

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
del 3 de abril de 1981



“DEGRADACIÓN DE BENTAZÓN POR PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN
ELECTROQUÍMICA USANDO ÁNODOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

NOÉ VALLADARES VALLADARES

Director de Tesis: Dr. Rubén César Vásquez Medrano

Codirector de Tesis: Dr. Jorge Guillermo Ibáñez Cornejo

Ciudad de México,

2018

Resumen

En este trabajo se estudió la degradación del plaguicida bentazón en solución acuosa por medio de procesos electroquímicos de oxidación avanzada, basada en la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ debido a su alto poder oxidativo permite la degradación del plaguicida mencionado. Para realizar el estudio, se usaron dos celdas electroquímicas: una celda dividida (tipo H) y una celda no dividida (tipo Condiacell[®] modificada). En ambas celdas tanto el ánodo como el cátodo fueron de diamante dopado con boro soportado en silicio (BDD-Si, por sus siglas en inglés).

La celda H consta de un ánodo y un cátodo en un arreglo vertical paralelo con un área geométrica de contacto de 20 cm^2 cada uno. Esta celda está dividida en dos compartimentos mediante una membrana de intercambio catiónico Nafion[®] 424, con lo cual se pueden monitorear las reacciones anódicas y catódicas de forma separada.

La celda no dividida (Condiacell[®] modificada) consta de un arreglo de tres electrodos: cátodo-ánodo-cátodo de manera vertical y en paralelo, con un área geométrica de contacto de 50 cm^2 (cátodo) y para el ánodo de 100 cm^2 .

En ambas celdas se evaluó el efecto de la densidad de corriente, el flujo volumétrico y la concentración inicial del bentazón. Para la celda H se usaron densidades de corriente de: 2.5 , 5.0 y 7.5 mA/cm^2 ; mientras que el flujo fue de 500 mL/min . Para la celda no dividida se manejaron densidades de corriente de 0.5 , 1.0 y 1.5 mA/cm^2 ; mientras que los flujos volumétricos fueron de 280 , 500 y 750 mL/min . Las concentraciones iniciales de bentazón para ambas celdas fueron de 10 , 50 y 100 mg/L . Para todos los ensayos experimentales se utilizó como electrolito soporte una solución amortiguadora 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.

Se determinó la eficiencia y el rendimiento del proceso mediante seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT), la energía consumida por kilogramo de contaminante destruido, el tiempo de tratamiento, la energía usada en el tratamiento (kWh/L), el consumo específico de energía, E_{sp} , (kWh/mol DQO) y la eficiencia instantánea de corriente (ICE).

Las mejores condiciones operacionales para la celda H, fueron: un valor de EOI (índice electroquímico de oxidación) de 0.65 y un valor de E_{sp} (energía específica consumida) de $1,136.53\text{ kWh/kmol DQO}$. Para la celda no dividida, bajo las mejores condiciones experimentales se obtiene un valor de EOI igual que en la celda tipo H, sin embargo, la cantidad de (E_{sp}) es de $550.39\text{ kWh/kmol DQO}$ durante el mismo tiempo de reacción (330 min) para ambas celdas.

Agradecimientos

A Dios, por darme la fuerza y la sabiduría de seguir en el camino a pesar de los obstáculos encontrados.

A mis padres y hermanos, por todos los consejos y apoyo incondicional de todas las decisiones tomadas en esta etapa.

A mis asesores por compartirme todo el conocimiento y ayudarme a explorar nuevos caminos en la ciencia.

A la Universidad Iberoamericana, por todas las prestaciones y facilidades para desarrollar este trabajo de investigación.

Dedicatoria

A ti que a pesar de todos los pequeños y grandes obstáculos encontrados al final decidiste apoyarme para seguir en este trabajo de investigación.

Contenido	5
Capítulo 1. Introducción	9
Capítulo 2. Marco Teórico	12
2.1 Plaguicidas.....	13
2.1.1 Bentazon.....	14
2.2 Procesos Avanzadosde Oxidación.....	16
2.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (EDDB).	17
2.4 Celdas Electroquímicas	20
Capítulo 3. Objetivos	54
Capítulo 4. Metodología.	57
4.1 Reactivos, Materiales y Equipo	58
4.2 Métodos.....	61
4.3 Métodos Analíticos.....	65
Capítulo 5. Resultados y Análisis	67
5.1 Celda H.....	72
5.2 Celda DiaChem modificada.....	79
5.3 Coeficiente de difusión	87
Capítulo 6. Conclusiones	90
Referencias Bibliográficas	92

Índice de Figuras 6

Figura 1. Estructura química del bentazón.	15
Figura 2. Voltamperometrías cíclicas en electrodos de platino y diamante dopado con boro (DiaChem®) en H ₂ SO ₄ 0.2 M, $v = 100$ mV/s (Kraft, 2007).	19
Figura 3. Representación de una celda galvánica a) y celda electrolítica b).	22
Figura 4. Variables que afectan la velocidad de reacción en una reacción electroquímica.	23
Figura 5. Procesos en una reacción electroquímica.	24
Figura 6. Fenómenos de transferencia de masa en una celda electroquímica.	26
Figura 7. Definición de las coordenadas de la Tabla 3.	28
Figura 8. Pulso de potencial para obtener una corriente de difusión límite de las especies electroactivas.	29
Figura 9. Variación de la corriente con el tiempo de acuerdo a la ecuación de Cottrell.	32
Figura 10. Representación de la serie de experimentos en la reducción de una especie electroactiva.	33
Figura 11. Representación del tiempo de muestreo: a) en una serie de reducción de 5 experimentos, y b) representación de voltamperometría a corriente muestreada.	33
Figura 12. Variación de la concentración con la distancia al electrodo para varios valores de t/τ en un experimento cronopotenciométrico (corriente constante), de acuerdo con la ecuación de Sand.	35
Figura 13. a) Barrido de potencial lineal o rampa de inicio; b) Resultado de la curva E vs. i; c) Perfiles de concentración de las especies O y R para potenciales más allá del pico.	36
Figura 14. a) Potencial cíclico de barrido; b) Voltamperograma cíclico.	37
Figura 15. a) Voltamperograma a diferentes velocidades de barrido con concentración de O constante; b) gráfica de i_p, c vs. $v^{1/2}$; c) Voltamperograma a diferentes concentraciones de O, a velocidad de barrido constante; d) gráfica de i_p, c vs. c	39
Figura 16. Movimiento de la solución debido al giro del EDR. a) Flujo del electrolito; b) Electrodo; c) Cuerpo del EDR; d) Dirección de la rotación del EDR.	40
Figura 17. Representación del modelo de la capa de difusión de Nernst.	41
Figura 18. a) Voltamperogramas con EDR a diferentes ω ; b) gráfico de I vs. $\omega^{0.5}$ a un E_m definido en la zona de difusión.	42
Figura 19. a) Voltamperogramas con EDR a diferentes concentraciones de O_∞ ; b) gráfico de I vs. O_∞ a un E_m definido en la zona de difusión.	43
Figura 20. Representación de a) DQO y b) ICE en función del tiempo (o carga específica), donde la zona A representa el modelo controlado por transferencia de carga y la zona B el modelo controlado por la transferencia de masa.	53
Figura 21. Representación de la celda tipo H utilizada para la degradación del herbicida bentazón.	59
Figura 22. Representación de la celda DiaChem modificada utilizada para la degradación del herbicida bentazón.	60
Figura 23. Representación del sistema electroquímico de la celda H.	63
Figura 24. Representación del sistema electroquímico de la celda DiaChem modificada.	64
Figura 25. a) Representación de parámetros en el software Epsilon y b) Representación de la celda usada para cronoamperometría.	65
Figura 26. Frasco del reactivo Pestanal® bentazón.	69

Figura 27. Espectros de absorción UV-Visible de bentazón a diferentes concentraciones sobre electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de Na ₂ SO ₄ /NaHSO ₄	69
Figura 28. Curva de calibración de 0 a 100 mg/L de bentazón en electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de Na ₂ SO ₄ /NaHSO ₄ a 304 nm.	70
Figura 29. Curva de calibración DQO (altas concentraciones) para concentraciones iniciales de bentazón 50 y 100 mg/L.....	71
Figura 30. Curva de calibración DQO (bajas concentraciones) para una concentración inicial de bentazón de 10 mg/L.	71
Figura 31. Perfiles de concentración de bentazón a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda H.....	72
Figura 32. Perfiles de COT para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.....	73
Figura 33. Perfiles de DQO para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.	73
Figura 34. Perfiles de ICE para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.....	74
Figura 35. Efecto de la densidad de corriente en la celda H.	76
Figura 36. Perfiles de COT a diferentes densidades de corriente en la celda H.	76
Figura 37. Perfiles de DQO a diferentes densidades de corriente en la celda H.	77
Figura 38. Perfiles de ICE a diferentes densidades de corriente en la celda H.	78
Figura 39. Perfiles de concentración de bentazón a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda DiaChem modificada.	79
Figura 40. Perfiles de COT a diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda DiaChem modificada.	80
Figura 41. Perfiles de DQO a diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda DiaChem modificada.	81
Figura 42. Perfiles de ICE a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda DiaChem modificada.	81
Figura 43. Efecto de la densidad de corriente en la celda DiaChem modificada.	82
Figura 44. Perfiles de COT a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.	83
Figura 45. Perfiles de DQO a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.	83
Figura 46. Perfiles de ICE a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.	84
Figura 47. Efecto del flujo volumétrico en la celda DiaChem modificada.....	85
Figura 48. Perfiles de COT a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.	85
Figura 49. Perfiles de DQO a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.	86
Figura 50. Perfiles de ICE a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.	86
Figura 51. Voltamperograma utilizando EDDB, 5 mM de bentazón en 0.4 y 0.5 M de Na ₂ SO ₄ /NaHSO ₄ , velocidad de barrido 100 mV/s, a 25°C.	88
Figura 52. Voltamperograma a corriente muestreada utilizando electrodo de carbón vítreo, 5 mM de bentazón en 0.4 y 0.5 M de Na ₂ SO ₄ /NaHSO ₄ , velocidad de barrido 100 mV/s, a 25°C.....	88

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos compuestos (Legrini et al., 1993)	17
Tabla 2. Clasificación de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.....	17
Tabla 3. Operador de Laplace en varios sistemas de coordenadas.	27
Tabla 4. Poder de oxidación en medio ácido de diferentes materiales.	44
Tabla 5. Tabla de reactivos utilizados en la degradación y análisis en la oxidación del bentazón.	58
Tabla 6. Tabla de registro para cada uno de los experimentos realizados con la celda tipo H.	62
Tabla 7. Tabla de registro para cada uno de los experimentos realizados con la celda DiaChem modificada.	64
Tabla 8. Lista de ensayos realizados en la celda H.	68
Tabla 9. Lista de ensayos realizados en la celda DiaChem modificada.	68
Tabla 10. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos con la celda H utilizando diferentes concentraciones iniciales.	75
Tabla 11. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos de la celda H utilizando diferentes densidades de corriente.....	78
Tabla 12. Valores EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada a diferentes concentraciones iniciales de bentazón.....	81
Tabla 13. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada utilizando diferentes densidades de corriente.....	84
Tabla 14. Valores EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada utilizando diferentes flujos volumétricos.	87

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 1. Introducción

La agricultura moderna no puede sobrevivir sin el uso de herbicidas. Los herbicidas mejoran la calidad y cantidad de los cultivos (Oettmeier, 1999). Sin embargo, se sabe que los hábitats de la flora y fauna (plantas, organismos del suelo, insectos, artrópodos, pájaros, mamíferos, etc.) han sido afectados por el uso de herbicidas, especialmente en los campos de cultivo como son: maíz, soya, trigo, algodón, entre otros. El tiempo de vida media de los herbicidas en el ambiente va desde al menos 1 mes hasta más de 1 año (Lindsay & Boutin, 1995).

Los plaguicidas cada vez son mayormente encontrados en aguas y en algunas ocasiones superan los límites permisibles. Grandes concentraciones pueden aparecer en aguas superficiales durante o después de ser aplicados en campos de cultivo, y del mismo modo, en cuencas urbanas por el uso excesivo en el hogar (Ania & Béguin, 2007). Existen métodos convencionales como el tratamiento biológico para descontaminar aguas que contienen herbicidas; desafortunadamente esta alternativa no puede tratar compuestos orgánicos no biodegradables (aromáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, etc.) presentes en aguas porque inhiben el proceso biológico. Para tratar aguas contaminadas con plaguicidas, también se han usado procesos como ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción sobre carbón activado (Bandosz, 2006), (Pintar, 2005), (Hinkebein & Price, 2005).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) involucran la generación de especies altamente oxidantes que pueden degradar fácilmente sustancias orgánicas. De acuerdo con el poder de oxidación, una de las sustancias que se busca generar es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (Legrini et al., 1993).

La generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) se puede realizar mediante procesos electroquímicos usando ánodos de diamante dopado con boro (EDDB). Una de las ventajas de este método es el bajo uso de reactivos químicos, además de no estar limitados al tiempo de luz solar, como es el caso de los procesos foto-asistidos (Campos-González et al., 2014).

El presente trabajo se orienta a la degradación del herbicida bentazón en solución acuosa haciendo uso de electrodos de DDB para la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ en dos tipos de celdas electroquímicas: celda dividida (tipo H) y celda no dividida (tipo Condiacell[®] modificada). Ambas celdas operan a flujo continuo. En esta investigación se usaron diferentes concentraciones iniciales de bentazón, así como diferentes densidades de corriente y flujo volumétrico.

