilized and its energy decreases proportionally to the strength of the formed hydrogen bridge bond. The electronic excitation occurs in such a short time that the system is not able to adapt to that new electronic distribution. Thus the mobility of an electron from the n to the π^* orbital eliminates the possibility of stabilization of the excited state and the global result is the aforementioned hypsochromical displacement.

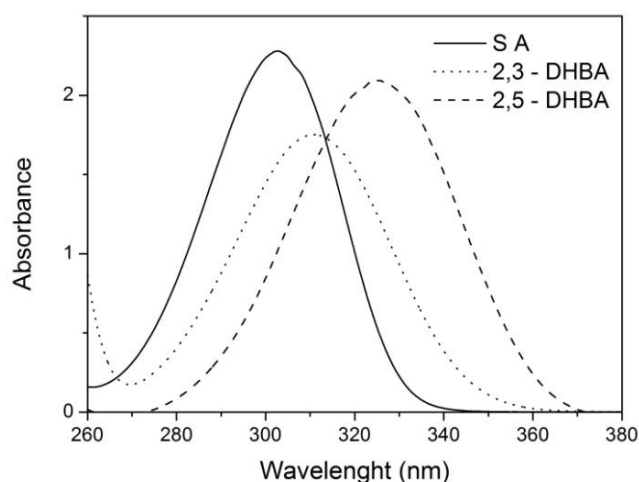


Figure 2. Absorption spectra of SA, 2,3-DHBA and 2,5-DHBA

3.2 Calibration curve

Different calibration curves were built for the three analytes in the concentration range given in Table 1. These calibration curves were fitted to linear models (column 3, Table 1). The determination coefficient of such models and their concentration range of linearity are presented in Table 1.

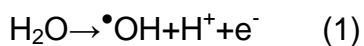
Table 1. Regression equation and statistics.

Analyte	Linear Range (M)	Regression Equation	R ²
SA	$6 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	$A^{303\text{nm}} = 3047[\text{SA}] \pm 90 + 0.06 \pm 0.05$	0.995
2,3-DHBA	$6 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	$A^{310\text{nm}} = 2720[2,3\text{-DHBA}] \pm 32.36 + 0.08 \pm 0.018$	0.999
2,5-DHBA	$6 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-4}$	$A^{329\text{nm}} = 3335[2,5\text{-DHBA}] \pm 36.8 + 0.06 \pm 0.016$	0.999

Once the calibration curves for the three analytes were established, the quantification of •OH was carried out.

3.3 Identification of species

In previous studies when employing SA as free •OH scavenger, the following reaction products were identified, 2,3-DHBA, 2,5-DHBA and catechol [5, 7, 10-12]. However, 2,5-DHBA and catechol have been reported to occur in very small quantities [10] or to do not appear at all [11]. It has been reported that 2,3-DHBA is produced in higher quantity than 2,5-DHBA when •OH radicals are chemically produced while 2,5-DHBA is favored over 2,3-DHBA when •OH radicals are electrochemically produced [13]. The produced hydroxylated compounds at 0.2 A, 4 V and 0.4 A, 5 V, were analyzed in a UV-Vis Spectrophotometer and the obtained spectra are presented in Figures 3 and 4. In these Figures, it can be observed that the maximum absorbance gradually diminishes and presents a hypsochromic displacement due to the reaction between Salicylic Acid and •OH radicals. The maximum absorbances were found at 303 nm for SA, 310 nm for 2,3-DHBA and 329 nm for 2,5-DHBA (see Figure 2). As can be observed in Figures 3 and 4, the maximum absorbance hypsochromic displacement tends to the maximum absorbance of the corresponding hydroxylated products. It is worth noticing that these products are due to the reaction between SA and •OH radicals. These radicals are produced during the water oxidation that is expected to occur in the platinum anode according to the Ec. (1) [12].



In Figures 3 and 4, it is also presented an absorption spectrum of a mixture containing the three analytes of interest.

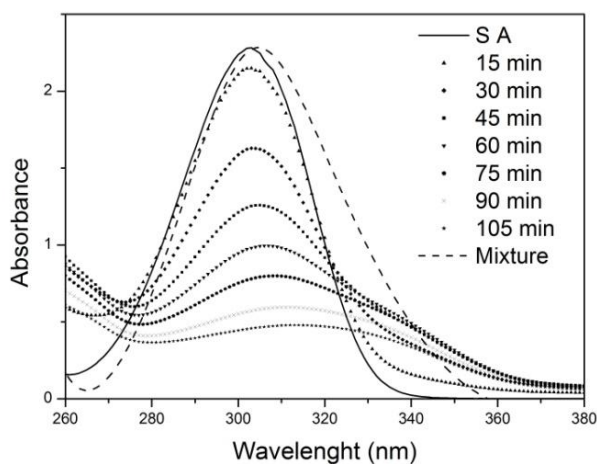


Figure 3. Effect of reaction time on Salicylic Acid UV-Vis spectrum. Reaction conditions: 0.2 A and 4 V, pH=1.4, SA initial concentration 8×10^{-4} M.

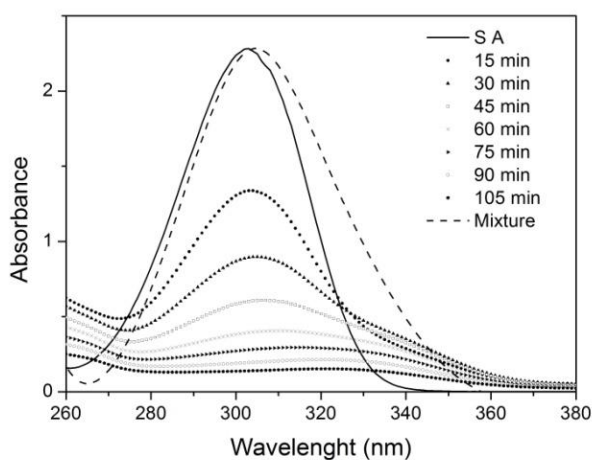


Figure 4. Effect of reaction time on Salicylic Acid UV-Vis spectrum. Reaction conditions: 0.4 A and 5 V.

3.3 Hydroxyl radicals quantification

A method to quantify hydroxyl radicals has been previously reported [14] and is based on employing SA as $\bullet\text{OH}$ scavenger to produce 2,3-DHBA and 2,5-DHBA. According to this method and to the reaction stoichiometry, the sum of the hydroxylated compounds concentration is equal to the hydroxyl radicals

concentration. Thus, the problem of quantifying •OH radicals is solved when the hydroxylated compounds concentration is established. To do so by UV-Vis, however, it should be taken into account that the mixture of the three analytes absorbs energy of only one wavelength. Hence, in order to establish the concentration of every analyte from this type of spectrum a special method should be followed. In such a method [19], the total absorbance of a mixture is equal to the sum of the absorbances of each individual compound (Ec. 2).

$$A_T = A_X + A_Y + A_Z \quad (2)$$

The next step is to determine the absorbance of the mixture at three different wavelengths (λ' , λ'' and λ''') in order to establish the following equations system,

$$\begin{aligned} A' &= \varepsilon'_X b [X] + \varepsilon'_Y b [Y] + \varepsilon'_Z b [Z] \\ A'' &= \varepsilon''_X b [X] + \varepsilon''_Y b [Y] + \varepsilon''_Z b [Z] \\ A''' &= \varepsilon'''_X b [X] + \varepsilon'''_Y b [Y] + \varepsilon'''_Z b [Z] \end{aligned} \quad (3)$$

where,

A' , A'' , A''' = Mixture absorbances at λ' , λ'' and λ''' , respectively.

ε = Molar Absorptivity of each analyte

b = Cell optical length = 1 cm

$[X]$ = Salicylic acid concentration, M

$[Y]$ = 2,3-DHBA concentration, M

$[Z]$ = 2,5-DHBA concentration, M

The absorptivities were determined at the wavelengths of 290, 310 and 330 nm. The absorbances were measured at the same wavelengths but at various reaction times. The resulting equations system was solved in MATLAB 7.6 (R2008a). The evolution of the reagent and products concentration when

applying 0.2 A and 4 V can be observed in Figure 5. It is evident that at the beginning of the reaction only salicylic acid is observed. It is also observed that production of $\bullet\text{OH}$ radicals is instantaneous since SA concentration decays as soon as an electrical current is applied. This decay is ascribed to the oxidation of SA by $\bullet\text{OH}$ radicals and the evidence of this reaction is the appearance of its main products 2,3-DHBA and 2,5-DHBA. 2,3-DHBA concentration reaches a maximum after 15 minutes of reaction. At this point this concentration starts to decay and practically extinguishes after 45 minutes. It could be thought that this observed 2,3-DHBA concentration diminishment is due to the appearance of 2,5-DHBA. This would suggest that the occurrence of these products is consecutive rather than in parallel. However, by analyzing Figure 7, it can be concluded that the diminishment of 2,3-DHBA concentration is due to mineralization (COD decreases) and therefore the production of both acids occurs in parallel rather than in series and this is in concordance with previous reports, [4, 13, 15], the mechanism is illustrated in Figure 5

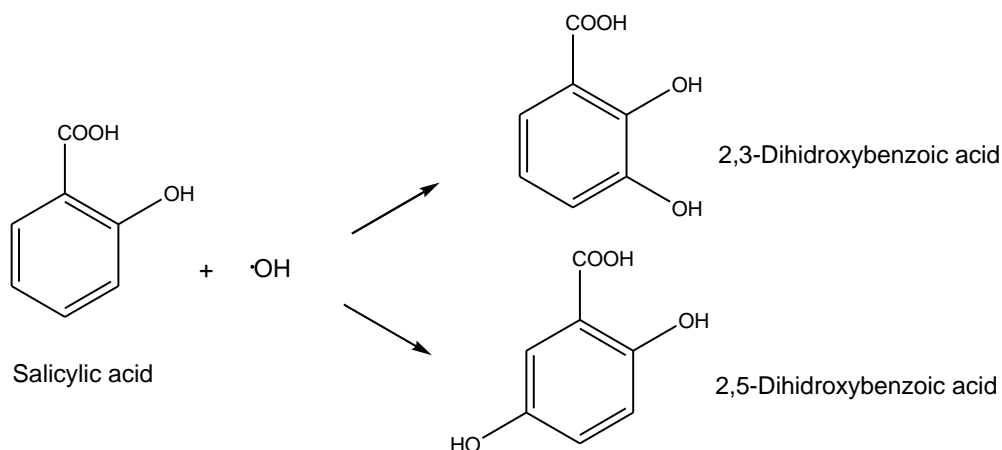


Figure 5. Reaction of Salicylic Acid and hydroxyl radical

According to the stoichiometry of this reaction scheme, in the first stage of the reaction when only 2,3-DHBA is formed (before 15 minutes), $\bullet\text{OH}$ radical concentration is equal to 2,3-DHBA concentration. In the second stage of the reaction, when 2,5-DHBA appears, $\bullet\text{OH}$ radical concentration is equal to the sum of 2,3-DHBA and 2,5-DHBA concentrations [14]. It can also be inferred from Figure 6, that reaction 1 is more rapid than reaction 2. When 0.4 A and 5 V are applied to the system, both reactions may be accelerated and this may explain why only 2,5-DHBA was detected (see Figure 7). The concentration of

this compound is observed to reach a maximum around 30 minutes and after this time a slight diminishment is observed.

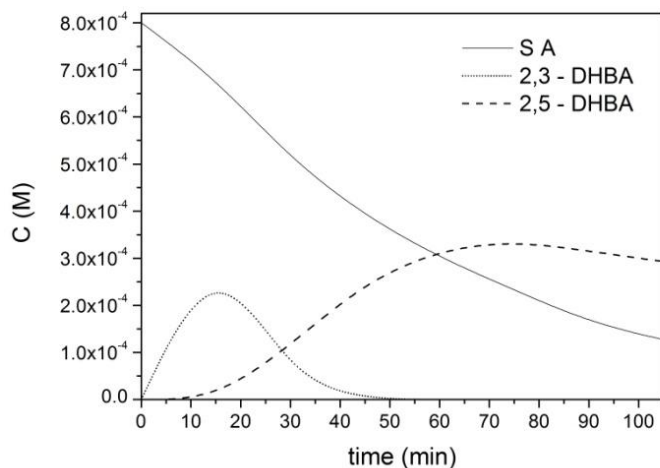


Figure 6. Concentration profiles of salicylic acid, 2,3-DHBA and 2,5-DHBA. Operating conditions: 0.2 A and 4 V.

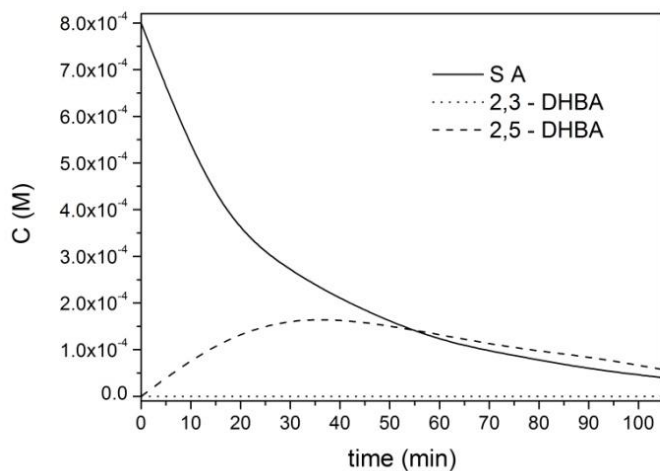


Figure 7. Concentration profiles of salicylic acid, 2,3-DHBA and 2,5-DHBA. Operating conditions: 0.4 A y 5 V.

It is observed in both experiments that the hydroxyl radicals production increases with reaction time. Unlike other reports [14], [12], however, we believe that is not enough to quantify the acid products to establish the hydroxyl radicals concentration. Figure 8 shows that there is a certain degree of mineralization since the very beginning when employing $i = 0.4$ A and after 15 minutes at $i = 0.2$ A. This suggests that after these points the amount of produced $\bullet\text{OH}$ should not be only related to the acids concentration but to the

degree of mineralization also. Thus, to apply this method of quantification is necessary to establish besides the acids concentration the chemical oxygen demand at every point. Albeit this restriction, this method is still useful to compare advanced oxidation processes with initial reaction data only. At initial conditions (<15 minutes), the production rate of $\bullet\text{OH}$ radicals is $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

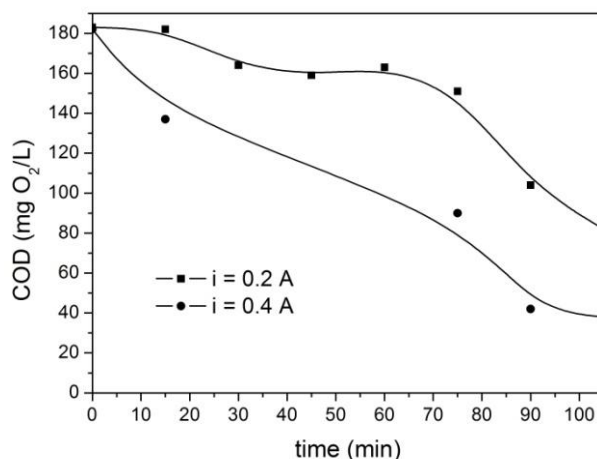


Figure 8. Effect of time on chemical oxygen demand (COD).

