



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Degradación del colorante reactivo naranja 16 en un reactor FM01-LC con electrodo de diamante dopado con boro.

TESIS Y EXAMEN PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MARÍA GUADALUPE JUÁREZ HERNÁNDEZ

ASESOR:

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ

CO ASESORA:

DRA. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ

CUAUTITLÁN IZCALLI ESTADO DE MÉXICO, 2019.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: LA. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Tesis.

Degradación del colorante reactivo naranja 16 en un reactor FM01-LC con electrodo de diamante dopado con boro.

Que presenta la pasante: María Guadalupe Juárez Hernández  
Con número de cuenta: 309275721 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 29 de Enero de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	Q. Celestino Silva Escalona	
SECRETARIO	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
1er. SUPLENTE	Dra. Abigail Martínez Estrada	
2do. SUPLENTE	Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz	

NOTA: los síndacos suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cja\*

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero quiero agradecer a Dios por haberme brindado la oportunidad de concluir mis estudios.

A mis padres Sara y Manuel, por su apoyo durante mucho tiempo, por enseñarme que con esfuerzo y dedicación se logra todo, este trabajo es el final de ese gran trayecto, que he recorrido junto a ellos, muchas gracias.

A la Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez por su apoyo, conocimiento, paciencia y tiempo que me regalo para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Eligio Pastor Pastor Rivero Martínez, por su tiempo y apoyo en la revisión de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que, durante un gran tiempo me brindo un espacio lleno de oportunidades para mi desarrollo personal.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103719.

“Siempre parece imposible hasta que se hace”

Nelson Mandela

Dedico esta tesis con amor .....

.....

A mis Padres  
y Hermanos

## ÍNDICE

OBJETIVO:.....	1
1. INTRODUCCIÓN:.....	1
2. ANTECEDENTES: .....	2
2.1 EL AGUA.....	2
2.2 LA INDUSTRIA TEXTIL Y SU PROCESO .....	3
2.2.1. HILATURA .....	3
2.2.2. TEJEDURIA .....	4
2.2.3. TINTORERIA .....	4
2.3 TIPOS DE COLORANTES UTILIZADOS EN TEÑIDO TEXTIL.....	4
2.3.1. COLORANTES AZOICOS.....	4
2.3.2. COLORANTES INDIGOIDES.....	5
2.3.3. COLORANTES ÁCIDOS.....	6
2.3.4. COLORANTES CATIONICOS.....	7
2.3.5. COLORANTES DISPERSOS .....	7
2.3.6. COLORANTES DE AZUFRE .....	8
2.4 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE EFLUENTES.....	9
2.4.1. TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS .....	9
2.4.2. TRATAMIENTOS QUÍMICOS.....	10
2.4.3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS.....	12
2.4.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	13
2.4.5. TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS .....	15
2.4.6 TIPOS DE ÁNODOS UTILIZADOS EN DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	18
2.5 TIPOS DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS .....	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
3.1 REACTIVOS.....	23
3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	25
3.3 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO .....	26
3.4. METODOLOGÍA PARA LA DEGRADACIÓN DE REACTIVO NARANJA 16.....	31
4.0. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33

4.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN.....	33
4.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO.....	41
4.3. CINÉTICA QUÍMICA.....	43
4.4. COMPORTAMIENTO QUÍMICO.....	45
4.5. EFICIENCIA DE CORRIENTE .....	47
4.6. CONSUMO ENERGÉTICO .....	48
5.0. CONCLUSIONES .....	50
6.0. ANEXOS .....	51
7.0. BIBLIOGRAFÍA.....	58

**OBJETIVO:** Analizar la degradación y decoloración del colorante reactivo naranja 16, en un reactor electroquímico FM01-LC con un electrodo de diamante dopado con boro (BDD) para que sirva como base para el tratamiento de efluentes que contienen componentes orgánicos persistentes.

## 1. INTRODUCCIÓN:

En la actualidad, tenemos un gran impacto ambiental producido por la actividad industrial y todos los desarrollos tecnológicos en busca de una buena calidad de vida. Se sabe que cada vez hay más procesos industriales que generan gran cantidad de residuos, los cuales son descargados a los cuerpos de agua sin un tratamiento previo.

Uno de estos casos es la industria textil, que durante sus procesos genera grandes cantidades de agua contaminada con diferentes tipos de compuestos orgánicos que se utilizan en el acabado de las telas, por ejemplo, los colorantes. Los niveles de concentración de estos colorantes son de alta toxicidad para el medio ambiente, los humanos y animales. Los colorantes reactivos presentan muy buena solubilidad en el agua por lo que en esta investigación serán objeto de estudio enfocándonos en el colorante reactivo naranja 16.

Para el tratamiento de estos residuos se han utilizado algunos métodos convencionales, sin embargo, estos compuestos son considerados persistentes porque pasan sin sufrir ninguna degradación en procesos biotecnológicos tradicionales, ya que su compleja estructura, les proporciona una muy buena estabilidad.

Se han utilizado diversos tratamientos físicos, químicos y biológicos, los cuales muestran ventajas y desventajas, por ejemplo, algunos métodos como adsorción y coagulación muestran una efectiva decoloración para colorantes solubles e insolubles, pero como consecuencia de esto se producen lodos. Esto significa que se encuentra una posible solución a los compuestos persistentes, pero se genera un nuevo problema con la producción de lodos.

Es por esta razón que los métodos de oxidación electroquímica representan una alternativa como método de tratamiento, degradando la molécula de contaminante a compuestos orgánicos más simples, obteniendo resultados satisfactorios.

En la presente investigación se abordará el método de oxidación electroquímica avanzada, utilizando electrodos de diamante dopado con boro (BDD), con la finalidad de estudiar y analizar el grado de decoloración y degradación que puede obtenerse en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, FM01-LC. Se espera que los resultados puedan servir de base para que, en un futuro, esta degradación se



lleve a nivel industrial y así encontrar una solución a los problemas de contaminación tan grandes que nos aquejan hoy en día.

## 2. ANTECEDENTES:

El tema de contaminación de agua es un problema a nivel mundial, la explotación de este recurso en todos los sectores desde el doméstico hasta el industrial nos afecta debido a que la cantidad de agua se reduce conforme pasan los años.

El sector industrial es donde se concentra el mayor problema, debido a que durante sus procesos emplea cantidades abundantes de compuestos químicos cada vez más estables y complejos en su estructura, lo que no permite su degradación por tratamientos convencionales (Robinson et al., 2000).

Asimismo, existen regulaciones que establecen la cantidad de contaminantes que se pueden descargar a los cuerpos de agua provenientes de la industria de pigmentos y colorantes. (Robinson et al., 2000). Las descargas de estos efluentes dependen directamente de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) contenida en ellas; en la NOM-065-ECOL-1994 se especifica una DQO máxima de 300 ppm.

Para cumplir este parámetro se han propuesto una serie de tratamientos en los que los tratamientos electroquímicos pueden poseer ventajas porque ofrecen una degradación de los compuestos orgánicos, así como su fácil manejo de operación y la disminución de DQO.

### 2.1 EL AGUA

El agua es una molécula formada por la unión de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

En 1781 el científico Henry Cavendish quien realizó un estudio de los gases, encontró que el agua es una combinación de dos gases, hidrógeno, llamado "aire inflamable" y oxígeno llamado "aire vital". Pero no fue hasta 1783 cuando el Químico Lavoisier con ayuda de Laplace lograron una síntesis de agua a partir de oxígeno e hidrógeno.

El agua es una molécula simple, pero con propiedades magníficas, que se usa en la mayoría de las actividades que realizamos, como las agrícolas, agroindustriales, domésticas, de servicios, industriales, del público urbano, comerciales, hidroeléctricas etcétera, como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1. Distribución del agua conforme a sector abastecido en 2015, Fuente Conagua (2016)

	(miles de hm3)	(miles de hm3)	(miles de hm3)	Extracción
Agrícola	41.89	23.47	65.36	76.3
Abastecimiento Agrícola	5.16	7.32	12.48	14.6
Industria Autobastecida	1.61	2.07	3.68	4.3
Energía eléctrica excluyendo hidroelectricidad	3.7	0.45	4.15	4.8
Total	52.35	33.31	85.66	100

hm3= hectómetro cubico ó 1000000 m3

Al ser requerida en todas estas actividades económicas, al final de su uso se generan cantidades de agua con desechos provenientes de la actividad que se desempeñó, por lo que tenemos como consecuencia, que el agua se contamine.

Existen varios factores para la contaminación del agua. Desde contaminación por basura hasta residuos químicos provenientes de la Industria Química, tal es el caso de la Industria textil ya que en su técnica de teñido emplea compuestos orgánicos denominados colorantes textiles, que en gran medida contamina este recurso natural, quitándole su propiedad cristalina.

## 2.2 LA INDUSTRIA TEXTIL Y SU PROCESO

La industria textil comprende tres etapas durante el proceso de obtención de tela: hilatura, tejeduría y tintorería.

### 2.2.1. HILATURA

Existen varios procesos para la hilatura que varía dependiendo el tipo de fibra con la que se esté trabajando, pero se puede mencionar un método en general:

1. Limpieza de la materia prima, la cual consiste en eliminar cualquier elemento que no pertenezca a la fibra.
2. Individualización de la fibra lo que permite la separación de las fibras.
3. Paralelización que es la preparación y acomodo de las fibras para su estiramiento.
4. Estirado, permite el deslizamiento de las fibras hasta la obtención del grosor de la cinta que se requiera.
5. Doblado tiene como objetivo la obtención de la cinta con menos irregularidades posibles, es por esta razón que se van contraponiendo las fibras para minorizar estas irregularidades (Lockuán., 2012).

Al obtener la cinta como se desea se pasa la cinta a un siguiente paso al que se le denomina pabilado, el cual tiene como función convertir la cinta en una mecha por medio de estiraje así finalmente se fabrica el hilo el cual se realiza en diferentes máquinas que estiran y confieren cohesión a la masa de fibras.

### 2.2.2. TEJEDURIA

Para que el hilo pase por este proceso, se necesita que previamente se sigan 3 pasos:

1. Urdido: Que corresponde en unir varios hilos en un mismo rollo.
2. Engomado: Consiste en recubrir los hilos de la urdimbre con un agente adecuado y se sumergen en un recipiente.
3. Remetido: Estas operaciones consisten en pasar los hilos de urdimbre a través de los elementos del telar (Lockuán, 2012).

Al concluir esto el hilo urdido está listo para tejerse cruzándose en forma horizontal a la que se le denomina trama.

El cruzamiento de la urdimbre sigue un orden establecido, según el diseño o dibujo deseado.

### 2.2.3. TINTORERIA

Esta penúltima fase es la de mayor interés para nosotros porque es donde se efectúa el teñido de las telas, inclusive puede efectuarse este paso también para los hilos, aquí lo más importante es que se ocupan una variedad de colorantes para obtener un acabado dependiendo las necesidades de los clientes y de los estilos (Lockuán, 2012).

Por eso cada vez son más las exigencias que en la Industria textil se piden y se han dado a la tarea de generar colorantes, más estables, con más amplia gama de colores en el producto final.

Se consideran varios factores para teñir la tela, desde el colorante hasta los productos auxiliares y enzimas, así como las condiciones de pH y temperatura de trabajo.

## 2.3 TIPOS DE COLORANTES UTILIZADOS EN TEÑIDO TEXTIL

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo con su estructura química o dependiendo de la aplicación en el sustrato de interés.

### 2.3.1. COLORANTES AZOICOS

Los colorantes azoicos son los que se ocupan en mayor parte para el teñido de telas. Un ejemplo de este tipo de colorante se muestra en la Figura 1.

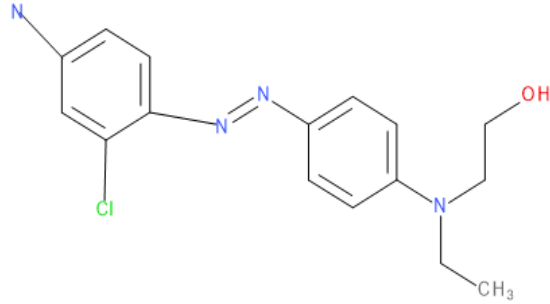


Figura 1. Colorante disperso rojo 13.

Los colorantes azoicos se obtienen al acoplar una amina aromática diazoada con otra amina aromática o con un fenol o naftol (Linstromberg,1979).

### 2.3.2. COLORANTES INDIGOIDES

El colorante índigo y sus derivados pertenecen a la familia indigoide que anteriormente se obtenían de forma natural a partir de las hojas de las especies del género indigofera, pero ahora se produce sintéticamente con un alto grado de pureza. Cabe mencionar que son colorantes a la cuba que necesitan ser reducidos para ser solubles (Leuco compuestos) y posteriormente se impregnan de un compuesto blanco de índigo que al ser retirado de la cuba el aire oxida el compuesto a azul índigo (Macy,2005).

La figura 2 muestra la oxidación del blanco de índigo que al ser oxidado se forma el azul de índigo.

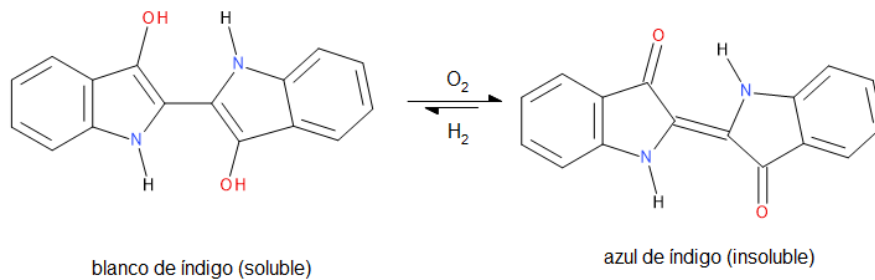


Figura 2. Colorante de la familia indigoide y su leuco compuesto. Macy (2005).

Los colorantes pueden ser clasificados en ácidos, básicos, directos, azufre, reactivos y dispersos (Brillas et al., 2014).

### 2.3.3. COLORANTES ÁCIDOS

Los colorantes ácidos son cargados negativamente debido a que son colorantes aniónicos, se utilizan principalmente para la tintura de lana, seda y poliamida, se aplican en un baño que pueden variar de ácido a neutro.

Los colorantes ácidos, reactivos y directos, presentan colores vivos y brillantes, aparte de una muy buena solubilidad en el agua. Los colorantes reactivos se han utilizado en gran medida debido a que se genera un enlace covalente entre este y la tela a teñir.

A continuación, se muestran algunas estructuras de colorante ácido (Figura 3), colorante reactivo (Figura 4) y colorante directo (Figura 5).

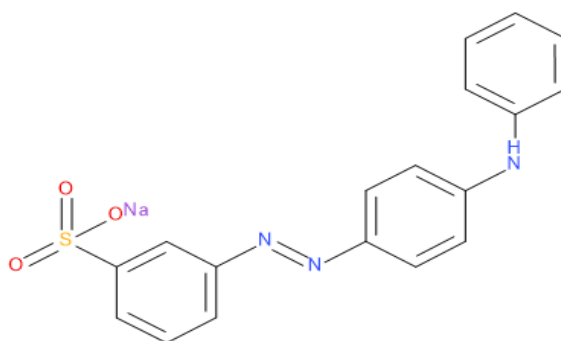


Figura 3. Colorante Ácido amarillo 36.

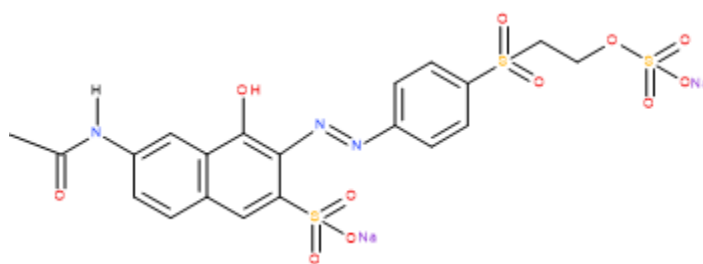


Figura 4. Colorante reactivo naranja 16.

El colorante de la Figura 4 es el que se estudiará en el presente trabajo con el fin de demostrar la degradación utilizando un electrodo de diamante dopado con boro, por otro lado, existe una amplia gama de colorantes que faltan por estudiar.

La Figura 5 muestra la estructura del colorante directo azul 71, este tipo de colorantes se ocupan regularmente para teñir algodón o fibras celulósicas.

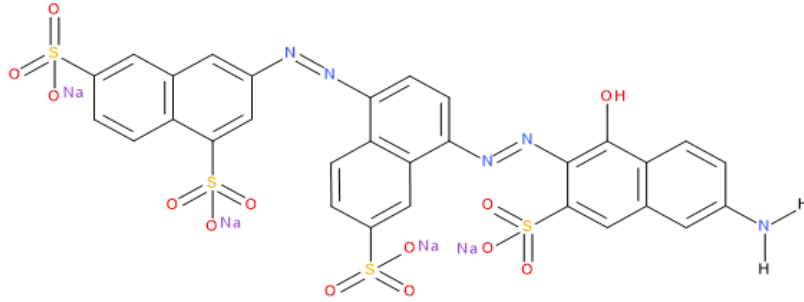


Figura 5. Colorante directo azul 71.

#### 2.3.4. COLORANTES CATIÓNICOS

Los colorantes catiónicos (Figura 6) que son colorantes básicos, generalmente sales, donde el anión es un cloruro se usan para teñir fibras acrílicas. Los colorantes catiónicos fueron usados inicialmente para teñir seda, cuero, papel y algodón mordentado debido a que proveían de alto brillo a la tela, pero presentaban poca resistencia a la luz del sol (Hunger, 2003). Sin embargo, con los nuevos avances en telas, estos colorantes ganaron gran ventaja, al teñir bien las fibras.

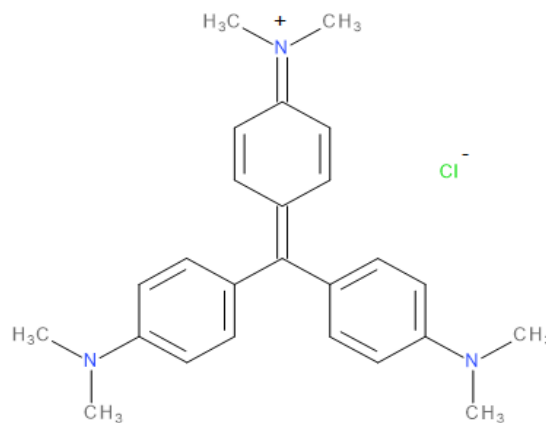


Figura 6. Colorante Cristal Violeta.

#### 2.3.5. COLORANTES DISPERSOS

Los colorantes no iónicos también llamados dispersos (Figura 7), son colorantes que para su uso se debe tomar en cuenta el tamaño de su estructura química para facilitar su dispersión en el baño; adicionalmente se requiere que la fibra aumente temporalmente de tamaño, para que atrape al colorante (Robinson et al., 2000).