Este trabajo está organizado con un marco teórico donde muestra la aplicación de los plaguicidas en los diferentes campos de cultivo, la descripción del herbicida bentazón y su aplicación, así como las características más importantes de los

procesos avanzados de oxidación, incluidas las de los procesos de oxidación electroquímica avanzada usando ánodos de DDB. Por ser la transferencia de masa uno de los parámetros más importantes en la degradación con ánodos de DDB se presenta la determinación del coeficiente de difusión del bentazón en medio acuoso.

Posteriormente, se presentan los objetivos y metas del trabajo, además de la justificación del método utilizado para degradar el bentazón. A continuación, se describe la metodología para la degradación del herbicida en cada una de las celdas y las técnicas analíticas utilizadas para el seguimiento de la mineralización del compuesto y la descripción de los equipos utilizados. Finalmente se presentan los resultados y su discusión, así como las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2. Marco Teórico

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Plaguicidas

Los plaguicidas se definen como sustancias o mezclas de sustancias usadas para prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga (insectos, hongos o malezas, entre otros). De acuerdo con su manera de producción, estructura químicas y su fuente de obtención, los plaguicidas pueden ser clasificados como: bioplaguicidas, antimicrobianos, y dispositivos controladores de plagas (Nollet & Rathore, 2010).

Otra manera de clasificarlos es de acuerdo a su acción: por ejemplo, herbicidas (destruyen las malas hierbas y malezas no deseadas), fungicidas (destruyen hongos), alguicidas (dedicados para el control de algas en lagos, albercas, etc.), antimicrobianos (matan bacterias y virus), biocidas (directamente para matar microorganismos), insecticidas (para combatir insectos y artrópodos), ovicidas (destruyen huevos de insectos), repelentes (repelen mosquitos, pájaros, insectos, etc.), entre muchos otros.

La producción de los plaguicidas aumenta proporcionalmente con la demanda de productos agrícolas; su uso se da en la siembra del cultivo, en la cosecha y en el almacenamiento. La gran demanda de plaguicidas provoca graves problemas de contaminación y principalmente el manejo y exposición directa frente a los humanos, provocando daños a la salud como son: problemas oncológicos, neurotoxicidad, reacciones alérgicas, efectos de inmunidad a los sistemas de reproducción y malformaciones en los embriones de mujeres embarazadas, entre otros (Nollet & Rathore, 2010).

Los herbicidas destruyen las malezas, con lo cual se pueden aprovechar todos los nutrientes, agua y luz solar para las plantas involucradas en la producción de vegetales, frutas, cereales, fibras y forrajes. En muchos casos, el uso de los herbicidas es más seguro que el deshierbe a mano, además de que se destruye menos cultivo al realizar este proceso y evita la erosión de los suelos. Como ejemplos se encuentran la atrazina y metribuzina, que son herbicidas postemergencia. El uso de herbicidas es la forma más práctica de eliminar malezas de lugares estrechos y generalmente es suficiente con una sola aplicación. Adicionalmente, los herbicidas son de costo relativamente barato y de fácil aplicación (LeBaron et al., 2008).

La producción de frutas y vegetales se ha incrementado considerablemente; por ejemplo, en Estados Unidos de América en el año de 1990, la producción de trigo se incrementó en 238%, para el maíz 525%, sorgo 493% y para el jitomate 811%.

Estos incrementos históricos revelan que los herbicidas han reducido o remplazado el deshierbe manual para el control de malezas (malas hierbas), incrementando el

rendimiento y disminuyendo los costos de producción (LeBaron et al., 2008). Incluso en algunos países, el uso de los herbicidas ha ayudado a tener autosuficiencia y la posibilidad de exportar productos agrícolas (Hattab & Ghaly, 2012)

Actualmente, los herbicidas se utilizan en el 90% de cultivos en los Estados Unidos de América (el mayor productor de maíz, con 300 millones de toneladas al año), lo cual equivale a 87 millones de hectáreas de tierra de cultivo (LeBaron et al., 2008).

En lo que respecta a México, éste es el cuarto productor de maíz en el mundo. La producción en el periodo de 2004-2005 fue de 22 millones de toneladas, y disminuyó ligeramente para el periodo 2009-2010 a 21.3 millones de toneladas.

Aproximadamente el 70% de la producción nacional se efectúa en los estados de Chiapas, Guerrero, México, Michoacán, Puebla, Sinaloa y Veracruz. México tiene 30.2 millones de hectáreas de superficie agrícola, de las cuales se siembran 22.7 millones. Se calcula en el 50% de esta superficie se utilizan herbicidas. Asimismo, se reporta que durante el año 2009, en el país se produjeron 46 mil 741 toneladas de insecticidas, herbicidas y defoliantes (La Jornada, 17 Julio 2010).

A pesar de su gran utilidad, el uso de herbicidas genera riesgos de diferente magnitud. Prácticamente todos los herbicidas tienen un cierto grado de toxicidad, lo cual resulta grave debido a que la mayoría de ellos no son biodegradables, o bien, su tiempo de degradación es largo. También, se sabe que los herbicidas pueden intoxicar a los animales herbívoros, y posteriormente, como parte de la cadena alimenticia, a los animales carnívoros e incluso al ser humano.

Otro de los peligros del uso de herbicidas, es que éstos se solubilizan en el agua de lluvia generando lixiviados tóxicos que pueden difundirse y contaminar las aguas superficiales y los mantos freáticos. Incluso, la contaminación del agua puede ser de manera directa, ya que se utilizan herbicidas para el control de especies nocivas acuáticas. Cuando el agua es contaminada por los herbicidas (como con cualquier otro contaminante químico), existe el peligro de modificar las cadenas alimenticias, reducir la diversidad de especies y cambiar la estabilidad y resistencia de los ecosistemas (Waxman, 1998)

2.1.1 Bentazon.

Bentazón (también llamado Bentazone, Basagran, Herbatox, Leader, Laddock) es una sustancia química manufacturada por la empresa química BASF y es usado como herbicida post emergencia. Está categorizado dentro del grupo tiadizina, figura 1. La sal de sodio de bentazón está disponible comercialmente y su apariencia es ligeramente café (Fan et al., 2013).

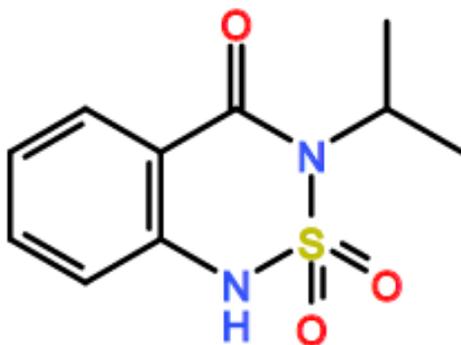


Figura 1. Estructura química del bentazón.

El bentazón (herbicida post-emergencia) se usa para el control de malezas dicotiledóneas (ejemplos: abrojos, artemisia, hierba mora, malva cimarrona, etc.) y ciperáceas (como barba de indio, ciperó y junco). Estas malezas se encuentran en los cultivos de maíz, alfalfa, frijol, cacahuate, espárrago, pimientos, chícharo, arroz y sorgo (Soloneski & Larramendy, 2011), (Fan et al., 2013) y (EPA, 1994).

La degradación del bentazón en los suelos está controlada por la oxidación del compuesto por medio de procesos biológicos formando como residuos: huminas, ácido húmico y ácido fúlvico (EPA, 1999). Sin embargo, el bentazón tiene baja afinidad a combinarse con el suelo y por lo tanto, éste puede lixiviarse y difundirse a aguas superficiales. En diferentes estudios, se ha determinado que la lixiviación del bentazón en el suelo es la mayor ruta de disipación al medio ambiente (Spliid et al, 2006), (Bach et al., 2010).

En países de Europa, como es el caso de Alemania, el bentazón es el tercer plaguicida de mayor uso, lo cual ha causado problemas de contaminación de ríos. Por esa razón, la Comisión Internacional de Protección del Río Rhin (ICPR, por sus siglas en inglés) ha propuesto 0.1 µg/L como concentración máxima de bentazón en el agua potable. Un estudio a nivel piloto sobre la degradación y lixiviación de 21 plaguicidas, reveló que el lixiviado obtenido contenía el 14% del bentazón aplicado inicialmente en las pruebas, concluyendo que este herbicida se filtra con mucho mayor facilidad en comparación a los otros 20 plaguicidas estudiados (Spliid et al, 2006).

Se han tratado aguas residuales con diferentes procesos; en un estudio de adsorción con carbón activado se utilizó una mezcla de bentazón y propanil separando alrededor del 75% de bentazón y 90% de propanil pero con poca selectividad (Ayranci & Hoda, 2004).

Utilizando ramas del árbol de granada y carbón activado, se realizó un estudio de adsorción de bentazón acuoso obteniendo una eficiencia del 90% (Salman & Mohammed, 2013). Por otro lado, usando aceite de palma como precursor de un carbón activado, removieron bentazón en solución acuosa con una concentración inicial de bentazón de 100 mg/L obteniendo 60 mg de bentazón/g de carbón

activado alcanzando el equilibrio en un tiempo de 6 a 30 horas (Salman & Hameed, 2010).

Wilde et al. investigaron la adsorción de diferentes plaguicidas, entre ellos el bentazón, usando estiércol, paja, virutas de coco y composta de residuos de jardín como sustratos; los autores concluyeron que debido a la movilidad del bentazón, este tratamiento no es el más adecuado ya que este herbicida se lixivia fácilmente (Wilde et al., 2009).

Existen diferentes métodos para descontaminar aguas residuales los cuales dependen del tipo de contaminante que se encuentre en agua y por lo tanto de sus propiedades fisicoquímicas. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, existen nuevos procesos para tratar aguas contaminadas y que no se usan en países en desarrollo; estos procesos se llaman Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) (Domènech et al., 2002).

2.2 Procesos Avanzados de Oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) involucran la generación de especies altamente oxidantes que pueden degradar fácilmente sustancias orgánicas. De acuerdo con el poder de oxidación, una de las sustancias que se busca generar es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). La Tabla 1 muestra potenciales estándar para algunas especies, en la cual se observa que solo el flúor tiene un potencial estándar más alto que el radical hidroxilo (Legrini et al., 1993):

Tabla 1. Potenciales de oxidación de algunos compuestos (Legrini et al., 1993)

Especie	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno diatómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.36
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Los diferentes PAO's se pueden clasificar en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos; la tabla 2 muestra algunos procesos (Domènech et al., 2002):

Tabla 2. Clasificación de procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/Peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haz de electrones	UV/O ₃
Plasma no térmico	Foto-Fenton
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

De acuerdo con los procesos enlistados en la tabla anterior, en este trabajo se utilizará el proceso de oxidación electroquímica generando radicales hidroxilo, ·OH, por medio de la oxidación del agua utilizando ánodos de diamante dopado con boro (DDB).

2.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (EDDB).

Los estudios electroquímicos de películas de electrodos de diamante comenzaron en la década de los 80's, principalmente en la mejora para la fabricación de estos

electrodos. Estos estudios han demostrado que se pueden fabricar haciendo crecer mediante Deposición Química de Vapor (DQV) sobre diferentes sustratos como pueden ser silicio, titanio, niobio, tántalo, molibdeno, carbón vítreo, etc. Los diferentes sustratos tienen algunos inconvenientes, por ejemplo, el silicio es muy frágil; Nb, Ta, W son muy costosos, y la estabilidad de la película depositada sobre Ti no es satisfactoria ya que pueden aparecer grietas y pueden separar la película de diamante y el sustrato cuando se utilizan para electrólisis a tiempos largos (Panizza & Cerisola, 2005).

En diferentes estudios se ha demostrado que el diamante natural presenta una alta resistividad eléctrica, con una banda prohibida de 5.47 eV a $T = 300$ K, por lo que no se puede utilizar como un material de electrodo. Sin embargo, al ser dopado con boro (dopado tipo-*p*), se obtiene el diamante dopado con boro (DDB) que es un buen conductor. El dopaje con boro permite introducir un estado "midgap" de ~ 360 meV por encima de la banda de valencia, lo cual mejora la conductividad eléctrica y la transferencia de electrones. La concentración de boro (que está en el orden de 10^{18} - 10^{21} átomos/cm³) reduce la resistividad de la película de diamante de 10^4 a 10^{-2} Ω cm (Collins et al., 1965); (Pleskov, 2002).

Los electrodos de diamante tienen propiedades tecnológicas importantes las cuales los distinguen de electrodos convencionales; algunas de estas propiedades son las siguientes:

1. Una ventana de potencial extremadamente amplia en electrolitos acuosos y no acuosos. Como se observa en la Figura 2, en electrodos de platino, la evolución de hidrógeno comienza en -1.23 V vs. SHE y el desprendimiento de oxígeno en +2.3 V vs. SHE (Kraft, 2007). Así la ventana de potencial es superior a los 3 volts. La ventana de potencial decrece cuando la película de diamante contiene impurezas de carbono (Panizza & Cerisola, 2005).

La ventana de potencial decrece de acuerdo a la calidad de la película de diamante, teniendo impurezas de carbono tipo no-diamante sp^2 (Panizza & Cerisola, 2005).

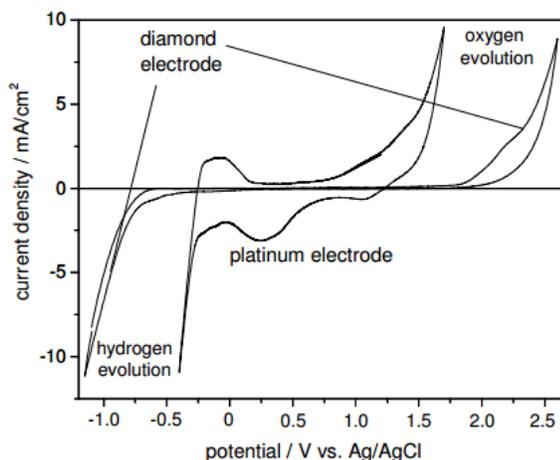


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas en electrodos de platino y diamante dopado con boro (DiaChem®) en H_2SO_4 0.2 M, $v = 100$ mV/s (Kraft, 2007).