Conclusions

UV-Vis spectrophotometry can be used to indirectly quantify $\bullet\text{OH}$ radicals production when using Salicylic Acid as scavenger. This method can also be applied in other advanced oxidation process. At any case, mineralization degree quantification is also required for this method to be valid. As long as there is not mineralization at all of the two main products of salicylic acid hydroxylation (2,3-dihydroxybenzoic Acid and 2,5-dihydroxybenzoic Acid) then the $\bullet\text{OH}$ radicals concentration is the sum of the acid products. In this study, this could only be applied at the initial stage (<15 min) of the electrolysis conducted at the lowest voltage and current (0.2 A and 4 V). At these conditions, the initial production rate of $\bullet\text{OH}$ radicals is $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Acknowledgments

The authors acknowledge CONACYT for financial support through Project 168307 and E. Peralta thanks CONACYT for scholarship 87037 to conduct Postgraduate studies.

References

- [1] D.L. Sedlak, A.W. Andren, Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, *Environmental Science & Technology*, 25 (1991) 777-782.
- [2] S.-A. Cheng, W.-K. Fung, K.-Y. Chan, P.K. Shen, Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water, *Chemosphere*, 52 (2003) 1797-1805.
- [3] L. Diez, M.-H. Livertoux, A.-A. Stark, M. Wellman-Rousseau, P. Leroy, High-performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 763 (2001) 185-193.
- [4] C.-Y. Chang, Y.-H. Hsieh, K.-Y. Cheng, L.-L. Hsieh, T.-C. Cheng, K.-S. Yao, Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent, *Water Science & Technology*, 58 (2008) 873-879.
- [5] Q. Wang, F. Ding, N. Zhu, H. Li, P. He, Y. Fang, Determination of hydroxyl radical by capillary zone electrophoresis with amperometric detection, *Journal of Chromatography A*, 1016 (2003) 123-128.
- [6] M.G. Steiner, C.F. Babbs, Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 278 (1990) 478-481.
- [7] J. Montgomery, L. Ste-Marie, D. Boismenu, L. Vachon, Hydroxylation of aromatic compounds as indices of hydroxyl radical production: A cautionary note revisited, *Free Radical Biology and Medicine*, 19 (1995) 927-933.
- [8] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas, Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide, *Water Research*, 42 (2008) 499-511.

- [9] A.A. –WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed ed., Washington, DC, 1998.
- [10] C.L.P.S. ZANTA, C.A. MARTINEZ-HUITLE, Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes, Braz. j. Chem. Eng., 26 (2009) 503-513.
- [11] D. Wu, M. Liu, D. Dong, X. Zhou, Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals, Microchemical Journal, 85 (2007) 250-256.
- [12] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, Journal of The Electrochemical Society, 150 (2003) D79-D83.
- [13] H. Martinez, C., Direct and indirect electrochemical oxidation of organics pollutants, in: Department of Chemistry, University of Ferrara, Italy, 2004.
- [14] J.-F. Jen, M.-F. Leu, T.C. Yang, Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 796 (1998) 283-288.
- [15] C.Y. Chang, K.S. Yao, J.H. Lee, C.H. Chen, Formation and Calculation of Hydroxyl Radical in the Optimal Photocatalytic Process using the Taguchi method, Environmental Informatics Archives, 5 (2007) 655-663.

CAPITULO 3 DISCUSIÓN GENERAL

En este capítulo se presenta la discusión de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Cuando se trabaja con celdas electrolíticas, hay reacciones de oxidación en el ánodo y de reducción en el cátodo. En nuestro sistema trabajamos en una celda sin división y por lo tanto lo que se produce en el cátodo por reducción puede reaccionar en el ánodo, cuando se utiliza ánodo de Pt, PbO₂ y DDB por nombrar algunos, se espera que la oxidación de agua en la superficie del electrodo forme radicales OH• de acuerdo a la siguiente reacción (11)(Panizza *et al.*, 2008):

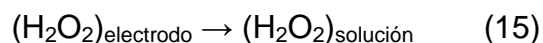
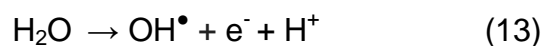


Por tal motivo se realizó la determinación de radicales OH• mediante el uso de un agente de captura mediante una reacción de hidroxilación. En este caso el ácido salicílico, el cual al reaccionar con los radicales OH• da como productos hidroxilados los ácidos 2,3- y 2,5- dihidroxibenzoico (Jen *at al.*, 1998), la suma de estos dos productos da como resultado la cantidad de radicales formados. Se investigó el efecto de la corriente aplicada, probando dos valores, de 0.2 y 0.4 A. Los resultados mostraron que este método solo se puede aplicar cuando se trabaja a 0.2 A y en los primeros 15 min, ya que después de este tiempo se presenta un cierto grado de mineralización, mientras que a 0.4 A se presenta desde el inicio. Lo cual sugiere que para poder hacer la cuantificación de los radicales OH• se tendría que tomar en cuenta también la demanda química de oxígeno y no solo la concentración de los ácidos. El resultado más importante de esta etapa fue la aplicación de una técnica sencilla y baja en costos de reactivos y materiales, como es el uso de Espectrofotometría UV-Vis para la determinación indirecta de radicales OH•.

Por otro lado, se realizó el estudio de la generación de peróxido de hidrógeno a escala laboratorio. Se investigó el efecto de densidad de corriente aplicada, el pH de la solución, la concentración de electrolito soporte y el material de electrodo usado como cátodo, en este caso diamante dopado con boro y grafito. Como fuente de oxígeno se utilizó aire. Se encontró que las mejores condiciones a las cuales se produce el peróxido de hidrógeno fueron: para

grafito como ánodo y cátodo la densidad de corriente aplicada de 0.25 mA/cm², pH 3 y la concentración de electrolito soporte de 0.05 M de Na₂SO₄, para estas condiciones la cantidad de peróxido de hidrógeno acumulada fue de 9.5 mg/L. Mientras que para el electrodo de diamante dopado con boro como ánodo y cátodo fueron: densidad de corriente de 1.28 mA/cm², pH de 3 y concentración de electrolito soporte de 0.1 M de Na₂SO₄, obteniendo una concentración acumulada de 4.7 mg/L. Las condiciones de trabajo para el electrodo de diamante dopado con boro fueron diferentes debido a que a las condiciones de trabajo del grafito no fue posible la cuantificación o detección del peróxido de hidrógeno producido. Con estos resultados se muestra que el material que mejores resultados da en la producción de peróxido de hidrógeno es el grafito. Esto podría deberse a que este material tiene una alta área superficial debido a que es un material mesoporoso (Khatae *et al.*, 2011), mientras que el electrodo de diamante dopado con boro, no tiene esta característica y solo tiene como área disponible para la reducción de O₂ el área geométrica. En este sistema no se alcanza concentraciones altas lo cual se podría explicar debido a que el peróxido de hidrógeno formado en el cátodo se oxida en el ánodo o bien en la solución ya que la celda es sin división.

Sin embargo la eficiencia de corriente (EC) que se calcula mediante la ec. (11) fue mayor para el electrodo de diamante dopado con boro, los valores encontrados fueron de 28 y 89% para el grafito y diamante dopado con boro a potenciales de celda aplicados de 1.93 y 2.8 V respectivamente. Estos resultados muestran que aunque H₂O₂ se produce dos veces más en el cátodo de grafito, el diamante dopado con boro es más eficiente en términos de uso de corriente. La generación de peróxido de hidrógeno podría llevarse a cabo por la Ec. (2) y por el siguiente mecanismo en el electrodo de DDB (Michaud *et al.*, 2003) :



Columna de burbujeo de flujo paralelo descendente

Se instaló una columna de burbujeo de flujo paralelo descendente, la cual está construida de vidrio QVF. La parte superior consta de un tubo de 5 cm de diámetro nominal y una longitud de 45 cm, la parte inferior con dimensiones de 8 cm de diámetro nominal y una longitud de 150 cm, la parte superior e inferior están unidas con una reducción, con dimensiones del diámetro menor de 5 cm y el diámetro mayor de 8 cm ambos nominales. Esta columna se puede operar en forma de recirculación (batch) o semi-batch (con respecto al gas). Se realizó el estudio hidrodinámico para determinar las mejores condiciones de operación en términos de hidrodinámica. El primer estudio que se realizó fue el de la determinación de diámetro de burbuja (d_B)., En la Figura 2 se muestra la imagen típica de una matriz turbulenta de burbujas, creada durante uno de los experimentos del estudio hidrodinámico, las burbujas se forman durante la operación de la columna. Una vez digitalizada la imagen, se utilizó la escala milimétrica para establecer un área real de 4 cm^2 y de esta forma determinar el diámetro de 30 burbujas. Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de la burbuja depende de las propiedades del líquido y no del gas alimentado, ya que al modificar las propiedades del líquido tales como la densidad, viscosidad y tensión superficial el diámetro se modifica (Lu *et al.*, 1994).



Figura. 2. Imagen congelada de una matriz turbulenta de burbujas

En el experimento, cuando se alimentó flujo oxígeno a diferentes valores y agua a un flujo constante, se obtuvo un diámetro promedio de burbuja de 2.2 mm, mientras que

cuando se alimentó una solución acuosa de Na_2SO_4 0.05 M al mismo valor de flujo del agua y variando el flujo de oxígeno el diámetro de burbuja disminuyó a un valor de 0.4 mm. Cuando se aumentó la concentración a 0.1 M, a los mismos flujos de líquido y gas el diámetro de burbuja disminuyó aun más, el cual ya no fue posible determinar con nuestra técnica, lo cual confirma que efectivamente, el diámetro de burbuja depende de las propiedades de líquido y no del gas, esto se debe a la presencia de Na_2SO_4 que modifica la tensión superficial del líquido dando como resultado un valor más bajo y debido a esto el diámetro de burbuja disminuye, esta disminución del diámetro de burbujas trae como resultado que el área de transferencia de masa aumente, y por lo tanto el tiempo en el cual la coalescencia de las burbujas pudiera ocurrir de acuerdo con la Ec. (5) es infinito debido a que r disminuye, lo cual da como resultado que no ocurra coalescencia y por tanto las burbujas conservarán su tamaño pequeño. En las Tablas 1 y 2 se presentan una serie de valores obtenidos para determinar el tamaño de burbuja de los diferentes sistemas analizados a partir de los cuales se determinó el diámetro de burbuja y su valor promedio. El flujo volumétrico de la fase líquida se mantuvo constante en todos los experimentos ($Q_L = 11$ L/min), mientras que el flujo volumétrico del gas fue variado ($Q_G = 50, 100$ y 150 mL/min), el diámetro digital es el que se obtiene al medir la burbuja de la fotografía tomada, mientras que el diámetro real es el que se obtiene de correlacionar el diámetro digital con la escala milimétrica que se encuentra en la pared de la columna.

Se observó que el principal factor que influye en el d_B es la concentración de Na_2SO_4 para los sistemas estudiados.

Tabla 1. Datos para el cálculo del diámetro de burbuja (d_B) para el sistema agua-O₂.

No.	Diámetro digital (mm)	Diámetro real (mm)
1	163,92	2,50
2	153,09	2,33
3	147,53	2,25
4	146,53	2,23
5	171,39	2,61
6	137,38	2,10
7	137,38	2,10
8	129,59	1,98
7	178,28	2,72
10	131,97	2,01
11	134,29	2,05
12	155,13	2,37
13	148,18	2,26
14	131,97	2,01
15	167,30	2,55
16	144,06	2,20
17	140,03	2,14
18	132,75	2,02
19	132,45	2,02
20	134,77	2,06
21	129,89	1,98
22	132,45	2,02
23	132,45	2,02
24	127,46	1,94
25	142,06	2,17
26	127,89	1,95
27	151,04	2,30
28	132,45	2,02
29	139,42	2,13
30	162,65	2,48
	promedio=	2,18

Tabla 2. Datos para el cálculo del diámetro (d_B) para el sistema O₂-Na₂SO₄ 0.05 M.

No.	Diámetro digital (mm)	Diámetro real (mm)
1	32,18	0,47
2	25,29	0,37
3	23,99	0,35
4	27,59	0,40
5	20,50	0,30
6	24,60	0,36
7	16,40	0,24
8	22,55	0,33
9	22,55	0,33
10	22,55	0,33
11	28,69	0,42
12	32,67	0,47
13	27,13	0,39
14	26,13	0,38
15	29,40	0,43
16	21,60	0,31
17	23,87	0,35
18	26,13	0,38
19	26,13	0,38
20	27,40	0,40
21	26,13	0,38
22	32,67	0,47
23	26,13	0,38
24	19,60	0,28
25	19,60	0,28
26	29,40	0,43
27	35,20	0,51
28	26,13	0,38
29	24,87	0,36
30	22,87	0,33
	promedio=	0,37

Cálculo del área real.

Con ayuda del programa AutoCad, se digitalizo una distancia la cual se le llama distancia digital en mm, la escala milimétrica digitalizada en mm se relaciona con la escala real de 10 mm, por ejemplo, tomando una distancia digital de 189 mm y la escala milimétrica digital de 945 mm corresponde a 10 mm de la escala real, por lo tanto la distancia real seria: distancia digital x 10 entre la escala milimétrica digital, es decir, $(189 \times 10)/945$ este resultado nos da un valor de longitud de 2 cm reales, para tener el área de 4 cm^2 , se tendría un cuadrado de longitud digital de 189mm.

Tras la formación de las primeras burbujas, se observó un comportamiento diferente dependiendo de la naturaleza del líquido. En el caso del sistema agua-O₂, las pequeñas burbujas coalescen rápidamente proporcionando burbujas de mayor tamaño. Para el sistema O₂-Na₂SO₄, no existe una coalescencia sustancial que proporcione burbujas de mayor diámetro. De acuerdo con Lu et al, 1994, los principales factores que afectan a la coalescencia son:

1. Las propiedades del líquido (tensión superficial, viscosidad, densidad y propiedades de superficie).
2. Las velocidades superficiales gas-líquido.
3. La velocidad de entrada del líquido.

Sin importar el sistema analizado, en todos los experimentos siempre se observó una dispersión gas-líquido y el proceso de formación de las burbujas. El valor constante de Q_L (11 L/min) fue suficiente para prevenir la formación de una bolsa de aire en la parte superior del reactor para cada Q_G analizado. Para cada sistema, se observaron claramente tres regiones de una matriz de burbujas estable.

1. Región de entrada: Se observó una naturaleza altamente turbulenta ocasionada por la entrada del líquido, en esta región el gas fue dispersado en pequeñas burbujas.
2. Región de empaquetamiento: Es una región con una turbulencia relativamente baja, y con un d_B prácticamente uniforme.
3. Región de separación: en esta existen burbujas muy pequeñas justo abajo la dispersión del seno del fluido. A causa de la expansión en el diámetro de la

columna de burbujeo en la base, la velocidad del líquido disminuyó rápidamente y las burbujas ascienden en la región de dispersión en el volumen del líquido dejando a la corriente de salida libre de burbujas de gas.

Se determinó la ϵ_G para el sistema agua-O₂ y para el sistema agua-Na₂SO₄ 0.05 M, para estos experimentos el flujo de líquido se mantuvo constante a razón de 11 L/min y el flujo de gas fue variado. En las Tablas 3 y 4 se presentan los datos obtenidos para determinar el valor de ϵ_G de los diferentes sistemas, para esto Q_L se mantuvo constante en todos los experimentos a razón de 11 L/min, mientras que Q_G fue variado entre 50, 100 y 150 mL/min, el objetivo de realizar cada etapa experimental fue el de determinar la influencia del flujo de gas en la ϵ_G .

Tabla 3. Datos para el cálculo de la ϵ_G para el sistema agua/O₂.