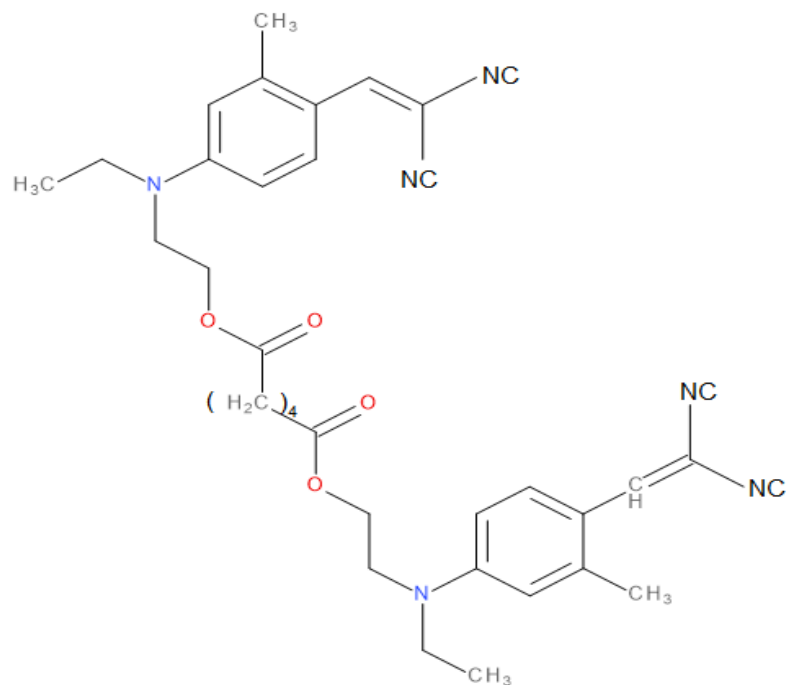


Figura 7. Colorante amarillo disperso 99. (Hunger, 2003)

### 2.3.6. COLORANTES DE AZUFRE

Los colorantes al azufre son insolubles en agua, para disolverlos habrá que adicionar sulfito de sodio o hidrosulfito de sodio.

Este tipo de colorantes son usados para teñir fibras celulósicas con algunas excepciones. La naturaleza del colorante como la composición y propiedades dependen del agente de sulfuración, del radio de sulfuración del medio de reacción, de las condiciones de reacción, del modo de trabajo (Hunger, 2003). Los productos comerciales son el resultado de una extensiva optimización.

La cantidad de tipos de colorantes es debido a que cada vez se exige más en la calidad de los acabados de telas, por esta razón se ha ido innovando en esta área obteniendo así colorantes con complejas estructuras, con gran estabilidad química, solubles en agua y no biodegradables, lo que los convierte en compuestos orgánicos persistentes.

Durante el proceso de teñido, los colorantes dispersos que no fueron captados por la fibra se quedan en forma de coloides, lo que origina que con un tratamiento fisicoquímico como coagulación o floculación se eliminen estas partículas del efluente. Pero, por el contrario, con los colorantes reactivos, el colorante que no fue

fijado se encuentra en solución en el efluente, provocando una alta Demanda Química de Oxígeno. De acuerdo con las propiedades de los colorantes reactivos un método de tratamiento convencional no es tan conveniente como si usáramos una electro-oxidación avanzada.

## 2.4 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE EFLUENTES

### 2.4.1. TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS

Hay varios métodos para el tratamiento de efluentes, como los métodos fisicoquímicos, químicos y biológicos.

Entre los métodos fisicoquímicos existen:

1. Coagulación
2. Floculación
3. Adsorción
4. Filtración

### **COAGULACIÓN**

El agua residual presenta turbidez y partículas en suspensión que pueden ser eliminadas por el proceso de coagulación, el objetivo principal de este método es desestabilizar las partículas que se denominan partículas coloidales, con ayuda de un agente coagulante que en su mayoría de veces son derivados de aluminio o hierro. Al lograr que el coloide se desestabilice empieza la formación de micro flóculos (Aguilar et al.,2000).

### **FLOCULACIÓN**

Comienza desde la formación de micro flóculos con la aparición de aglomerados, que será ayudada por la adición de movimiento mecánico externo y un floculante, entre los floculantes podemos encontrar polímeros y polielectrolitos con un peso molecular alto (Aguilar et al., 2000).

Los procesos de coagulación y floculación se encuentran muy relacionados entre sí por lo que se puede decir que la floculación es el resultado de la coagulación. Colorantes de azufre y dispersos coagulan por atracción electroestática entre las cargas de colorante y agente coagulante, en contraste colorantes del tipo ácido, disperso, reactivo y a la tina coagulan, pero no sedimentan. Este tipo de estudios muestra que estos métodos de tratamiento generan una gran cantidad de lodos e inclusive el efluente contiene aun, sólidos remanentes en él (Brillas et al., 2014).

### **ADSORCIÓN**

Cuando una solución contiene un soluto que puede adherirse en la superficie de un sólido ocurre la adsorción debido a las fuerzas de atracción y de enlaces presentes en la superficie del sólido (Aguilar et al., 2000). El soluto que se adhiere a la superficie del sólido se le denomina adsorbato y el sólido en el que es retenido se le denomina adsorbente.



El adsorbente que se usa principalmente, es el carbón activo, el cual ha mostrado buenos resultados para la remoción de colorantes del tipo catiónico, mordante y colorantes ácidos, el estudio se ha limitado un poco para colorantes del tipo directo, a la tina y reactivos (Robinson et al.,2000). Se ha encontrado que el porcentaje de remoción del colorante varía y depende de la adición de adsorbente, aunque también es preciso mencionar que el uso de carbón activo tiene desventajas que recaen en su reactivación y en la medida que se regenera también hay una pérdida del adsorbente (Brillas et al., 2014).

Existen otros materiales que se pueden usar como adsorbentes, como es la turba que es carbón que se obtiene a partir de residuos vegetales y presenta una buena adsorción, además de que no necesita una reactivación. En países del Reino Unido es extensamente disponible y presenta una buena opción para remover colorantes (Robinson et al., 2000).

Las astillas de madera también se han empleado como adsorbente mostrando una buena adsorción para colorantes del tipo ácido, pero por su dureza no se considera tan buen adsorbente con respecto a los demás. Una mezcla entre carbón activado y cenizas volantes se consideran como un adsorbente, la ventaja al usar esta mezcla es que se amplía la superficie de contacto lo que aumenta las velocidades de adsorción (Robinson et al., 2000).

## **FILTRACIÓN**

El proceso de filtración es simple y fácil de llevar a cabo, el efluente pasa a través de una membrana o papel filtro del que pueden variar sus poros, dependiendo de la materia que esté contenida en el efluente, desde objetos enormes, hasta materia pequeña uniforme (Weber, 2003).

Para este proceso han llegado sus derivaciones como son: la nanofiltración y la ultrafiltración cuyos nombres se relacionan con el tamaño de partícula que pueden captar y retener en la superficie de la membrana. Se encuentran algunas desventajas al usar este tipo de tratamientos, ya que el residuo concentrado obtenido al finalizar la filtración es un gran problema para tratarse por algún otro tipo de tratamiento, lo que se ve reflejado en el gasto de un gran capital (Robinson et al.,2000).

Los tratamientos fisicoquímicos son de gran ayuda si se requiere solo eliminar partículas de gran tamaño, hasta la sedimentación de coloides del efluente, es decir hay compuestos que, por adsorción, ayudan a eliminar los colorantes, pero no se ataca el problema debido a que el colorante no se degrada, sólo se genera un nuevo compuesto del colorante con el adsorbente.

### 2.4.2. TRATAMIENTOS QUÍMICOS

#### **OZONIZACIÓN**

El método químico de oxidación llamado ozonización es rápido para decolorar efluentes con materia orgánica persistente, pero presenta una gran desventaja es caro y se podría tener problemas al efectuarlo. En este método se ocupa como agente oxidante el ozono, con el que las reacciones se pueden efectuar directa o indirectamente a través de radicales OH, la reactividad del colorante con el ozono depende del tamaño de los grupos en su

estructura (Guelli et al., 2010). La oxidación con ozono puede degradar hidrocarburos clorados, fenoles, pesticidas e hidrocarburos aromáticos.

Para establecer la cantidad de ozono a dosificar durante la ozonización, se requiere realizar una valoración del color y DQO del efluente ya que existe una relación dependiente entre ambas variables. Esto se lleva a cabo para buscar una optimización del método y para que durante la ozonización no haya formación de lodo. En cuanto a lo que refiere a la alimentación de ozono al proceso se requiere que sea de manera continua debido al tiempo de vida media del mismo (Robinson et al., 2000).

## CLORACIÓN Y OXIDACIÓN CON ION HIPOCLORITO

### CLORACIÓN

El uso de cloro como desinfectante ha sido ampliamente utilizado ya que ataca la membrana y la pared celular de la bacteria provocando la ruptura de la membrana celular de la bacteria y pueda así ser un buen agente desinfectante (Fukuzaki et., 2006).

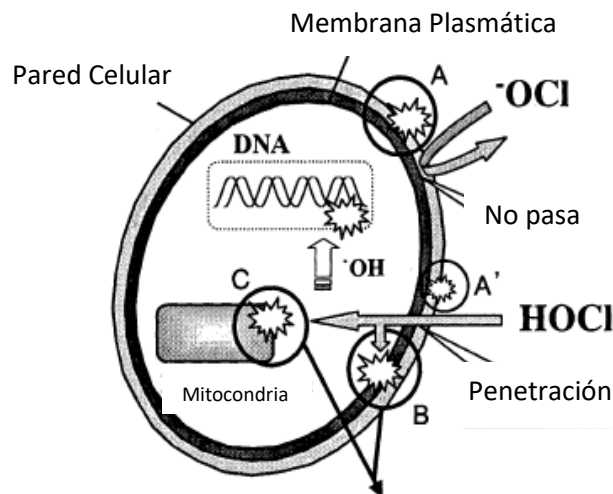


Figura 8. Modelo del efecto germicida del Ion Hipoclorito y Ácido Hipocloroso; A muestra como el ion no pasa, A' muestra el efecto del Ácido Hipocloroso en la pared celular, B como ataca la membrana plasmática y C el ataque a la mitocondria (Fukuzaki et al.,2006).

La especie del Ion Hipoclorito se ve afectada por el pH, a un elevado valor de éste el Ion hipoclorito ( $OCl^-$ ) es estable, pero en un intervalo de pH de 5 a 8, la especie predominante es el ácido hipocloroso (HOCl) y a pH ácidos la especie que predomina es cloro  $Cl_2$ . Se ha estudiado que el efecto germicida del hipoclorito es debido a la presencia del ácido hipocloroso que por ser neutro, permea dentro de la membrana celular y así destruye las paredes por dentro y fuera como se muestra en la figura 8 (Fukuzaki et al., 2006).

## **OXIDACIÓN CON ION HIPOCLORITO**

En este tipo de tratamiento el doble enlace del grupo amino del colorante es atacado por  $ClO^-$  que inicia y acelera la escisión del enlace, se ha observado que un incremento en cloro puede acelerar la decoloración en el efluente, pero en contraste el uso del cloro se ha limitado mucho debido a sus efectos negativos (Robinson et al., 2000).

### **2.4.3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS**

Este tipo de tratamiento ha sido ampliamente estudiado por los severos problemas que se tienen con la contaminación del agua. Existen procesos aeróbicos y anaeróbicos de los cuales podemos apreciar diferencias fisiológicas de los organismos, bajo cualquiera de estas dos condiciones.

## **MECANISMO DE REMOCIÓN DE COLOR CON BIOMASA**

El paso primordial para la degradación de colorantes con biomasa es la adsorción, el mecanismo es muy similar a la adsorción fisicoquímica, pero envuelve ciertas desventajas como requerir de un largo periodo de tiempo y al finalizar el compuesto formado por el colorante y la biomasa se debe tratar posteriormente.

Se puede experimentar con cultivos puros y mezcla de ellos, pero este último ofrece mejores ventajas de remoción de color en contraste con un cultivo puro. Al analizar el cultivo puro se puede establecer y entender mejor el comportamiento de los resultados experimentales para reproducirlos. Por el contrario, sí se analiza el comportamiento de una mezcla de cultivos es difícil de comprender su mecanismo de remoción (Pearce et al., 2003).

El estudio de la degradación con cultivos de bacterias se ha restringido por que requieren de una gran área superficial (Brillas et al., 2014). Otra desventaja es que bajo condiciones aeróbicas no se lleva a cabo la degradación de colorantes azoicos (Robinson et al., 2000).

Existen algunos factores para tomar en cuenta cuando se habla de un tratamiento biológico que van desde el nivel de aeración, la temperatura, el pH, el potencial redox para optimizar la velocidad de reducción del colorante, la concentración de la especie donadora de electrones, para que se establezca un balance entre la cantidad de biomasa y colorante presente en el efluente (Pearce et al., 2003).

Los métodos biológicos, son buenos en lo que concierne a moléculas simples, pero los colorantes por lo regular muestran una estructura más compleja y al tratarlos con un método biológico, el sistema se desestabiliza.

#### 2.4.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

El objetivo principal de los procesos de oxidación avanzada es la generación del radical  $\cdot\text{OH}$  para la oxidación de la materia orgánica presente en el efluente. El estudio del radical  $\cdot\text{OH}$  ha llevado a la conclusión de que es un fuerte agente oxidante con un gran potencial, que no es selectivo y que puede degradar cualquier clase de materia orgánica (Singh et al., 2011).

Existen varios métodos de oxidación avanzada en busca de generar un proceso adecuado para la mineralización de los compuestos orgánicos persistentes, en la mayoría se usa como agente oxidante el ozono el cual se descompone para la formación del radical  $\cdot\text{OH}$ . Se les denomina métodos de oxidación avanzada porque se aplica el fundamento de oxidación y se le aplica otro elemento que puede ser luz ultravioleta, inclusive combinar ozono con peróxido de hidrógeno, proponiendo una alternativa para lograr una completa mineralización de los contaminantes orgánicos persistentes.

#### **PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON OZONO**

Cuando se utiliza peróxido de hidrógeno y ozono, el peróxido trabaja como catalizador y el ozono se descompone para la formación del radical hidroxilo. La clave es el pH y la concentración disuelta de ozono que son parámetros que influyen en la remoción de color y en la DQO (Singh et al., 2011).

Cuando los valores de pH son bajos es decir ácidos, la descomposición del ozono se ve favorecido y provoca la ruptura de los compuestos aromáticos, así como de los anillos pertenecientes al grupo amino contenidos en los colorantes, cuando los valores de pH son altos, la descomposición del ozono genera otras especies en el medio como son:  $\text{HO}_2\cdot$  y  $\text{HO}_4\cdot$ . La especie dominante es el radical hidroxilo que tiene el potencial para romper anillos aromáticos. Como hemos observado el pH juega un papel fundamental para la eliminación de color en el efluente (Asghar et al., 2015).

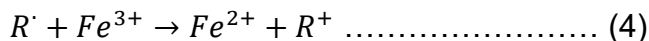
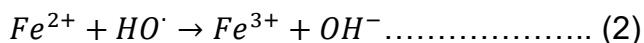
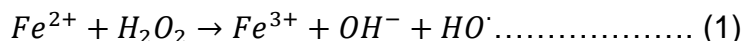
## PERÓXIDO CON LUZ UV

El uso de peróxido de hidrógeno para el tratamiento de agua es ineficiente, requiere que sea irradiado con luz ultravioleta para su foto descomposición y genere 2 radicales hidroxilos, lo que provocará la pronta reacción del radical con los contaminantes (Singh et al., 2011).

Este método ha servido para la mineralización de contaminantes en efluentes obteniendo buenos resultados, pero también muestra algunas desventajas que se mencionarán, la luz solar no puede ser utilizada como fuente de luz UV debido a que no se encuentra en su espectro, también el peróxido de hidrógeno adsorbe muy poca luz UV lo que llevaría a que se almacene en el agua residual provocando una pérdida de luz UV (Stasinakis, 2008).

## PROCESO FENTON

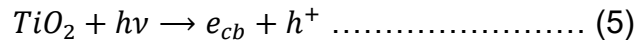
El ion Ferroso y el peróxido de hidrógeno son utilizados para la formación del radical hidroxilo, el peróxido actúa como agente oxidante como se muestra a continuación, ecuaciones 1 a 4 (Stasinakis, 2008):



Estas son las reacciones que se efectúan durante el proceso Fenton, donde se crean los radicales hidroxilos que atacarán a los colorantes. Existen factores que afectan al proceso Fenton como pH de la solución, cantidad de ion ferroso, concentración de peróxido y concentración inicial del contaminante (Singh et al., 2011).

## DIÓXIDO DE TITANIO CON UV

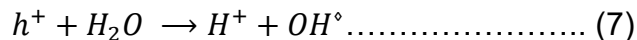
En este proceso primero hay una generación de electrones en la banda de conducción del dióxido de titanio y los agujeros de la banda de valencia que se explica mediante la siguiente reacción (ecuación 5) (Stasinakis, 2008):



En adelante los electrones de la banda de conducción reaccionaran con el oxígeno molecular adsorbido en su superficie para generar un super óxido (ecuación 6).



Mientras que los agujeros de la banda de valencia interactúan con el agua para la generación de los radicales hidroxilos (ecuación7).



Al generar este radical, el tratamiento del agua es posible, el dióxido de titanio es ampliamente usado debido a su gran potencial para la producción del radical hidroxilo, además que es fácil de conseguir y de que las condiciones de operación de este proceso son bajo condiciones atmosféricas (Singh et al.,2011).

### 2.4.5. TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS

Este tipo de métodos se realizan en una celda electrolítica para obtener la mineralización de los contaminantes, se ha puesto gran atención a estos métodos porque se ha logrado incinerar ciertos colorantes a dióxido de carbono y agua.

El agente limpiador en este tipo de tecnologías es el electrón lo que provoca la generación de una serie de reacciones en la superficie del electrodo.

## ELECTROCOAGULACIÓN

El fenómeno de electrocoagulación se lleva a cabo con un ánodo de aluminio o fierro, los ánodos son disueltos por el paso de la corriente, debido a la generación de iones, posteriormente las burbujas de hidrógeno envuelven el cátodo provocando electro flotación donde serán separados en la superficie de la solución (Brillas et al.,2014). La electrocoagulación es un proceso más eficiente que la coagulación simple.

El proceso de electrocoagulación comprende tres etapas (Can et al., 2006):

1. Las reacciones electrolíticas en la superficie del electrodo.
2. Formación de coagulantes en la fase acuosa
3. Adsorción de coloides con el coagulante.

Si bien cabe mencionar que este método puede mostrar ventaja ante la coagulación simple, debido a que no requiere suministro de ningún compuesto químico ya que los iones son generados *in situ* (*en latín en el sitio*) en la reacción electroquímica, lo que recae en que los electrodos se vayan disolviendo y se requieran más ánodos de sacrificio (Kandegar et al., 2013).

Durante el proceso de electrocoagulación se pueden generar varias reacciones, en el ánodo la oxidación de hierro o aluminio y en el cátodo la reducción del agua, generando hidrógeno en forma de gas además de iones hidróxido (Can et al., 2006).

El mecanismo de la electrocoagulación envuelve otros procesos que son la adsorción y la precipitación, a valores bajos de pH ocurre el fenómeno de precipitación, mientras que a valores altos de pH ocurre la adsorción (Kobyta et al., 2003).

En Electrocoagulación se han obtenido buenos resultados en lo que concierne a la eliminación de metales y eliminación de contaminantes orgánicos, este método es fácil de operar a condiciones atmosféricas.

## **ELECTORREDUCCIÓN**

Este proceso para tratar las aguas residuales no ha ganado ninguna ventaja sobre los otros procesos electroquímicos debido a que ofrece muy poca descontaminación por lo que las investigaciones sobre este método son muy limitadas (Brillas et al., 2014).

## **ELECTROOXIDACIÓN**

La oxidación electroquímica consiste en la degradación de componentes orgánicos con dos electrodos, un ánodo y un cátodo, imponiendo corriente para lograr su mineralización a dióxido de carbono y agua.

La electrooxidación directa se refiere a la generación de radicales hidroxilo *in situ*, es decir que, durante el proceso, los radicales serán generados en la superficie del ánodo y los contaminantes se oxidarán ahí.

Las variables más importantes en el proceso de electrooxidación son; el pH, la cantidad de energía suministrada al sistema, y el tipo de ánodo usado durante la oxidación.

Se han propuesto rutas para explicar el proceso de oxidación en el ánodo, se puede comenzar por una reacción anódica directa la cual comprende una transferencia del electrón hacia la superficie del ánodo, o mediante una reacción química, donde prevalecen dos especies activas del oxígeno, uno es el oxígeno quimisorbido que forma un super óxido en la superficie del ánodo (MO), o por fisorción, provocando otra especie activa del oxígeno M( $\cdot$ OH) (Brillas et al., 2014).