2. Alta resistencia a la corrosión en medios agresivos. La morfología de la película de diamante es estable durante varios ciclos de la evolución de hidrógeno a oxígeno, incluso en ácido fluorhídrico (Swain, 1994).
3. Superficie inerte con una baja propiedad de adsorción y una baja tendencia a la desactivación. Por ejemplo, la respuesta de reducción oxidación del par ferri/ferrocianuro es altamente estable por más de dos semanas en un potencial cíclico continuo (Swain, 1994).
4. Capacitancia de doble capa y corriente no faradaica bajas. La interfase electrolito-diamante es idealmente polarizable y la densidad de corriente entre -1000 y +1000 mV vs. SCE (electrodo de calomel saturado) es menor a $50 \mu A/cm^2$. La doble capa de capacitancia es menor en un orden de magnitud comparada con el electrodo de carbón vítreo. (Swain & Ramesham, 1993).

Recientes estudios (Panizza & Cerisola, 2005) han demostrado que los tratamientos electroquímicos para aguas contaminadas con compuestos orgánicos son una alternativa a los tratamientos convencionales. Los tratamientos para aguas residuales dependen de varios factores, pero en particular de la naturaleza del electrodo, el cual influye en la selectividad y la eficiencia del proceso (Panizza & Cerisola, 2005).

Dependiendo del potencial aplicado, la oxidación de los compuestos puede seguir dos mecanismos: oxidación directa la cual incluye la transferencia de electrones sobre la superficie del electrodo y el compuesto orgánico antes de la evolución del oxígeno (zona de estabilidad del agua); y la oxidación indirecta que es por medio de

la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en la región del potencial para la evolución del oxígeno (descomposición del agua) (Panizza & Cerisola, 2005).

2.4 Celdas Electroquímicas

De manera general, las celdas electroquímicas están compuestas por lo menos de dos electrodos, un conductor eléctrico y por lo menos un electrolito (conductor iónico).

Para los sistemas electroquímicos, es necesario estudiar los procesos y definir las variables que afectan el transporte de carga a través de una interfase compuesta entre las especies químicas y el electrodo cuando es impuesto un potencial, y como consecuencia de éste, la corriente que se conduce dentro del sistema.

Típicamente los materiales de electrodo incluyen metales sólidos, metales líquidos, grafito y semiconductores. En estos materiales la carga es transportada por el movimiento de los electrones o huecos. La carga en el electrolito se debe al movimiento de iones que normalmente se encuentran en fase líquida. El electrolito está compuesto por especies iónicas y solventes acuosos o no acuosos.

Para que el proceso electroquímico sea más eficiente, la fase solvente/electrolito debe tener una baja resistencia a la transferencia de carga; dicho de otra manera, debe tener una alta conductividad eléctrica. Aunque de menor uso, las sales fundidas y los polímeros conductores también actúan como electrolitos en diferentes procesos; asimismo, existen electrolitos sólidos.

En una celda electroquímica se puede medir una diferencia de potencial entre los electrodos; para ello se utiliza un voltímetro de alta impedancia que evita el flujo de electrones. La magnitud de la diferencia de potencial puede controlar la dirección y la velocidad de la transferencia de carga. Así, la medida y el control del potencial de celda es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental.

Las reacciones químicas que suceden en una celda electroquímica están formadas por dos semirreacciones, lo que describe los cambios químicos reales en cada una de las interfases de los electrodos. Cada reacción, corresponde a una diferencia de potencial interfacial al electrodo correspondiente. El electrodo en donde ocurre la semirreacción de interés es llamado electrodo de trabajo. Para centrarse en esta reacción de interés, se utiliza un electrodo de referencia, que es un electrodo esencialmente de composición de fases constante.

Tomando en cuenta el electrodo de trabajo, si este es llevado a potenciales más negativos, respecto al electrodo de referencia, por medio de una fuente de energía externa, los electrones van a alcanzar un nivel de energía y se van a transferir a los estados vacantes electrónicos sobre las especies en el electrolito. En este caso el

flujo de electrones va del electrodo a la solución (corriente de reducción). Similarmente, la energía de los electrones puede ser tan baja por medio de un potencial más positivo y en algún punto los electrones encontrarán un estado de energía más favorable y fluirán de la solución al electrodo (corriente de oxidación).

El número de electrones trasferidos mediante la interfase, se puede relacionar con la reacción química. El número de electrones es medido como una carga total a través del circuito, Q, expresada en unidades de Coulombs (C), donde 1 C equivale a 6.24×10^{18} electrones. La relación entre la carga y el producto formado está expresada por la ley de Faraday, esto es, una carga de 96,485.4 C causa un equivalente de reacción; esto equivale por ejemplo, al consumo de un mol de producto (o reactivo) en una reacción con un mol de electrones transferidos. La corriente es el flujo de Coulombs o electrones medido en Amperes (A) y es equivalente a un Coulomb/segundo (C/s).

Al momento de graficar la corriente como una función del potencial obtenemos una curva i vs. E , que es una curva característica de los sistemas electroquímicos la cual proporciona bastante información sobre la naturaleza de la solución y los electrodos y las reacciones que ocurren en las interfaces.

En las celdas electroquímicas pueden ocurrir dos tipos de procesos en los electrodos: los procesos faradaicos que son en los que existe una transferencia de electrones en la interfase electrodo/electrolito para dar como resultado una oxidación o reducción de los compuestos presentes en el sistema. Estos procesos están regidos por la ley de Faraday. Otro tipo de procesos son los procesos no Faradaicos, en los cuales dado un rango de potencial no hay una transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito porque este tipo de reacciones no son favorables ya sea termodinámicamente o cinéticamente. Sin embargo, procesos como adsorción o desorción pueden ocurrir y la interfase electrodo/solución puede cambiar si se cambia el potencial del sistema.

En los procesos no farádicos al momento de imponer un potencial en el sistema, el comportamiento de este es parecido al de un capacitor eléctrico, regido por la siguiente ecuación:

$$\frac{q}{E} = C \quad (1)$$

Donde:

q = Carga almacenada en el capacitor (Coulombs).

E = Potencial a través del capacitor (Volts).

C = Capacitancia (Faradios).

Celdas electroquímicas, en las cuales la corriente si fluye a través de la interfase electrodo/solución, son clasificadas en dos tipos:

1. Galvánicas. En las cuales, las reacciones ocurren espontáneamente en los electrodos cuando ellos están conectados mediante un conductor eléctrico.
2. Electrolíticas. Son en las cuales las reacciones son afectadas por la imposición de un potencial externo más grande que el potencial de corriente nula o también llamado potencial a circuito abierto.

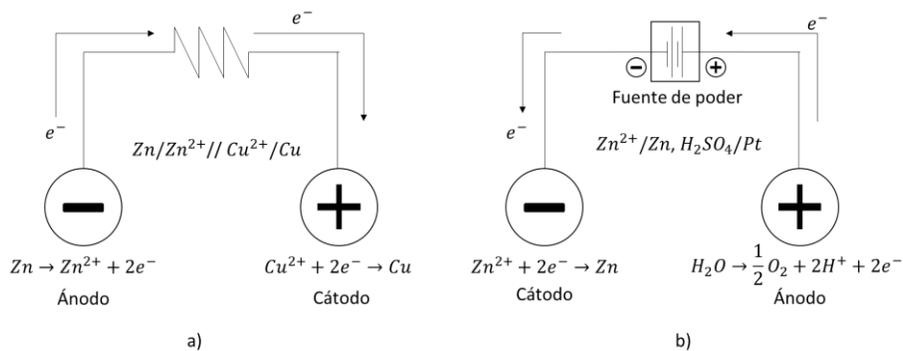


Figura 3. Representación de una celda galvánica a) y celda electrolítica b).

Los electrodos en los cuales ocurren las reducciones, se llamarán cátodos. Los electrodos donde suceden las reacciones de oxidación se llaman ánodos. En las celdas electrolíticas el cátodo es negativo respecto al ánodo, pero en celdas galvánicas el cátodo es positivo respecto al ánodo.

El área de investigación electroquímica consiste en mantener ciertas variables constantes observando cómo otras variables (usualmente corriente, potencial o concentración) se afectan de acuerdo a los cambios en las variables controladas.

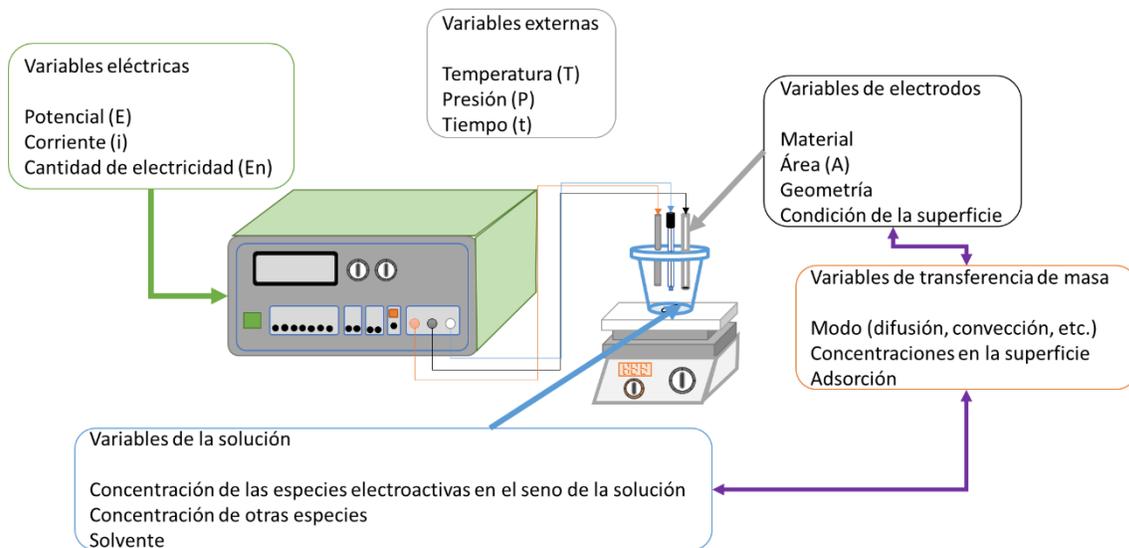


Figura 4. Variables que afectan la velocidad de reacción en una reacción electroquímica.

Los procesos electroquímicos son reacciones heterogéneas ya que ocurren solamente en la interfase electrodo/electrolito. Su velocidad depende de la transferencia de masa hacia el electrodo y varios efectos de la superficie, y en adición de las variables cinéticas. La velocidad en este tipo de procesos se expresa en función del área del electrodo teniendo como unidades $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2)$$

Donde:

i = Corriente (Ampere).

n = Número de electrones estequiométricos consumidos en la reacción.

F = Constante de Faraday (96,485.4 C).

A = Área .activa del electrodo (cm^2).

j = densidad de corriente (A/cm^2).

Si una celda tiene un potencial de equilibrio definido, este potencial es un punto de referencia del sistema. La desviación de este potencial de equilibrio de un electrodo pasando corriente faradaica se denomina polarización. El grado de polarización es medido mediante el sobrepotencial, η .

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3)$$

Donde:

η = La medida del sobrepotencial.

E = Potencial de electrodo respecto a un electrodo de referencia.

E_{eq} = Potencial de equilibrio.

En las celdas electroquímicas suceden diferentes fenómenos o pasos que podemos observar en la Figura 5, considerando la siguiente reacción:



Donde O es una especie oxidada en solución que se va a reducir a la especie R en solución.

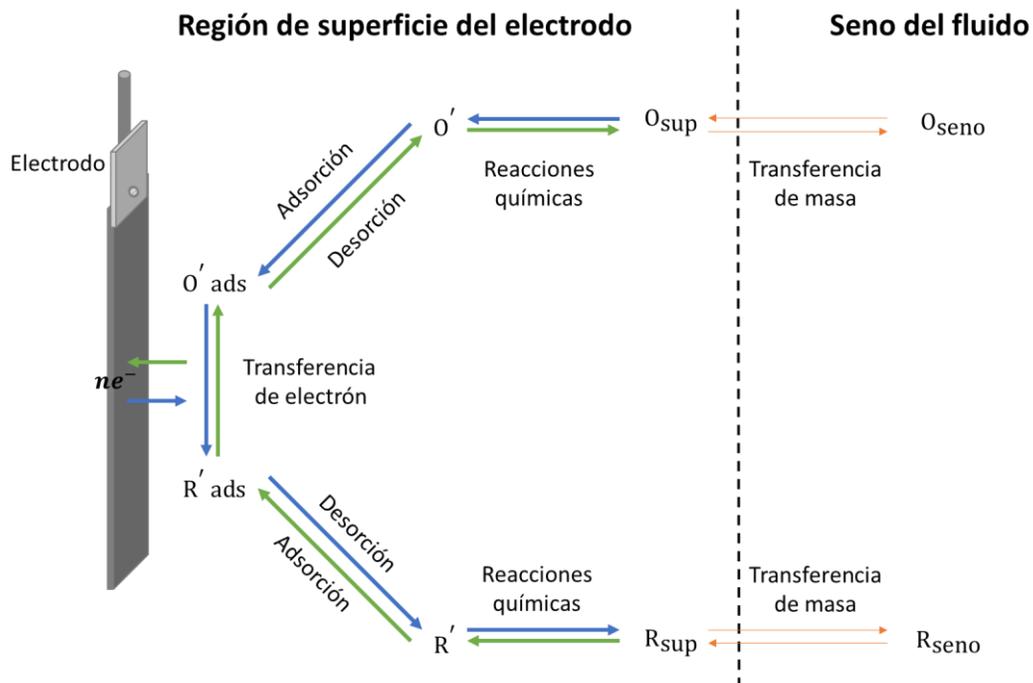


Figura 5. Procesos en una reacción electroquímica.