Agua - O ₂ , Q _G (mL/min)	50	100	150
H _{DB} (mm)	53.0	58.0	58.0
	50.0	60.0	59.6
	52.3	59.3	57.5
H _G (mm)	8.3	24.1	23.8
	9.0	24.5	24.5
	8.7	25.0	23.5
ϵ_G	0.15	0.41	0.41
	0.18	0.40	0.41
	0.16	0.42	0.40
Promedio de ϵ_G	0.16	0.41	0.40

Tabla 4. Datos para el cálculo de la ϵ_G para el sistema Na₂SO₄ /O₂.

Na₂SO₄ 0.05 M - O₂, Q_G = 50 mL/min

H _{DB} (mm)	H _G (mm)	ϵ_G
54	5.8	0.1
56	6.3	0.11
57.5	6.4	0.11
	Promedio =	0.10

Los resultados muestran que para el sistema agua-O₂ a medida que el flujo de gas aumenta, la ϵ_G también se incrementa, debido al incremento en la frecuencia de burbujas, los valores que se encontraron fueron: 0.16 para flujo de gas de 50 mL/min, 0.41 para flujo de gas de 100 mL/min y 0.40 para 150 mL/min. En este sistema la ϵ_G aumenta conforme la altura de dispersión se incrementa. Esto concuerda con lo propuesto por Lu 1988. Mientras que para el sistema agua-Na₂SO₄ 0.05 M solo se pudo obtener un valor de ϵ_G igual a 0.1, ya que cuando se aumentó el flujo hubo un arrastre total de burbujas, debido a que el diámetro de las burbujas generadas es pequeño.

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la ϵ_G respecto a Q_G . En la Figura se observa que para el sistema agua-O₂ ϵ_G aumenta conforme se incrementa Q_G . Para el sistema Na₂SO₄ - O₂ solo se pudo hacer una lectura.

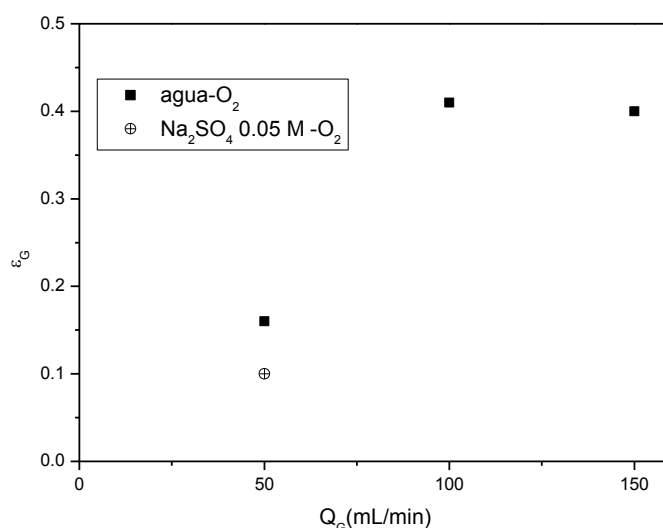


Figura 3. Efecto de Q_G en ϵ_G .

Se determinó la altura máxima de la dispersión de burbujas H_{DB} que se mantiene constante, esta altura es importante ya que para que tenga lugar la reacción de electrólisis debe de haber gas. Este gas presente se manifiesta por la presencia de un lecho de burbujas, en esta zona se pueden mover los electrodos y asegurar que se lleve a cabo la reacción de reducción de oxígeno para generar peróxido de hidrógeno, A continuación se presentan en las Tablas 5 y 6 los valores obtenidos de H_{BD} de los diferentes sistemas analizados. Q_L se mantuvo constante en todos los experimentos (11 L/min), mientras que Q_G fue variado (50, 100 y 150 mL/min).

Los valores encontrados manteniendo el flujo de líquido a razón de 11 L/min constante para todos los experimentos y variando el flujo de gas son los siguientes: para el sistema agua-O₂ a razón de 50 mL/min es de 51.72 mm, para flujo de O₂ de 100 mL/min la altura fue de 59.1 mm, para flujo de O₂ de 150 mL/min el valor de la altura fue 58.72 mm. Mientras que para el sistema Na₂SO₄ 0.05 M - O₂ para flujo de O₂ de 50 mL/min la altura máxima fue de 55.83 mm.

Tabla 5. Altura máxima de una dispersión estable para el sistema agua-O₂.

Agua - O ₂ , Q _G (mL/min)	50	100	150
H _{DB} (mm)	53.00	58	58
	50.00	60	59.6
	52.30	59.3	57.5
Promedio (nm)	51.72	59.1	58.36

Tabla 6. Altura máxima de una dispersión estable para el sistema Na₂SO₄ 0.05 M-O₂.

Na₂SO₄ 0.05 M - O₂,

Q_G = 50 mL/min

H _{DB} (mm)
54
56
57.5
Promedio = 55.83 mm

El diámetro de burbuja tiene una influencia en la altura de dispersión, para diámetro pequeños estas son arrastradas con mayor facilidad alcanzando una altura de dispersión mayor que cuando se presenta diámetro grandes, también el tener diámetro pequeño aumenta el área de transferencia de masa.

Con respecto a la producción de peróxido de hidrógeno a escala piloto en la columna de burbujeo de flujo paralelo descendente adaptada como celda de electrólisis sin división, se investigó primero el efecto de densidad de corriente aplicada y se trabajó los siguientes valores: 2, 3, 4 y 5 mA/cm² en la electrogeneración de peróxido de hidrógeno a escala piloto, utilizando oxígeno

de 99.5% de pureza como gas de alimentación, como electrolito soporte una solución de Na_2SO_4 0.05 M, pH 3, temperatura ambiente, cátodo y ánodo de grafito de área geométrica de 50 cm^2 separados una distancia de 1.5 cm y operando en modo de recirculación es decir, el líquido fue recirculado a razón de 3.56 L/min durante el tiempo de electrólisis, mientras que el gas, solo fue alimentado antes de iniciar la electrólisis, una vez que dio inicio la electrólisis la alimentación de gas fue suspendida y solo se alimento un pulso a un determinado tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.

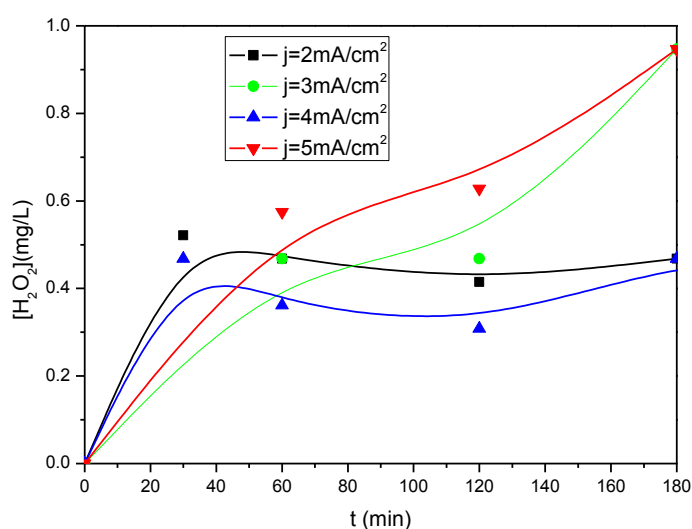
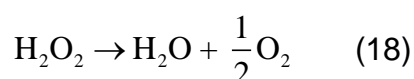
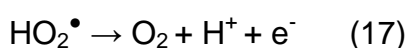
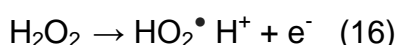


Figura 4. Electrogeneración de H_2O_2 , modo de operación en recirculación, $Q_i = 3.7 \text{ L/min}$ y O_2 de 99.5% de pureza.

En esta Figura se presentan las líneas de tendencia en la producción de peróxido de hidrógeno, se observa el efecto de la densidad de corriente aplicada en la producción de H_2O_2 , de los resultados obtenidos se observa que hay dos valores de densidad de corriente que producen mayor cantidad de H_2O_2 , estas son 3 y 5 mA/cm^2 comparados con 2 y 4 mA/cm^2 , a estas densidades de corriente se obtiene una cantidad de 0.94 mg/L de H_2O_2 acumulado. Para la densidad de corriente aplicada de 3 y 5 mA/cm^2 , se observa un decremento en la velocidad de acumulación aproximadamente a los 60 min y posteriormente a los 100 min nuevamente se incrementa la velocidad de acumulación de peróxido de hidrógeno hasta al final de la reacción. Para densidad de corriente aplicada de 2 y 4 mA/cm^2 hay una correlación lineal entre

la velocidad de acumulación de peróxido de hidrógeno y el tiempo, alcanzando un valor máximo a los 30 min de 0.52 y 0.48 mg/L para las densidades de corriente de 2 y 4 mA/cm², posteriormente se presenta una disminución ligera hasta los 120 min y luego se incrementa ligeramente para ambas hasta el final de la reacción. La disminución se puede atribuir a que el peróxido de hidrógeno acumulado se oxida en el ánodo produciendo radicales intermedios de acuerdo a las Ecs. (16) y (17) (Martinez-Huitile y Brillas, 2009). También puede sufrir la descomposición a O₂ en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18) (Brillas y Casado, 2002);



Después de los 120 min de reacción y hasta el final del tiempo de electrólisis se presenta un ligero incremento en la velocidad de acumulación de ambas densidades de corriente, lo que puede ser atribuido a que la acumulación se incrementa por el oxígeno generado por la descomposición dada por la Ec. (18) se reduce nuevamente para dar paso a la reacción (2) incrementando la cantidad de peróxido de hidrógeno acumulado. En cuanto a la velocidad inicial de reacción, se determinó mediante el método de ajuste de polinomios (Fogler, 2001) y se encontraron los siguientes valores: 1x10⁻⁶, 5x10⁻⁷, 9x10⁻⁷ y 5x10⁻⁷ mol/L min correspondientes a las densidades de corriente aplicadas de 2, 3, 4 y 5 mA/cm², de estos valores se puede ver que la velocidad inicial de formación de peróxido de hidrógeno no se ve afectada significativamente por la densidad de corriente.

Operando la columna en modo semi-batch con flujo de recirculación de líquido de 12 L/min y flujo de gas de 30 mL/min, el gas fue alimentado antes de iniciar y durante el tiempo de electrólisis se mantuvo constante. Los resultados se muestran en la Figura 5, en esta se observa el efecto de la densidad de corriente en la producción de H₂O₂, se aplicaron cuatro valores, 2, 3, 4 y 6 mA/cm².

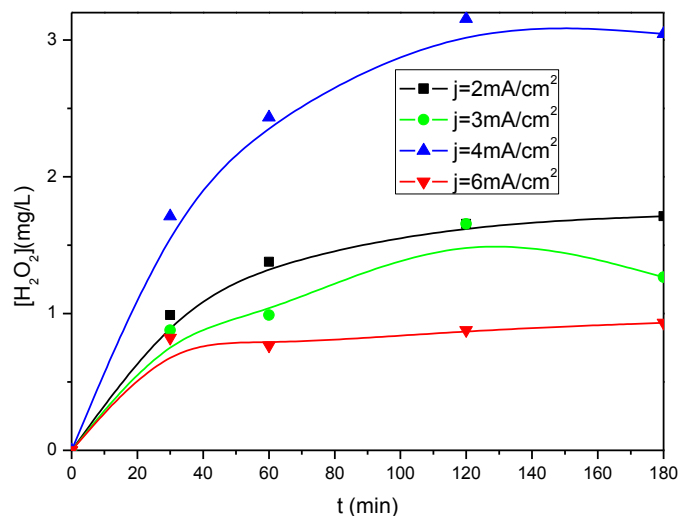
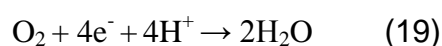


Figura 5. Electrogeneración de H₂O₂, modo de operación semi-batch, Q_i=12 L/min, O₂=30 mL/min y Na₂S₂O₄ 0.05 M.

En esta Figura se observa que el valor de densidad de corriente que produce la mayor cantidad de H₂O₂ es el de 4 mA/cm², a esta densidad de corriente se obtiene una cantidad de 3 mg/L de H₂O₂ acumulado. Para los otros tres valores de densidad de corriente aplicada fueron: para el valor de 2 mA/cm² se alcanzó una acumulación de 1.71 mg/L, para 3 mA/cm² la cantidad de H₂O₂ acumulada alcanzó un valor de 1.26 mg/L. Mientras que para el valor de 6 mA/cm² la cantidad de peróxido de hidrógeno acumulada al final del tiempo de electrólisis fue de 0.93 mg/L, este comportamiento se podría asociar debido a que a las densidades de corriente de 2 y 3 mA/cm² no es la suficiente para mantener la generación de peróxido de hidrógeno en forma ascendente, mientras que para la densidad de corriente de 6 mA/cm² esta puede conducir a la descomposición del peróxido de hidrogeno a agua. Los resultados muestran que para los 4 valores de corriente aplicados desde el inicio y hasta los 30 min de electrólisis hay una relación lineal entre el H₂O₂ producido y el tiempo, después de 30 min hay comportamientos diferentes los cuales son los siguientes: para la densidad de corriente de 2 mA/cm² se presenta una disminución gradualmente de la velocidad de acumulación y alcanza una meseta en la segunda región. Para la densidad de corriente de 3 mA/cm² entre 30 y 60 min disminuye la velocidad de acumulación, para el tiempo entre los 60 y 120 min se observa un ligero

incremento en la velocidad de acumulación, después de los 120 min y hasta el final se observa una marcada disminución de la concentración del peróxido de hidrógeno acumulado, para la densidad de corriente de 4mA/cm^2 después de los 30 min y hasta 120 min se observa que hay un ligero decremento en la velocidad de acumulación de H_2O_2 y de los 120 min en adelante alcanza una meseta y para la densidad de corriente de 6 mA/cm^2 posterior a las 30 min, la velocidad de acumulación se observa presenta una disminución y se forma una meseta en la segunda región. Las mesetas que se presentan en todas las densidades de corriente, y que corresponden al estado estacionario en donde se puede considerar que la velocidad de generación es igual a la de consumo, se pueden explicar tal vez por la oxidación del peróxido de hidrógeno en el ánodo produciendo radicales intermedios HO_2^\bullet de acuerdo a Ecs. (16) y (17), o también puede sufrir descomposición a O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18). En donde hay un incremento después de una disminución en la acumulación de H_2O_2 se puede atribuir a que parte del oxígeno generado por la reacción (18) se acumula en la solución y reacciona en el cátodo produciendo la reacción (2). La disminución después del incremento se puede explicar tal vez por la oxidación en el ánodo produciendo radicales intermedios HO_2^\bullet de acuerdo a las Ecs. (16) y (17), aunque este peróxido de hidrógeno también puede sufrir descomposición a O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18). Así, a valores de densidad de corriente mayores a 4 mA/cm^2 , la reducción de O_2 por $4e^-$ conduce a la formación de H_2O de acuerdo a la Ec. (19) iniciando la competencia con la formación de H_2O_2 Ec. (2).



Donde se suministró una densidad de corriente de 6 mA/cm^2 la competición de las reacciones (16) y (19) pueden estar contribuyendo a la disminución de H_2O_2 generado con el tiempo. La reacción (19) se espera sea más competitiva con el tiempo debido a que la concentración de oxígeno se incrementa donde la reacción (18) ocurre y esta se ve favorecida al incrementar la densidad de corriente y la concentración de H_2O_2 . Por lo tanto, la densidad de corriente que se eligió para realizar experimentos posteriores con diferentes flujos fue la de 4 mA/cm^2 . Las velocidades iniciales de formación de peróxido de hidrógeno fueron de 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 2×10^{-6} y 2×10^{-6} mol/L min, para las densidades de

corriente aplicadas de 2, 3, 4 y 6 mA/cm², de acuerdo con estos resultados se observa que el aumento en la densidad de corriente no favorece la producción de peróxido de hidrógeno, muy probablemente debido a que este aumento promueve la reducción de O₂ mediante 4e⁻ a la formación de H₂O de acuerdo con la Ec. (19), mientras que a densidades de corriente menores de 4 mA/cm² tal vez no es la suficiente para mantener la producción de peróxido de hidrógeno como en los primeros 30 min de electrólisis y después de este tiempo hay una disminución muy marcada en la velocidad de generación produciendo al final del tiempo de reacción menor cantidad de peróxido de hidrógeno que cuando se trabajo con 4 mA/cm².