Comninellis propone un modelo, Figura 9, para explicar lo que ocurre durante la degradación, el cual se modificó debido a la implementación de ánodos no activos, independientemente de la naturaleza del ánodo, se comienza con la hidrólisis del agua seguida de la fisorción del radical hidroxilo, durante este proceso existirán reacciones laterales que competirán por las diferentes especies formadas.

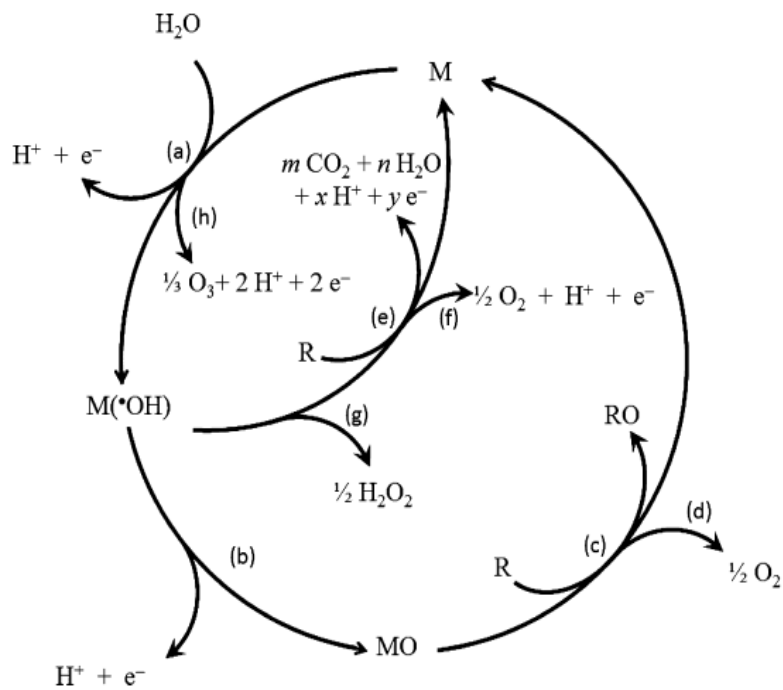


Figura 9. Modelo del fundamento que explica la degradación de contaminantes orgánicos mediante electro oxidación con ánodos activos y no activos (Brillas et al., 2014).



Por otra parte, el mecanismo que si bien ya sabemos es difícil de interpretar, puede ser de dos formas, una oxidación anódica directa, o una oxidación anódica indirecta.

## **ELECTROOXIDACIÓN INDIRECTA**

La Electrooxidación Indirecta consiste en electro generar oxidantes fuertes, como especies activas de cloro con algún ánodo en especial. Algunos ánodos exhiben buenas propiedades electrocatalíticas para formar estas especies oxidantes.

Los electrodos dimensionalmente estables DSA (por sus siglas en inglés) muestran buena capacidad en la generación y evolución de las especies activas de cloro, por el contrario, los electrodos de BDD no manifiestan el mismo comportamiento (Rodríguez et al., 2014).

La Electrooxidación Indirecta presenta ventajas con respecto a los métodos tradicionales de cloración porque las especies activas de cloro generadas en el proceso son producto de la oxidación anódica del cloruro presente en el efluente. El problema principal en un método tradicional es el transporte y almacenamiento del cloro, el cual se evita al utilizar el cloro del medio. Por el contrario, una desventaja destacable es la generación de compuestos orgánicos clorados como cloroformo (Brillas et al.,2014).

### **2.4.6 TIPOS DE ÁNODOS UTILIZADOS EN DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA**

El ánodo es un elemento con gran relevancia cuando nos adentramos en tratamiento de aguas en un proceso electroquímico, se clasifican como activos y no activos.

La interacción del ánodo y el agua juega un rol muy importante ya que se ha encontrado que los ánodos activos, forman el llamado óxido superior que es una especie muy selectiva (Panizza y Cerisola,2009) y la materia orgánica en el medio se degradará hasta ácidos carboxílicos o aldehídos. Esto ocurre porque los radicales adsorbidos en la superficie del electrodo interactúan químicamente con el ánodo, provocando el proceso de quimisorción ayudando a la selectividad de la reacción.

Por el contrario, si son ánodos no activos se excluye la formación del super óxido y los radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del ánodo interactúan en un proceso de fisisorción (Panizza y Cerisola, 2009), ayudando a que se encuentren libres para poder reaccionar y degradar la materia orgánica logrando su mineralización.

Entre los ánodos activos se encuentran electrodos de carbón (Panizza y Cerisola, 2009), platino, grafito (Panizza y Cerisola, 2009), óxido de iridio, óxido de rutenio

(Fernández et al., 2014) y para los ánodos no activos tenemos los BBD (por sus siglas en inglés), óxido de estaño dopado con antimonio y óxido de plomo (Brillas et al., 2014).

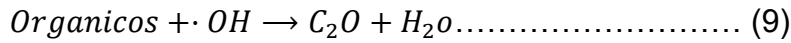
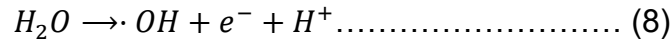
La Tabla 2 muestra las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de electrodos donde se observa que el electrodo de diamante dopado con boro es una buena alternativa que presenta una excelente actividad en el tratamiento de aguas residuales con respecto a otros electrodos por eso han tomado gran ventaja en el tratamiento de aguas residuales, por su gran estabilidad electroquímica y por el proceso de fisisorción que ocurre entre este y los radicales OH (Migliorini et al., 2011).

**Tabla 2. Ventajas y Desventajas de electrodos usado en electrooxidación (Särkkä et al., 2015).**

Tipo de Electrodo	Ventajas	Desventajas	Comparado con otros electrodos.
Ti	Estable	Pasivo, Costoso	
Pt	Inerte, sobrepotencial de baja evolución de oxígeno	Costoso	Baja eficiencia en la oxidación anódica de compuestos orgánicos
PbO <sub>2</sub>	Buena eficiencia de corriente, barato, efectivo en oxidar contaminantes, sobrepotencial de alta evolución de oxígeno, fácil de preparar.	Corrosivo, iones tóxicos de Pb <sup>2+</sup> podrían ser liberados.	
DSA	Soporta Oxidación indirecta, buena eficiencia de corriente, sobrepotencial de alta evolución de oxígeno, bajo costo, alta disponibilidad.	Corto tiempo de vida, falta de estabilidad química.	
BDD	Inerte en condiciones difíciles, sobrepotencial de alta evolución de oxígeno y estabilidad química, buena eficiencia de corriente, alta estabilidad a la corrosión, buena conductividad.	Muy caro.	Mayor actividad.

El electrodo de diamante dopado con boro permite una completa mineralización debido a que tiene varias propiedades que lo hacen un ánodo novedoso, el provee una superficie inerte, estabilidad a la corrosión inclusive en medios ácidos (Solano et al., 2013).

Usando este tipo de ánodos los radicales hidroxilos altamente reactivos son generados en su superficie por la descarga del agua seguida de la combustión completa de compuestos orgánicos como se muestra (Martínez Huitle et al., 2012):



El proceso también se puede explicar mediante el siguiente esquema Figura 10:

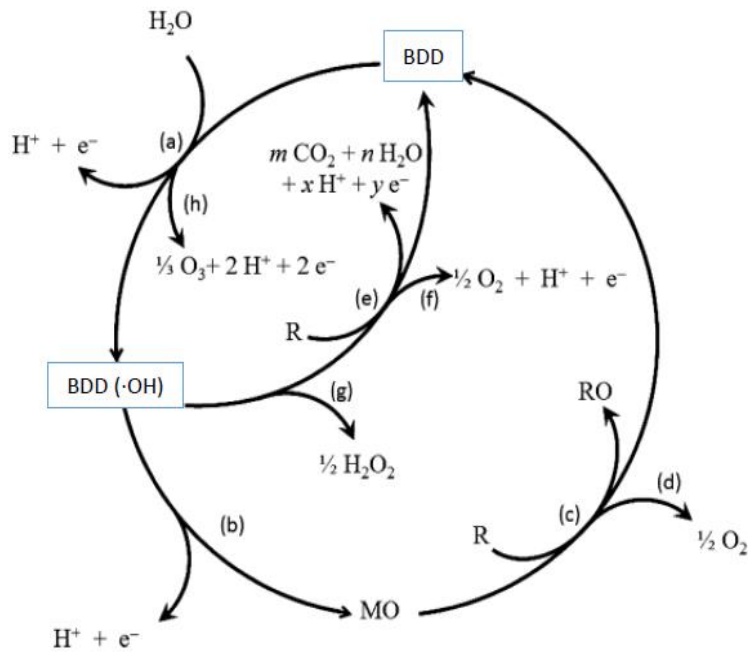


Figura 10. Comportamiento del ánodo BDD; (a) comienza con la oxidación de la molécula de agua y la generación de radical OH, (e) es la reacción de oxidación de la materia orgánica, (f) y (g) son reacciones laterales.

En el electrodo de diamante dopado con boro la reacción que ocurre es la formación de los radicales hidroxilos que empieza con (a), como se esquematiza en la Figura 10, posteriormente (e) ejemplifica la oxidación de la materia orgánica que es en realidad la reacción de estudio, también las reacciones laterales se hacen presentes, pero debido a los compuestos formados; como el peróxido, su tiempo de vida es demasiado corto.

Palma-Goyes et al. (2010) estudiaron la degradación de 150 mL de cristal violeta en un reactor de tanque agitado con un electrodo BDD y con 4 cm<sup>2</sup> de área, encontraron que el primer paso es la oxidación del agua en la interfase BDD-

solución concluyendo que el proceso es capaz de oxidar al contaminante con alta eficiencia y sin formación de productos laterales.

Existen varios sustratos para el diamante dopado con boro, puede ser con Niobio que por el excesivo costo del sustrato lo hace inviable para un posible escalamiento industrial, también se encuentra el sustrato de titanio que también presenta muy buen desempeño en el tratamiento de aguas y por último el sustrato de silicio que presenta una muy buena generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  (Nidheesh et al., 2018).

El comportamiento de la superficie del ánodo con el medio, el tipo del material con el que fue elaborado el electrodo, así como las especies que genera durante la electrólisis son de suma importancia, para su aplicación a nivel industrial.

El estudio de la degradación de varios contaminantes ha sido propósito de varias investigaciones que permiten el uso y la implementación de nuevos electrodos para lograr su objetivo, degradar y mineralizar los compuestos orgánicos persistentes en los efluentes.

## 2.5 TIPOS DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS

Para entender mejor el funcionamiento de un reactor electroquímico tendremos que conocer el tipo de celdas existentes; las celdas galvánicas y las celdas electrolíticas, en las primeras la reacción química se empleará para transformarla en energía eléctrica, como es el caso de las pilas o baterías que usamos comúnmente. En las celdas electrolíticas es necesario suministrar energía para que se lleve a cabo la reacción electroquímica (Gutiérrez, 2013)

Una celda electrolítica está compuesta por un ánodo y un cátodo, en la superficie de estos se llevará a cabo el proceso electroquímico (Anglada et al., 2009). En el ánodo se efectúa la oxidación y en el cátodo la reducción.

Ahora bien, conociendo esta parte primordial nos adentraremos al estudio del reactor electroquímico que es una celda electroquímica, compuesta por sus partes fundamentales, pero con una gran capacidad para poder realizar la transformación de reactivos con un cambio de energía en el sistema (Barrera, 2014).

El diseño de un reactor electroquímico depende de la configuración de su celda (Basha et al., 2012), además de la configuración del electrodo y del tipo de flujo (Anglada et al., 2009). El tema principal en el diseño de un reactor es promover la transferencia de masa en el medio y esto se ha mejorado con la implementación del burbujeo de gas o con promotores de turbulencia, etcétera (Walsh, 1993).

Existen una gran variedad de reactores electroquímicos que se emplean para el tratamiento de aguas, tal es el caso del reactor continuo tipo tanque agitado (Basha

et al., 2012), reactor tubular de flujo pistón, reactor por lotes (Basha et al., 2012), celda tipo tanque rectangular, reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado y reactor tipo filtro prensa.

Un reactor por lotes consiste en un tanque, el cual está perfectamente cerrado y cuenta con toma de muestras y la medición de variables al realizar la reacción.

Basha et al. (2012) estudiaron la degradación de una mezcla de  $5800 \frac{mg}{L}$  de colorantes reactivos hidrolizados, variando las condiciones de operación con volúmenes de 300 mL hasta 500 mL y rangos de densidad de corriente de 1.0 a  $5.0 \frac{A}{dm^2}$  en un reactor por lotes. Después con la misma mezcla que se describió anteriormente, en un reactor por lotes con recirculación, variando 5 velocidades de flujo, que iban desde  $20 \frac{L}{h}$  hasta los  $100 \frac{L}{h}$  con una densidad de corriente de  $2.5 \frac{A}{dm^2}$  ó  $5 \frac{A}{dm^2}$ , concluyeron que el reactor con recirculación favorece la degradación de los compuestos orgánicos y que además el gasto energético es menor comparado con el reactor por lotes.

El reactor que ha sobresalido de entre todos para tratamiento de aguas, es el reactor tipo filtro prensa porque ofrece gran versatilidad, ya que sus piezas necesitan ser ensambladas permitiendo un fácil acceso si se requiere dar mantenimiento y también si queremos mejorar la transferencia de masa se puede incluir un promotor de turbulencia entre sus placas. Existen demasiadas investigaciones alrededor de este tipo de reactor debido a su escalamiento a nivel industrial, porque ofrece una distribución uniforme de potencial y corriente (Barrera, 2014).

Toro y Ponce,(2010) estudiaron la degradación de 20 litros de disolución de teñido con 2.8% de NaCl, en un reactor filtro prensa con un electrodo de cobalto con base de titanio y a los 50 minutos le adicionaron una mezcla de HCl 2 M, hicieron otro experimento en una lavadora industrial, usando el electrodo de óxido de cobalto y uno de óxido de plomo, ambos con base de titanio, encontrando que el reactor filtro prensa con el electrodo de óxido de cobalto, presenta mayor eficiencia para la disolución de teñido en contraste con la lavadora industrial.

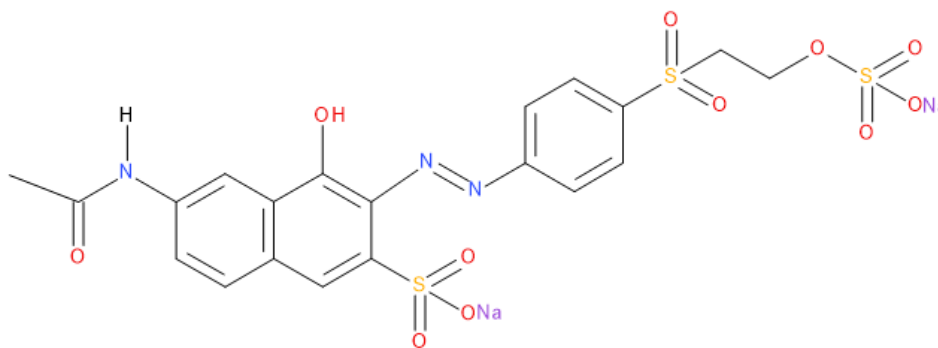
### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados para la degradación del RN16 se muestran en la Tabla 3, todos ellos son grado analítico, también en la Figura 11 se muestra la estructura molecular del NR16 y algunas de sus propiedades. El proceso comprende la elaboración de la solución que simulará al efluente proveniente de la industria textil Ver Anexo A y Figura 12.

### 3.1 REACTIVOS

Tabla 3. Reactivos para la solución 0.044 mM reactivo naranja 16 con 0.05 M de  $Na_2SO_4$ .

Reactivo	Presentación	Marca	Ensayo %
Reactive Orange 16	polvo	Sigma Aldrich	50
Sulfato de sodio anhidro	Polvo, granular	Reactivo Baker ACS	100



Estructura molecular del colorante reactivo naranja 16

Nombre comercial Rifazol Brill Orange 3R

Clasificación: Mono azo, vinil sulfona

$\lambda_{max} = 494 \text{ nm}$  peso molecular: 617.54 g/mol

C.I. No. 17757

Cas No. 12225-83-1

Nota :los siguientes símbolos significan: $\lambda_{max}$  = longitud de onda máxima, C.I. es la clasificación en el índice de color para colorantes y Cas se refiere a la clasificación que se le da a los compuestos químicos cuando han sido descritos en la literatura.

Figura 11. Estructura molecular del reactivo naranja 16.

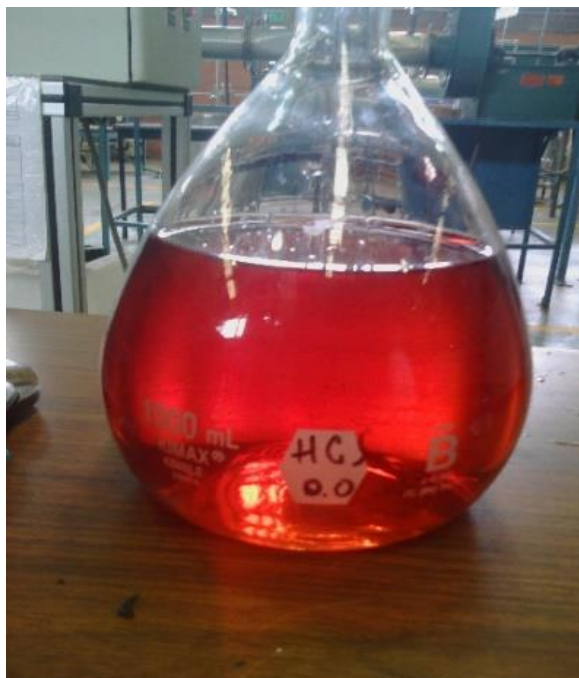


Figura 12. Solución con una concentración de 0.044 mM del colorante reactivo naranja 16 y 0.05M  $Na_2SO_4$ .

La solución pasó a través de un reactor tipo filtro prensa donde se llevó a cabo la degradación de la solución de RN16, el siguiente paso fue el estudio de la Demanda Química de Oxígeno, los reactivos utilizados se encuentran en la Tabla 4 y la preparación de las soluciones se encuentran descritas en el Anexo B.

Tabla 4. Reactivos utilizados para preparar solución digestora y solución catalizadora, requeridas en la determinación de la Demanda Química de Oxígeno.

Reactivo	Presentación	Marca	Ensayo %
Ácido sulfúrico	Líquido	Fermont ACS	97.4
Dicromato de Potasio	Polvo	Reactivo Meyer ACS	≥ 99.00
Sulfato de Mercurio	Polvo	Reactivo Baker	99.5
Sulfato de Plata	Polvo	Reactivo Baker ACS	99.4

Durante la experimentación y la preparación de soluciones, se empleó agua des ionizado grado analítico de la marca Fermont con una conductancia específica a 25°C de  $\frac{0.9 \times 10^{-6}}{\text{ohm cm}}$ .

### 3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

En la Tabla 5 se enlista el equipo para la Demanda Química de Oxígeno y para la obtención de los espectros de absorción que es un parámetro que nos ayudará a observar el cambio de color al iniciar la degradación hasta el final de esta.

**Tabla 5. Descripción del equipo para la degradación del colorante reactivo naranja 16, obtención de los espectros de absorción ultravioleta visible y DQO.**

Equipo	Marca	Modelo
Espectrofotómetro	Thermo Scientific	Genesys 10 S UV- VIS
Calentador blok Microprocessor	LAB-LINE	
Parilla con agitación y calentamiento	Thermo Scientific	SP131325
pH metro	Thermo Scientific Fischer	OAKTON

El decaimiento de color se determinó por el método de espectrofotometría (ver Anexo C), se tomó una pequeña alícuota cada diez minutos durante las 2 horas y después de este tiempo cada media hora.