La corriente es controlada por los siguientes procesos:

1. Transferencia de masa.
2. Transferencia de electrones en la superficie del electrodo.
3. Reacciones químicas previas o posteriores a la transferencia de electrones, pudiéndose tratar de un proceso homogéneo (por ejemplo, protonación o

dimerización) o heterogéneo (por ejemplo descomposición catalítica) en la superficie del electrodo.

4. Otros fenómenos de superficie, como adsorción, desorción o cristalización.

Cada valor de densidad de corriente en la celda electroquímica está relacionado con un sobrepotencial. Este sobrepotencial es considerado como la suma de cada uno de los pasos para llevar a cabo la reacción, por ejemplo: sobrepotencial de transferencia de masa, sobrepotencial de transferencia de carga, sobrepotencial asociado a la reacción previa o posterior, etc. De la misma manera se puede considerar la reacción como una resistencia R , compuesta de la suma de varias resistencias, a la transferencia de masa, transferencia de carga, etc.

Un paso rápido de la reacción es considerado como una baja resistencia, también conocido como una baja impedancia (cuando tiene un componente imaginario), mientras que un paso lento representa una alta resistencia o una alta impedancia. Sin embargo estas impedancias son función del potencial o la corriente.

Cuando se mide el potencial de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, durante el paso de corriente existe una caída de potencial igual a iR_s que siempre se incluye en el valor medido. Aquí R_s es la resistencia de la solución entre los dos electrodos. De manera general:

$$E_{app} = E + iR_s \quad (5)$$

$$E_{app} = E_{eq} + \eta + iR_s \quad (5.1)$$

Donde:

E_{app} = Potencial aplicado al electrodo.

E_{eq} = Potencial de equilibrio.

E = Potencial del electrodo.

η = Sobrepotencial.

iR_s = Caída óhmica, debida a la solución.

2.3 Transferencia de masa.

Una de las resistencias que también se presentan en las celdas electroquímicas es la transferencia de masa, que es el movimiento de un material en solución de una posición a otra, que también puede deberse al efecto de una diferencia de potencial químico o eléctrico en dos localizaciones en un volumen determinado. La transferencia de masa se da de tres formas:

1. Migración: movimiento de un cuerpo cargado por el efecto de un campo eléctrico o gradiente de potencial.
2. Difusión: movimiento de las especies por un gradiente de potencial químico o una diferencia de concentraciones en solución.
3. Convección: agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo de un fluido ocurre por convección natural o convección forzada y es caracterizada por diferentes regiones como flujo laminar o flujo turbulento.

La Figura 6 muestra una representación de los tres fenómenos que ocurren en la transferencia de masa en una celda electroquímica.

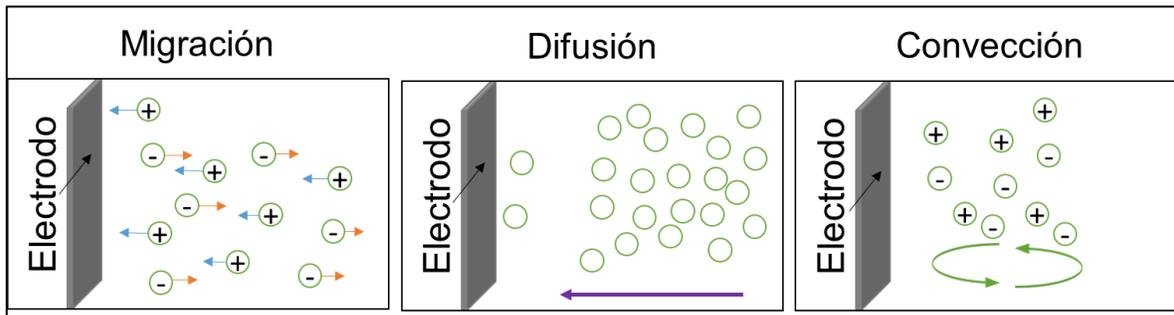


Figura 6. Fenómenos de transferencia de masa en una celda electroquímica.

2.4 Coeficiente de difusión.

Es importante, como ya se mencionó anteriormente, considerar el movimiento de los iones en soluciones electrolíticas entre el ánodo y el cátodo, y de allí algunas propiedades en general. Los iones solvatados se mueven a diferentes velocidades de acuerdo con su tamaño y carga. La difusión es debida al gradiente de concentración, y la migración a efectos de un campo eléctrico. Mientras que la difusión ocurre en todas las especies, la migración solo ocurre en especies cargadas.

La difusión está descrita por la primera ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (6)$$

Donde J_i es el flux de las especies i con concentraciones C_i en dirección x , y $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ es el gradiente de concentración. D_i es la constante de proporcionalidad entre el flux y el gradiente de concentración, también llamada coeficiente de difusión o difusividad.

El valor del coeficiente de difusión en soluciones acuosas normalmente varía entre 10^{-5} y 10^{-6} cm^2/s , y en general, pueden ser determinados a través de la aplicación de ecuaciones que describen los perfiles de corriente-voltaje de varios métodos electroquímicos (Brett et al., 1994).

Métodos electroquímicos para determinar el coeficiente de difusión

Los métodos electroquímicos se han destacado por ser rápidos y de bajo costo comparados con otros tipos de análisis. A continuación se enlistan algunas de las técnicas electroquímicas más comunes para calcular el coeficiente de difusión.

La variación de la concentración también depende del tiempo y puede describirse con la segunda ley de Fick en una dirección:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

Y para cualquier sistema de coordenadas:

$$J = -D\nabla C \quad (8)$$

Donde ∇ es llamado operador de Laplace y se expresa de acuerdo al sistema de coordenadas mostrados en la Tabla 3 y la Figura 7.

Tabla 3. Operador de Laplace en varios sistemas de coordenadas.

Coordenadas	Operador de Laplace
Cartesianas	$\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$
Cilíndricas	$\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial x}$
Esféricas	$\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r \text{ sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$

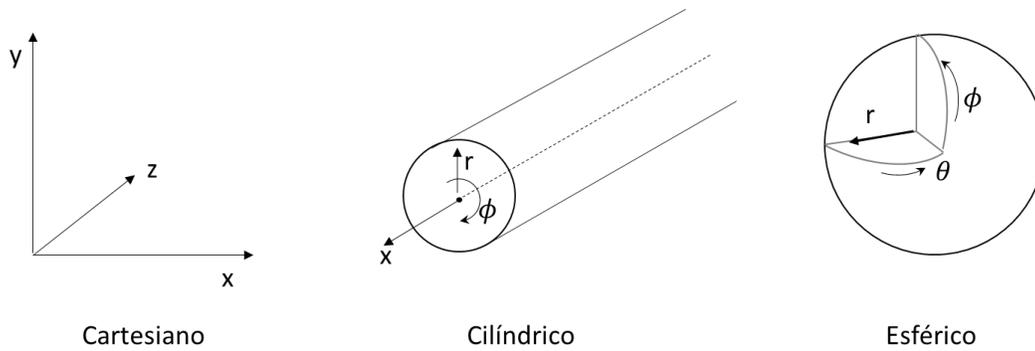


Figura 7. Definición de las coordenadas de la Tabla 3

La solución de esta ecuación nos proporciona la variación del flux en función del tiempo, proporcionando las condiciones límite del sistema.

Considerando sistemas donde controla la difusión, es decir, donde la velocidad de reacción sobre el electrodo es rápida, y donde no existe la convección y la resistencia a la migración es despreciable, existen dos casos importantes a considerar.

- ✓ Determinación de la variación de la corriente con el tiempo, que es el resultado de aplicar un potencial al electrodo de trabajo en un determinado intervalo de tiempo, también conocido como cronoamperometría.
- ✓ Determinación de la variación del potencial con el tiempo que es el resultado de aplicar una corriente constante al electrodo de trabajo en un determinado intervalo de tiempo, también conocido como cronopotenciometría.

2.4.1 Cronoamperometría.

Consideremos el caso en el que se aplica un pulso de potencial a $t = 0$ al electrodo de trabajo en una solución la cual contiene especies electroactivas, desde un valor en el que no existe reacción en la superficie del electrodo hasta un valor de potencial en el cual todas las especies contenidas reaccionan, tal como se observa en la Figura 8.

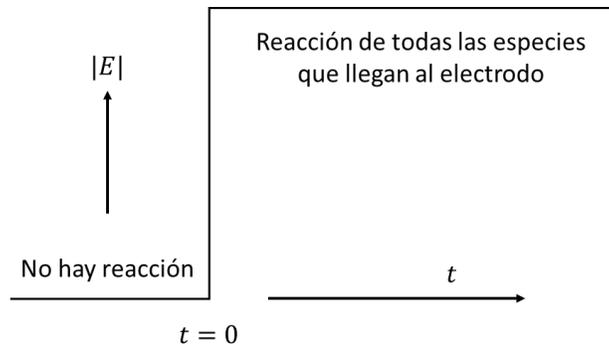


Figura 8. Pulso de potencial para obtener una corriente de difusión límite de las especies electroactivas.

El pulso de potencial da como resultado una corriente límite de difusión la cual varía con el tiempo. Para un electrodo plano uniforme, este fenómeno se llama difusión lineal semi-infinita. Entonces considerando una reacción de oxidación se define la corriente como:

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0 \quad (9)$$

Donde:

i = Corriente (A).

n = Número de electrones intercambiados

A = Área del electrodo (m^2).

D = Coeficiente de difusión (m^2/s).

F = Constante de Faraday (96,485.4 C).

$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0$ = Cambio de la concentración con respecto a la posición al $t = 0$.

En caso de considerar una reacción de reducción se introduce un signo menos en la ecuación 9.

Considerando la segunda Ley de Fick y las condiciones límite siguientes:

$$t = 0 \quad C_0 = C_\infty \quad \text{no hay reacción sobre el electrodo} \quad (10)$$

$$t \geq 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C = C_\infty \quad \text{seno de la solución} \quad (11)$$

$$\left. \begin{array}{l} t > 0 \\ x = 0 \end{array} \right\} \quad C_0 = C_\infty \quad \text{corriente límite de difusión, } i_d \quad (12)$$

C_0 representa la concentración de la especie en la interfase del electrodo electrolito y C_∞ representa la concentración de la especie en el seno de la solución.

La ecuación 7 con las condiciones límite 10-12 se resuelve mediante transformadas de Laplace facilitando la solución. Para ello es necesario hacer un cambio de variable con concentración adimensional, como sigue:

$$\gamma = \frac{C - C_{\infty}}{C_{\infty}} \quad (13)$$

Sustituyendo en la ecuación 7 y aplicando la transformada de Laplace respecto a t , se obtiene como resultado:

$$s\bar{\gamma} = D \frac{\partial^2 \bar{\gamma}}{\partial x^2} \quad (14)$$

La solución general de esta ecuación es la siguiente:

$$\bar{\gamma} = A'(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] + B'(s) \exp \left[\left(\frac{s}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] \quad (15)$$

Entonces las condiciones de frontera 2 y 3 en el espacio de Laplace son las siguientes:

$$x \rightarrow \infty, \bar{\gamma} \rightarrow 0 \quad (16)$$

$$x = 0, \bar{\gamma} = -1/s \quad (17)$$

Sustituyendo la condición de frontera 16 en la ecuación 15, el segundo término no satisface la igualdad por lo que es necesario que $B'(s) = 0$, obteniendo la ecuación 18:

$$\bar{\gamma} = A'(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] \quad (18)$$

Ahora, sustituyendo la tercera condición de frontera (ecuación 17) en la ecuación 18, se obtiene el valor de $A'(s)$ (ecuación 19):

$$-\frac{1}{s} = A'(s) \quad (19)$$

Sustituyendo el valor de $A'(s)$ ecuación 18, se obtiene lo siguiente:

$$\bar{\gamma} = -\frac{1}{s} \exp \left[- \left(\frac{s}{D} \right)^{\frac{1}{2}} x \right] \quad (20)$$

Aplicando la transformada de Laplace inversa a la ecuación 20 nos permite encontrar el perfil de la variación de la concentración con la distancia al electrodo respecto al tiempo:

$$C = C_{\infty} \left\{ 1 - \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{x(Dt)^{1/2}} \right] \right\} \quad (21)$$

Donde *erf* representa la función error.

De acuerdo con la ecuación 9 es necesario el término $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0$; para ello y por simplicidad matemática, utilizando la ecuación 20 se deriva obteniendo lo siguiente:

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial x} = (sD)^{-1/2} \exp[-(s/D)^{1/2}x] \quad (22)$$

Y como siguiente paso sustituyendo el valor de $x = 0$ y aplicando la transformada inversa es como se obtiene la ecuación 23:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0 = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (23)$$

Sustituyendo la ecuación 23 en la ecuación 9 se obtiene la ecuación 24:

$$i_d = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_0 \quad (24)$$

$$i_d = nFAD \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (24')$$

$$i_d = \frac{nFAD^{1/2}C_{\infty}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (24'')$$

$$[A] = \frac{\left[\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}}\right] \left[\frac{A \cdot s}{\text{mol } e^-}\right] [m^2] \left[\frac{m}{s^{1/2}}\right] \left[\frac{\text{mol}}{m^3}\right]}{(s)^{1/2}} \quad (24''')$$

La ecuación 24'' es conocida como la ecuación de Cottrell y el perfil que describe esta ecuación se muestra en la Figura 9:

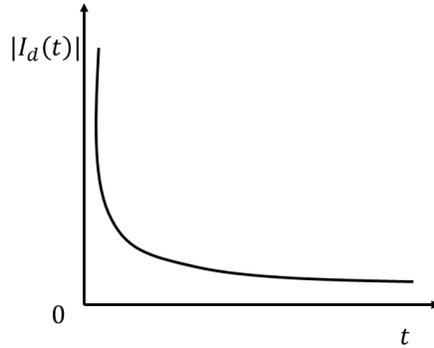


Figura 9. Variación de la corriente con el tiempo de acuerdo a la ecuación de Cottrell.