Con respecto al efecto de la concentración de electrolito soporte, en la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos para el modo de operación semi-batch con flujo de líquido de 12 L/min y gas de 30 mL/min.

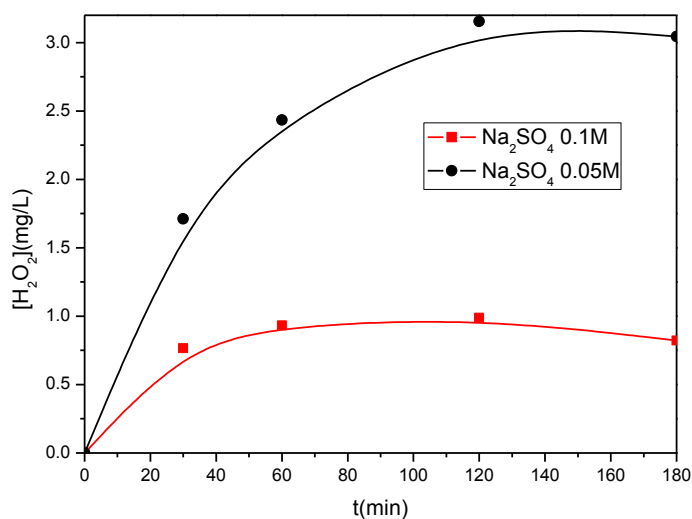


Figura 6. Efecto de soporte electrolito en la electrogeneración de H₂O₂, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$.

En esta Figura, se presenta el resultado de la electrogeneración de H₂O₂ a dos diferentes concentraciones de electrolito soporte, 0.05 y 0.1 M de Na₂SO₄, y se aplicó una densidad de corriente de 4 mA/cm². Se observa que la concentración de 0.05 M de electrolito es la que da mejor resultado en la electrogeración de H₂O₂, alcanzando 3 mg/L acumulado para un tiempo de electrólisis de 180 min, mientras que para la concentración de 0.1 M solo se acumula 0.82 mg/L. En este caso la concentración de electrolito 0.05 M produce un 73% más que la

concentración de 0.1 M, esta diferencia es muy marcada y se puede concluir que el aumento de la concentración de electrolito soporte no favorece la generación de peróxido de hidrógeno, esto se puede atribuir a que el aumento en la concentración de electrolito soporte genera burbujas de diámetro menor que cuando se usa la concentración de electrolito soporte de 0.05 M, esta disminución de diámetro conduce a que al mismo flujo de líquido arrastre las burbujas de oxígeno de menor diámetro dando como resultado que este no reaccione en el cátodo y por lo tanto la concentración de peróxido de hidrógeno sea menor cuando se trabaja a 0.1 M de electrolito soporte.

En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos con respecto al efecto de flujo en la generación de peróxido de hidrógeno a una concentración de electrolito soporte de 0.1 M y densidad de corriente aplicada de 4 mA/cm².

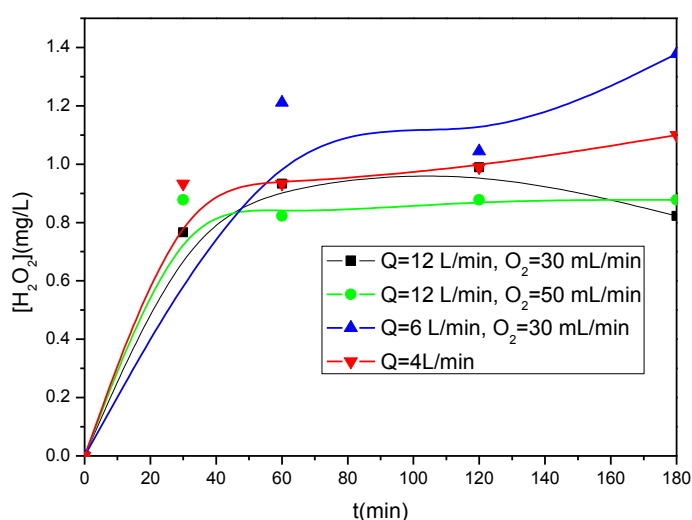


Figura 7. Electrogeneración de H₂O₂, j=4 mA/cm² y Na₂SO₄ 0.1 M.

En esta Figura se observa el efecto del flujo en la producción de H₂O₂, para estas condiciones se aplicaron tres valores de flujo de líquido y dos de flujo de gas, los valores de flujo de líquido fueron 4, 6 y 12 L/min, mientras que para gas de 30 y 50 mL/min y una densidad de corriente de 4 mA/cm². De esta se observa que las mejores condiciones a las cuales se produce la mayor cantidad de H₂O₂ fueron: flujo de líquido de 6 L/min y flujo de gas de 30 mL/min, obteniéndose una cantidad de 1.38 mg/L de H₂O₂ acumulado, esto podría deberse a que a flujos mayores a 6 L/min el oxígeno presente en forma de

burbujas se arrastra, este arrastre causa que el oxígeno no se transporte a la superficie del cátodo y de este modo la cantidad de peróxido de hidrógeno generado sea menor. Para estos experimentos la columna operó en modo semi-batch, el gas fue alimentado antes de iniciar y durante el tiempo de electrólisis.

En la Figura se observa que hay un incremento lineal de generación de peróxido de hidrógeno con respecto al tiempo hasta los 30 min para el flujo de 4 y de 12 L/min, mientras que para el de 6 el incremento tiene lugar hasta los 60 min. Para el flujo de 4 L/min, posterior a los 30 min y hasta los 60 se presenta un decremento alcanzando una meseta que corresponde al estado estacionario. Para el flujo de 6 L/min después de los 60 min hay un decremento en la acumulación de peróxido de hidrógeno hasta los 120 min y después de este tiempo se observa un incremento hasta el final del tiempo de electrólisis. Mientras que para el flujo de 12 L/min con alimentación de O_2 a razón de 50 mL/min, después de los 30 min hay una disminución en la generación de peróxido de hidrógeno hasta los 60 min y a partir de este tiempo se alcanza el estado estacionario hasta los 180 min de reacción y finalmente para el flujo de líquido de 12 L/min alimentado con 30 mL/min de O_2 , después de los 60 min hay una disminución hasta los 120 min, y posteriormente nuevamente hay un incremento en la velocidad de de generación de peróxido de hidrógeno hasta los 180 min, estos comportamientos se pueden asociar a los siguientes fenómenos: donde hay una disminución alcanzando el estado estacionario, la velocidad de generación es igual a la de desaparición debido a la oxidación del peróxido de hidrógeno en el ánodo produciendo radicales intermedios HO_2^\bullet de acuerdo a las Ecs. (16) y (17), y también este peróxido puede sufrir descomposición a O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18).

Donde tiene lugar una disminución y luego se presenta incremento, en la disminución este proceso se puede atribuir a la oxidación del peróxido de hidrógeno en O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18). Este O_2 presente en la solución puede nuevamente reaccionar y se activa nuevamente la reacción (2) en el cátodo y por lo tanto se presenta un incremento de la producción de peróxido de hidrógeno. En el caso donde después del aumento hay decremento se puede

atribuir a la oxidación la cual se puede dar en el ánodo, aunque también se puede asociar a su descomposición en el medio.

Para estas condiciones de operación se determinaron las velocidades iniciales de formación obteniéndose los siguientes resultados: 2×10^{-6} , 1×10^{-6} , 1×10^{-6} y 2×10^{-6} mol/L min que corresponden a los flujos de 4 L/min con flujo de gas en pulsos, 6 L/min y 12 L/min de líquido y en ambos casos un flujo de gas de 30 mL/min y para 12 L/min de líquido y 50 mL/min de gas, de esto se puede concluir que el efecto del flujo es despreciable en la velocidad inicial de generación de peróxido, su efecto se presenta con el tiempo.

Se realizó la electrogeneración de peróxido de hidrógeno utilizando electrodos de diamante dopado con boro como cátodo y ánodo, separados una distancia de 2 cm, con área geométrica de 50.75 cm^2 , se investigó el efecto de la densidad de corriente aplicada y el modo de operación de la columna.

En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos en condiciones de operación de la columna de burbujeo en modo recirculación.

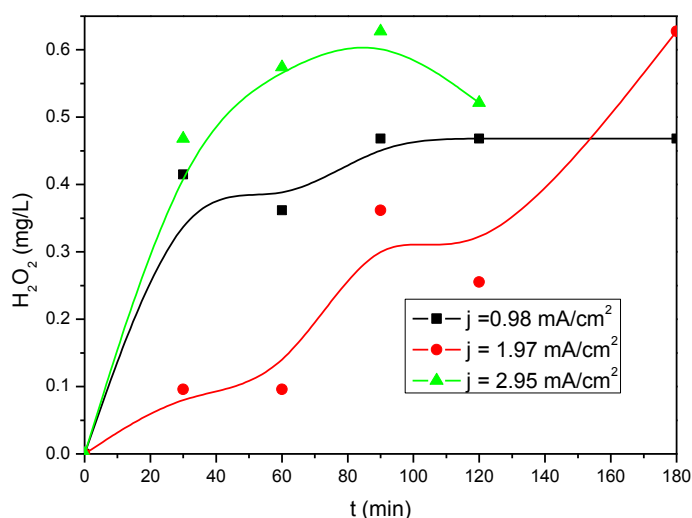


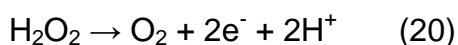
Figura 8. Electrogeneración de H_2O_2 , modo de operación en recirculación, $Q_l = 3.7 \text{ L/min}$ y O_2 de 99.5% de pureza

En esta Figura se observa el efecto de la densidad de corriente en la producción de H_2O_2 , se aplicaron tres valores, 0.98, 1.97 y 2.95 mA/cm^2 y se observa que la densidad de corriente de 2.95 mA/cm^2 produce la misma cantidad de peróxido de hidrógeno a un tiempo menor que la densidad de corriente de 1.97 mA/cm^2 , la cantidad que se obtiene es de 0.62 mg/L de H_2O_2

acumulado, para estos experimentos la columna operó en modo de recirculación, es decir, el líquido fue recirculado a razón de 3.7 L/min durante el tiempo de electrólisis, mientras que el gas, solo fue alimentado antes de iniciar la electrólisis, una vez que dio inicio la electrólisis esta fue suspendida y solo se alimentó un pulso a un determinado tiempo.

Para las tres densidades de corriente aplicada se observa una relación lineal entre la generación de peróxido de hidrógeno y el tiempo hasta los 30 min. Después de este tiempo las tres presentan comportamientos diferentes y se enuncian a continuación: para la densidad de corriente de 0.98 mA/cm^2 después de los primeros 30 min hay una disminución de la acumulación de peróxido de hidrógeno hasta los 60 min, a continuación y hasta los 90 min se presenta un incremento y de ahí hasta los 180 min se presenta el estado estacionario. Para la densidad de corriente de 1.97 mA/cm^2 posterior a los 30 min y hasta los 60 min se alcanza el estado estacionario, después de este tiempo se presenta un incremento en la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno hasta los 90 min, de 90 a 120 min se presenta un decremento y de 120 a 180 min de electrólisis hay un aumento en la acumulación de peróxido de hidrógeno, y finalmente para la densidad de corriente aplicada de 2.95 mA/cm^2 se observó que la velocidad de producción de peróxido de hidrógeno presenta un decremento ligero alcanzando un máximo de concentración de 0.62 mg/L a un tiempo de 90 min a partir de ese tiempo la cantidad de peróxido de hidrógeno presenta una tendencia a disminuir hasta un tiempo de 120 min. Estos fenómenos se pueden asociar a los diferentes procesos que tienen lugar duran el tiempo de electrólisis y se pueden atribuir a lo siguiente: donde se alcanza el estado estacionario la velocidad de formación y desaparición son iguales, el peróxido de hidrógeno se oxida en el ánodo produciendo radicales intermedios HO_2^\bullet de acuerdo a las Ecs. (16) y (17) o también este peróxido puede sufrir descomposición a O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18), un incremento que se presenta después de un estado estacionario se puede explicar debido a que el O_2 generado en la oxidación reacciona en el cátodo activando nuevamente la reacción (2), una disminución se puede asociar a la oxidación del peróxido de hidrógeno en el ánodo produciendo radicales intermedios HO_2^\bullet de acuerdo a las Ecs. (16) y (17) o también este peróxido puede sufrir descomposición a O_2

en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18) o también en estos electrodos se puede descomponer de acuerdo a la Ec. (20) (Michaud *et al.*, 2003):



En cuanto a la velocidad inicial de generación de peróxido de hidrógeno se encontraron los siguientes valores: 1×10^{-6} , 8×10^{-7} y 8×10^{-7} mol/min que corresponden a las densidades de corriente aplicadas de 0.98, 1.97 y 2.95 mA/cm², de acuerdo a estos resultados se observa que el efecto de la densidad de corriente en la acumulación de peróxido de hidrógeno no se favorece al inicio de la reacción para 1.97 mA/cm², sin embargo con el tiempo se encontró que esta tiene un efecto positivo y es la que da los mejores resultados y el efecto de las densidades de corriente de 0.98 y de 2.95 mA/cm² se observa que es desfavorable.

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para diferentes condiciones de operación de la columna y densidad de corriente aplicada de 1.97 mA/cm².

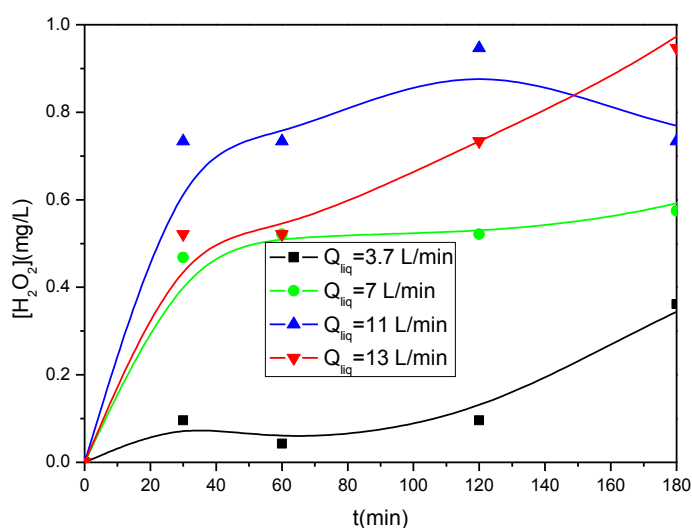


Figura 9. Comparación de electrogeneración de H₂O₂, a diferentes modos de operación a $j=1.97$ mA/cm²

En esta Figura se observa el efecto de diferentes modos de operación de la columna de burbujeo en la producción de H₂O₂, a un valor de densidad de corriente de 1.97 mA/cm², se observa que el modo de operación semi-batch

con un flujo de recirculación de líquido de 13 L/min y para un flujo de alimentación de O_2 de 50 mL/min la cantidad de H_2O_2 electrogenerado acumulado fue de 0.94 mg/L. Para un tiempo de electrólisis de 180 min.