**Figura 13. Determinación del decaimiento de color para la solución de colorante reactivo naranja 16.**



Para determinar la Demanda Química de Oxígeno se usó el método colorimétrico (ver Anexo D y el estudio se hizo cada media hora, la Figura 14 son muestras que se llevaron a digestión durante dos horas.



Figura 14. Muestras del colorante reactivo naranja 16 que se llevaron a digestión durante dos horas.

### 3.3 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO

En la Figura 15 se muestra el reactor electroquímico tipo filtro prensa utilizado para degradar la solución de colorante, el cual consta de las placas que conforman el reactor, juntas de neopreno, electrodos y un distribuidor de líquidos.

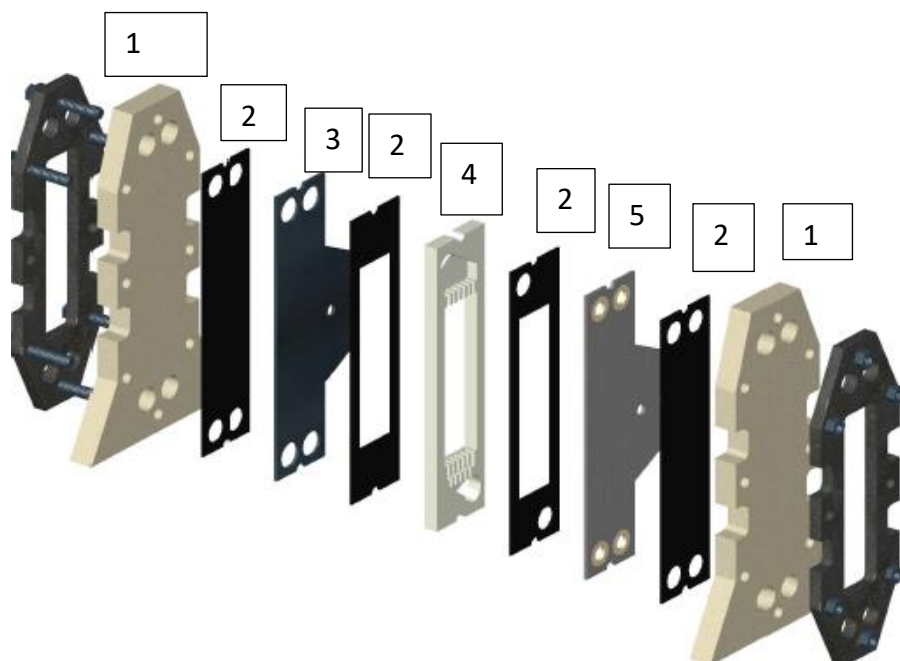


Figura 15. Reactor electroquímico FM01-LC consta de ;1) muestra las placas del reactor, 2) son juntas de neopreno, 3) el cátodo, 4) el distribuidor de líquido, 5) el ánodo.

Otro punto importante son las dimensiones del cátodo, ánodo y distribuidor de líquido que se muestran en las Figuras 16 y 17, cabe resaltar que el área expuesta del ánodo de BDD fue de 30 cm<sup>2</sup>.

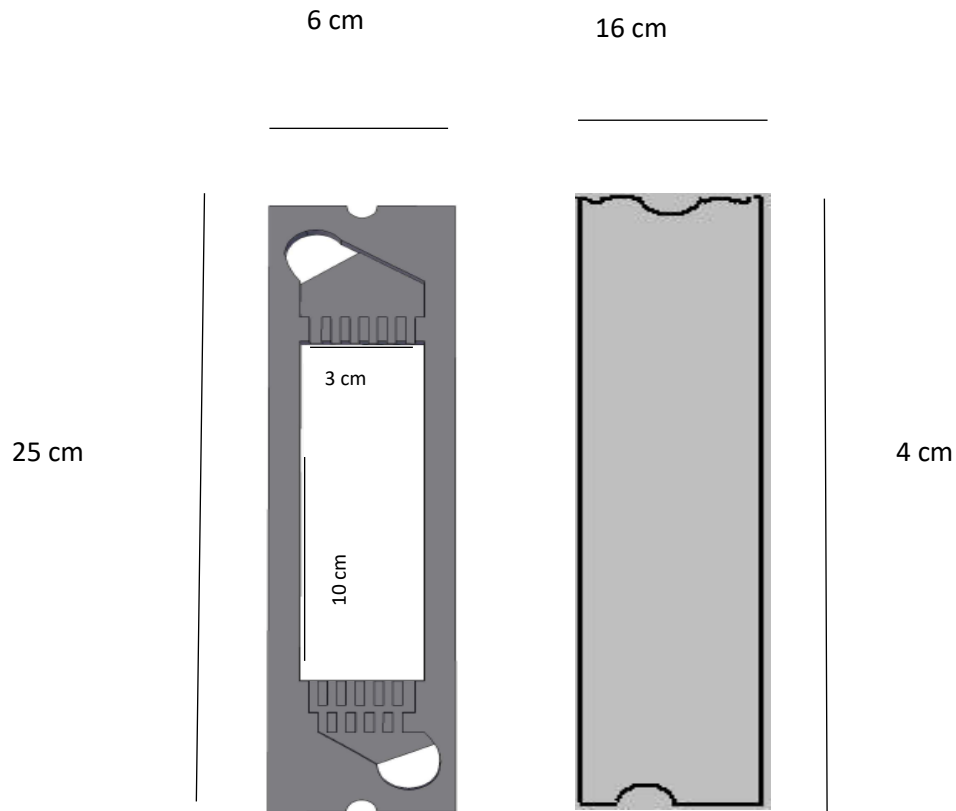


Figura 16. De izquierda a derecha se encuentra el distribuidor de líquido y el ánodo BDD con las dimensiones empleadas para conformar el Reactor FM01-LC.

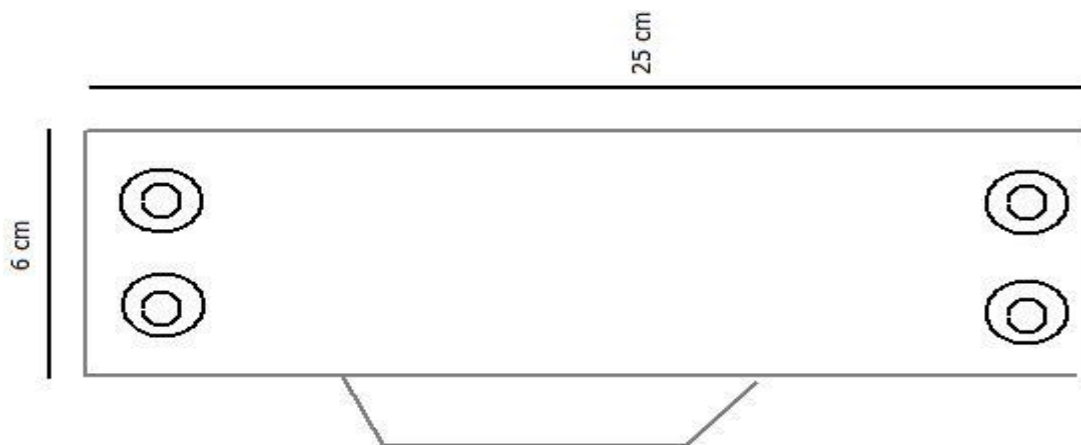


Figura 17. Dimensiones del cátodo de acero inoxidable.

Un par de imágenes Figura 18 y 19, muestran cómo se conformó el reactor filtro prensa.



Figura 18. Orden de las placas que forman el reactor filtro prensa FM01-LC del 1 al 4, (1) muestra las placas traseras del reactor con un empaque de neopreno, (2) el electrodo de acero inoxidable, (3) se adiciona otro empaque de neopreno, (4) y posteriormente el distribuidor de líquidos.

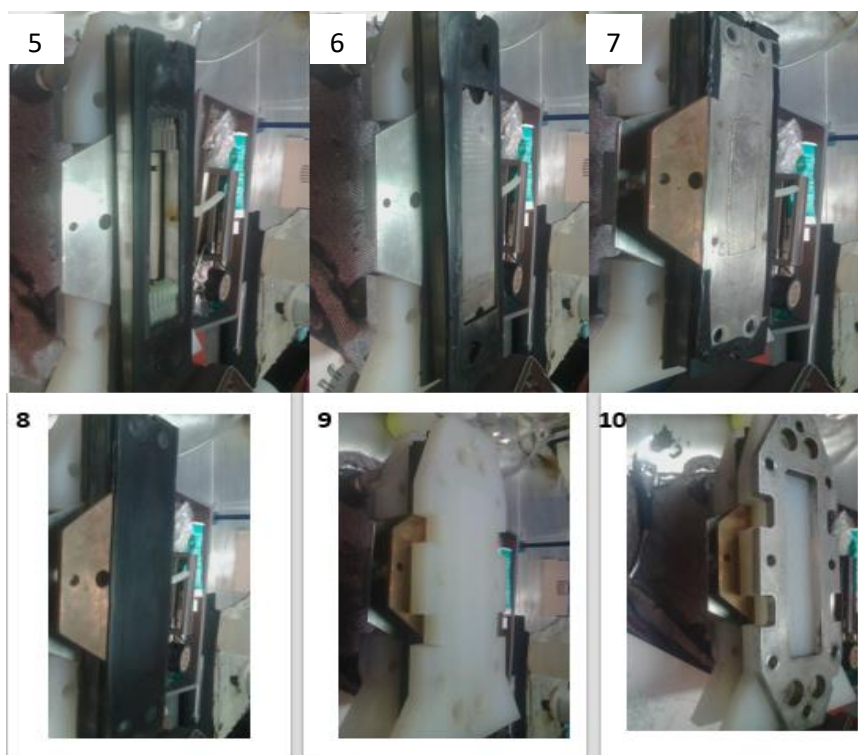


Figura 19. Secuencia del 5 al 10, de las placas que conforman el reactor filtro prensa FM 01-LC, (5) empaque de neopreno, (6) Ánodo BDD, (7) placa de cobre, (8) empaque de neopreno, (9) y (10), placas: una de plástico y otra de acero respectivamente.

Posteriormente la Tabla 6 nos muestra los equipos empleados para llevar a cabo la degradación del colorante reactivo naranja 16 y la Figura 20 muestra el diagrama de Flujo para el montaje experimental.

Tabla 6. Sistema experimental para la degradación del reactivo naranja 16.

Equipo	Marca	Modelo
Reactor filtro prensa		FM01-LC (figura 10)
Multímetro	Agilent	34410A
Rotámetro	Blue White	---
Fuente de poder	GWINSTEK	GPS-18500
Bomba	Little giant	1 MD

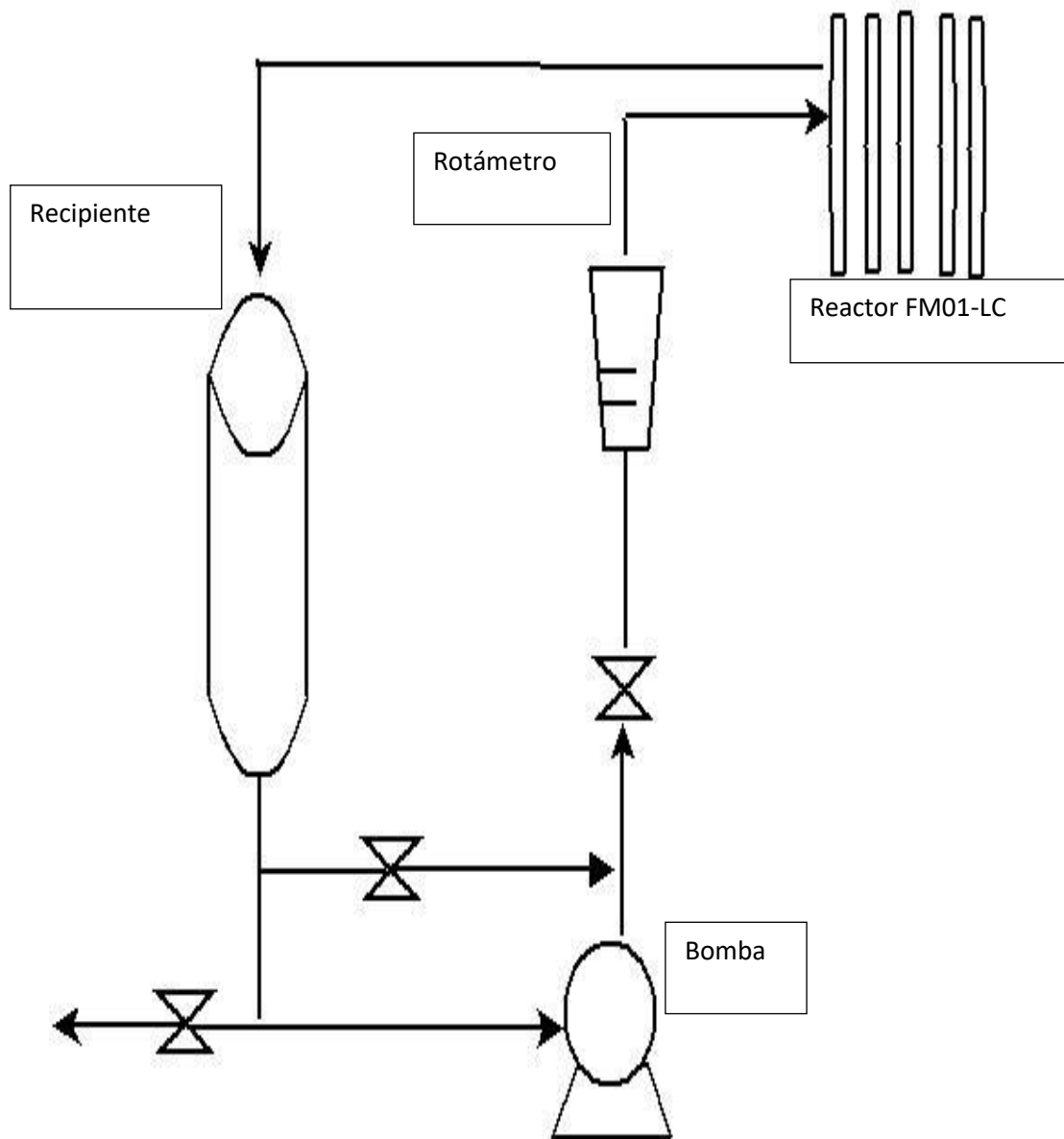


Figura 20. Diagrama de flujo del montaje experimental para la degradación del colorante.



**Figura 21. Montaje experimental para la degradación del Colorante reactivo naranja 16.**

El montaje experimental Figura 20 y 21 se conformaba del reactor, medidor de flujo, bomba, recipiente y equipos de para imponer corriente.

#### 3.4. METODOLOGÍA PARA LA DEGRADACIÓN DE REACTIVO NARANJA 16.

La figura 22 nos muestra a detalle un diagrama de flujo para desarrollar y entender los pasos que se llevaron a cabo durante el tiempo de electrólisis, también menciona el intervalo de tiempo con que se tomaron las muestras, así como las condiciones experimentales impuestas

- Se adicionó la solución del colorante reactivo naranja 16, 0.044 mM con 0.05 M de Sulfato de Sodio dentro del reactor electroquímico.
  - Se encendió la bomba y se reguló el flujo con el rotámetro a las condiciones de trabajo.
- Se extrajo una muestra inicial de la solución de colorante.

- Se extrajeron muestras cada 10 min para el estudio del decaimiento de color hasta las 4 horas de degradación, posteriormente las muestras fueron extraídas cada 30 minutos.
- Se extrajeron muestras de 2 mL aprox. durante la degradación cada 30 minutos. a estas muestras se les midió pH, conductividad y DQO.

Se encendió la fuente de poder a la corriente de trabajo.

- Se realizó lo anterior descrito con las condiciones mostradas abajo:
  - Con corriente impuesta de 0.3 A, cambiar los flujos: 0.8 , 1.6 y 3.2 LPM.
  - Con corriente impuesta de 0.45 A, variar los flujos: 0.8 , 1.6 y 3.2 LPM.
- Se anotaron los valores obtenidos durante la experimentación

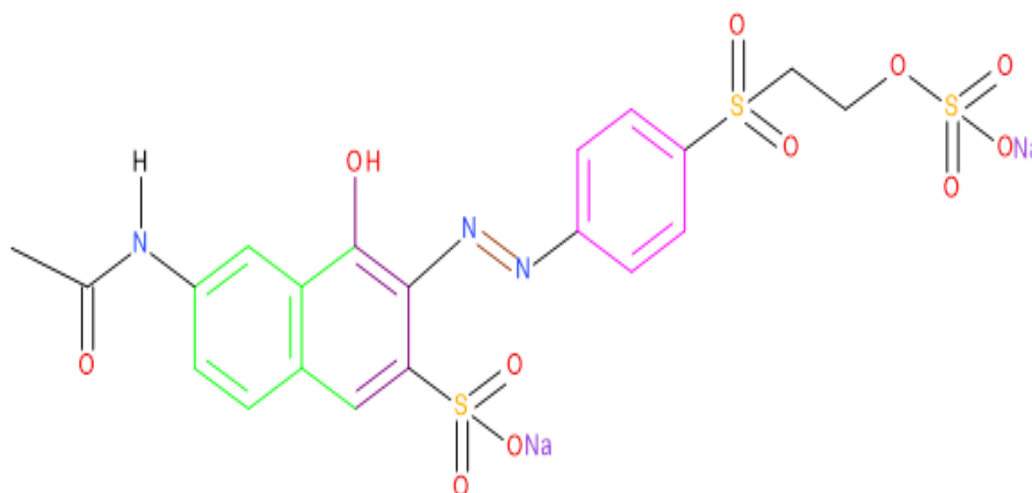
Figura 22. Metodología para la oxidación electroquímica de la solución de colorante reactivo naranja 16.

## 4.0. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Al realizar la degradación del reactivo naranja 16 (Figura 25) en el reactor filtro prensa con un ánodo de BDD y un cátodo de acero inoxidable un conjunto de espectros de Absorción (Figura 26 y 27), fueron obtenidos a dos condiciones de corriente, 10 y 15  $\frac{mA}{cm^2}$ , respectivamente. Se observan que las bandas de absorción disminuyen conforme pasa el tiempo de electrólisis con esto podemos inferir que los enlaces de la molécula han sufrido una ruptura.