Como la corriente decae con $t^{1/2}$ entonces a tiempos largos no podemos asegurar que solo exista la difusión, pues otros procesos perturban los gradientes de concentración.

Este tiempo crítico puede variarse desde fracciones de segundo hasta minutos dependiendo del sistema en estudio. Del mismo modo no podemos olvidar que a tiempos muy cortos la corriente que se observa como respuesta puede ser debida al capacitor que se forma y por lo tanto contribuir a la corriente de difusión.

Sin embargo, ahora consideremos una serie de experimentos en la cual una especie electroactiva va a ser reducida a una especie estable en un estado estacionario donde la convección y migración son despreciables con un pulso de potencial en un determinado tiempo. Entre cada experimento la solución es agitada, de tal manera que la concentración inicial en la superficie es la misma en cada experimento y a su vez es igual en el seno de la solución. Del mismo modo, se elige un potencial inicial, el mismo para todos los experimentos, donde no existen corrientes faradaicas. La Figura 10 representa la serie de experimentos para la reducción de esta especie.

En los experimentos 4 y 5 el pulso de potencial es lo suficiente grande como para que la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo sea cero y con ello la especie llegará a la superficie tan rápido como se lo permita la difusión (con el gradiente de concentración más grande). Esto quiere decir, que se encuentra en la región limitada por transferencia de masa. En los experimentos 2 y 3 el pulso de potencial permite que la especie sea reducida pero no lo suficiente como para que la concentración en la superficie del electrodo sea cero; sin embargo, existe una reducción y por lo tanto un gradiente de concentración. Y por último en el experimento 1 existe un pulso de potencial tan pequeño que no permite que la especie sea reducida.

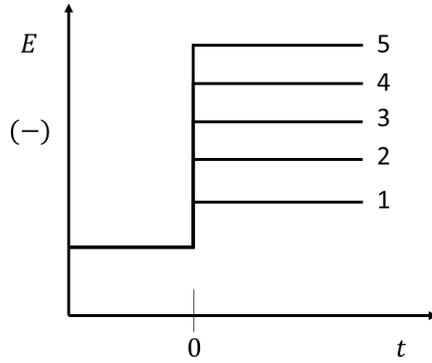


Figura 10. Representación de la serie de experimentos en la reducción de una especie electroactiva.

Como respuesta a esta serie de experimentos se obtiene la corriente en función del tiempo. Si se toman las corrientes en un tiempo definido (τ) y se grafican en función del potencial impuesto (de E_1 a E_5), se obtiene la Figura 11:

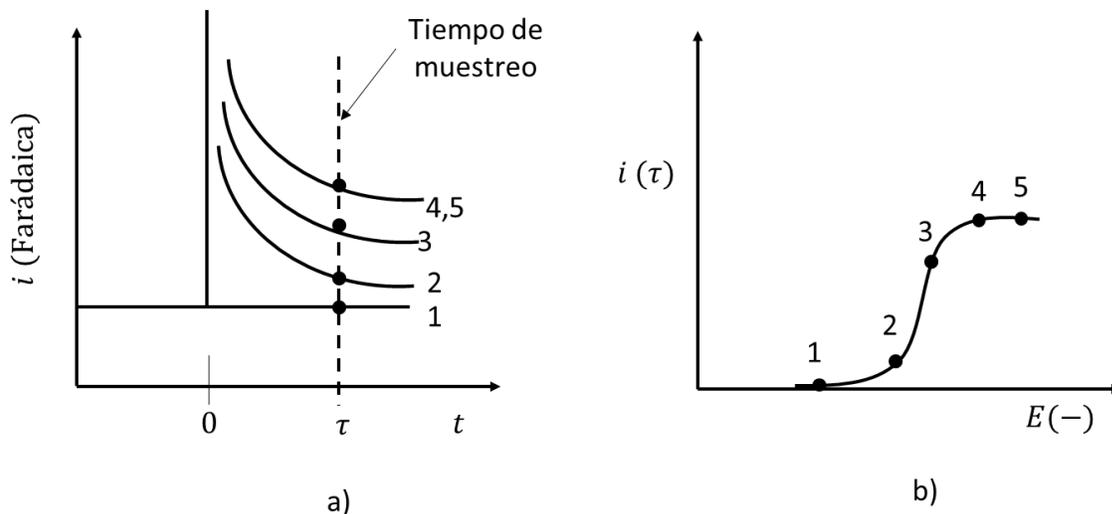


Figura 11. Representación del tiempo de muestreo: a) en una serie de reducción de 5 experimentos, y b) representación de voltamperometría a corriente muestreada.

Este tipo de experimentos llevan el nombre de *voltamperometría de corriente muestreada*. La Figura 11 b) tiene la forma de una voltamperometría bajo condiciones de convección controladas, como es el caso del *electrodo de disco rotatorio* (descrito en el inciso 2.4.4).

2.4.2 Cronopotenciometría.

Comenzando en $t = 0$ se aplica una corriente constante al electrodo de trabajo para producir una reacción de oxidación o reducción a especies electroactivas, obteniendo como respuesta una variación de potencial con el tiempo. La segunda

ley de Fick tiene una solución de manera similar a la de cronoamperometría, siendo diferente la tercera condición de frontera.

$$t = 0 \quad C_0 = C_\infty \quad \text{no hay reacción sobre el electrodo} \quad (25)$$

$$t \geq 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C = C_\infty \quad \text{seno de la solución} \quad (26)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0 \quad (27)$$

La tercera condición de frontera expresa el hecho que un gradiente de concentración está siendo impuesto en la superficie del electrodo.

Siguiendo la misma metodología y procedimiento matemático, auxiliándose de las transformadas de Laplace, se obtiene la ecuación que describe el comportamiento del potencial en función del tiempo manteniendo la corriente constante durante el fenómeno electroquímico:

$$C = C_\infty - \frac{i}{nFAD} \left\{ 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-x^2}{4Dt} \right) - \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right\} \quad (28)$$

Y

$$C_0 = C_\infty - \frac{2it^{1/2}}{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}} \quad (29)$$

Cuando $C_0 = 0$ todas las especies en la zona del electrodo han sido consumidas, como se muestra en la Figura 12. El valor correspondiente de t es llamado tiempo de transición τ . Sustituyendo $C_0 = 0$ y $t = \tau$.

$$\frac{It^{1/2}}{C_\infty} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (30)$$

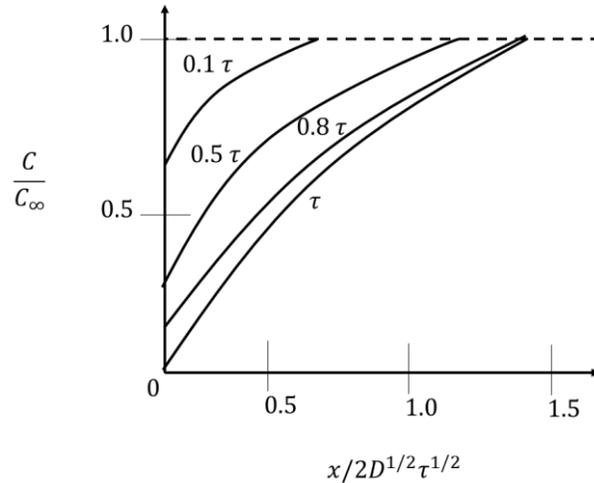


Figura 12. Variación de la concentración con la distancia al electrodo para varios valores de t/τ en un experimento cronopotenciométrico (corriente constante), de acuerdo con la ecuación de Sand.

la cual es conocida como ecuación de Sand. Si el término $it^{1/2}/C_\infty$ no es constante durante varios experimentos con la misma solución, entonces la reacción electroquímica no corresponde a la transferencia simple de un solo electrón e involucra otros pasos.

2.4.3 Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (VC) es una de las técnicas electroquímicas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Tiene un amplio uso para aplicaciones industriales y académicas. Esta serie de experimentos se desarrolla mediante un *barrido de potencial* con el tiempo, guardando los datos de corriente vs. potencial directamente en una curva $i-E$. Usualmente el potencial es variado linealmente con el tiempo con velocidades de barrido que van desde 10 mV/s hasta 1000 V/s con electrodos convencionales.

En este tipo de experimentos se guardan los datos de corriente en función del potencial, lo cual equivale a guardar los datos de corriente en función del tiempo. El nombre oficial de este tipo de experimentos es *cronoamperometría de barrido de potencial lineal*, pero los usuarios de esta técnica le llaman comúnmente *barrido de voltamperometría lineal* (BVL).

Considerando un sistema de tres electrodos para la siguiente reacción general $O + e^- \rightarrow R$ en el cual el transporte por migración es despreciable y además no existe agitación (no hay convección), se aplica un barrido de potencial (rampa de potencial) partiendo de un potencial inicial (E_i) donde no existen corrientes faradaicas y se obtienen las siguientes gráficas:

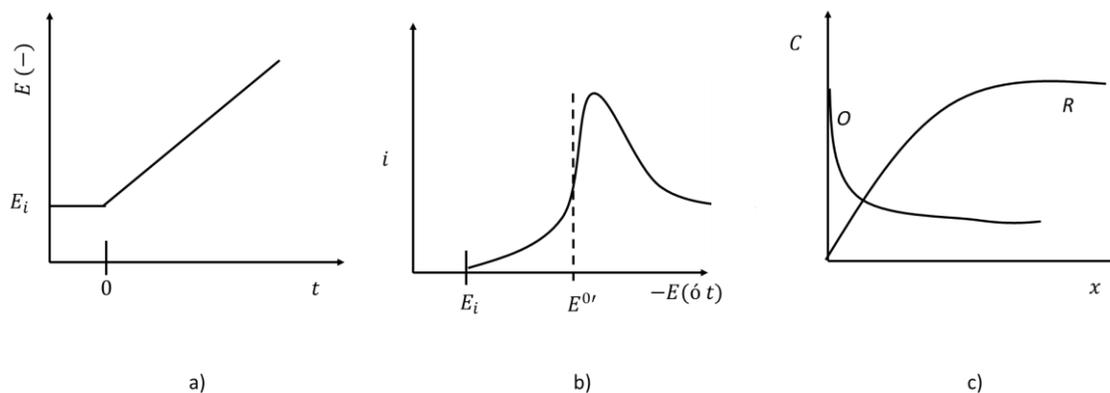


Figura 13. a) Barrido de potencial lineal o rampa de inicio; b) Resultado de la curva E vs. i ; c) Perfiles de concentración de las especies O y R para potenciales más allá del pico.

La gráfica a) de la Figura 13 representa una rampa de potencial en función del tiempo de manera lineal. La gráfica b) de la Figura 13 es la corriente obtenida en función del potencial. Cuando el potencial (dirección negativa) comienza acercarse a E^0 (potencial de equilibrio) la reacción de reducción inicia y una corriente faradaica comienza a fluir. Al momento en el que el potencial comienza a superar a E^0 , la concentración de la especie O en la superficie del electrodo comienza a caer, teniendo como consecuencia un gradiente de concentraciones y un flux en dirección hacia la superficie del electrodo. Conforme sigue el fenómeno, la concentración de O se aproxima a cero (en la superficie del electrodo); en este momento, se alcanza la mayor velocidad de transferencia de masa y la corriente comienza a decaer. Como respuesta a este fenómeno se observa un pico en la curva de i vs. E . Los perfiles de concentraciones de las especies involucradas durante el experimento se representan en la gráfica c) de la Figura 13.

Ahora, muy cercana a la superficie del electrodo ya se encuentra una gran concentración de R . En el momento en que se impone un barrido de potencial en dirección contraria (positivo en este caso) y se aproxima a E^0 , la especie R se comienza a oxidar y fluye una corriente faradaica. Por las mismas razones que en un barrido en dirección positiva, se obtiene una curva muy similar.

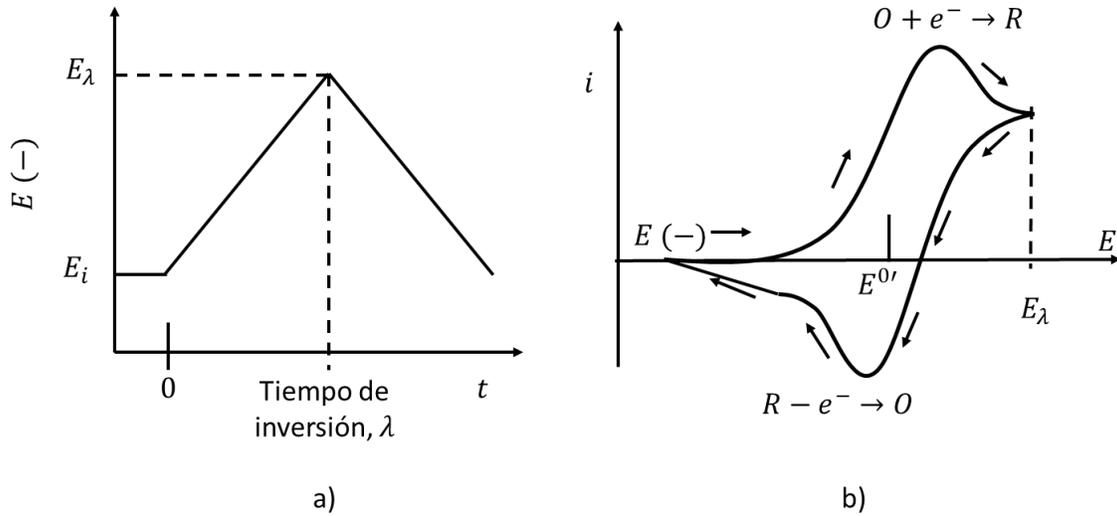


Figura 14. a) Potencial cíclico de barrido; b) Voltamperograma cíclico.