Trabajando a las diferentes condiciones se encontró que desde el inicio y hasta los 30 min de reacción hay un incremento en la producción de peróxido de hidrógeno, después de este tiempo se presentan diferentes comportamientos y se mencionan a continuación: para el flujo de 3.7 L/min entre 30 y 60 min se presenta una disminución y de los 60 y hasta los 180 min se observa que hay un incremento en la generación de peróxido de hidrógeno. Para el flujo de 7 L/min de 30 a 60 min hay una disminución y de los 60 min en adelante la reacción alcanza el estado estacionario. Para el flujo de 11 L/min de 30 a 60 min se alcanza el estado estacionario, de 60 a 120 min se presentó un incremento y de 120 min y hasta el final del proceso se presentó un decaimiento de peróxido de hidrógeno y finalmente para el flujo de 13 L/min en el tiempo de 30 a 60 min el proceso alcanza el estado estacionario, de 60 a 180 min se presentó un aumento de la cantidad de peróxido de hidrógeno generado. Los diferentes comportamientos se pueden asociar a los procesos de reacción que tienen lugar de acuerdo a lo siguiente: donde se alcanza el estado estacionario, la velocidad de formación y desaparición son iguales, después de los primeros 30 min de reacción donde se presente un incremento en la generación de peróxido de hidrógeno pueden ocurrir dos modos de producción de peróxido de hidrógeno, una es por reducción catódica del oxígeno disuelto en la solución (Ec. (2)) y la otra por la unión de radicales $OH\cdot$ formados en el ánodo de acuerdo a las reacciones (13), (14) y (15), donde la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno tiene una disminución hasta el final del tiempo de electrólisis, se puede explicar debido a que la velocidad de descomposición es mayor en comparación con la de generación, esta puede ser atribuida a la oxidación del peróxido de hidrógeno en el ánodo de acuerdo a las Ecs. (16) y (17), o a su descomposición a O_2 en el ánodo (proceso heterogéneo) o en el medio (proceso homogéneo) por medio de la Ec. (18). Se podría considerar que en este intervalo de operación las mejores condiciones serían cuando se trabaja a un flujo de 11 L/min de flujo de líquido, ya que como se observa se alcanza la misma cantidad de peróxido de hidrógeno acumulado a los 120 min de electrólisis, mientras que cuando se

trabaja a 13 L/min se necesitan 180 min, aunque la desventaja es que no se mantiene estable cuando se trabaja con 11 L/min. Las velocidades iniciales de formación obtenidas fueron: 2×10^{-7} , 8×10^{-7} , 1×10^{-6} y 1×10^{-6} mol /L min que corresponde a flujo de líquido de 3.7, 7, 11 y 13 L/min, como se puede ver, de acuerdo a estos valores si hay efecto del flujo en la velocidad inicial de peróxido de hidrógeno y este es positivo, ya que al aumentar el flujo se mejora la transferencia de masa de oxígeno.

En la Figura 10 se presentan los resultados obtenidos al hacer una comparación de la electrogeneración de peróxido de hidrógeno utilizando aire comprimido industrial y oxígeno de 99.5% de pureza operando la columna en modo de recirculación, con flujo de líquido de 3.7 L/min, alimentación de gas en forma de pulsos y una densidad de corriente de 1.97 mA/cm^2 .

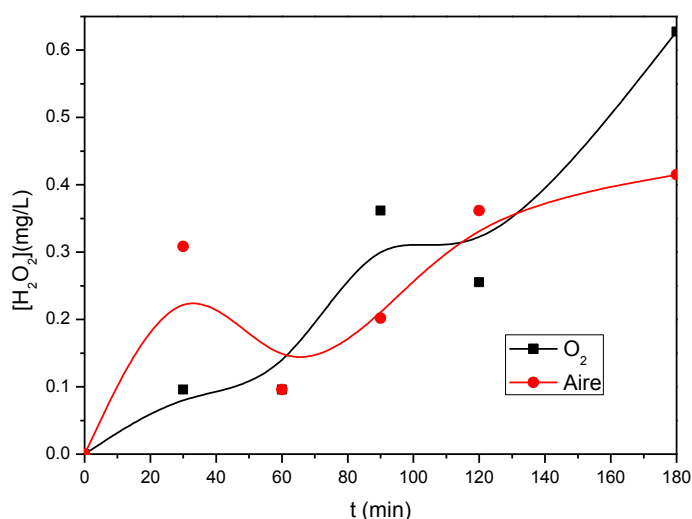


Figura 10. comparación de H_2O_2 , modo de operación en recirculación, $Q_l = 3.7 \text{ L/min}$ para $j = 1.97 \text{ mA/cm}^2$.

En esta Figura se presenta la comparación de la acumulación de H_2O_2 electrogenerado a las mejores condiciones para flujo de O_2 y aire industrial para el modo de operación en recirculación de la columna de burbujeo, se observa que en estas condiciones de operación el gas que mejores resultados da es el oxígeno de 99.5% de pureza, alcanzando una producción de peróxido de hidrógeno al final del tiempo de electrólisis de 0.62 mg/L , mientras que con aire comprimido industrial se obtuvo 0.41 mg/L , estos resultados nos indican que cuando se utiliza oxígeno la producción de peróxido de hidrógeno se

incrementa 1.5 veces, esto era de esperarse ya que la cantidad de oxígeno es mayor. En cuanto a la velocidad inicial de generación de peróxido de hidrógeno se encontró que para el oxígeno tiene un valor de 8×10^{-7} mol/L min, mientras que para el aire su valor fue de 1×10^{-6} mol/L min. Si bien al inicio el aire da mejores resultados en la generación de peróxido de hidrógeno, con el tiempo éste presenta un efecto negativo y el oxígeno da mejores resultados.

En cuanto a la comparación de la electrogeneración de peróxido de hidrógeno con los dos materiales de cátodo a las mejores condiciones, los resultados obtenidos muestran que el material que mejores resultados da es el grafito dando un valor de de 3.1 mg/L, mientras que el material de diamante dopado con boro produce 0.94 mg/L. De acuerdo a estos resultados se tiene que el grafito produce aproximadamente una cantidad de tres veces mayor que el material de diamante dopado con boro, esto se debe a que el grafito tiene una alta área superficial debido a que es un material mesoporoso (Khatae *et al.*, 2011), mientras que el electrodo de diamante dopado con boro, no tiene esta característica y solo tiene como área disponible para la reducción de O_2 el área geométrica.

En cuanto al flujo, se encontró que cuando se trabaja a flujos volumétricos altos se obtiene una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno producido en ambos materiales, este aumento puede estar relacionado al aumento de la cantidad y velocidad de transferencia de masa de oxígeno disuelto causado por altas velocidades de flujo (González- García *et al.*, 2007, Khataee *et al.*, 2011).

A la mejores condiciones de producción de peróxido de hidrógeno (grafito $j = 4$ mA/cm², $Q_L = 12$ L/min, $O_2 = 30$ mL/min y para DDB $j = 1.88$ mA/cm², $Q_L = 13$ L/min, $O_2 = 50$ mL/min) se determinó la eficiencia de corriente mediante la ecuación (11). Se encontró para el sistema grafito-grafito un valor de 0.95% y para el sistema diamante dopado con boro-diamante dopado con boro un valor de 0.43%. Estos resultados muestran que el cátodo de grafito es más eficiente en términos de uso de corriente.

Para evaluar la tecnología desarrollada en esta investigación y aplicarla en el tratamiento de aguas, se utilizó fenol y 4-clorofenol, ya que son contaminantes

que se encuentran presentes en aguas de desecho, sobre todo de industrias de papel, de alimentos y farmacéuticas. Para esto se utilizó una concentración inicial de fenol y 4-clorofenol de 50 mg/L, una densidad de corriente de $j=1.97$ mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M, pH 3, temperatura ambiente y se trabajo en diferentes modos de operación utilizando electrodos de diamante dopado con boro.

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos para la degradación de fenol en modo de recirculación con generación de peróxido de hidrógeno a un flujo de recirculación $Q_L=3.7$ L/min y O₂ en pulsos.

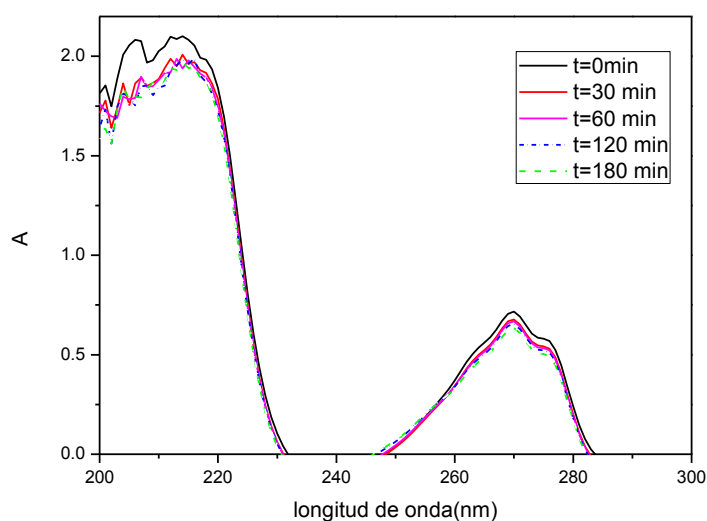


Figura 11. Degradación de fenol con electrogeneración de H₂O₂, $j=1.97$ mA/cm² y Na₂SO₄ 0.05 M flujo de recirculación $Q_L=3.7$ L/min, O₂ en pulsos.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis del fenol, en ella se muestran las bandas de absorción del espectro UV-Vis, se observa que a medida que el tiempo de electrólisis va aumentando, la máxima absorción va disminuyendo, esta disminución de la absorbancia se debe a que el fenol se está degradando. alcanzando hasta el final del tiempo de electrólisis un 11.2%.

En la Figura 12 se presentan los resultados de la degradación de fenol operando la columna en modo semi-batch, recirculando el líquido a razón de flujo de $Q_L=12$ L/min, y alimentación de O₂ = 50 mL/min.

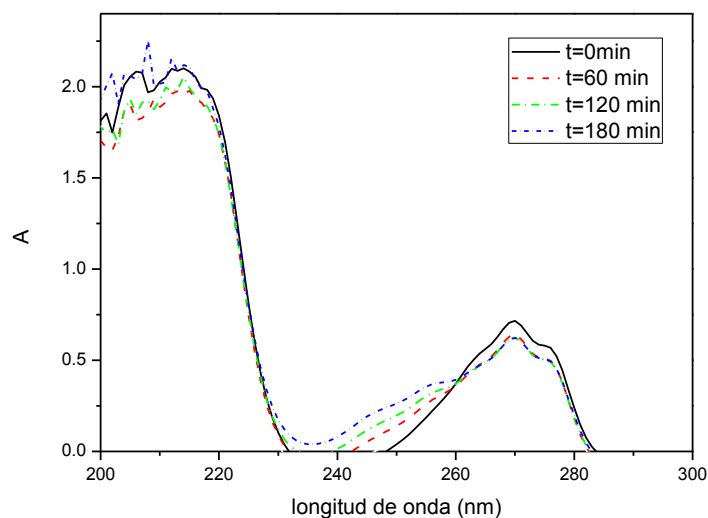


Figura 12. Degradación de fenol con electrogeneración de H_2O_2 , $j = 1.97 \text{ mA/cm}^2$ y Na_2SO_4 0.05 M , $Q_L=12 \text{ L/min}$, $O_2 = 50\text{mL/min}$.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis del fenol cuando el modo de operación de la columna de burbujeo fue en modo semi-batch, en esta se observa que a medida que el tiempo de electrólisis aumenta la máxima absorbancia tiende a disminuir conforme el tiempo de electrólisis aumenta como consecuencia de la degradación de fenol, se encontró que después de 180 min de electrólisis se obtiene una degradación del 12.7%.

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos cuando se usa la combinación de H_2O_2/UV operando en modo de recirculación con flujo de recirculación $Q_L=3.7 \text{ L/min}$ y O_2 en pulsos.

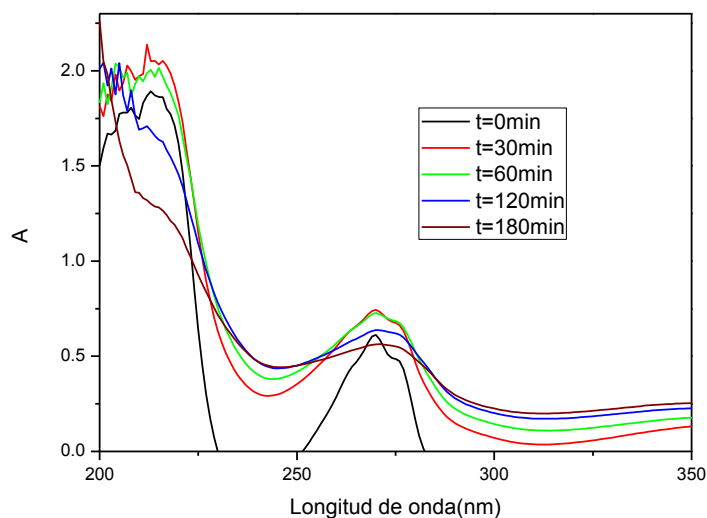


Figura 13. Degradación de fenol con electrogeneración de H_2O_2 y UV, $j=1.97 \text{ mA/cm}^2$ y Na_2SO_4 0.05 M, $Q_L=3.7 \text{ L/min}$, O_2 pulsos.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis de fenol, cuando la columna de burbujeo además de trabajar adaptada como celda electroquímica se le acopla una lámpara de radiación UV para trabajar con un sistema H_2O_2/UV , en esta Figura se observa que la máxima absorbancia presenta un aumento en los primeros 30 min de electrólisis, posteriormente la máxima absorbancia presenta un descenso hasta el final del experimento, lo cual se atribuye a la degradación de fenol, de acuerdo a estos resultados se presenta que solo hay un 8% de degradación, esto indica que el modo semi-batch es el mejor.

Se realizó un análisis de la concentración correspondiente a la degradación de fenol en los diferentes modos de operación de la columna, los resultados se presentan en la Figura 14.

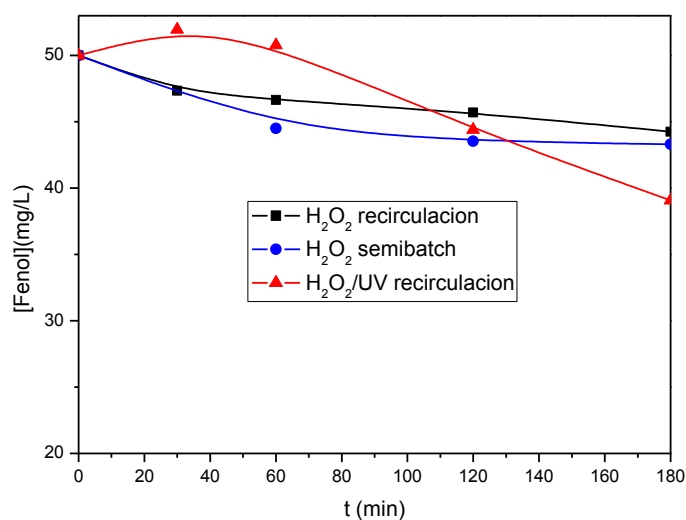
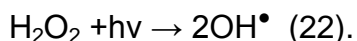


Figura 14. Perfil de concentración de fenol para diferentes condiciones de operación de la columna a $j=1.97 \text{ mA/cm}^2$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.05 \text{ M}$.