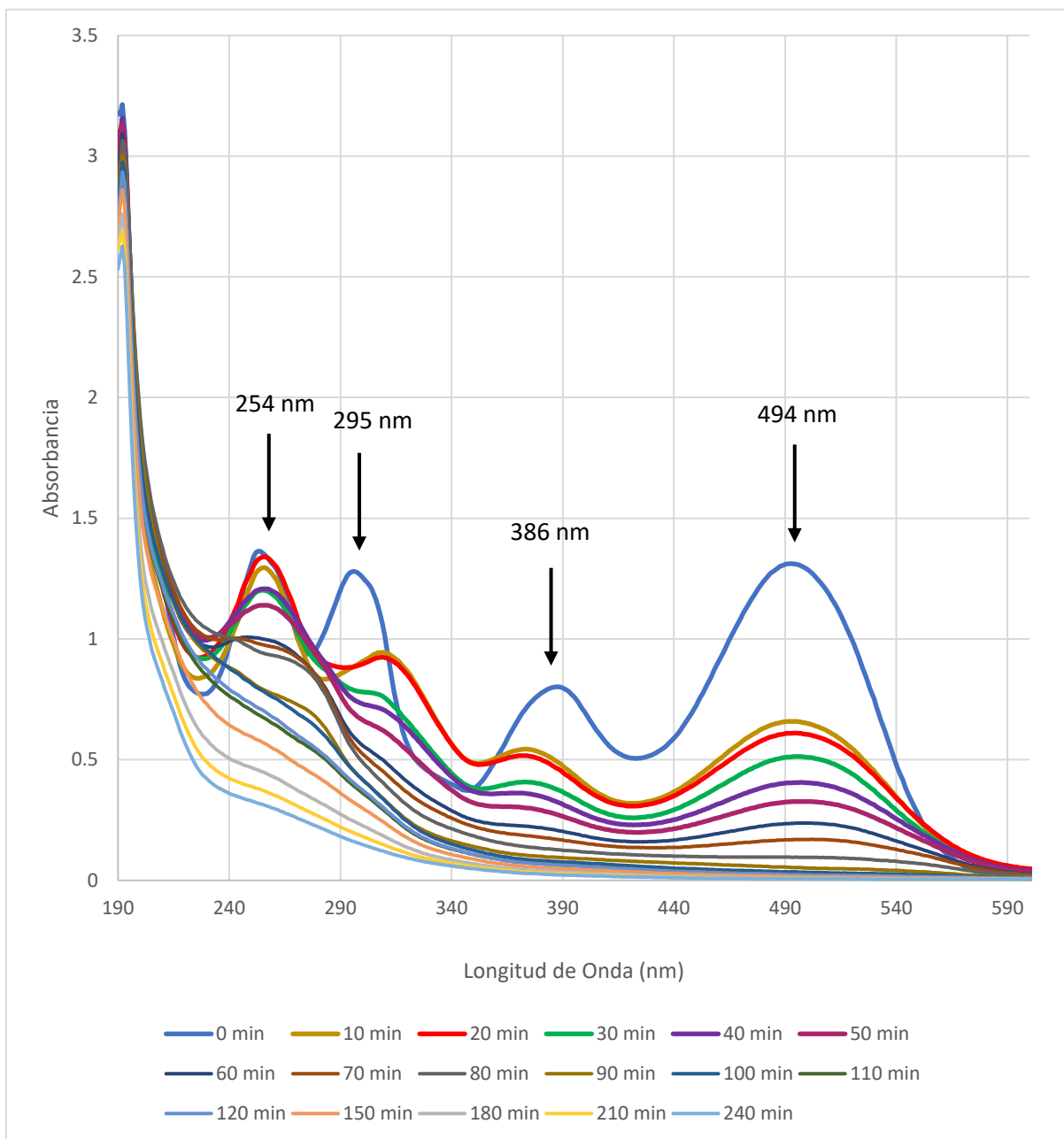
En la estructura de la molécula (Figura 24) se aprecian algunos grupos funcionales que se relacionan a las bandas máximas de absorción en los espectros de absorción obtenidos durante la electrólisis.



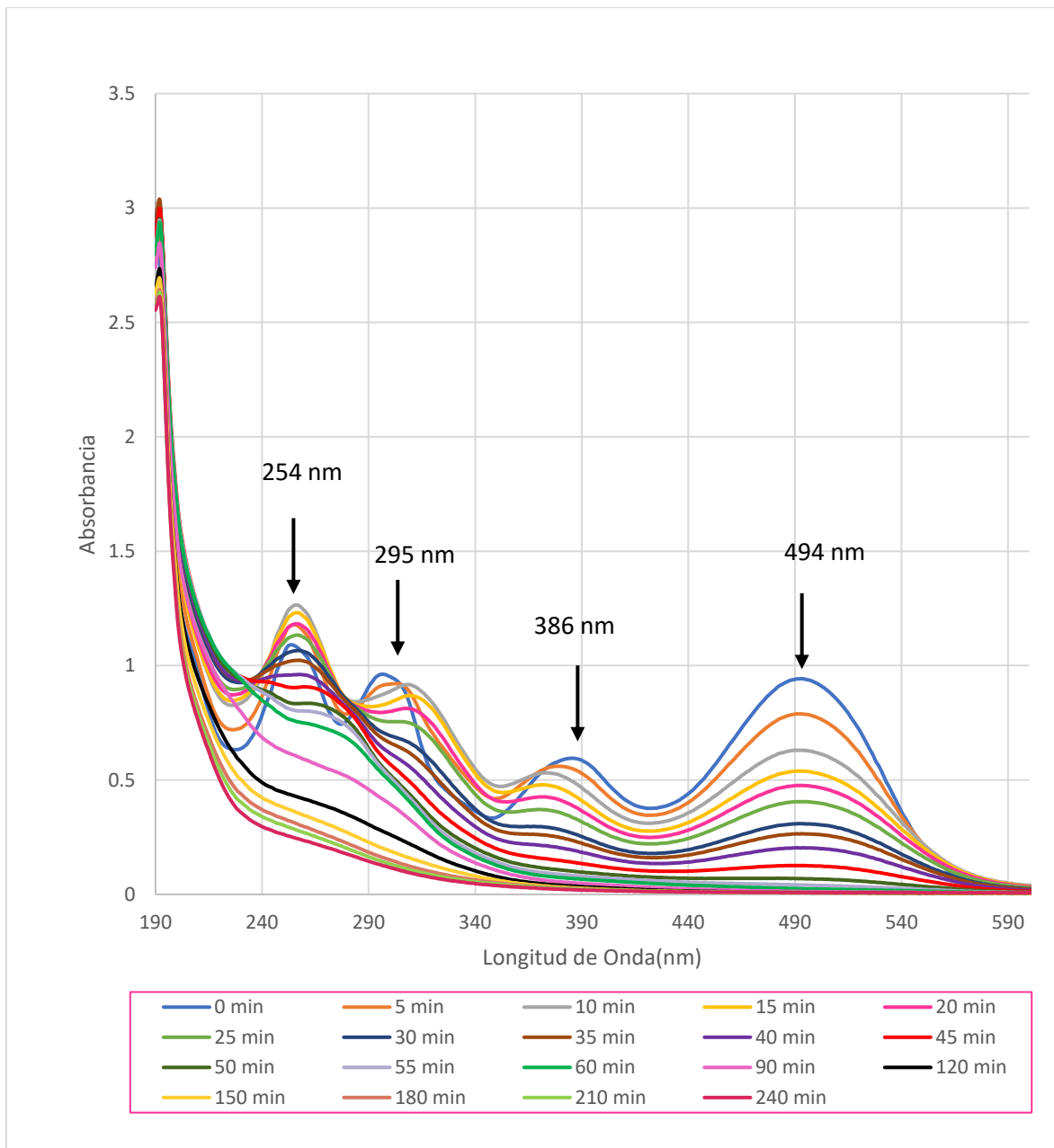
**Figura 23.** Estructura del colorante reactivo naranja16 y grupos a los que se relacionan sus bandas máximas de absorción. De izquierda a derecha el grupo en color verde corresponde a una parte del grupo naftaleno, la estructura en color morado al grupo ácido gamma acetilado, el grupo de color café al grupo azo y finalmente el grupo en color rosa al benceno.

Se indican 4 bandas máximas de absorción, las cuales están relacionadas con los grupos funcionales(Figura 23), también se señalan las bandas en las Figuras 24 y 25, la primera se encuentra en una longitud de onda de 254 nm que está relacionada con anillos aromáticos (benceno y naftaleno) presentes en la molécula del colorante, la siguiente banda máxima de absorción a 295 nm, se relaciona con un precursor en la síntesis del colorante, el ácido gamma acetilado (Gomes et al., 2009, 2011).





**Figura 24. Espectros de absorción a diferentes tiempos durante la degradación de un litro de solución 0.044 mM del colorante reactivo naranja 16 con 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, flujo volumétrico de 0.8 LPM y densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  en un reactor filtro prensa FM01-LC con un electrodo de diamante dopado de boro con 30 cm<sup>2</sup> de área expuesta.**



**Figura 25. Espectros de absorción a diferentes tiempos durante la degradación de un litro de solución 0.044 mM del colorante reactivo naranja 16 con 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, flujo volumétrico de 0.8 LPM y densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  en un reactor filtro prensa FM01-LC con un electrodo de diamante dopado con boro con 30 cm<sup>2</sup> de área expuesta.**

Las bandas anteriormente señaladas se encuentran en la zona ultravioleta del espectro de absorción, pero también presenta otras dos en el espectro visible (Mitrovic et al., 2012). En las Figuras 24 y 25 también se encuentran señaladas, la banda de absorción una con una longitud de onda máxima de 386 nm relacionada con el grupo azo y la longitud de onda a 494 nm con la forma hidrazona que se relaciona con el tautomerismo (azo-hidrazona) en la molécula del NR16 (Figura 26) (Mijin y Grgur, 2015).

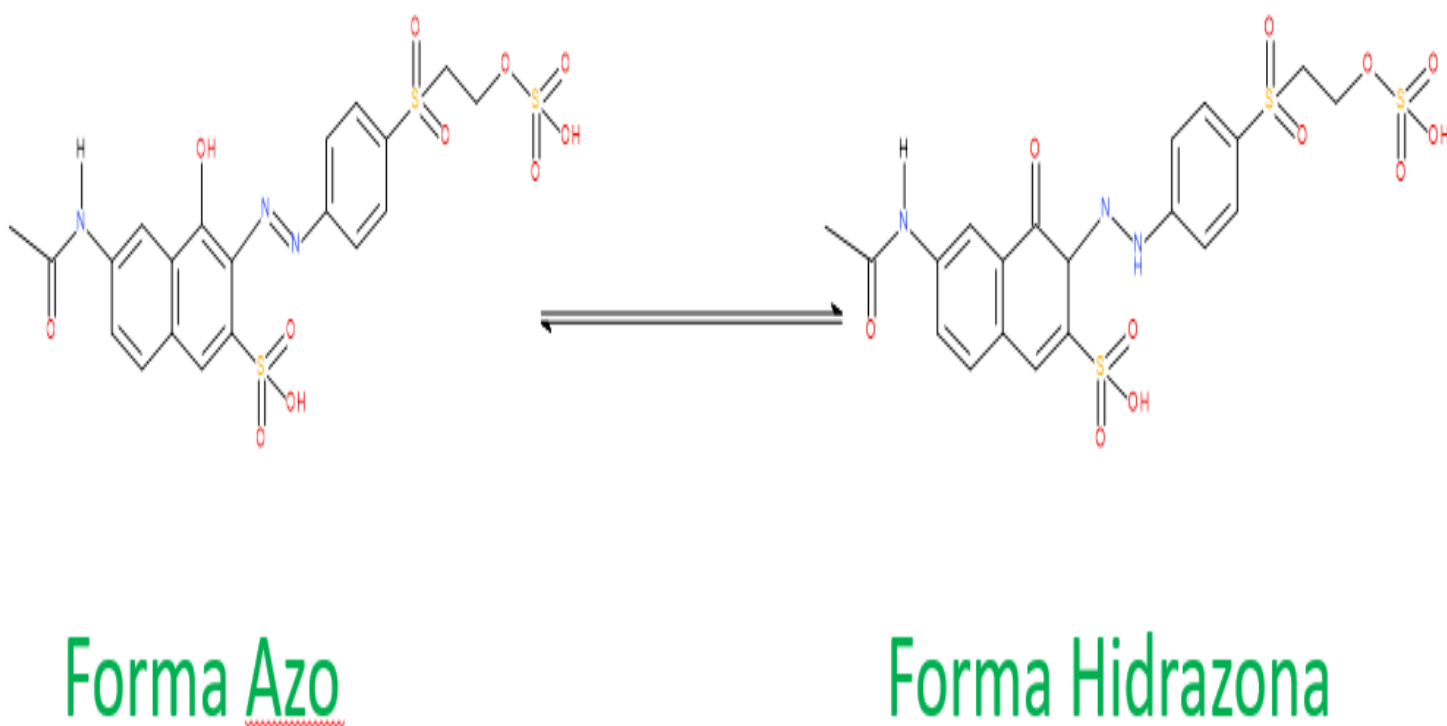


Figura 26. Tautomerismo del reactivo naranja 16 (Sukhdev et al., 2017).

Aunque en los gráficos no se puede apreciar detalladamente si existe una diferencia entre las dos condiciones de densidad de corriente manejadas, se puede observar que la banda de absorción de 254 nm con la condición experimental de densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  en contraste con la densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  incrementa a los 25 minutos de electrólisis.

Posteriormente para ver el efecto del flujo volumétrico se realizó un estudio de la absorción normalizada con respecto al tiempo Figura 27 ya que es muy importante

el cuidado de la velocidad de transferencia del contaminante hacia la superficie del electrodo, para mejorar el rendimiento de la degradación.

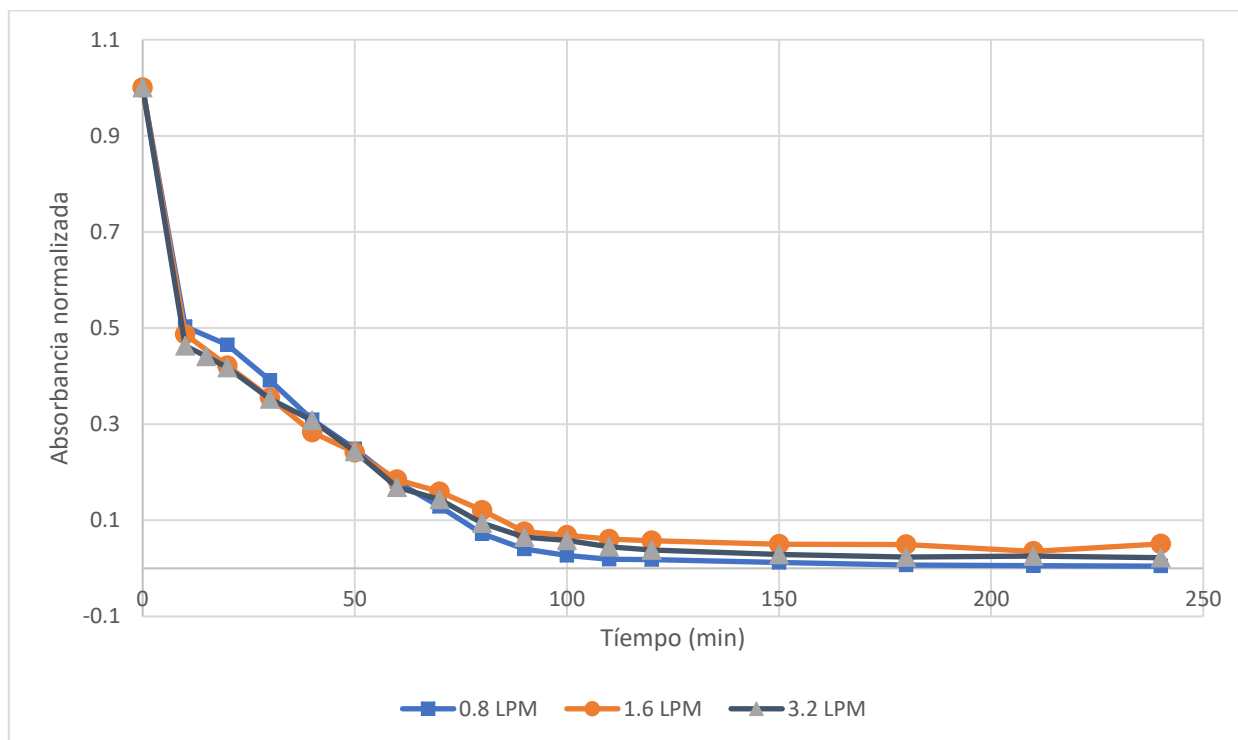


Figura 27. Comportamiento del decaimiento de absorción a una longitud de onda de 494 nm con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y un reactor tipo filtro prensa FM01-LC a una densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

Como observamos en la figura 27, el decaimiento de color es considerable a los primeros 10 minutos de degradación, esto puede relacionarse con las cantidades de radicales hidroxilos en la superficie del electrodo BDD, los cuales son los agentes encargados de degradar al colorante, un comportamiento similar fue informado en la literatura al degradar el NR16 utilizando electrodos BDD (Andrade et al., 2009).

Después de 10 min de electrólisis la disminución de la absorbancia es menos rápida, debido a la adsorción de especies en la superficie del electrodo. Estas especies podrían ser oxígeno en forma de burbujas o productos resultantes de la degradación del colorante, los cuales interfieren con la degradación del colorante en la superficie del electrodo (Gomes et al., 2009).

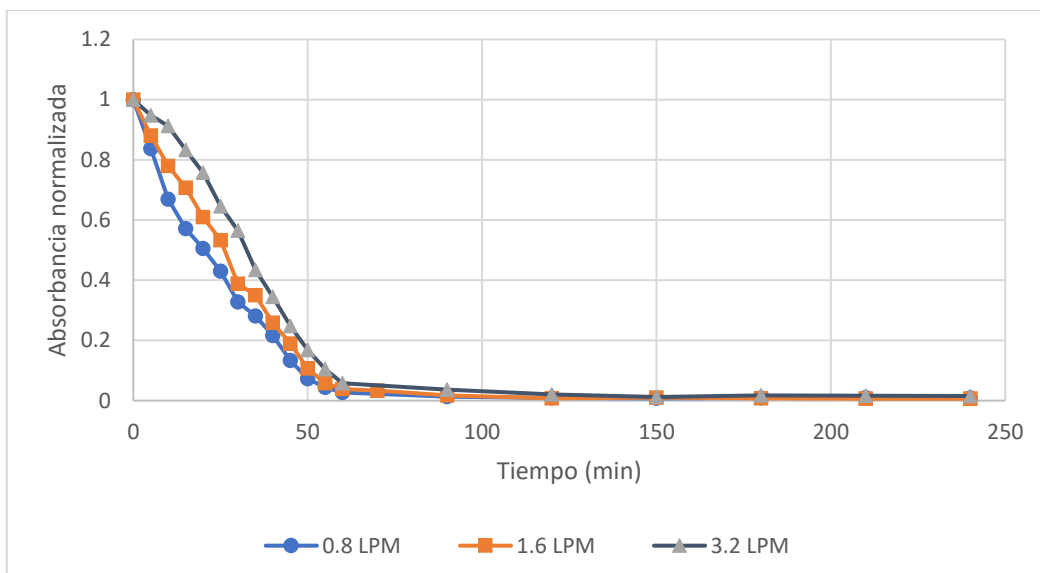
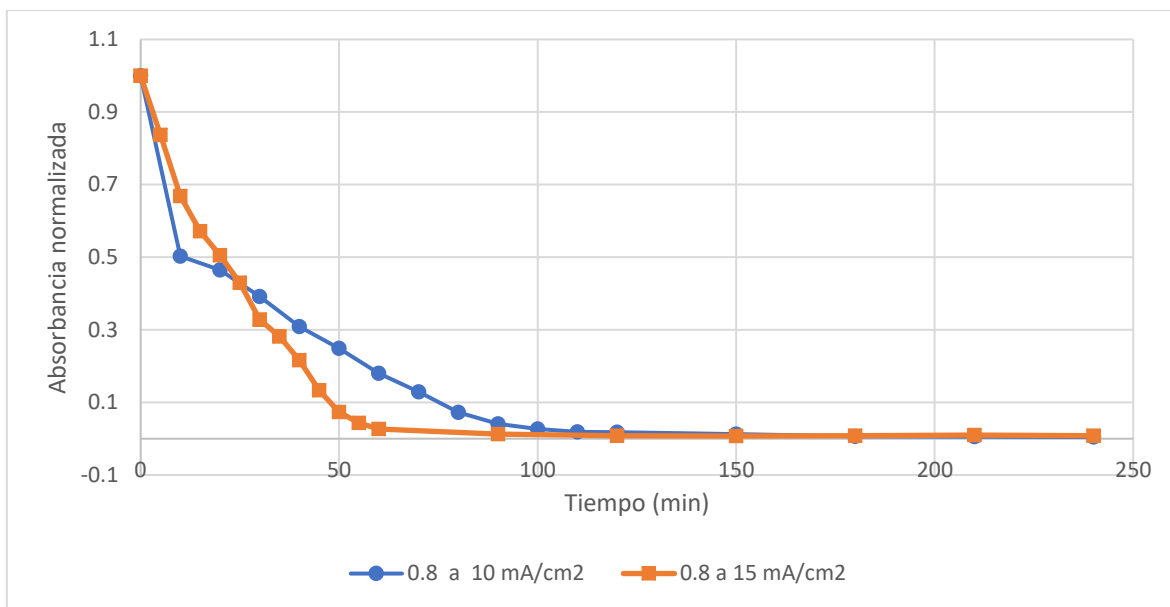


Figura 28. Comportamiento del decaimiento de absorción una longitud de onda de 494 nm con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un reactor tipo filtro prensa FM01-LC a una densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

La Figura 27 a una densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , inferior a la de la Figura 28, se aprecia claramente que el flujo no afecta la rapidez, lo que significa que las condiciones de trabajo no se encuentran gobernados por la transferencia de masa (Andrade et al., 2009).