Este experimento es llamado *Voltamperometría cíclica*. Es una técnica muy popular para iniciar un estudio de un sistema electroquímico nuevo.

Las ecuaciones que modelan este fenómeno de las especies electroactivas sobre la cinética y el transporte de masa por difusión tomando la siguiente reacción:



son la segunda de ley de Fick respecto a la especie oxidada O y la especie reducida R, teniendo solo la especie O en el seno de la solución:

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = -D_O \frac{\partial^2 [O]}{\partial x^2} \quad (32)$$

$$\frac{\partial [R]}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 [R]}{\partial x^2} \quad (33)$$

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$t = 0 \quad x = 0 \quad [O]^* = [O]_\infty \quad [R]^* = 0 \quad (34)$$

$$t > 0 \quad x \rightarrow 0 \quad [O]^* \rightarrow [O]_\infty \quad [R]^* \rightarrow 0 \quad (35)$$

$$t > 0 \quad x = 0 \quad D_O \left(\frac{\partial [O]}{\partial x} \right)_0 + D_R \left(\frac{\partial [R]}{\partial x} \right)_0 = 0 \quad (36)$$

$$0 < t \leq \lambda \quad E = E_i - vt \quad (37)$$

$$t > \lambda \quad E = E_i - vt + v(t - \lambda) \quad (38)$$

donde \$\lambda\$ es el valor de \$t\$ cuando se invierte el potencial. La quinta condición representa el régimen cinético de la reacción en electrodo. La primera descripción

teórica de estas ecuaciones la realizaron Randles y Sevcik (Randles, 1948) y (Sevcik, 1948).

Si la especie presente inicialmente es la reducida R , en las primeras dos condiciones deben ser intercambiadas O por R y la última condición requiere el cambio de los signos.

La solución de estas ecuaciones depende de si el sistema es reversible, cuasi-reversible o irreversible (Brett et al., 1994), así como también de la figura geométrica de los electrodos.

A continuación se muestra la ecuación de Randles y Sevcik que modela el fenómeno reversible con electrodos planos a una temperatura de 298 K:

$$i_{p,c} = -2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D_o^{\frac{1}{2}} [O]_{\infty} v^{1/2} \quad (39)$$

Donde:

$i_{p,c}$ = Corriente de pico catódico en amperes (A).

n = número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

A , = Área activa del electrodo (cm^2).

D_o = Coeficiente de difusión de la especie oxidada (cm^2/s).

$[O]_{\infty}$ = Concentración de la especie oxidada en el seno del sistema (mol/cm^3).

v = velocidad de barrido (V/s).

Considerando la ecuación para una oxidación, $i_{p,c}$ se convierte en $i_{p,a}$ (corriente de pico anódico) y la concentración $[O]_{\infty}$ se convierte en $[R]_{\infty}$ que representa la concentración de la especie reducida en el seno del fluido; del mismo modo, D_o se transforma en D_R que es el coeficiente de difusión de la especie reducida.

Para el cálculo del coeficiente de difusión con esta ecuación es necesario conocer el número de electrones intercambiados y el área activa del electrodo y se puede realizar de dos maneras:

- I. Obteniendo la pendiente de la recta de la gráfica de la corriente de pico a diferentes velocidades de barrido.

$$i_{p,c} = m_1(v^{1/2}) \quad (40)$$

$$m_1 = -2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D_o^{\frac{1}{2}} [O]_{\infty} \quad (40')$$

II. Obteniendo la pendiente de la recta de la gráfica de la corriente de pico a diferentes concentraciones.

$$i_{p,c} = m_2([O]_{\infty}) \quad (41)$$

$$m_2 = -2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D_0^{\frac{1}{2}} v^{1/2} \quad (41')$$

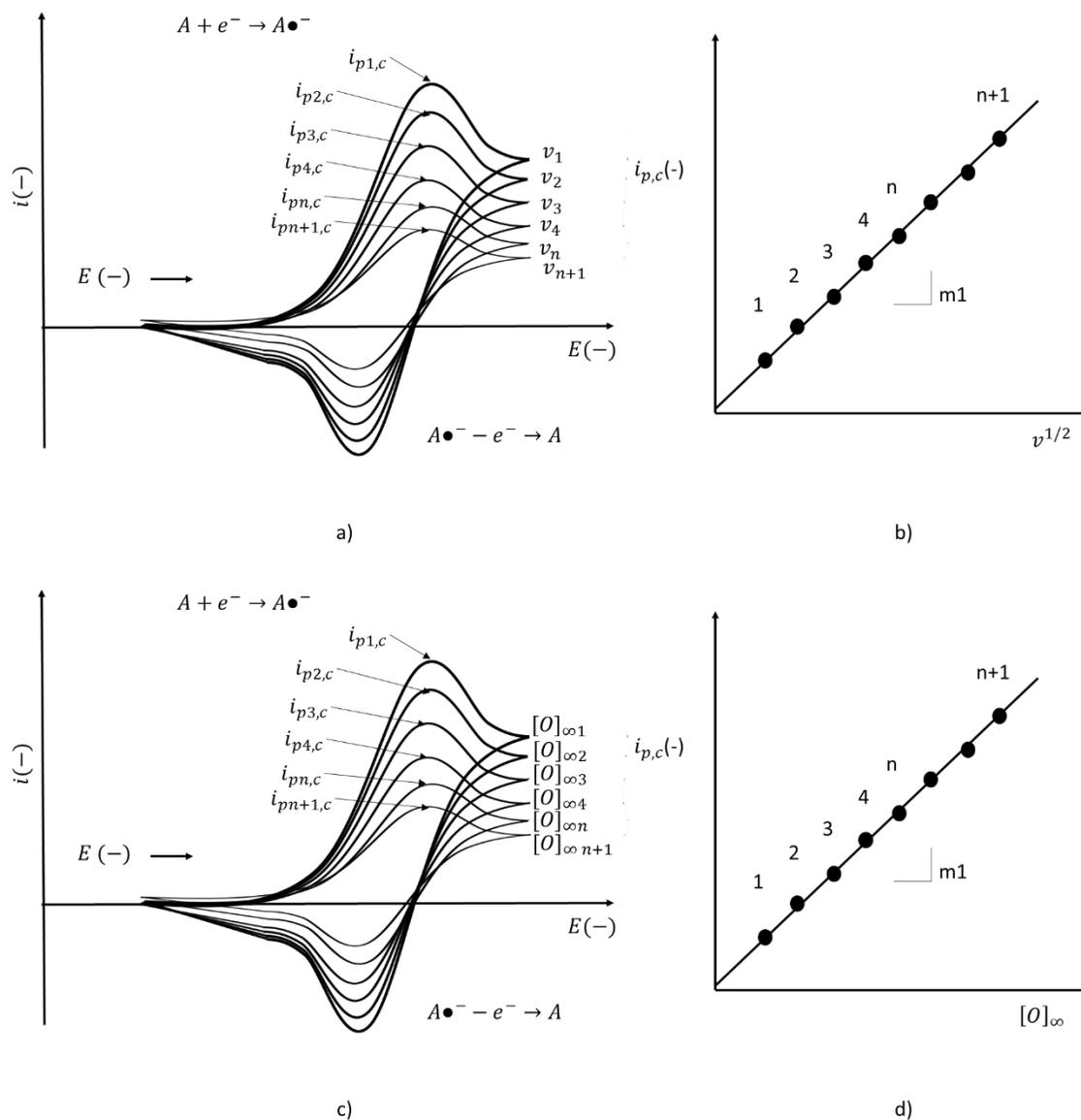


Figura 15. a) Voltamperograma a diferentes velocidades de barrido con concentración de O constante; b) gráfica de $i_{p,c}$ vs. $v^{1/2}$; c) Voltamperograma a diferentes concentraciones de O, a velocidad de barrido constante; d) gráfica de $i_{p,c}$ vs.

c.

2.4.4 Electrodo de disco rotatorio (EDR)

Es una de las técnicas que en las que se establece un sistema hidrodinámico que involucra a fenómenos de convección y difusión. En este sistema, el electrodo de disco está incrustado en el centro de una superficie plana que gira sobre su propio eje. Normalmente, el cuerpo aislante de este tipo de electrodos es de forma cilíndrica sirviendo como envoltura que lo aproxima a una superficie de dimensión infinita.

En las ecuaciones que describen este fenómeno se considera que las paredes de la celda electroquímica donde se lleva a cabo el experimento no interfieren en la convección.

Mientras el electrodo gira, provoca un patrón de flujo bien definido en el sistema funcionando como una bomba, llevando la solución hacia la superficie del electrodo y después direccionándola a las orillas. Ver Figura 16.

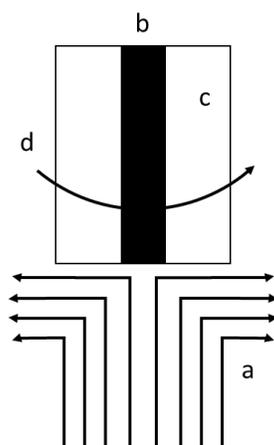


Figura 16. Movimiento de la solución debido al giro del EDR. a) Flujo del electrolito; b) Electrodo; c) Cuerpo del EDR; d) Dirección de la rotación del EDR.

De acuerdo con el modelo de la capa de difusión de Nernst existen dos zonas formadas en el electrolito:

- a) Zona cercana al electrodo de distancia δ (capa límite de difusión), donde se asume que todo el transporte de masa es debido a la difusión.
- b) Zona alejada del electrodo con una distancia mayor a δ , donde la forma del transporte de masa dominante es la convección y todas las especies tienen concentración constante:

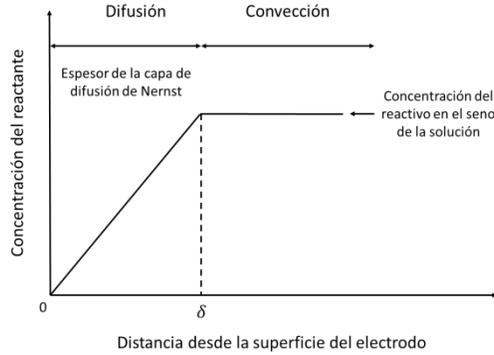


Figura 17. Representación del modelo de la capa de difusión de Nernst.

Levich dedujo una expresión involucrando el tamaño de la capa límite (δ) y variables experimentales como el coeficiente de difusión, D y la velocidad de rotación del electrodo, ω (Nikolic et al., 2000):

$$\delta = 1.61 * \nu^{0.166} * D^{0.33} * \omega^{-0.5} \quad (42)$$

El concepto de la capa de difusión de Nernst permite modelar una densidad de corriente límite para potenciales cuando el sistema es controlado por el transporte de masa, considerando además que la especie electroactiva tiene una concentración de cero en la superficie del electrodo.

$$I = nFD \frac{C}{\delta} \quad (43)$$

Combinando las ecuaciones anteriores,

$$I = 0.62nFD^{0.67}\nu^{-0.166}\omega^{0.5}C \quad (44)$$

Donde:

I = Densidad de corriente (A/m^2).

n = Número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

F = Constante de Faraday (C/mol).

D = Coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m^2/s).

ν = Viscosidad cinemática (m^2/s).

ω = Velocidad angular de rotación (rad/s).

C = Concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución (mol/m^3).

En la ecuación 44, la densidad de corriente límite es proporcional a la concentración y cuando se cuenta con los valores de la viscosidad cinemática y el número de electrones intercambiados en la reacción, se puede determinar el coeficiente de difusión.

Una forma de calcular el coeficiente de difusión es obtener voltamperogramas (gráficas de I vs. E) a diferentes velocidades de rotación del electrodo; un ejemplo representativo de estas gráficas es la Figura 18a de la reducción de una especie oxidada. A diferencia de un experimento donde no se tiene control sobre la convección, como es en voltamperometría cíclica, las gráficas I vs. E que se obtienen en el sistema EDR no presentan un pico en la señal de densidad de corriente debido a que la cantidad de materia que llega a la superficie del electrodo durante el experimento es la misma, por lo tanto la densidad de corriente también es la misma (Figura 18b). En esta zona de densidad de corriente constante se puede muestrear a un potencial definido (E_m) y graficar I vs. $\omega^{0.5}$ y obteniendo la pendiente de esta línea recta se puede calcular el coeficiente de difusión.

$$I = m_3(\omega^{0.5}) \quad (45)$$

$$m_3 = 0.62nFD^{0.67}\nu^{-0.166}C \quad (45')$$

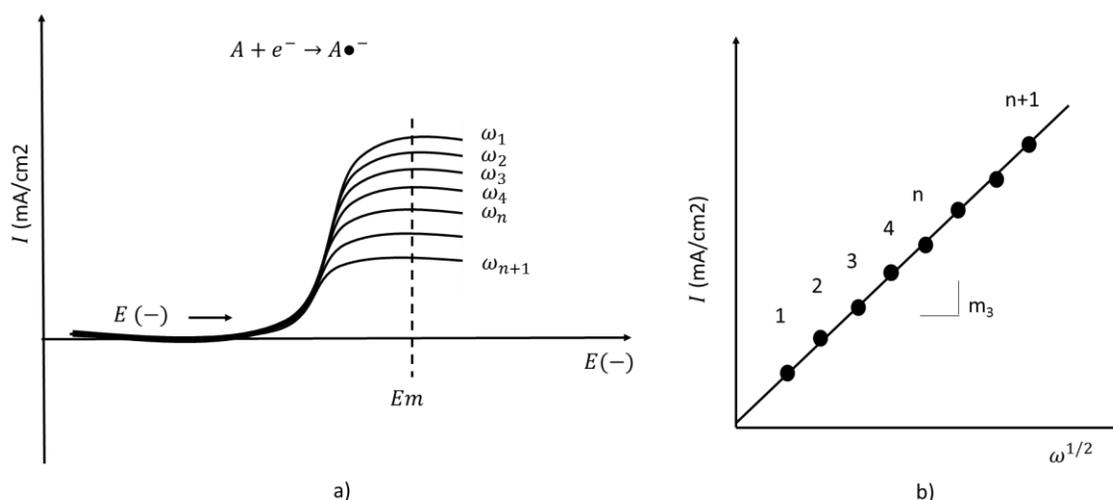


Figura 18. a) Voltamperogramas con EDR a diferentes ω ; b) gráfico de I vs. $\omega^{0.5}$ a un E_m definido en la zona de difusión.

$$D = \left(\frac{m_3}{0.62nF\nu^{-0.166}C} \right)^{1.5} \quad (46)$$

Otra manera de realizar el cálculo del coeficiente de difusión es obtener graficas I vs. E variando la concentración de la especie electroactiva. La Figura 19a representa la gráfica de I vs. E y la Figura 19b representa la gráfica I vs. C .