En esta Figura se muestran los resultados de la degradación de fenol a distintas condiciones de operación de la columna de burbujeo, se observa que cuando la columna trabaja en modo de recirculación de líquido con una alimentación de pulsos de gas la degradación de fenol muestra un perfil de concentración que presenta una disminución desde el inicio y hasta el final de la electrólisis, y como resultado un valor final de 44.26 mg/L de fenol, lo cual representa que se alcanzó una degradación del 11%. Mientras que cuando las condiciones de operación de la columna a semi-batch, con un flujo de gas de 50 mL/min y recirculación de 12 L/min el resultado muestra que el perfil de concentración presenta un comportamiento decreciente con respecto al tiempo lo cual se atribuye a la degradación de fenol, para esta forma de operación al final del tiempo de electrólisis se obtuvo una concentración de 44.31 mg/L al final del proceso de electrólisis, lo cual representa un 13.4% de degradación de fenol, y para la operación en recirculación a razón de 3.7 mL/min y luz UV, es decir el sistema H₂O₂/UV el perfil de concentración muestra un pequeño incremento alcanzando un máximo a los 30 min de electrólisis y posteriormente el perfil presenta un decremento hasta el final de la electrólisis llegando a un valor de 39 mg/L de fenol, lo cual representa que se alcanzó un 21.86% de degradación de fenol. De estos resultados se puede concluir que la operación en modo semi-batch da mejores resultados en la degradación de fenol con

peróxido de hidrógeno, lo cual se puede atribuir a que a altos flujos volumétricos se mejora la transferencia de masa generando más cantidad de peróxido hidrógeno que reacciona con el fenol. Mientras que acoplado el sistema H_2O_2/UV se obtuvo una mayor degradación, este resultado obtenido demuestra que este sistema es mejor debido a que hay dos contribuciones a la degradación, una es por el peróxido de hidrógeno generado por la reducción de oxígeno en el cátodo de acuerdo a la reacción (21) y la otra por formación de radicales OH^\bullet al reaccionar el peróxido de hidrógeno que no reacciona con el fenol con la luz UV, de acuerdo a la reacción (22) (Wang *et al.*, 2008), dando productos oxidados por la reacción (23) sin llegar a la degradación total:



Con el propósito de determinar el grado de mineralización alcanzado en las diferentes condiciones de operación de la columna de burbujeo, se realizaron determinaciones de demanda química de oxígeno (DQO) al inicio y al final de la electrólisis, estas se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección 1.9.8, en la Figura 15 se presentan los resultados.

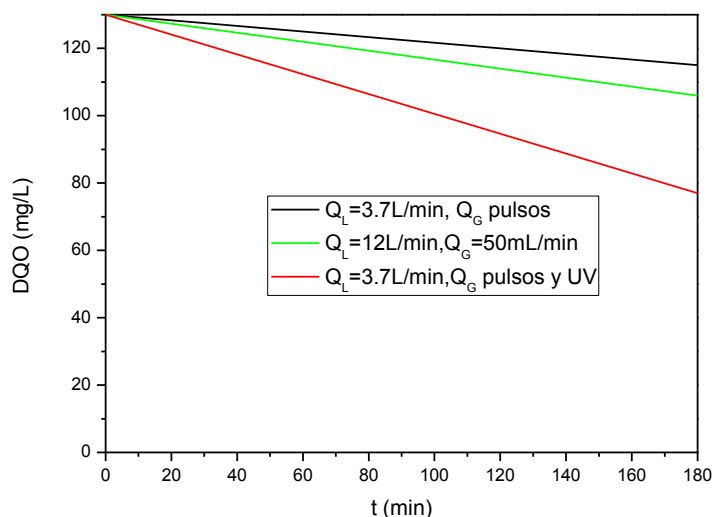


Figura 15. Valores de DQO para la degradación de fenol con electrogeneración de H_2O_2 y radiación UV, $j=1.97 \text{ mA/cm}^2$ y $Na_2SO_4 0.05 \text{ M}$.

Los resultados que se obtuvieron son los siguientes: para la operación en recirculación, un flujo de líquido de 3.7 L/min y la alimentación de gas en forma de pulsos, se encontró que partiendo de un valor inicial 130 mg de O₂/L que corresponde a la concentración inicial de fenol de 50 mg/L al final de la electrólisis el valor obtenido DQO fue de 115 mg O₂/L, lo cual corresponde al 11.53% de mineralización. Para la operación en semi-batch con flujo de recirculación de líquido de 12 L/min y de gas de 50 mL/min, el valor de DQO fue de 106 mg O₂/L, este valor corresponde al 18.5% de mineralización. Mientras para el sistema H₂O₂/UV, operando la columna en modo de recirculación a razón de 3.7 L/min de líquido y el gas se alimento en pulsos, se alcanzo un valor de DQO de 77 mg de O₂/L, este valor corresponde a una mineralización de 41%.

De los resultados se observa que no se llega a la mineralización en ninguno de los tres procesos, sin embargo el que alcanza el mayor grado de mineralización es el sistema acoplado, dando un valor de DQO de 77 mg de O₂/L, este valor corresponde a una mineralización de 41%. En todos los procesos se observa que a medida que el tiempo de electrólisis aumenta, el valor de la demanda química de oxígeno va disminuyendo indicando que la materia orgánica se está oxidando. Debido a que no se alcanza el 100% de mineralización, hay productos obtenidos por la degradación. La determinación de los subproductos estuvo fuera del alcance de este trabajo.

En la Figura 16 se presentan los resultados obtenidos para la degradación de 4-clorofenol en modo de recirculación con generación de peróxido de hidrógeno a un flujo de recirculación Q_L=3.7 L/min y O₂ en pulsos,

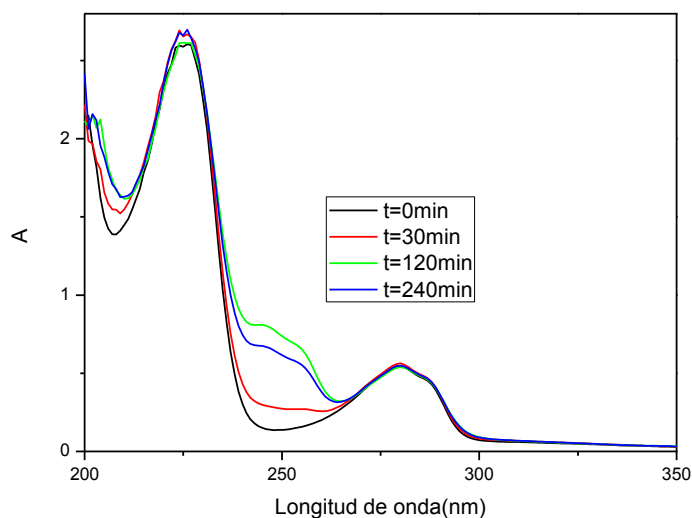


Figura 16. Degradación de 4-clorofenol con electrogeneración de H_2O_2 , $j=1.97 \text{ mA/cm}^2$ y Na_2SO_4 0.05 M flujo de recirculación $Q_L=3.7 \text{ L/min}$, O_2 en pulsos.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis del 4-clorofenol, en ella se observa que la máxima absorbancia tiende a incrementarse ligeramente en los primeros 30 min, posterior a este tiempo se presenta una ligera disminución a través del tiempo de electrólisis, estos cambios de la absorbancia se debe a que el 4-clorofenol se está degradando mediante el uso de electrodos de diamante dopado con boro.

En la Figura 17 se presentan los resultados de la degradación de 4-clorofenol operando la columna en modo semi-batch, recirculando el líquido a razón de flujo de $Q_L=12 \text{ L/min}$, y alimentación de $O_2 = 50 \text{ mL/min}$.

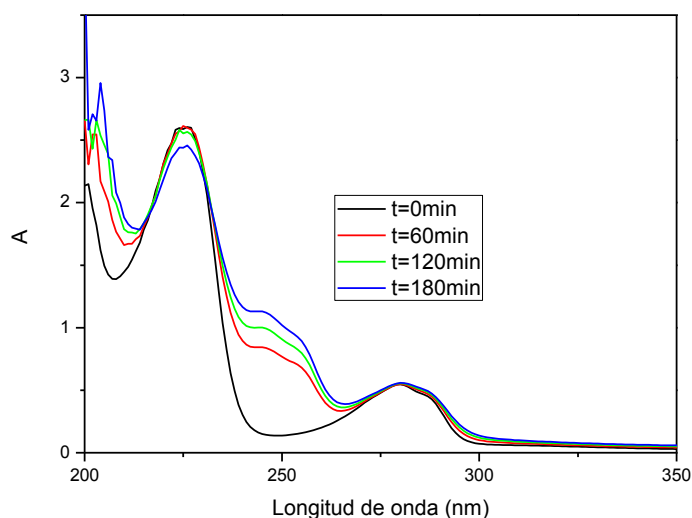


Figura 17. Degradación de 4-clorofenol con electrogeneración de H_2O_2 , $j=1.97 \text{ mA/cm}^2$ y Na_2SO_4 0.05 M, $Q_L=12 \text{ L/min}$, $O_2 = 50\text{mL/min}$.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis del 4-clorofenol cuando el modo de operación de la columna de burbujeo fue en modo semi-batch, en esta se observa que la máxima absorbancia tiende a sufrir un ligero incremento conforme el tiempo de electrólisis aumenta.

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos cuando se usa la combinación de H_2O_2/UV operando en modo de recirculación con flujo de recirculación $Q_L=4 \text{ L/min}$ y O_2 en pulsos,

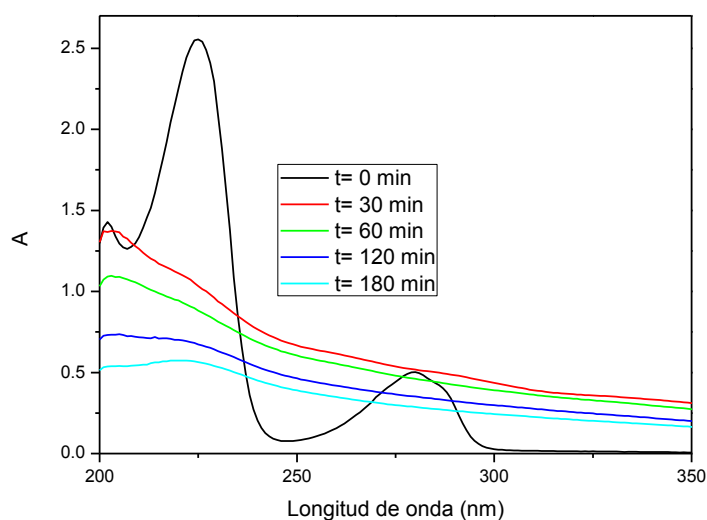


Figura 18. Degradación de 4-clorofenol con electrogeneración de H_2O_2 y UV, $j=4 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0.05 M, $Q_L=4 \text{ L/min}$, O_2 pulsos.

En esta Figura se presenta el espectro de absorción UV-Vis de 4-clorofenol, cuando la columna de burbujeo además de trabajar adaptada como celda electroquímica se le acopla una lámpara de radiación UV para trabajar con un sistema H_2O_2/UV , en esta Figura se observa que la máxima absorbancia presenta un aumento en los primeros 30 min de electrólisis, después de este tiempo la máxima absorbancia presenta un descenso hasta el final de la electrólisis lo cual se atribuye a la degradación de fenol, de acuerdo a estos resultados se presenta que solo hay un 42.94% de degradación. En estas condiciones de operación se utilizó electrodos de grafito.

Se realizó un análisis de la concentración correspondiente a la degradación de 4-clorofenol en los diferentes modos de operación de la columna, los resultados se presentan en la Figura 19.

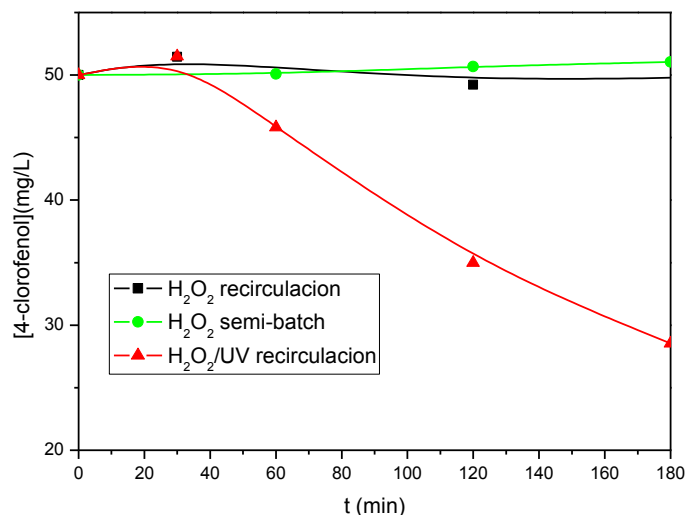
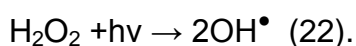


Figura 19. Perfil de concentración de 4-clorofenol para diferentes condiciones de operación de la columna con Na₂SO₄ 0.05 M.

Esta Figura muestra los perfiles de concentración de la degradación de 4-clorofenol a distintas condiciones de operación de la columna de burbujeo, se observa que cuando la columna trabaja en modo de recirculación de líquido con una alimentación de pulsos de gas la degradación de 4-clorofenol muestra un perfil de concentración que presenta un incremento durante los primeros 30 min, después de este tiempo hay una ligera disminución hasta el final de la electrólisis, y como resultado un valor final de 49 mg/L de 4-clorofenol, lo cual representa que se alcanzó una degradación del 2%. Mientras que cuando la columna trabaja en forma semi-batch, con un flujo de gas de 50 mL/min y recirculación de líquido a razón de 12 L/min el resultado muestra que hay un ligero incremento y se obtuvo 51 mg/L al final del proceso de electrólisis, este incremento es generado por la degradación la cual puede ser que genere productos que tienen la misma banda de absorción que el reactivo inicial y por eso se observa este aumento lo cual representa un incremento del 2%. Mientras que para la operación en recirculación a razón de 4 mL/min y luz UV, es decir el sistema H₂O₂/UV el perfil de concentración muestra un pequeño incremento alcanzando un máximo a los 30 min de electrólisis y posteriormente

el perfil presenta un decremento hasta el final de la electrólisis llegando a un valor de 28 mg/L de 4-clorofenol, lo cual representa que se alcanzó un 44% de degradación de 4-clorofenol.

De estos resultados se puede concluir que la operación en modo con recirculación y acoplado el sistema H_2O_2/UV se obtuvo una mayor degradación, este resultado obtenido demuestra que este sistema es mejor debido a que hay dos contribuciones a la degradación, una es por el peróxido de hidrógeno generado por la reducción de oxígeno en el cátodo de acuerdo a la reacción (24) y la otra por formación de radicales OH^\bullet al reaccionar el peróxido de hidrógeno que no reacciona con el 4-clorofenol con la luz UV, de acuerdo a la reacción (22), estos radicales hidroxilo reaccionan con el 4-clorofenol de acuerdo a la reacción (25) sin llegar a la degradación total:



Con el propósito de determinar el grado de mineralización alcanzado en las diferentes condiciones de operación de la columna de burbujeo se realizaron pruebas de demanda química de oxígeno (DQO), al inicio y al final de la electrólisis estas pruebas se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección 1.9.8, en la Figura 20 se presentan los resultados.