Por el contrario, en la Figura 29 se observa cuando se analiza un cambio en la densidad de corriente y con un mismo flujo, se muestra que excepción de los primeros diez minutos de electrólisis, la rapidez de decoloración es mayor a  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , de tal forma que a los 60 min, el color ha desaparecido por completo, mientras que a  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , el color desaparece a los 100 min de electrólisis.



**Figura 29.** Comportamiento del decaimiento de absorción a una longitud de onda de 494 nm con flujo de 0.8 LPM a densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  y  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y un reactor tipo filtro prensa FM01-LC.

La banda de absorción de 254 nm se relaciona con los grupos, benceno y naftaleno, el comportamiento de la absorbancia durante la degradación es casi el mismo a una densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  con respecto a la densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  (Figura 30).

Se observa que aproximadamente a los 10 minutos de la degradación con una densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  en lugar de decaer la absorbancia, empieza a incrementar esto nos indica que probablemente se estén creando especies químicas que están absorbiendo en la misma banda, posteriormente a los 30 minutos de degradación, la absorción empieza a disminuir y se aprecia que esta banda desaparece al finalizar la degradación, por lo que quiere decir que los compuestos que absorben en la región ultravioleta fueron degradados a otras especies.

El mismo comportamiento del incremento en la banda de absorción se presentó con un flujo de 1.6 LPM a la misma densidad de corriente al comenzar la degradación (Figura 31).

Un estudio del decaimiento de color, también se realizó para la banda de absorción de 386nm y se encuentra en el Anexo E.

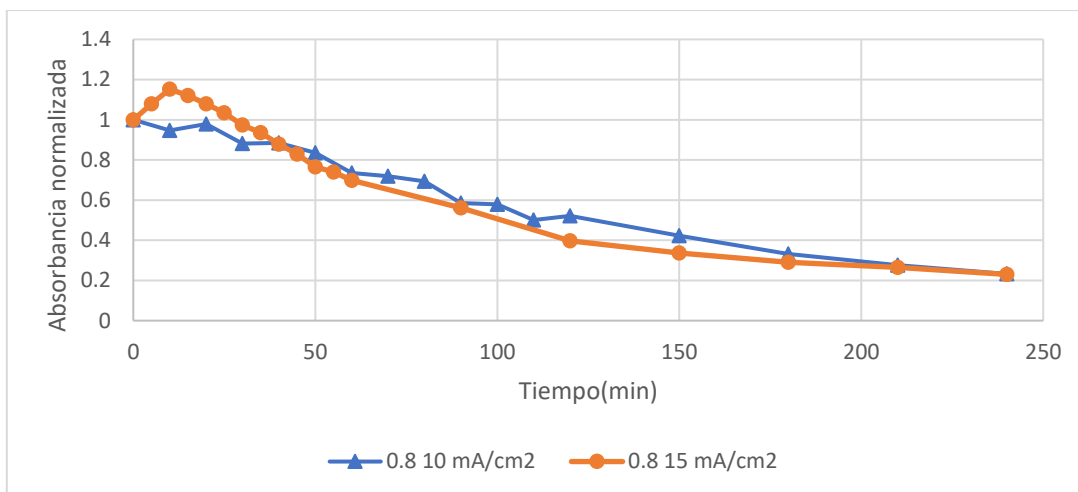


Figura 30. Comportamiento del decaimiento de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm durante la degradación de RN16 en reactor tipo filtro prensa FM01-LC con un flujo de 0.8 LPM y a dos densidades de corriente ,10 y 15  $\frac{mA}{cm^2}$ .

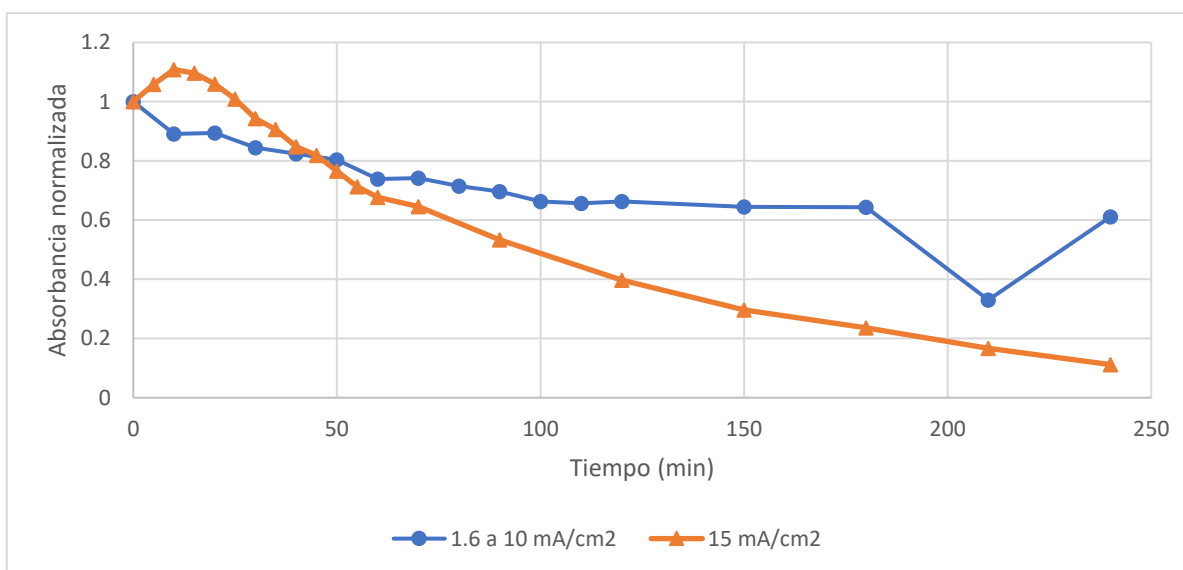


Figura 31. Comportamiento del decaimiento de la absorbancia a una longitud de onda de 254 nm durante la degradación de RN16 en reactor tipo filtro prensa FM01-LC con un flujo de 1.6 LPM y a dos densidades de corriente ,10 y 15  $\frac{mA}{cm^2}$ .

Finalmente se puede decir que después de las 4 horas de degradación las bandas máximas de absorción en todos los casos disminuyen apreciablemente (Figura 32), pero no quiere decir que la materia orgánica se haya degradado completamente, ya que la ruptura del colorante derivó en más productos que probablemente son compuestos orgánicos de cadenas pequeñas.

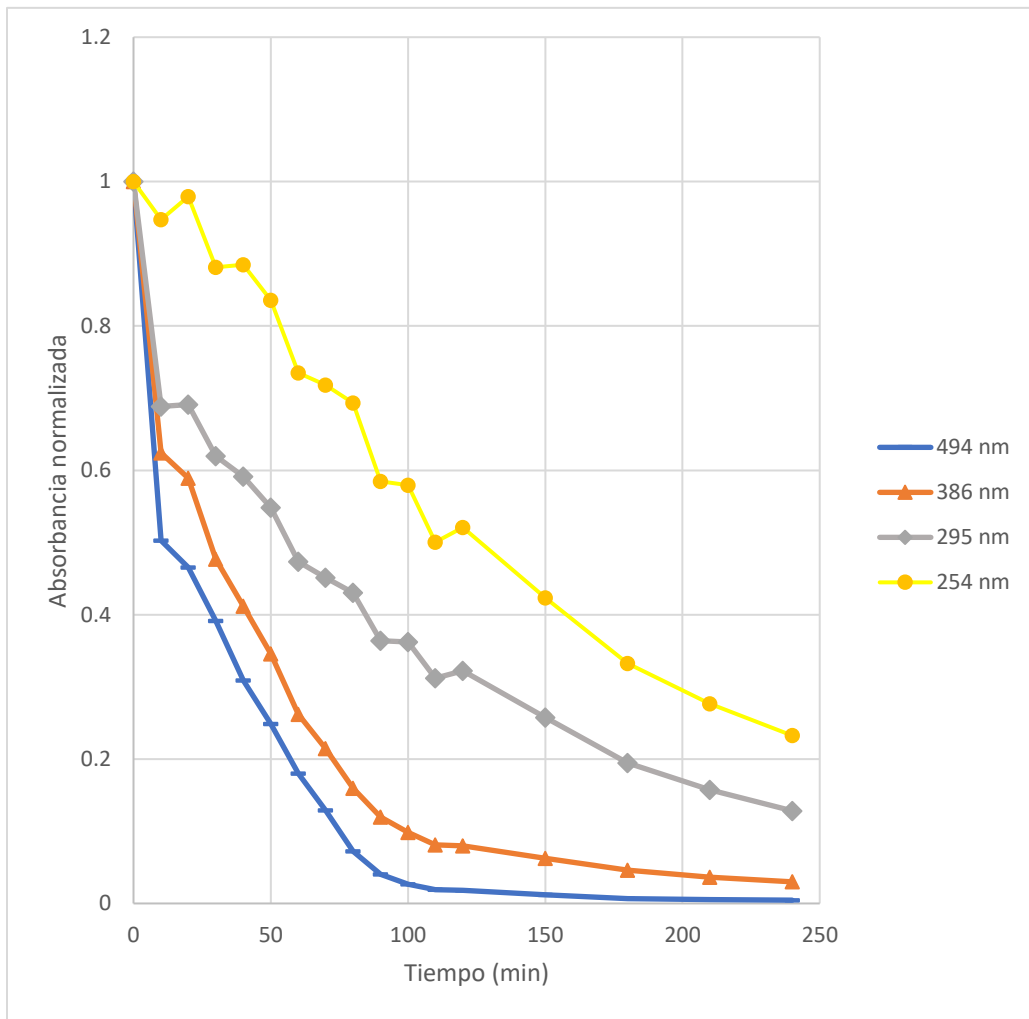
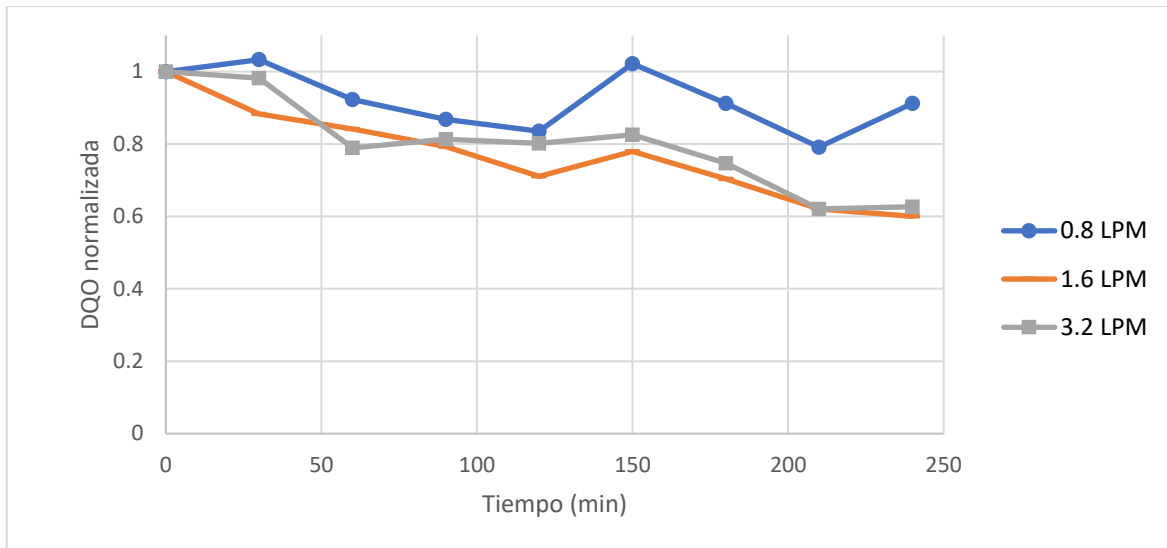


Figura 32. Comportamiento del decaimiento de la absorbancia a diferentes longitudes de onda durante la degradación de RN16 en un reactor tipo filtro prensa FM01- LC con un flujo de 0.8 LPM y una densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

#### 4.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Se procedió con el estudio de la demanda química de oxígeno, que es una forma indirecta de medir la materia orgánica presente en la muestra del efluente.





**Figura 33. Comportamiento de la DQO durante la degradación de NR16 en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a densidad de corriente de  $\frac{10mA}{cm^2}$ .**

En la Figura 33 se muestra la demanda química de oxígeno normalizada contra el tiempo de electrólisis a los tres flujos volumétricos manejados y a una densidad de corriente de  $\frac{10mA}{cm^2}$ , donde no se muestra un efecto significativo de los flujos volumétricos. Sin embargo, se obtuvo una disminución del 10 % a un flujo volumétrico de 0.8 LPM, mientras que a 1.6 y 3.2 LPM se obtuvo una disminución del 40 % de la DQO total.

Con el cambio en la densidad de corriente, la demanda química de oxígeno disminuyó apreciablemente, los resultados se muestran en la figura 34. Para un flujo volumétrico de 0.8 LPM se tiene una disminución del 58 % de DQO, mientras que a 1.6 y 3.2 LPM, la disminución es de 85 y 24 % de DQO, respectivamente. Por lo que se puede inferir que no hay una tendencia al cambiar el flujo, hay una variación, pero no sigue algún patrón.

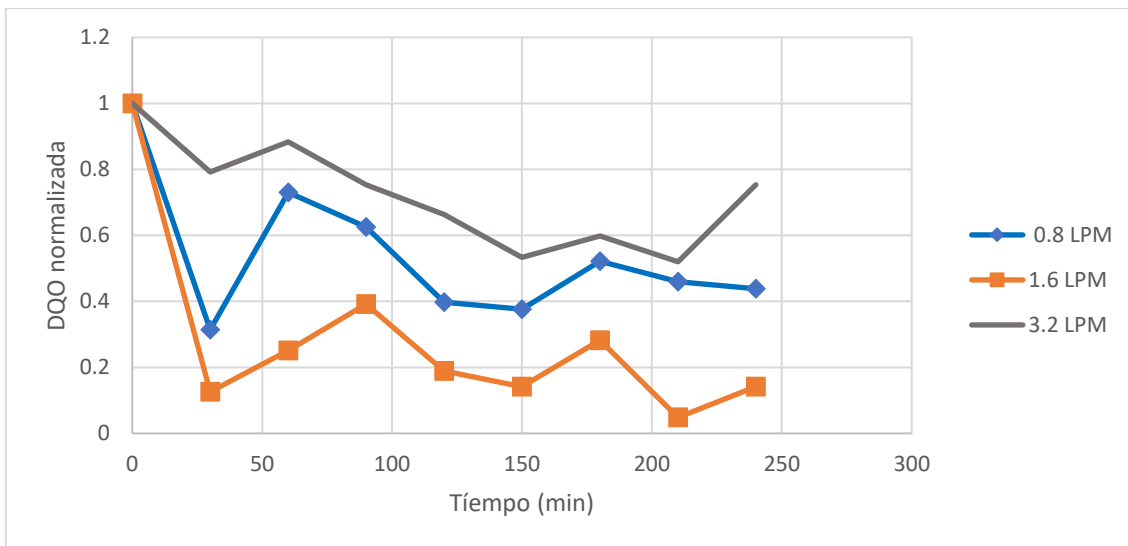


Figura 34. Comportamiento de la DQO durante la degradación de NR16 en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a una densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

### 4.3. CINÉTICA QUÍMICA

Una parte fundamental, es estudiar la rapidez con la que se degrada el colorante.

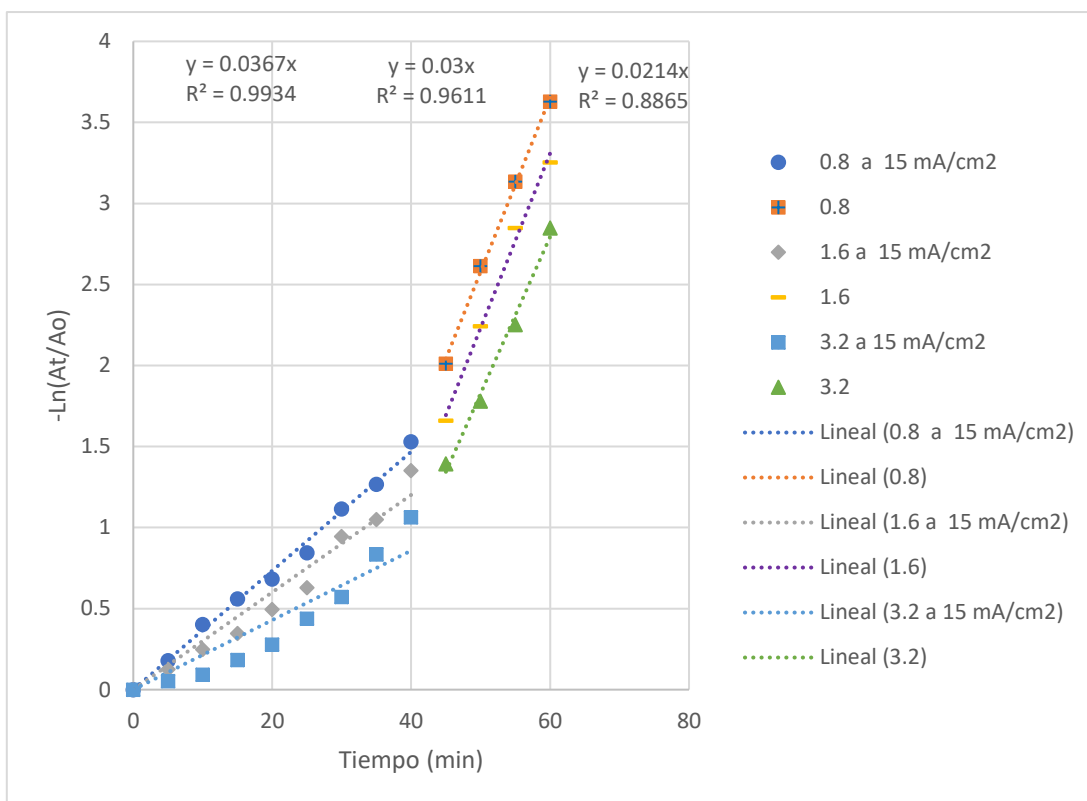
Sukhdev et al. (2017) acoplaron el orden de reacción de pseudo primer orden en el estudio de la degradación de reactivo naranja 16 en un sistema de óxido reducción con Cloramina T (CAT)/IrCl<sub>3</sub> /HClO<sub>4</sub>, y midieron la velocidad de reacción en intervalos de tiempo con respecto al cambio de absorción en la región visible.

Bilgi y Demir (2014) estudiaron la cinética de foto oxidación del colorante reactivo naranja 16 y lo relacionaron con una reacción de pseudo primer orden de acuerdo con la ecuación 8.

$$-\ln \frac{C_t}{C_o} = kt \dots\dots\dots (10)$$

Donde C<sub>t</sub> es la concentración a un tiempo, C<sub>o</sub> es la concentración inicial, k la constante cinética y t tiempo.