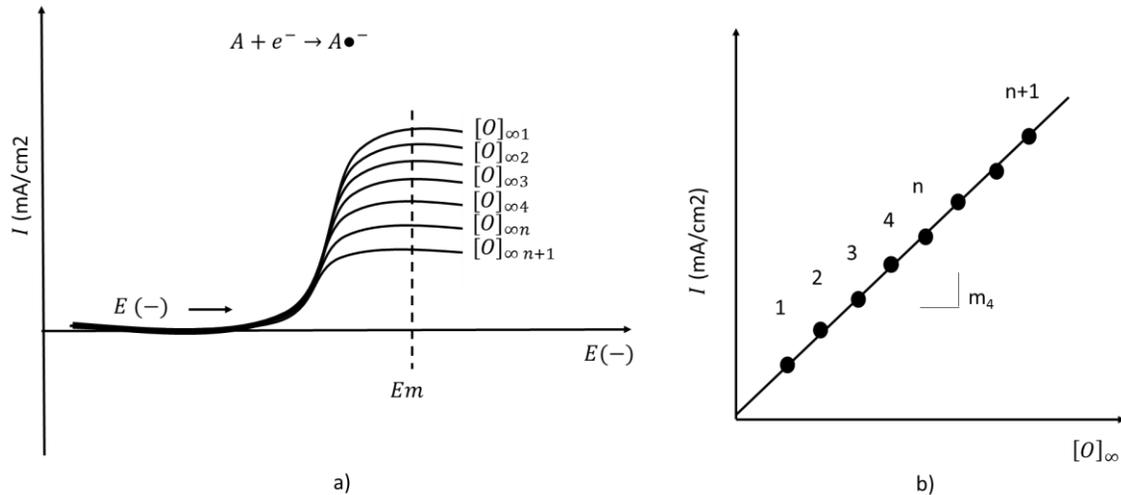


Figura 19. a) Voltamperogramas con EDR a diferentes concentraciones de $[O]_{\infty}$; b) gráfico de I vs. $[O]_{\infty}$ a un E_m definido en la zona de difusión.

Ahora la densidad de corriente es función de la concentración:

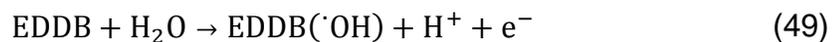
$$I = m_4(C) \quad (47)$$

$$m_4 = 0.62nFD^{0.67}v^{-0.166}\omega^{0.5} \quad (47')$$

$$D = \left(\frac{m_4}{0.62nFv^{-0.166}\omega^{0.5}} \right)^{1.5} \quad (48)$$

2.5 Mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos

En base a los resultados experimentales, Comninellis propone un mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos y al mismo tiempo una reacción de evolución de oxígeno (Comninellis, 1994), (Fóti et al., 1999), (Marselli et al., 2003), las cuales toman lugar sobre la superficie de diamante dopado con boro vía radicales hidroxilos generados por la descarga del agua:



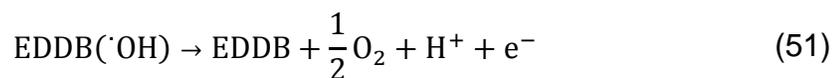
Donde:

EDDB, electrodo de diamante dopado con boro.

R, compuesto orgánico.

$\cdot\text{OH}$, radical hidroxilo.

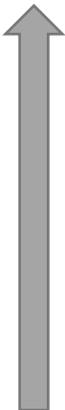
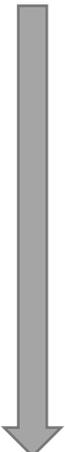
La reacción 49 está en competencia con la reacción de la descarga del radical hidroxilo a oxígeno, reacción siguiente:



Las interacciones que existen entre los radicales hidroxilo generados electrolíticamente (ecuación 49) y la superficie del electrodo (EDDB) no están bien definidas; se considera que estos radicales son fisisorbidos en la superficie del ánodo.

La actividad de estos radicales generados electrolíticamente está fuertemente ligada a la interacción con la superficie del electrodo. Como una regla general, mientras más débil es la interacción, más baja es la actividad electroquímica hacia la evolución de oxígeno (ecuación 51) y más alta es la actividad química de oxidación hacia los compuestos orgánicos. Basados en el enfoque anterior se pueden clasificar diferentes materiales de acuerdo a su poder de oxidación en medio ácido: ver la Tabla 4.

Tabla 4. Poder de oxidación en medio ácido de diferentes materiales.

Electrodo	Potencial estándar (V)	Sobrepotencial a la evolución de O ₂ (V)	Entalpía de adsorción M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1.4 - 1.7	0.18	Quimisorción del radical $\cdot\text{OH}$ 	
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1.5 - 1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 - 1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8 - 2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9 - 2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2 - 2.6	1.3		

Un bajo poder de oxidación de un ánodo es caracterizado por una fuerte interacción electrodo-radical hidroxilo resultando una actividad electroquímica alta para la evolución del oxígeno y una baja reactividad química sobre la oxidación de los

compuestos orgánicos, teniendo como consecuencia una baja eficiencia de corriente para la oxidación de compuestos orgánicos.

En contraste, un alto poder de oxidación es caracterizado por una débil interacción electrodo-radical hidroxilo resultando en una baja actividad electroquímica a la reacción de evolución de oxígeno y una alta reactividad química hacia los compuestos orgánicos (i.e., altas eficiencias de corriente para la oxidación de los orgánicos) (Kapałka et al., 2009).

Para determinar la eficiencia de mineralización se consideran las siguientes reacciones en paralelo (Kapałka et al., 2009).

2.5.1 Reacción principal de la transferencia de oxígeno del agua a los compuestos orgánicos.



2.5.2 Reacción de evolución de oxígeno.



En base a este esquema de reacción, se proponen dos técnicas para determinar la eficiencia de corriente instantánea. Aquí se utilizan la ICE (corriente aprovechada en la reacción electroquímica de oxidación de compuestos orgánicos), por sus siglas en inglés, durante la electrólisis; la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la Velocidad de Flujo de Oxígeno OFR, por sus siglas en inglés.

2.6 Determinación de ICE por medio de OFR.

En esta técnica, el flujo de oxígeno es medido continuamente en el compartimiento anódico mientras que se aplica una corriente constante en el sistema electroquímico. El ICE es medido mediante la siguiente ecuación:

$$ICE_{OFR} = \frac{\dot{V}_0 - (\dot{V}_t)_{org}}{\dot{V}_0} \quad (54)$$

Donde:

\dot{V}_0 (m^3/s) es el OFR teórico calculado mediante la ley de Faraday (o medido en un experimento blanco, en ausencia del compuesto orgánico).

$(\dot{V}_t)_{org}$ (m^3/s) es el OFR obtenido durante el tratamiento electroquímico en aguas contaminadas.

2.7 Determinación del ICE por medio del DQO.

En esta técnica, el DQO es medido en intervalos de tiempo Δt tomando muestras del compartimiento anódico mientras que se aplica una corriente constante en el sistema electroquímico. El ICE es medido mediante la siguiente ecuación:

$$ICE_{OFR} = \frac{FV(DQO)_t - (DQO)_{t+\Delta t}}{8i} \quad (55)$$

Donde:

$(DQO)_t$ y $(DQO)_{t+\Delta t}$ representan el DQO (g_{O_2}/L) al tiempo t y $t+\Delta t$, respectivamente.

i es la corriente aplicada (A).

F es la constante de Faraday (C/mol).

V representa el volumen del electrolito (L).

Ambas técnicas tienen sus limitaciones para determinar el ICE; algunos puntos son los siguientes:

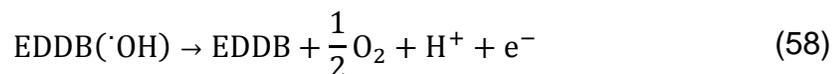
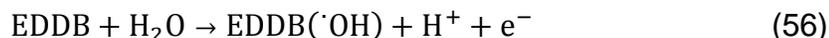
- Si hay compuestos orgánicos volátiles presentes en el tratamiento solo la OFR da resultados confiables.
- Si durante el tratamiento existe la producción de Cl_2 solo la técnica de DQO dará resultados confiables.
- Si durante el tratamiento electroquímico existe precipitación de compuestos solo la técnica OFR dará resultados confiables.
- Sin embargo, utilizar las dos técnicas para la determinación de ICE dará mejor entendimiento de las dos reacciones en el tratamiento electroquímico.

2.8 Modelo cinético de la mineralización de compuestos orgánicos sobre EDDB.

El modelo matemático desarrollado por Comninellis et al., (Panizza et al., 2001), y (Gherardinia et al., 2001) permite predecir la DQO y el ICE durante la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos sobre los EDDB en un sistema de recirculación batch bajo condiciones galvanostáticas. Este modelo asume tres suposiciones:

- i. Los compuestos orgánicos tienen el mismo coeficiente de difusión.
- ii. La adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie del electrodo es despreciable.

- iii. La velocidad de incineración (por ejemplo, oxidación o mineralización total) electroquímica de compuestos orgánicos mediante el radical hidroxilo generado electroquímicamente y/o la transferencia directa de electrones, es rápida y controlada por el transporte de masa del compuesto orgánico hacia la superficie del electrodo. Las ecuaciones 56, 57 y 58 representan el modelo cinético:



Los resultados de la última suposición conllevan a que la reacción de mineralización es independiente de la naturaleza química del compuesto orgánico presente en el electrolito. Bajo estas condiciones, la densidad de corriente límite (i.e., la densidad de corriente necesaria para oxidar los compuestos orgánicos de manera indirecta) para la mineralización electroquímica bajo condiciones hidrodinámicas puede describirse mediante:

$$i_{lim} = nFk_m C_{org} \quad (59)$$

Donde:

i_{lim} (A/m²) es la densidad de corriente para la mineralización de compuestos orgánicos.

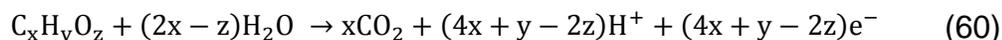
n es el número de electrones involucrados en la reacción de mineralización.

F (C/mol) es la constante de Faraday.

k_m (m/s) es el coeficiente de transferencia de masa.

C_{org} (mol/m³) es la concentración del compuesto orgánico en solución.

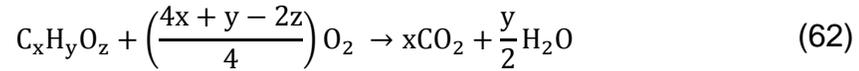
La densidad de corriente límite puede ser relacionada con la DQO durante la electrólisis; de manera general, la reacción de mineralización total electroquímica se describe a continuación:



Reemplazando el valor de n en la ecuación 60:

$$i_{lim} = (4x + y - 2z)Fk_m C_{org} \quad (61)$$

y utilizando la reacción general de combustión química y el DQO:



se obtiene la siguiente relación entre la concentración del compuesto orgánico (mol/m^3) y la DQO ($\text{mol } O_2/\text{m}^3$):

$$\left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right) [C_xH_yO_z] = \text{DQO} \quad (63)$$

$$\frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_xH_yO_z} * \frac{\text{mol } C_xH_yO_z}{\text{m}^3} = \frac{\text{mol } O_2}{\text{m}^3} \quad (63')$$

Despejando la concentración de la ecuación 63:

$$[C_xH_yO_z] = \frac{\text{DQO}}{\left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right)} \quad (64)$$

Sustituyendo la concentración del compuesto orgánico en la ecuación 61:

$$i_{lim} = (4x + y - 2z)Fk_m \frac{\text{DQO}}{\left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right)} \quad (65)$$

Simplificando se obtiene la relación de la densidad de corriente límite con el DQO en un tiempo (t) de electrólisis:

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m \text{DQO}(t) \quad (66)$$

Al inicio de la electrólisis, en tiempo igual a cero, la densidad de corriente inicial (i_{lim}^0) con un valor de DQO inicial (DQO^0) está dada por la ecuación 67:

$$i_{lim}^0 = 4Fk_m \text{DQO}^0 \quad (67)$$

Dependiendo de la densidad de corriente aplicada, existen dos regímenes que han sido identificados. Para ello es necesario definir un nuevo parámetro, α , donde i es la densidad de corriente aplicada:

$$\alpha = \frac{i}{i_{lim}^0} \quad (68)$$

Trabajando bajo una corriente constante, α es constante, y es posible identificar lo siguiente:

2.8.1 Para $\alpha < 1$ la electrólisis está controlada por la densidad de corriente límite. La eficiencia de corriente es 100% y la tasa de DQO removido es constante y puede ser descrita como sigue:

$$r = \alpha \frac{i_{lim}^0}{4F} \quad (69)$$

Sustituyendo la densidad de corriente límite inicial (ecuación 66), se puede escribir en función del DQO inicial:

$$r = \alpha \frac{i_{lim}^0}{4F} = \alpha \frac{4Fk_m DQO^0}{4F} \quad (70)$$

$$r = \alpha k_m DQO^0 \quad (71)$$

Es necesario considerar los balances de masa de la celda electroquímica, considerando que el volumen del reactor es mucho menor que el volumen del reservorio:

$$Q * DQO_{entrada} - Q * DQO_{salida} + A * r = 0 \quad (72)$$

Donde:

A (m^2) representa al área del ánodo.