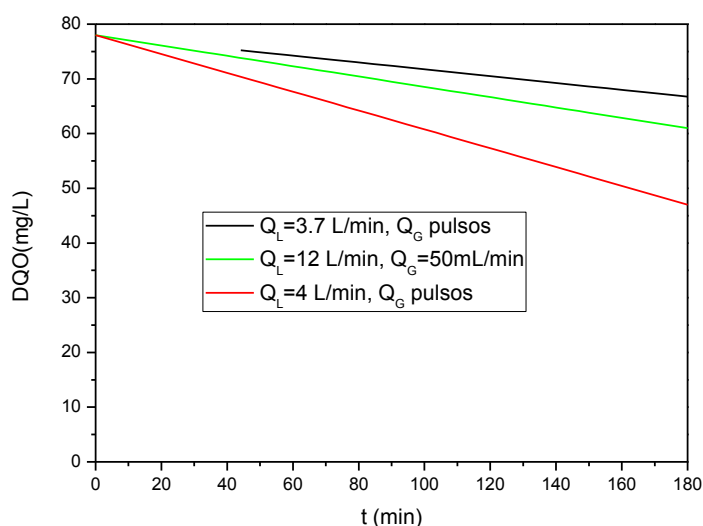


Figura 20. Valores de DQO para la degradación de 4-clorofenol con electrogeneración de H_2O_2 y radiación UV con Na_2SO_4 0.05 M.

Los resultados que se obtuvieron partiendo de un valor inicial de 78 mg de O_2/L que corresponde a la concentración inicial de 4-clorofenol de 50 mg/L son los siguientes:

Para la operación en recirculación, un flujo de líquido de 3.7 L/min y la alimentación de gas en forma de pulsos, se encontró que al final del la electrólisis el valor obtenido DQO fue de 67 mg O_2/L , lo cual corresponde al 14.1% de mineralización. Para la operación en semi-batch con flujo de recirculación de líquido de 12 L/min y de gas de 50 mL/min, el valor de DQO fue de 62 mg O_2/L , este valor corresponde al 20.51% de mineralización. Mientras para el sistema H_2O_2/UV , operando la columna en modo de recirculación a razón de 4 L/min de líquido y el gas se alimento en pulsos, para este modo de operación de la columna se alcanzo un valor de DQO de 47 mg de O_2/L , este valor corresponde a una mineralización de 39.74%.

De los resultados obtenidos se observa que no se alcanza el 100% de mineralización en ninguno de los tres procesos, el que da los mejores resultados de mineralización es el sistema acoplado, llegando a un valor de DQO de 47 mg de O_2/L , este es equivalente a una mineralización de 39.74%. En los procesos se observa que a medida que el tiempo de electrólisis aumenta, el valor de la demanda química de oxígeno disminuye indicando que la materia orgánica se está oxidando. Debido a que no se alcanza el 100% de mineralización, hay productos obtenidos por la degradación. La determinación de los subproductos estuvo fuera del alcance de este trabajo.

CONCLUSIONES

- El efecto de pH, densidad de corriente, concentración de electrolito y material de cátodo (grafito y DDB) en la cantidad de peróxido de hidrógeno producido electroquímicamente fue establecido.
- A pH 3 se produce la mayor concentración de H_2O_2 acumulado en cualquier electrodo, grafito o DDB como cátodo, debido a que la generación necesita consumir protones.
- Con respecto a la densidad de corriente y concentración de electrolito, no obstante, se encontró que el uso de electrodo de grafito como cátodo requiere menor densidad de corriente (0.25 mA/cm^2) y menor concentración de electrolito (0.05 M) que el uso de DDB para alcanzar una concentración alta de H_2O_2 acumulado (9.5 mg/L) en el sistema.
- En la producción electroquímica de H_2O_2 grafito supera a DDB como cátodo aunque DDB utiliza de manera más eficiente la energía a bajos potenciales aplicados.
- Espectrofotometría UV-Vis puede ser usada para cuantificar indirectamente la producción de radicales OH^\bullet cuando se usa ácido salicílico como secuestrador. Este método puede también ser aplicado en otro proceso de oxidación avanzada.
- En cualquier caso, la cuantificación del grado de mineralización también se requiere para que este método sea válido, ya que no hay mineralización total de los dos principales productos de la hidroxilación de ácido salicílico (ácido 2,3-dihidroxibenzoico y ácido 2,5-dihydroxibenzoico) entonces la concentración de radicales OH^\bullet es la suma de los ácidos producidos.
- En este estudio, esto puede solo ser aplicado en la etapa inicial (<15 min) de la electrolisis realizada a corriente y voltaje menor (0.2 A y 4 V). ya que después de este tiempo la cantidad de OH^\bullet producidos no solo se debe relacionar a la concentración de ácidos sino al grado de

mineralización también. Así, para aplicar este método de cuantificación es necesario establecer además de la concentración de los ácidos también la demanda química de oxígeno en cada punto. A estas condiciones, la velocidad de producción inicial de radicales OH^\bullet es $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

- Se encontró que el diámetro de burbuja disminuye al modificar las propiedades del líquido lo cual es bueno ya que aumenta el área de transferencia de masa, mientras que la ϵ_G aumenta a medida que el flujo de gas aumenta.
- Se demostró que la columna de burbujeo adaptada como celda electroquímica, funciona para la electrogeneración de peróxido de hidrógeno *in situ* a escala piloto.
- Operando a flujos volumétricos altos, se produce una cantidad mayor de peróxido de hidrógeno que cuando se trabaja con flujos bajos, este se debe a que con flujos altos se aumenta la velocidad y la transferencia de masa de oxígeno.
- El efecto de la concentración de electrolito soporte tiene un efecto negativo en cuanto a la generación de peróxido de hidrógeno en la columna de burbujeo, ya que el aumento de 0.05 a 0.1 de Na_2SO_4 la producción disminuyó, mientras que a escala laboratorio hay un efecto positivo el cual es muy pequeño, por lo que se considera usar la concentración de 0.05 M.
- En lo que respecta al material de electrodo de cátodo, se encontró que el grafito es el que produce la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno, tanto a nivel laboratorio como a escala piloto, por lo que el grafito es mejor material para la producción de peróxido de hidrógeno.

SUGERENCIAS

- Esta tecnología desarrollada se puede aplicar al tratamiento de aguas residuales y además se puede acoplar al proceso electrofenton y a radiación UV para mejorar su eficiencia.

TRABAJO A FUTURO

Se desarrollo uno tecnología nunca usada y se propone utilizar para proceso fenton, electrofenton, fotoelectrofenton y ozonización con peróxido de hidrógeno

BIBLIOGRAFÍA

A.A. –WEF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed ed., Washington, DC.

Assumpção, M.H.M.T., Moraes, A., De Souza, R.F.B., Gaubeur, I., Oliveira, R.T.S., Antonin, V.S., Malpass, G.R.P., Rocha, R.S., Calegaro, M.L., Lanza, M.R.V., Santos, M.C., 2012. Low content cerium oxide nanoparticles on carbon for hydrogen peroxide electrosynthesis, *Applied Catalysis A: General* 411– 412, 1– 6.

Badellino, C., Arruda, R., C. y Bertazzoli, R., 2007. Oxidation of herbicides by in situ synthesized hydrogen peroxide and fenton's reagent in an electrochemical flow reactor: study of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37:451-459.

Badellino, C., Arruda, R. C. y Bertazzoli, R., 2006. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Hazardous Materials*, B137: 856–864.

Bauer, R., Waldner, G. , Fallmann, H. , Hager, S., Klare, M. , Krutzler, T., 1999. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catalysis Today*, 53, 131-144.

Bonakdarpour, A., Esau, D., Cheng, H., Wang, A., Gyenge, E., Wilkinson, D. P., 2011. Preparation and electrochemical studies of metal-carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H₂O₂ *Electrochimica Acta* 56 9074–9081.

Boyes, A. P., Chughtai, A., Lu, X. X., Raymahasay, S., Sarmiento, S., Tilston, M. W. y Winterbottom J. M., 1992. The cocurrent downflow contactor (CDC) reactor-chemically enhanced mass transfer & reaction studies for slurry & fixed bed catalytic hydrogenation, *Chemical Engineering Science*, 47:3729-3736.

Brillas, E. y Casado, J., 2002. Aniline Degradation by Electro-Fenton and Peroxicoagulation Processes using a flow reactor for weastewater treatment. *Chemosphere*, 47: 241-248.

Brillas, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., 2008. Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H_2O_2 with Fe(II) and UVA Light as Catalysts, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26, 15-46.

Chen, W.-S., Lin, S.-Z., 2009. Destruction of nitrotoluenes in wastewater by Electro-Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 168, 1562–1568.

Chu, Y. Y., Qian, Y., Wang, W. J., Deng, X. L., 2012. A dual-cathode electro-Fenton oxidation coupled with anodic oxidation system used for 4-nitrophenol degradation, *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 179–185.

Chu, Y., Zhang, D., Liu, L., Qian, Y., Li, L., 2013. Electrochemical degradation of m-cresol using porous carbon-nanotube-containing cathode and Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ anode: Kinetics, byproducts and biodegradability, *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 306-312.

Coulaloglou, C. A., Tavlarides, L. L., 1997. Description of interaction processes in agitated liquid-liquid disoersions, *Chemical Engineering Science*, 32, 1289-1297.

Cruz-González, K., Torres-Lopez, O., García-León, A. M., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J. M., 2011. Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology, *Desalination*, doi:10.1016/j.desal.2011.11.005.

Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J.L., Reyes, L.H., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M., 2010. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, 160, 199.

Da Pozzo, A., Di Palma, L., Merli, C y Petrucci, E., 2005a. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35:413-419.

Da Pozzo, A., Ferrantelli, P., Merli, C y Petrucci, E., 2005b. Oxidation efficiency in the electro-Fenton proces, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35:391-398.

Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M. A., 2010. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from wáter, *Chemosphere*, 81, 594–602.

Durán, A., Frontana-Uribe B. A., Ramírez R. M., 2004. Electro-Fenton as a Feasible Advanced Treatment Process to Produce Reclaimed Water. *Water Science and Technology*, 50: 83–90.

Eisenberg, G.M., 1943. Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem.*, 15, 327-328.

Figuroa, S., Vázquez, L. y Alvarez-Gallegos, A., 2009. Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell, *Water Research*, 43: 283 – 294.

Fogler, G. S., 2001. *Elementos de ingeniería de las reacciones*. Pearson Educación, 3ra edición.

González-García, J., E., Banks C., Sljukić, B. y G., Compton R., 2007. Electrosynthesis of hydrogen peroxide via the reduction of oxygen assisted by power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 14: 405–412.

Gu, L., Song, F-Y., Zhu, N-W., 2011. An innovative electrochemical degradation of 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid in the presence of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ *Applied Catalysis B: Environmental* 110, 186– 194.

Guinea, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Cabot, P.-Ll., Arias, C., Centellas, F., Brillas, E., 2010. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration *Electrochimica Acta* 55, 2101–2115.

Harris, D. C., 2007 *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté.

Isarain-Chávez, E., de la Rosa, C., Martínez-Huitle, C. A., Peralta-Hernández, J. M., 2013. On-site Hydrogen Peroxide Production at Pilot Flow Plant: Application to Electro-Fenton Process, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3084 – 3094.

Jen, J.-F., Leu, M.-F., Yang, T.C., 1998. Determination of hydroxyl radicals in an advanced oxidation process with salicylic acid trapping and liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 796, 283-288.

Khataee, A.R., Safarpour, M., Zarei, M., Aber, S., 2011. Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659, 63–68.

Khataee, A. R., Safarpour, M., Zarei, M., Aber, S., 2012. Combined heterogeneous and homogeneous photodegradation of a dye using immobilized TiO₂ nanophotocatalyst and modified graphite electrode with carbon nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363– 364:58– 68.

Lei,H., Li, H., Li, Z., Li, Z., Chen, K., Zhang, X., Wang, H., 2010. Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode, *Process Safety and Environmental Protection* 88 431–438.

Lu, X. X., 1988. A study of the characteristics of a novel cocurrent downflow bubble column contactor for use as a three-phase reactor. Birmingham: University of Birmingham.

Lu, X.X., Boyes, A.P., Winterbottom, J.M., 1994. Operating and hydrodynamic characteristics of a cocurrent downflow bubble column reactor, *Chemical Engineering Science*, 49:5719-5733.

Martín del Campo, E., Jaime Sanchez Valente, J., Thelma Pavón, T.,Romero, R., Mantilla, A. and Natividad, R., 2011. 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg₂Al₂O₇ Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 11544–11552.

Martinez-Huitle, C.A. and Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 87(3-4), 105-145 2009.

Masomboon, N., Chen, C.W., Anotai, J. and Lu, M.C., 2011. Factors affecting degradation of *o*-Toluidine by Fenton process. *Sustain. Environ. Res.*, 21(2), 101-107.

Michaud, P.A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G. and Comninellis, C., 2003. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 33(2), 151-154.

Natividad, R., 2004. A kinetic, selectivity and hydrodynamic study of a liquid-phase alkyne hydrogenation in a monolith cocurrent downflow contactor (CDC) reactor. Tesis de Doctorado. Universidad de Birmingham, Reino Unido.

Ochuma, I. J.; Fishwick, R. P.; Wood, J y Winterbottom J. M., 2007a. Photocatalytic oxidation of 2,4,6-trichlorophenol in water using a cocurrent downflow contactor reactor (CDCR), *Journal of hazardous materials*, 144:627-633.

Ochuma, I.J.; Osibo, O.O.; Fishwick, R.P.; Pollington, S.; Wagland, A.; Wood, J. y Winterbottom, J.M., 2007b. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification *Catalysis Today*, 128: 100-107.

Olvera, O. G., 2011. Modelado de un reactor electroquímico de flujo cruzado con electrodo poroso para la recuperación catódica de metales. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, México.

Oturan, M.; Peiroten, J.; Chartrin P. y Acher, A., 2000. Complete Destruction of p-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method. *Environ. Sci. Technol*, 34: 3474-3479.

Oturan, N., Hamza, M., Ammar, S., Abdelhédi, R., Oturan, M. A., 2011. Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, 66–71.

Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A., 2008. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous médium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 616, 71–78.

Panizza, M., Brillas, E. and Christos Comninellis, C., 2008. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(3), 139-153.

Panizza, M, Cerisola, G., 2008. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, *Electrochimica Acta*, 54: 876-878.

Panizza, M.; Cerisola G., 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes, *water research*, 43, 339–344.

Panizza, M., Oturan, M. A., 2011. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt Cathode, *Electrochimica Acta*, 56, 7084– 7087.

Peralta-Hernández, J.M., Meas-Vong, Y., Rodríguez, F. J., Chapman, T. W., Maldonado, M. I., Godínez, L. A., 2008. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution, *Dyes and Pigments* 76 656-662.

Perkowski, J. y Kos, L., 2002. Treatment of textil Dyeing Wastewater by Hydrogen Proxide an Ferrous Ions. Technical University of Lodz. Institute of Radiation Chemistry.Lodz, Poland.

Petrucci, E., Montanaro, D and D, S. L., 2009. Effect of carbon material on the performance of a gas diffusion electrode in electro-fenton process, *J. Environ. Eng. Manage.*, 19(5), 299-305.

Plakas, K. V., Karabelas, A, J., Sklari, S. D., Zaspalis, V. T., 2013. Towards the development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 1. In Situ Generation of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

Prince, M.J. and Blanch, H.W., 1990. Bubble Coalescence and Break-up In Air-Sparged Bubble Columns, *AIChEJ.* 36, 1485–1499.

Qiang Z.M., Chang J.H., Huang C.P., 2002. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 36:85-

94.

Raghu, S., Lee, C. W., Chellammal, S., Palanichamy, S., Basha C.A., 2009. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach, *Journal of Hazardous Materials* 171, 748-754.

Randazzo, S., Scialdone, O., Brillas, E., Sirés, I., 2011. Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products, *Journal of Hazardous Materials* 192: 1555– 1564.

Reis, R. M., Beati, A. A. G. F., Rocha, R. S., Assumpção, M. H. M. T., Santos, M. C., Bertazzoli, R. and Lanza, M. R. V., 2012. Use of Gas Diffusion Electrode for the In Situ Generation of Hydrogen Peroxide in an Electrochemical Flow-By Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 649–654.