Considerando que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración es posible trazar la gráfica de primer orden en términos de absorbancia, como se muestra en la Figura 35 para una longitud de onda de 494 nm.



**Figura 35. Cinética de reacción para flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  un reactor tipo filtro prensa FM01-LC y a una longitud de onda de 494 nm, los puntos pertenecen a los datos experimentales y las líneas al ajuste de la regresión lineal.**

De la Figura 35 se obtuvieron las constantes de rapidez ( $k$ ), encontrando que para un flujo de 0.8 LPM, tenemos una constante de  $0.0367 \text{ min}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , y conforme aumenta el flujo, el valor disminuye, por lo que para un flujo de 1.6 LPM la constante fue de  $0.03 \text{ min}^{-1}$  y para un flujo de 3.2 LPM,  $0.214 \text{ min}^{-1}$ . Los valores de  $k$  obtenidos en este trabajo están en el intervalo de los que obtuvo Gomes et al. (2011) cuando degradaron el reactivo naranja 16 en un reactor de flujo manteniendo 2 condiciones de voltaje constante.

Los datos experimentales fueron tratados en dos etapas, la primera evaluada con la ecuación 10, presenta buenos valores de correlación, la segunda etapa de los datos experimentales muestra otra pendiente que podría relacionarse con otro fenómeno ocurrido durante la degradación.

De manera similar, se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden a las cuatro longitudes de onda de las bandas de absorción del colorante (254, 295, 386, 494 nm). La tabla 7 muestra los valores de las constantes

de velocidad de reacción obtenidos durante 4 horas, se distingue que las constantes para una longitud de onda de 494 nm y 386 nm, correspondientes al espectro visible, disminuyen si se incrementa el flujo esta tendencia se presenta a las dos condiciones de densidad de corriente y en el anexo F se encuentra la gráfica en donde se obtienen las constantes para el grupo azo que se relaciona a la banda de 386 nm.

**Tabla 7. Constantes de pseudo primer orden para la degradación del reactivo naranja 16, en un reactor filtro prensa con un ánodo de BDD.**

Densidad de corriente 10 mA/ cm <sup>2</sup>								
Flujo LPM	$\lambda=494$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=386$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=295$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=254$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>
0.8		0.0249		0.0198		0.0102		0.0046
1.6		0.245		0.0188		0.0099		0.0043
3.2		0.0189		0.0159		0.0095		0.0035
Densidad de Corriente 15 mA/ cm <sup>2</sup>								
Flujo LPM	$\lambda=494$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=386$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=295$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>	$\lambda=254$ nm	$k$ min <sup>-1</sup>
0.8		0.0367		0.0258		0.0095		0.0078*
1.6		0.03		0.0226		0.009		0.0079*
3.2		0.0214		0.0197		0.0097		0.0087*

NOTA: Los valores marcados con \* se les hizo el tratamiento tomando en cuenta que presenta un incremento en la absorbancia el cual fue descartado para el tratamiento de los datos.

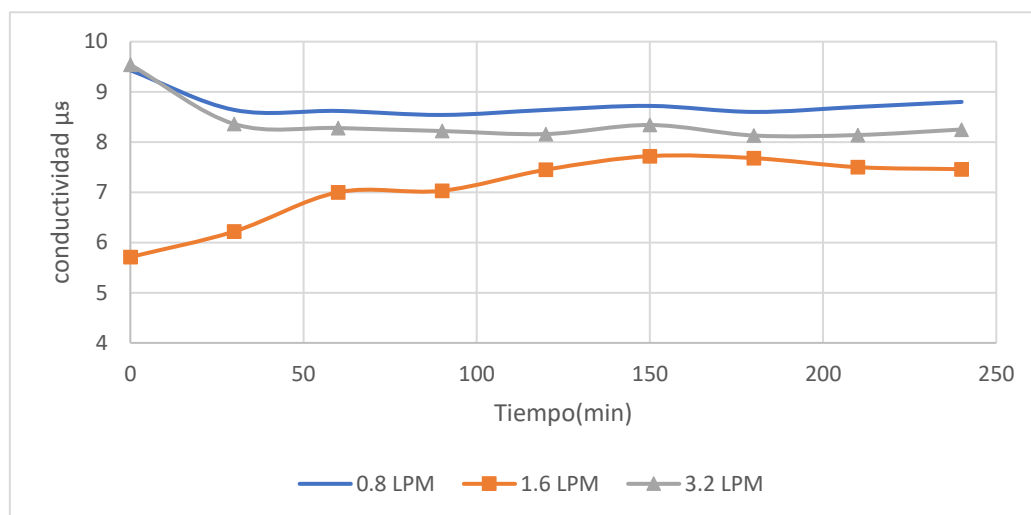
Por el contrario, cuando se observan las constantes de velocidad de reacción a longitudes de onda de 295 nm y 254 nm, a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> siguen manteniendo la misma tendencia de ir disminuyendo conforme aumenta el flujo, pero a una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup> con las mismas bandas de absorción el efecto se invierte, conforme aumenta el flujo las constantes de primer orden empiezan aumentar.

#### 4.4. COMPORTAMIENTO QUÍMICO

Por otra parte, durante la degradación del colorante NR16, se forman compuestos inocuos que pueden estar en forma de iones, o bien compuestos en forma gaseosa que pueden pasar a la atmósfera. Con el fin de conocer posibles cambios en el contenido de iones se midió la conductividad durante la degradación; en la Figura 36 se muestra una gráfica de tiempo de electrólisis contra la conductividad, en donde a un flujo volumétrico de 1.6 LPM la conductividad inicia en 5.8  $\mu$ S y en los primeros 60 min incrementa a 7  $\mu$ S que es el tiempo en donde tiene la mayor decoloración el NR16 (figura 38), y cuando se tiene las 4 horas de experimentación la conductividad termina en 7.4  $\mu$ S.

Este incremento está asociado a compuestos minerales que son producto de degradación del NR16, tal como: NH<sup>4+</sup>, NO<sup>3-</sup>, NO<sup>2-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Mitrovic et al., 2012).

Por otro lado, para los flujos 0.8 y 3.2 LPM, se muestra un comportamiento diferente, donde la conductividad disminuye de 9.5  $\mu\text{S}$  a 8.2 o bien 8.8  $\mu\text{S}$ , esto puede ser debido a que, a las condiciones de trabajo, se generaron productos en forma gaseosa y pasaron a la atmósfera, y no contribuyen a incrementar la conductividad de la solución, también puede ser errores de medición durante la experimentación.



**Figura 36.** Comportamiento de la conductividad con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

En la figura 37 se muestra el comportamiento del pH durante el proceso de degradación del NR16. Se muestra que a los flujos volumétricos de 1.6 y 3.2 LPM inician en un pH de 5.8 y 5.4 respectivamente, se incrementa el valor de pH rápidamente en los primeros 55 min, después el incremento es más lento hasta llegar 7.41 y 7.49. Este incremento es debido a que los radicales  $\bullet\text{OH}$  formados en la superficie del electrodo que pueden reaccionar con el agua o bien entre ellos para formar compuestos como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ , los cuales poseen propiedades alcalinas y esto hace que la solución incremente su pH.

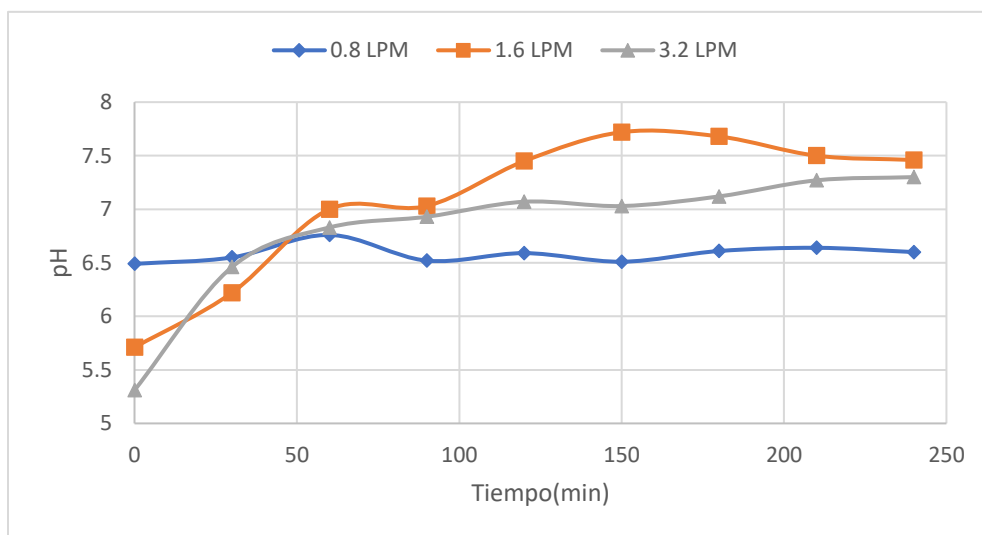


Figura 37. Comportamiento del pH con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ , con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.5. EFICIENCIA DE CORRIENTE

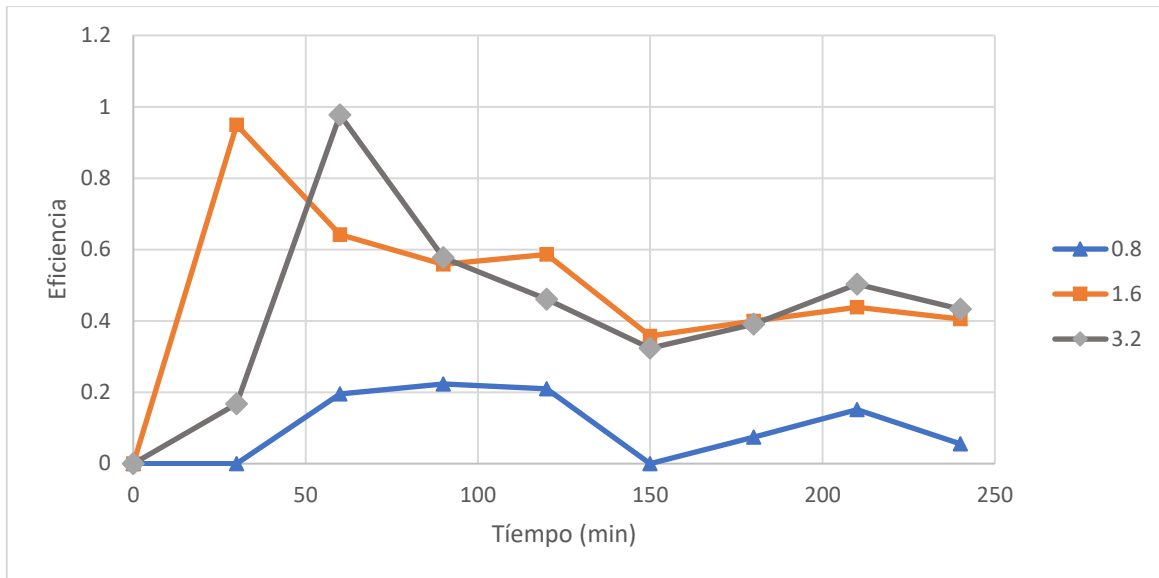
En todos los procesos de oxidación son muy importantes los parámetros de eficiencia de estos, para determinar la eficiencia del proceso se tiene la ecuación 11 (Rodríguez, 2016):

$$\phi = \frac{4FV[DQO_0 - DQO_t]}{It} \dots\dots\dots (11)$$

Donde F corresponde a la constante de Faraday ( $96\,485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ ), V el volumen en  $\text{cm}^3$

DQO en  $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ , I es la intensidad de corriente en Amperes y t el tiempo en segundos.

El estudio de la eficiencia de corriente está representado en la Figura 38, donde se observa que para el flujo de 0.8 LPM, la eficiencia de corriente fue menor en comparación con los otros flujos.



**Figura 38.** Eficiencia de corriente para el proceso de degradación del reactivo naranja 16 en un reactor tipo filtro prensa con un electrodo de BDD con 30 cm<sup>2</sup> de área expuesta, a una densidad de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

La eficiencia para un flujo de 1.6 LPM es mayor para los primeros treinta minutos de tratamiento, posteriormente disminuye y se mantiene en 0.4.

Para un flujo de 3.2 LPM la eficiencia tiende a subir hasta que en los 50 minutos del tiempo de electrólisis empieza a disminuir y finalmente también se mantiene en 0.4.

También se hizo el estudio de la eficiencia de corriente a  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  que se puede observar en el Anexo G, muestra un comportamiento diferente ya que los flujos de 1.6 y 0.8 LPM sobrepasan la idealidad que es 1 y el flujo de 3.2 LPM se encuentra por debajo de 1.

#### 4.6. CONSUMO ENERGÉTICO

Otro parámetro importante es el estudio del consumo energético que se determina de la siguiente manera, ecuación 12:

$$E_c = I * E_{cell} * t \left[ \frac{1}{1000} \right] \dots\dots\dots (12)$$

Donde  $E_c$  es el consumo energético,  $I$  es la intensidad de corriente aplicada,  $E_{cell}$  es el potencial de la celda,  $t$  es el tiempo de electrólisis y  $(1/1000)$  es un factor para pasar de watt a Kilowatt.

Este parámetro multiplicado por la tarifa en la CFE (ecuación 13), para la industria con un servicio básico, obtendremos el costo para degradar un litro de solución de colorante en el reactor filtro prensa con un ánodo de BDD.

$$\text{\$} = kwh * \left( \text{\$} \frac{0.5842}{kwh} \right) \dots\dots\dots (13)$$

**Tabla 8. Consumo de energía y costo del proceso de oxidación en el reactor filtro prensa con un ánodo de BDD.**

Densidad de corriente 10 mA/cm <sup>2</sup>			
FLUJO LPM	Potencial celda(V)	Consumo de energía kWh/L	Gasto \\$ MNX
0.8	6.55	0.00786	0.004591812
1.6	6.57	0.007884	0.004605833
3.2	6.63	0.007956	0.004647895
Densidad de corriente 15 mA/cm <sup>2</sup>			
0.8	7.06	0.01272	0.007431024
1.6	6.83	0.008205333	0.004793556
3.2	6.8	0.008166667	0.004770967

La tabla 8 hace un resumen del consumo de energía y el costo para la degradación de un litro de solución de colorante a las condiciones manejadas, encontrando que a un flujo 0.8 LPM a una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup> es la condición más costosa y las demás condiciones están en el orden de \$ 0.004 a 0.005 el costo por litro de efluente que se quiere tratar.

Gomes et al, 2011.encontró unos valores por debajo a los que se encontraron en este trabajo, pero su estudio se realizó a voltaje constante sin importar la corriente impuesta, su consumo energético es mucho menor al que se obtuvo en este estudio, pero él manejo condiciones de 1.8 V y 2.2 V.



## 5.0. CONCLUSIONES

El presente trabajo cumplió con el objetivo de analizar la degradación y decoloración del colorante reactivo naranja 16 proveniente de la industria textil. Se encontraron resultados favorables ya que se logró degradar el colorante en moléculas de cadena corta, esto se observó con el cambio de coloración y se comprobó con el método espectrofotométrico, el cual nos muestra que si hubo una disminución en la absorción que se determinó durante las 4 horas.

El tratamiento de degradación con el electrodo BDD mostro gran rapidez de decoloración hasta obtener agua incolora, esto es de suma importancia ya que el marco legal para los efluentes provenientes de la industria de pigmentos y colorantes tiene establecido que, aunque el efluente se encuentre dentro de los parámetros de pH y DQO existen otros parámetros importantes como, el color que afecta en gran medida la vida acuática, por la cantidad de materia orgánica presente en el efluente.

Otro parámetro importante es la Demanda Química de Oxígeno, observamos que a la densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , se obtienen mejores resultados en la disminución de este parámetro lo que ayuda hacer un análisis en el costo, para saber si es conveniente llevarlo a escala piloto.

También podemos concluir que la electrooxidación es un tratamiento que, al ser comparado con los tratamientos fisicoquímicos, químicos y biológicos, ofrece una gran ventaja sobre de ellos, principalmente por la eficiente remoción de color, el tiempo en que se realiza el tratamiento y porque no genera ningún lodo como subproducto.

Finalmente este método es un gran avance para solucionar los problemas de contaminación de agua, ofrece gran versatilidad por su fácil manejo de operación en condiciones atmosféricas, con buenas resultados.

## 6.0. ANEXOS

### Anexo A

#### Preparación de la solución de colorante

1. Se preparó la solución a 0.044 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- a. La cantidad necesaria para 1 litro de solución se determinó de la siguiente manera:

Para el colorante

$$\left| \frac{0.044 \text{ mmol}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right| \left| \frac{617.54 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right| \left| \frac{100 \text{ g colorante}}{50 \text{ g colorante}} \right| = 0.05434 \text{ g de colorante}$$

Para el Sulfato de Sodio

$$\text{b. } \left| \frac{0.05 \text{ mol}}{L} \right| \left| \frac{142.04 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol}} \right| \left| \frac{100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \right| = 7.102 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

2. Pesar las cantidades correspondientes de cada compuesto.
3. Disolver en agua desionizada.
4. Finalmente adicionar los compuestos al matraz aforado de 1 L y aforar, con agua desionizada.

## Anexo B

### Preparación de soluciones para Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es referida a la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica presente en el agua residual susceptible a la oxidación con el dicromato en un medio ácido (Ramalho, 1996).

Para realizar el procedimiento se necesita una solución catalizadora y solución digestora de estas se indicará el procedimiento para su preparación (Mateo, 2013).

#### **Solución Digestora**

- Por dos horas se secó aproximadamente 12 g de  $K_2Cr_2O_7$ , se dejó enfriar 3 horas en el desecador.
- Después se pesó exactamente 10.564 g de  $K_2Cr_2O_7$ , frío.
- En un matraz Erlenmeyer de 250 mL cubierto de papel aluminio, se colocó 125 mL de agua destilada, se agregó poco a poco los 10.564 g de  $K_2Cr_2O_7$ , hasta disolver completamente.

NOTA: Si el dicromato no se disuelve adicionarle calor máximo a 40 °C.

- Se pesó 8.325 g  $HgSO_4$  y se agregó al matraz de 250 mL, hasta que se disolviera totalmente.
- En un baño de hielo, dentro de una campana de extracción se adicionó 41.75 mL de  $H_2SO_4$  concentrado. Se tuvo mucho cuidado de adicionar el ácido.
- Se enfrió la solución y se vertió en un matraz aforado de 250 mL, posteriormente se aforó con agua desionizada.

#### **Solución Catalizadora**

- En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, envuelto en aluminio se adicionó 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, se agitó constantemente y se adicionó poco a poco 2.53 g de sulfato de plata.
- Se dejó de 1 a dos días agitando para que se disolviera totalmente, después se vertió en un matraz aforado de 250 mL, previamente envuelto

## Anexo C

### Espectrofotometría

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que se basa en la absorción de las radiaciones electromagnéticas en una molécula (Figura 23). La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración (Burriel et al., 2008)

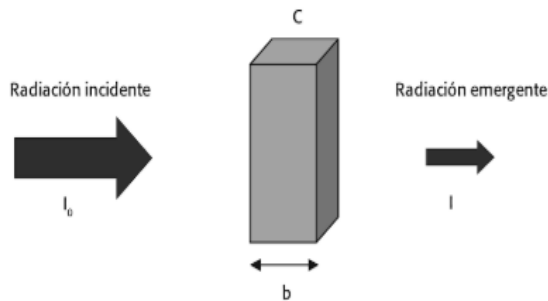


Figura 39. Fenómeno de la Absorción a través de una celda. (Sierra et al., 2010).

La aplicación más importante es en el estudio del comportamiento de componentes orgánicos.

Existen bandas características de absorción UV-visible de las moléculas orgánicas, el estudio de las bandas en sus espectros UV-visible respectivos son útiles para entender la estructura de los compuestos orgánicos (Burriel et al., 2008).