Rosales, E., Pazos, M., Longo, M.A., Sanromán, M. A., 2009. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 155,62-67.

Saha, S. M., Denggerile, A., Nishiki, Y., Furuta, T. y Ohsaka, T., 2003. Synthesis of peroxyacetic acid using in situ electrogenerated hydrogen peroxide on gas diffusion electrode, *Electrochemistry Communications*, 5: 445–448.

Schallenberg, J., H., E., J., C., H., D., 2005. The important role of local dispersed phase hold-ups for the calculation of three-phase bubble columns, *Chemical Engineering Science*, 60: 6027-6033.

Scott, K., 1991. *Electrochemical Reaction Engineering*. Academic Press, Inc., San Diego.

Seung-Hee C., Jang, A., Bishop, P. L., Seung-Hyeon M., 2010. Kinetics determination of electrogenerated hydrogen peroxide (H₂O₂) using carbon fiber microelectrode in electroenzymatic degradation of phenolic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 253–257.

Sheng, Y., Song, S., Wang, X., Song, L., Wang, C., Sun, H., Niu, X., 2011. Electrogeneration of hydrogen peroxide on a novel highly effective acetylene black-PTFE cathode with PTFE film *Electrochimica Acta* 56, 8651– 8656.

Silva M. S., Lizama, B. C., 2009. Chlorbromuron urea herbicide removal by electro-Fenton reaction in aqueous effluents, *water research* 43, 33 – 40.

Tilston M. W., 1990. The development of a swirlflow CDC reactor.

Wang, A., Bonakdarpour, A., Wilkinson, D. P., Gyenge, E., 2012. Novel organic redox catalyst for the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide *Electrochimica Acta* 66, 222– 229.

Wang, A., Li, Y.-Y., Ledezma, A. E., 2011. Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation *Applied Catalysis B: Environmental* 102, 378–386.

Wang, A., Qu, J., Liu, H., Ru, J., 2008. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode, *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 393-399.

Wang, C.-T., Hu, J.-L., Chou, W.-L., Kuo, Y.-M., 2008. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode, *Journal of Hazardous Materials* 152, 601–606.

Wang, Z.-X., Li, G., Yang, F., Chen, Y.-L., Gao, P., 2011. Electro-Fenton degradation of cellulose using graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone *Carbohydrate Polymers* 86, 1807-1813.

Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G., Ni, J., 2008. Electrolytic treatment of C.I. Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor *Dyes and Pigments* 77, 158-164.

Zhang, G., Wang, S., Zhao, S., Fu, L., Chen, G., Fenglin Yang, F., 2011. Oxidative degradation of azo dye by hydrogen peroxide electrogenerated in situ

on anthraquinonemonosulphonate/polypyrrole composite cathode with heterogeneous CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 106, 370– 378.

Zhang, G., Yang, F., Gao, M., Fang, X., Liu, L., 2008. Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions, Electrochimica Acta 53, 5155-5161.

Zhang, X., Fu, J., Zhang, Y. y Lei, L., 2008. A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H₂O₂ in Electro-Fenton system, Separation and Purification Technology, 64: 116–123.

Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., 2008. The preparation and characterization of graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C. I. Acid Red 2, Dyes and Pigments, 77: 129-136

Zhou, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T., Zhou, M., 2013. Electro-generation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode, Separation and Purification Technology (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.038>.

Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, Nihal., Oturan, M. A., 2012. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process, Journal of Hazardous Materials, 215-216, 287-293.

ANEXOS

ANEXO 1 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE H_2O_2

Para determinar la concentración de H_2O_2 que se genera durante el tiempo de electrolisis, se utilizó espectroscopia UV-Vis, para esto se realizó una curva de calibración para correlacionar la absorbancia con la concentración, midiendo la absorbancia a una λ de 408 nm.

Para realizar la curva de calibración se leyeron las absorbancias de soluciones acuosas a una concentración conocida de H_2O_2 .

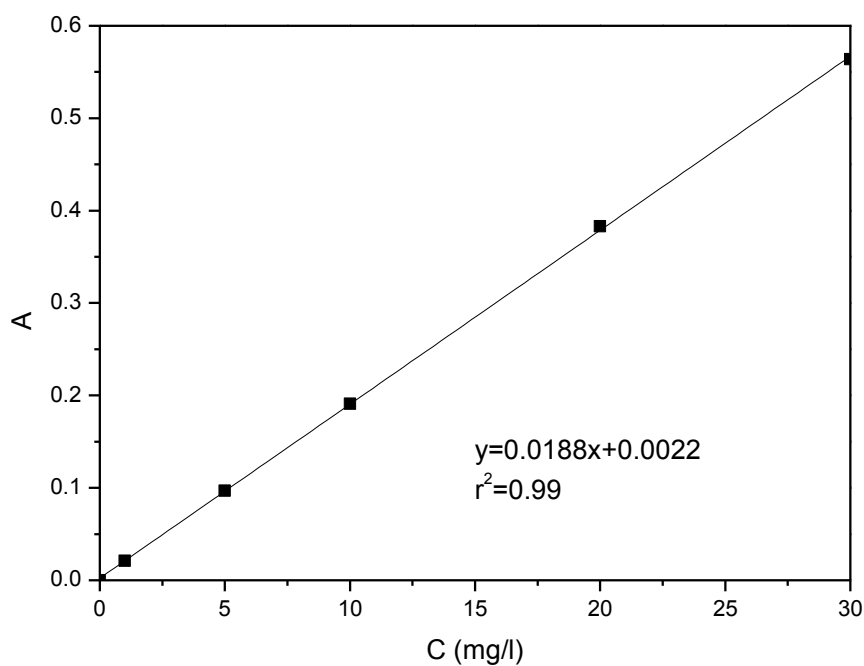


Figura A1.1. Curva de calibración de H_2O_2 .

ANEXO 2 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE FENOL

Para determinar la concentración de Fenol remanente durante el tiempo de electrolisis, se utilizó espectroscopia UV-Vis, para esto se realizó una curva de calibración para correlacionar la absorbancia con la concentración, midiendo la absorbancia a una λ de 269 nm.

Para realizar la curva de calibración se leyeron las absorbancias de soluciones acuosas a una concentración conocida de fenol.

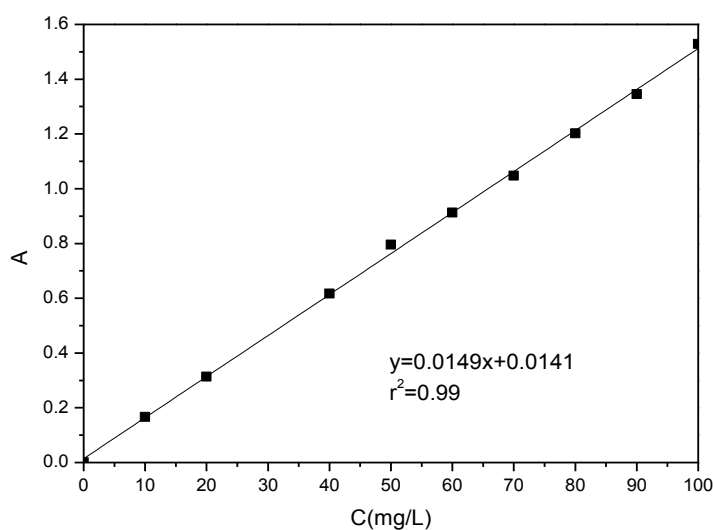


Figura A2.1. Curva de calibración de fenol.

ANEXO 3 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA DETERMINAR POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis LA CONCENTRACIÓN DE 4-CLOROFENOL

Para determinar la concentración de 4-clorofenol remanente durante el tiempo de electrólisis, se utilizó espectroscopia UV-Vis, para esto se realizó una curva de calibración para correlacionar la absorbancia con la concentración, midiendo la absorbancia a una λ de 280 nm.

Para realizar la curva de calibración se leyeron las absorbancias de soluciones acuosas a una concentración conocida de 4-clorofenol.

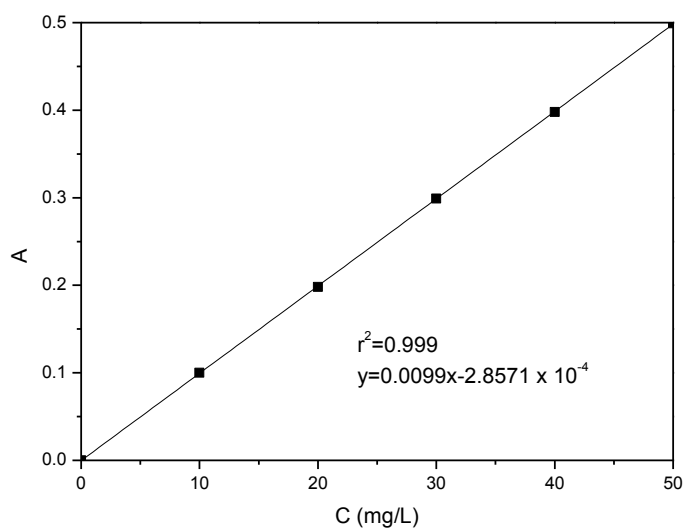


Figura A3.1. Curva de calibración de 4-clorofenol.

ANEXO 4 PARTICIPACIÓN EN DIVERSOS FOROS DE DIVULGACIÓN



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

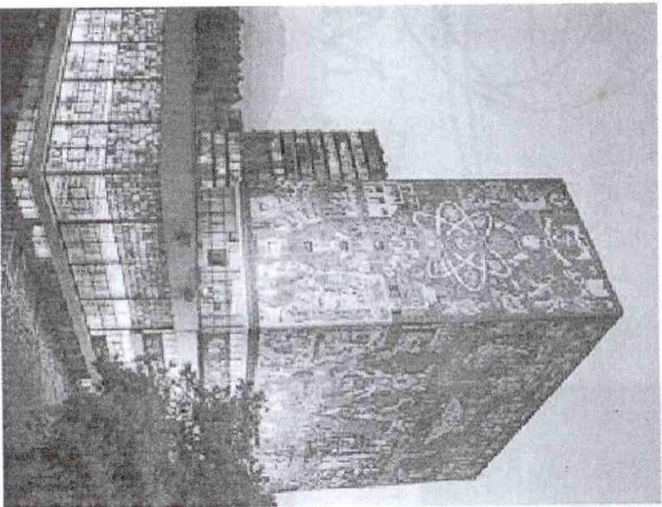
Otorga la presente constancia a:

30 de mayo al 03 de junio de 2011
Ciudad de México

E. Peralta R., G. Roa-Morales, R. Natividad, C. Barrera-Díaz, P. Balderas Hernández, R. Romero

Por su participación en el XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society
Con el trabajo titulado

Formación de Radicales hidroxilo generados in situ sobre un electrodo de platino



[Handwritten signature of Dr. Manuel Patomar Pardavé]

Dr. Manuel Patomar Pardavé
Presidente SMEQ

[Handwritten signature of Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez]

Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez
Presidente del Comité organizador





AMIDIQ



ACADEMIA MEXICANA DE INVESTIGACIÓN Y DOCENCIA EN INGENIERÍA QUÍMICA, A.C.
"La Ingeniería Química en el Año Internacional de la Química"

otorga el presente

Reconocimiento

Ever Peralta R., Gabriela Roa Morales, Reyna Natividad,
Carlos Barrera Díaz, Patricia Balderas Hernández, Rubí Romero

por la presentación del trabajo

DETERMINATION OF HYDROXYL RADICAL BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY WITH
SALICYLIC ACID AS CAPTURE AGENT

XXXII Encuentro Nacional y 1er. Congreso Internacional de la AMIDIQ
que se llevó a cabo del 3 al 6 de mayo de 2011 en la Riviera Maya, Quintana Roo, México

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
Presidente Nacional de la AMIDIQ

Dr. Rubén González Núñez
Presidente del Comité Técnico

Dr. Ciró Humberto Ortiz Estrada
Presidente del Comité Organizador

International Year of
CHEMISTRY
2011



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM

otorga la presente

CONSTANCIA

A

Ever Peralta Reyes, Reyna Natividad Rangel, Gabriela Roa Morales, Rubí
Romero Romero y Patricia Balderas Hernández

por la presentación del trabajo

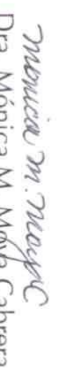
Efecto de las resistencias al transporte de masa en la oxidación electroquímica

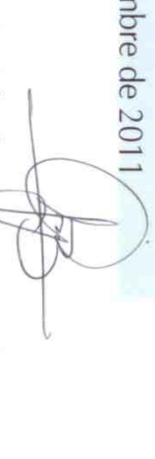
en modalidad de cartel

dentro del marco del **2º Simposio Interno** de este Centro.

Toluca, Estado de México a 5 de Septiembre de 2011


Dr. Victor Sánchez Mendieta
Director de la Facultad de Química
UAEM


Dra. Mónica M. Moya Cabrera
Coordinadora
CCIQS


Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo
Director del Instituto de Química
UNAM



El Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEM-UNAM

otorga la presente



CONSTANCIA

A

Ever Peralta Reyes, Reyna Natividad Rangel, Eduardo Martín del Campo López,
Gabriela Roa Morales y Rubí Romero Romero

por la presentación en modalidad de cartel del trabajo intitulado

“Degradación de 4-clorotanol: simulación numérica en un reactor de tanque agitado”

dentro del marco del **3er Simposio Interno** de este Centro

Toluca, Estado de México a 7 de noviembre de 2012

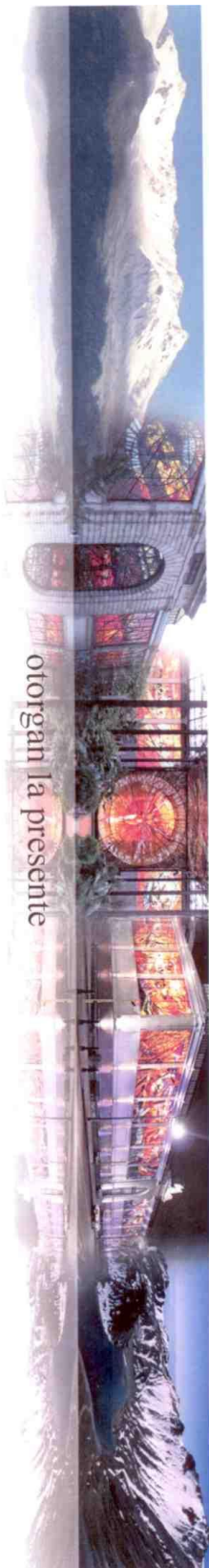
M. en A. P. Guadalupe Santamaría González
Directora de la Facultad de Quirínica, UAEM

Dra. Mónica M. Mosca Cabrera
Coordinadora CCIQS

Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo
Director del Instituto de Quirínica, UNAM



La Sociedad Mexicana de Electroquímica, A.C.
y The Electrochemical Society



Constancia



A



R. Marín Nava, G. Roa Morales, E. Peralta Reyes, R. Natividad Rangel,
P. Balderas Hernández, R. Romero Romero

Por la presentación del trabajo

Electrogeneración de peróxido de hidrógeno

en el **XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica**
y el **5th Meeting of the Mexican Section of the ECS**
celebrado del 11 al 15 de junio de 2012, en la ciudad de Toluca, México.

Dr. Norberto Casillas Santana
Presidente de la SMPE

M. en A.P. Guadalupe Santanara González
Directora de la Facultad de Química U.AEM

Dr. Carlos E. Barrera Díaz
Co-Presidente del Congreso

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Co-Presidente del Congreso