Para determinar la absorción como objeto de estudio para monitorear el decaimiento de color durante la degradación del reactivo naranja 16 en el reactor filtro prensa FM01-LC con un electrodo de diamante dopado con boro, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se prendió el espectrofotómetro (Tabla 5), se colocó una memoria USB en la parte inferior del equipo para guardar los resultados.
2. Se ajustó el espectrofotómetro con una línea base con agua desionizada.
3. Se limpió perfectamente la celda de vidrio.
4. Se realizó un primer barrido con agua, también se ajustó la longitud de onda inicial y final para analizar las muestras.
5. El primer barrido del espectro de absorción corresponde a la muestra inicial, sin ningún tratamiento.
6. Posteriormente se analizaron las muestras que fueron extraídas cada 10 min y después las muestras extraídas cada 30 min.
7. Entre el análisis de cada muestra, se limpió perfectamente la celda con agua destilada y después se agregó la muestra a analizar.
8. Se usaron guantes en el paso 7 para evitar alguna interferencia.

## Anexo D

### **Procedimiento para determinar Demanda Química de Oxígeno**

- Se tomó una alícuota de 2 mL de las muestras obtenidas cada 30 min, y se adicionaron en un tubo con tapas roscada.
- Posteriormente se adicionó 1 mL de solución digestora.
- Después 2 mL de solución catalizadora.
- Siempre se siguió el orden anterior.
- Se cerraron los tubos, se agitó y liberó la presión de los vapores, se cerró perfectamente bien los tubos.
- Posteriormente se puso a digestión los tubos, durante 2 horas.
- Se esperó a que se enfriaran las muestras
- Se midió la muestra menos concentrada a la más concentrada.
- Se midió la absorción a una longitud de onda de 600 nm.
- Cuidar que la celda de vidrio este perfectamente limpia.

## Anexo E

### Banda de Absorción 386 nm

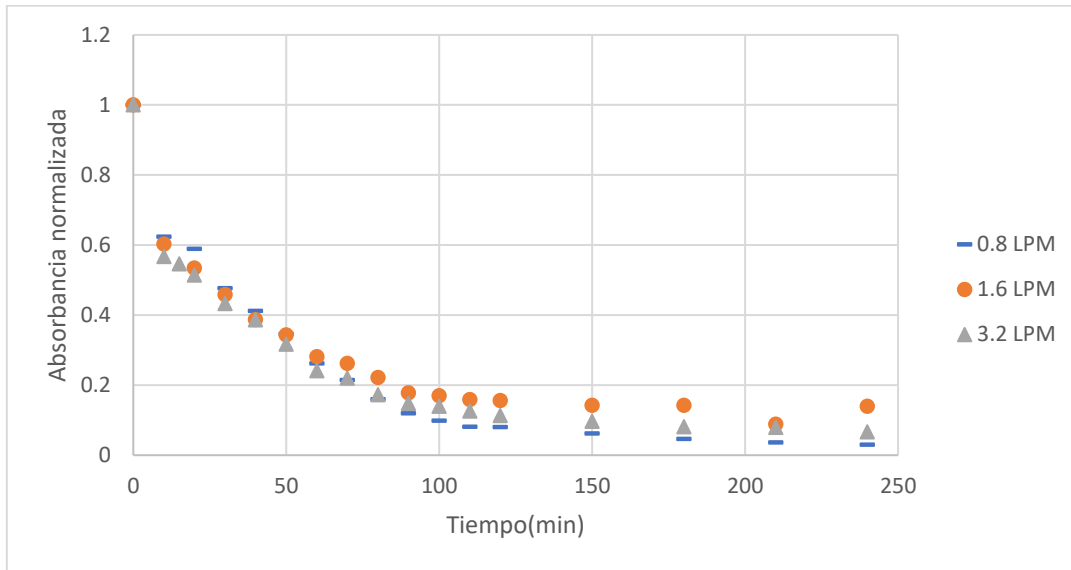


Figura 40. Comportamiento del decaimiento de absorción una longitud de onda de 386 nm con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y un reactor tipo filtro prensa FM01-LC a una densidad de corriente de  $\frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

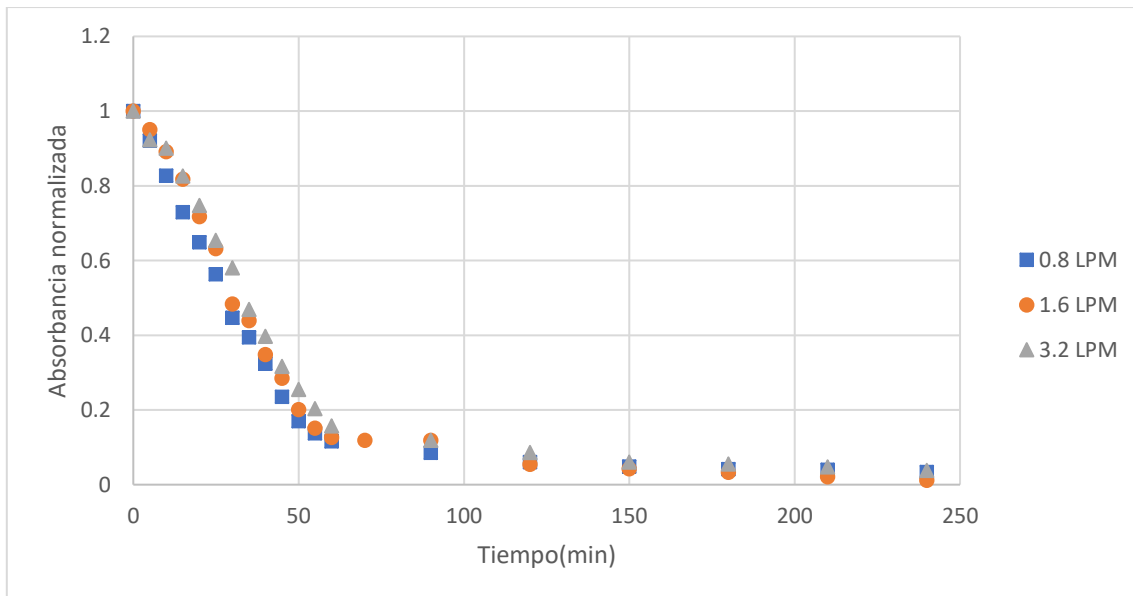


Figura 41. Comportamiento del decaimiento de absorción a una longitud de onda de 386 nm con flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM con un litro de solución 0.043 mM del colorante reactivo naranja 16 en 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y un reactor tipo filtro prensa FM01-LC a una densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$ .

# Anexo F

## Cinética de reacción

### Banda de Absorción de 386 nm

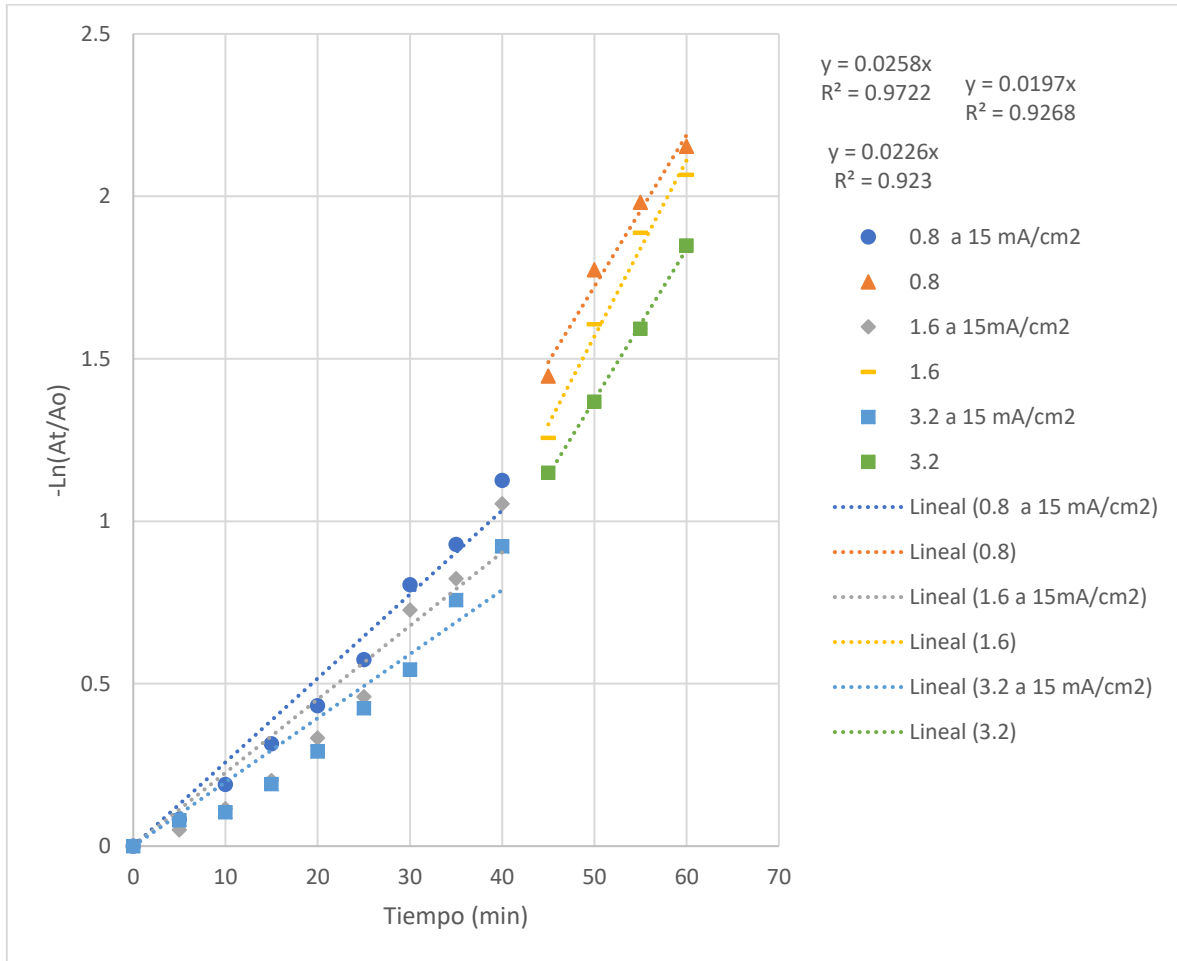


Figura 42. Cinética de reacción para flujos de 0.8, 1.6 y 3.2 LPM a densidad de corriente de  $\frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2}$  un reactor tipo filtro prensa FM01-LC y a una longitud de onda de 386 nm, los puntos pertenecen a los datos experimentales y las líneas al ajuste de la regresión lineal.

## Anexo G

### Eficiencia de corriente

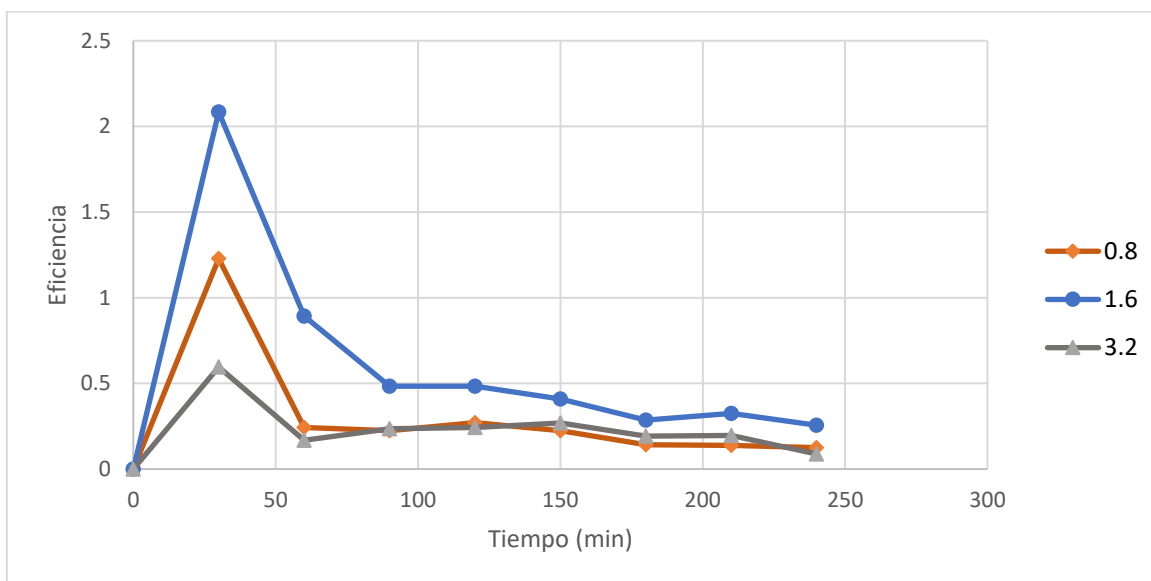


Figura 43. Eficiencia de corriente para el proceso de degradación del reactivo naranja 16 en un reactor tipo filtro prensa con un electrodo de BDD con 30 cm<sup>2</sup> de área expuesta, a una densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup>.



## 7.0. BIBLIOGRAFÍA

1. Aglada A., Urtiaga A., Ortiz I., Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* 84(2009)1747-1755.
2. Aguilar M., Saéz J., Worens M., Soler A., Ortuño J., Tratamiento fisicoquímico de aguas residuales: coagulación-floculación, Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones, 1ªEdición, España (2002) 151.
3. Andrade L., Tasso T., da silva D., Rocha-Filho R., Bocchi N., Biaggio S., On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the reactive Orange 16 dye. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2024-2030.
4. Asghar A., Raman A., Daud Wan., Advanced oxidation processes for in situ production of hydrogen peroxide /hydroxyl radical for textiles waste water treatment: a review. *Journal of cleaner Production* 84 (2015) 826- 838.
5. Barrera C., Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales, Editorial Reverte, 1ªEdición, Barcelona (2014)328.
6. Basha C., Sendhil J., Selvakumar K., Muniswaran P., Woo Lee C., Electrochemical degradation of textiles dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. *Desalination* 285(2012)188-197.
7. Bilgi S., Demir C., Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography – mass spectrometry. *Dyes and Pigments* 66(2005) 69-76.
8. Brillas E., Martinez-Huitle C. A., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 166-167(2015)603-643.
9. Burriel M., Lucena F., Jimeno S., Hernández J., Química Analítica Cualitativa. Thomson Editores, 18ªEdición, España (2008)1054.
10. Butrón E., Juárez M. E., Solis M., Teutli M., González I., Nava J. L., Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6888-6894.
11. Can O. T., Koby M., Demirbas E., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.
12. Fukuzaki S., Mechanisms of Actions of Sodium Hypochlorite in cleaning and Disinfection Processes. *Biocontrol Science* 11(2006)147-157.
13. Gomes L., Freitas R. G., Malpass G. R. P., Pereira E.C., Motheo A. J., Pt film electrodes prepared by the pechini method for electrochemical

- decolourisation of reactive Orange 16. *Journal of Applied Electrochemistry* 39(2009) 117-121.
14. Gomes L., Miwa D. W., Malpass G., Motheo A., Electrochemical degradation of the dye reactive Orange 16 using electrochemical Flow- cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22(2011)1299-1306.
  15. Guelli S., Santos K., Ulson de Souza A., Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials* 179(2010) 35-42.
  16. Gutiérrez A., Degradación electroquímica de un colorante artificial en un reactor tipo batch. Tesis Licenciatura UAEM (2013)1-74.
  17. Hunger k., *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, 3<sup>er</sup>a Edición, Alemania (2003)685.
  18. Khandegar V., Saroha Anil., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environment Management* 128(2013)949-963.
  19. Kobya M., Can O., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials* B100(2003)163-178.
  20. Lockuán F. E., *La Industria Textil y su control de Calidad. Capítulo V: Tintorería Libro Digital Publicado el 22 de noviembre de 2012.* (161).
  21. Macy R., *Química Orgánica simplificada*, Editorial Reverte, España 1<sup>a</sup> Edición (1992) 503.
  22. Martínez -Huitle C., Viera dos Santos E., Medeiros de Araújo D., Panizza M., Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 674 (2012) 103-107.
  23. Mateo N., Incineración electroquímica del colorante Índigo para el tratamiento de efluentes textiles en un reactor filtro prensa FM01-LC. Tesis Licenciatura UNAM (2013)1- 76.
  24. Migliorini F. L., Alves S. A., Lanza M.R.V., Baldan M. R., Ferreira N.G., Anodic Oxidation of wastewater containing the Reactive Orange 16 Dye using heavily Boron- doped diamond electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 192(2011) 1683-1689.
  25. Mijin D., Tomić V., Grgur B., Electrochemical decolorization of the reactive Orange 16 dye using a dimensionally stable Ti/PtOx anode. *Journal of the Serbian Chemical Society* 80(2015)903-915.
  26. Mitrovic J., Radovic M., Bojic D., Anđelkovic T., Purenovic M., Bojic A., Decolorization of textiles azo dye reactive Orange 16 by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (2012)465-481.

27. Nidheesh P., Zhou M., Oturan M., An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197(2018)210-227.
28. Norma Oficial Mexicana., NOM-001-ECOL-1996., Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de La Federación el 6 de enero de 1997.
29. Norma Oficial Mexicana., NOM-065-ECOL-1994., Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes provenientes de la Industria de pigmentos y colorantes. Publicada en el Diario Oficial de La Federación el 5 de enero de 1995.
30. Palma-Goyes R., Guzmán- Duque F., Peñuela G., González I., Nava J., Torres-Palma R., Electrochemical degradation of cristal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere* 81(2010)26-32.
31. Panizza M., Cerisola G., Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.* 109(2009) 6541-6569.
32. Pearce C., Lloyd J., Guthrie J., The removal of colour from textile waste water using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179-196.
33. Ramalho R., Tratamiento de aguas residuales, Editorial Reverte, España (1996) 707.
34. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77 (2001)247-255.
35. Rodríguez F., Estudio electroquímico de ánodos dimensionalmente estables para la electrogeneración de cloro activo en un reactor de flujo continuo aplicado a la degradación de índigo carmin y negro reactivo 5, Tesis Doctorado UNAM (2016) 1- 123.
36. Rodríguez F., Rivero P., Lartundo- Rojas L., Preparation and characterization of Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- doped Ti/RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for dye decolorization by means of active chlorine. *Journal of Solid-State Electrochemistry* 18 (2014) 3153–3162.
37. Särkkä H., Bhatnagar A., Sillanpää M., Recent Developments of electro-oxidation in water treatment -A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 754(2015)46-56.
38. Sierra I., Pérez D., Gómez S., Morante S., Análisis Instrumental. Netbiblo, 1ª Edición, España (2010)239.
39. Singh S., Mohan S., Sinha A., Singh G., Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. *IPCBE* 4 (2011)271-275.
40. Solano A., Costa de Araújo C., Viera de Melo J., Peralta-Hernández J., Ribeiro da Silva D., Martínez- Huitle C., Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond

electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology.  
Applied Catalysis B: Environmental 130-131(2013)112-120.

41. Stasinakis A., use of select advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment -a mini review. Global NEST Journal 10 No 3 (2008)376-385.
42. Sukhdev A., Manjunatha A., Puttaswamy., Decolorization of reactive orange 16 azo dye in waste water using  $CAT/IrCl_3/HClO_4$  redox system: Delineation of kinetic modeling and mechanistic approaches. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 70(2017)150- 160.
43. Toro A., Ponce M., Decoloración de aguas residuales textiles por oxidación electroquímica, empleando electrodos de  $Ti/CO_3O_4$  y de  $Ti/PbO_2$ . Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI 13(2010) 11-16.
44. Walsh F., A first course in Electrochemical Engineering, The Electrochemical Consultancy, New York (1993)381.
45. Weber W., Control de calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Editorial Reverte Reimpresión, España (2003)631.