Q (m^3/s) es el flujo volumétrico a través de la celda electroquímica.

$DQO_{entrada}$ ($mol O_2/m^3$) respectivamente.

DQO_{salida} ($mol O_2/m^3$) respectivamente.

Para un reservorio bien mezclado de volumen V_R (m^3), el balance de DQO, asumiendo que no hay consumo de DQO, puede ser expresado como sigue:

$$Q * DQO_{entrada} - Q * DQO_{salida} = \frac{d(DQO)}{dt} V_R \quad (73)$$

Sustituyendo $Q * DQO_{entrada} - Q * DQO_{salida}$ en la ecuación 71 y 72 se obtiene la siguiente ecuación:

$$V_R \frac{d(DQO)}{dt} = -\alpha A k_m DQO^0 \quad (74)$$

Resolviendo la ecuación 74 cuando $DQO = DQO^0$ al tiempo $t = 0$ se obtiene la ecuación 75 que describe la evolución temporal del DQO en función del tiempo a un régimen de operación $i < i_{lim}$:

$$\int d(DQO) = \frac{-\alpha A k_m DQO^0}{V_R} \int dt$$

y se obtiene

$$DQO = \frac{-\alpha A k_m DQO^0}{V_R} t + C$$

Sustituyendo las condiciones iniciales:

$$DQO^0 = C$$

$$DQO = \frac{-\alpha A k_m DQO^0}{V_R} t + DQO^0$$

$$DQO = DQO^0 \left(1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t \right) \quad (75)$$

Este comportamiento persiste hasta un tiempo crítico (t_{cr}), en el cual la densidad de corriente límite aplicada es igual a la densidad de corriente límite.

$$DQO(t) = \alpha DQO^0 \quad (76)$$

Sustituyendo la ecuación 76 en la ecuación 75, se obtiene una expresión para determinar el tiempo crítico en la reacción electroquímica, ecuación 77.

$$\alpha DQO = DQO^0 \left(1 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} t_{cr} \right)$$

$$\alpha DQO = DQO^0 - \frac{\alpha A k_m}{V_R} DQO^0 t_{cr}$$

$$\alpha DQO - DQO^0 = -\frac{\alpha A k_m}{V_R} DQO^0 t_{cr}$$

$$\frac{V_R}{\alpha A k_m} - \frac{V_R}{A k_m} = t_{cr}$$

$$\frac{V_R}{A k_m} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) = t_{cr}$$

$$\frac{V_R}{A k_m} \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) = t_{cr} \quad (77)$$

En términos de la carga específica crítica (corriente aplicada en el tiempo t_{cr} por unidad de volumen), sustituyendo el valor de α del denominador, y siguiendo con la sustitución de i_{lim}^0 :

$$\frac{V_R}{A k_m} \frac{1 - \alpha}{i} = t_{cr}$$

$$\frac{V_R 4 F k_m DQO^0}{A k_m} * \frac{1 - \alpha}{i} = t_{cr}$$

$$A i = j \quad [m^2] \left[\frac{Ampere}{m^2} \right] = Ampere$$

$$4 F DQO^0 (1 - \alpha) = \frac{j t_{cr}}{V_R} = Q_{cr}$$

$$Q_{cr} = 4 F DQO^0 (1 - \alpha) \quad (78)$$

$$\frac{s * A}{m^3} = \left[\frac{mol e^-}{mol O_2} \right] \left[\frac{A * s}{mol e^-} \right] \left[\frac{mol O_2}{m^3} \right]$$

2.8.2 $\alpha > 1$ la electrólisis está controlada por la transferencia de masa. La densidad de corriente aplicada es mayor a la densidad de corriente límite. En este régimen se comienzan a generar reacciones secundarias y como resultado el ICE decrece.

En este caso los balances de masa sobre DQO no dependen de la DQO^0 y por tanto la velocidad de reacción no depende de α , y los balances de materia se expresan como sigue:

$$r = k_m DQO \quad (79)$$

El balance de materia en el reservorio es:

$$Q * DQO_{\text{entrada}} - Q * DQO_{\text{salida}} + A * k_m DQO = 0 \quad (80)$$

El balance de materia en la celda electroquímica es:

$$Q * DQO_{\text{entrada}} - Q * DQO_{\text{salida}} = \frac{d(DQO)}{dt} V_R \quad (81)$$

Igualando $Q * DQO_{\text{entrada}} - Q * DQO_{\text{salida}}$ obtenemos:

$$V_R \frac{d(DQO)}{dt} = - Ak_m DQO \quad (82)$$

Para esta ecuación los límites de integración para la variable del tiempo son: de tiempo crítico t_{cr} a tiempo t . Los límites de integración para el DQO son: de $DQO_{cr} = \alpha DQO^\circ$ a $DQO(t)$.

$$\int_{\alpha DQO^\circ}^{DQO(t)} \frac{d(DQO)}{DQO} = \frac{- Ak_m}{V_R} \int_{t_{cr}}^t dt$$

$$\ln DQO \Big|_{\alpha DQO^\circ}^{DQO(t)} = \frac{- Ak_m}{V_R} t \Big|_{t_{cr}}^t$$

$$\ln[DQO(t) - \alpha DQO^\circ] = \frac{- Ak_m}{V_R} * t - \frac{- Ak_m}{V_R} * \frac{V_R}{Ak_m} \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)$$

$$\ln \left(\frac{DQO(t)}{\alpha DQO^\circ} \right) = \frac{- Ak_m}{V_R} t + \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)$$

$$e^{\ln \left(\frac{DQO(t)}{\alpha DQO^\circ} \right)} = e^{\left[\frac{- Ak_m}{V_R} t + \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \right]}$$

$$\left(\frac{DQO(t)}{\alpha DQO^\circ} \right) = e^{\left[\frac{- Ak_m}{V_R} t + \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \right]}$$

$$DQO(t) = \alpha DQO^\circ e^{-\frac{Ak_m}{V_R} t + \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)} \quad (83)$$

El ICE se define como sigue:

$$ICE = \frac{i_{lim}}{i} = \frac{DQO(t)}{\alpha DQO^\circ} \quad (84)$$

La Figura 20 representa el modelo cinético propuesto, en la zona A controlado por el transporte de carga y en la zona B es controlado por el transporte de masa.

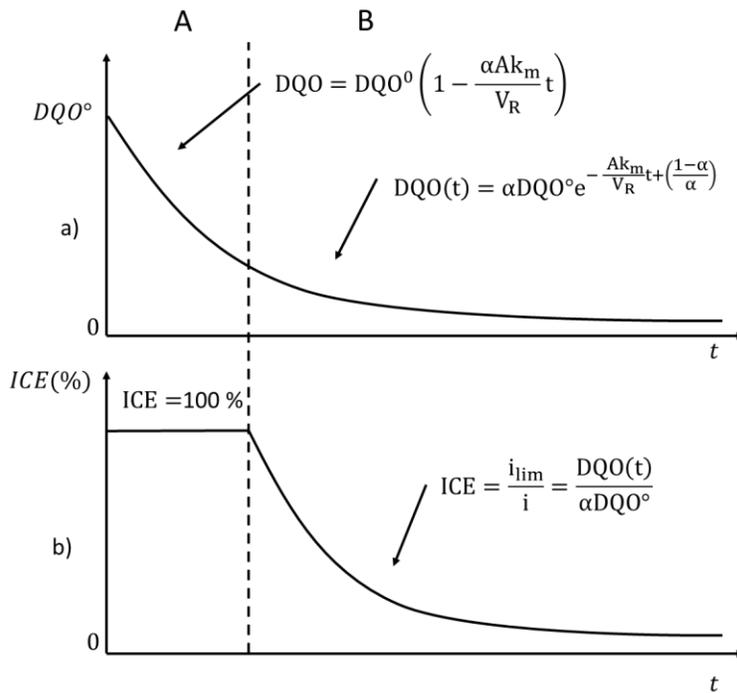


Figura 20. Representación de a) DQO y b) ICE en función del tiempo (o carga específica), donde la zona A representa el modelo controlado por transferencia de carga y la zona B el modelo controlado por la transferencia de masa.

Capítulo 3. Objetivos

Capítulo 3. Objetivos

General

Determinar las mejores condiciones de operación para el tratamiento de aguas contaminadas con bentazón mediante procesos avanzados de oxidación, específicamente con métodos electroquímicos usando electrodos de titanio con diamante dopado con boro (DDB-Ti). Empleando dos reactores electroquímicos en sistemas de flujo cerrado, uno con celda tipo H y el otro tipo DiaChem modificada.

Específicos

- Llevar a cabo la degradación del herbicida, bentazón, en la celda H modificando concentración inicial, densidad de corriente y flujo.
- Seguimiento a la degradación de bentazón en el reactor tipo H, por medio de espectroscopía UV y mineralización por medio de la demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT).
- Degradar el herbicida, bentazón, en la celda DiaChem modificada, cambiando concentración inicial, densidad de corriente y flujo.
- Degradación de bentazón en el reactor tipo DiaChem modificado, por medio de espectroscopía UV y mineralización por medio de la demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT).
- Determinar el coeficiente de difusión del herbicida en electrolito soporte utilizando técnicas electroquímicas adecuadas.
- Identificar algunos de los productos intermediarios del tratamiento de bentazón.
- Estimación de parámetros energéticos por cada uno de los reactores electroquímicos.

Justificación.

Algunos de los procesos muy eficientes que se utilizan para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con pesticidas son: térmicos, químicos, físicos, biológicos, entre otros.

Los tratamientos térmicos incluyen incineración de contenedores y materiales que estuvieron en contacto con el herbicida al aire libre, a temperaturas altas alrededor de los 1000 °C. En este tipo de tratamiento si no se alcanzan las condiciones óptimas de temperatura, los productos intermediarios de la degradación son gases de compuestos fosforados muy tóxicos para el aire.

Por otro lado, los tratamientos químicos comprenden la ozonización con radiación ultravioleta, procesos Fenton, foto-Fenton, electro-Fenton e hidrólisis que utilizan reactivos los cuales pueden llegar a ser peligrosos mediante un mal manejo de éstos.

Los tratamientos denominados físicos son esencialmente procesos de adsorción con materiales orgánicos o inorgánicos que finalmente solo cambian de sustrato pero la molécula no es degradada.

Los procesos biológicos incluyen la composta y bioaumentación los cuales utilizan microorganismos para degradar los herbicidas. Para algunos herbicidas debido a la concentración y características tóxicas no es recomendable usar este método ya que sería poco eficiente y los tiempos de degradación muy largos.

De acuerdo con las características del bentazón y algunas generalidades de otras técnicas en la degradación de plaguicidas, se utilizará un proceso de oxidación electroquímico avanzado utilizando electrodos de diamante dopado con boro.

Capítulo 4. Metodología.

Capítulo 4. Metodología.

4.1 Reactivos, Materiales y Equipo

Reactivos

En la tabla 5 se muestran todos los reactivos que se utilizaron para la degradación del bentazón, los análisis como demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), identificación de algunos intermediarios mediante GC-MS y análisis electroquímicos para el coeficiente de difusión del bentazón.

Tabla 5. Tabla de reactivos utilizados en la degradación y análisis en la oxidación del bentazón.

Reactivo	Fórmula	Marca	Grado	Uso
Agua	H ₂ O	MilliQ	Desionizada	Solvente
Bentazón PESTANAL®	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	Fluka Analytical®	Analítico	Degradación electroquímica
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	Sigma- Aldrich®	Analítico	Electrolito soporte Análisis GC-MS
Sulfato ácido de sodio	NaHSO ₄	Sigma- Aldrich®	Analítico	Electrolito soporte
Tubos DQO	-	Hach®	Analítico	Análisis DQO
Cloroformo	CHCl ₃	JT Baker	HPLC	Análisis GC-MS

Materiales

Electrodo de diamante dopado con boro (EDDB) marca DiaChem Condias®. Tiene una capa conductora de diamante de 1-10 µm, una concentración de 500 a 8000 mg/L de boro y una resistividad de 0.1 Ω cm.

Membrana de intercambio catiónico Nafion® 424. Utilizada en el reactor electroquímico tipo H.

Celdas electroquímicas o Reactores electroquímicos:

Celda tipo H: es una celda de vidrio que consta de dos compartimentos separados por medio de una membrana de intercambio catiónico Nafion® 424. Cuenta con un ánodo y un cátodo (EDDB) colocados en cada uno de los compartimentos de forma paralela, rectangular y su área geométrica es de 20 cm² cada uno. La figura y dimensiones se muestran en la figura 21.

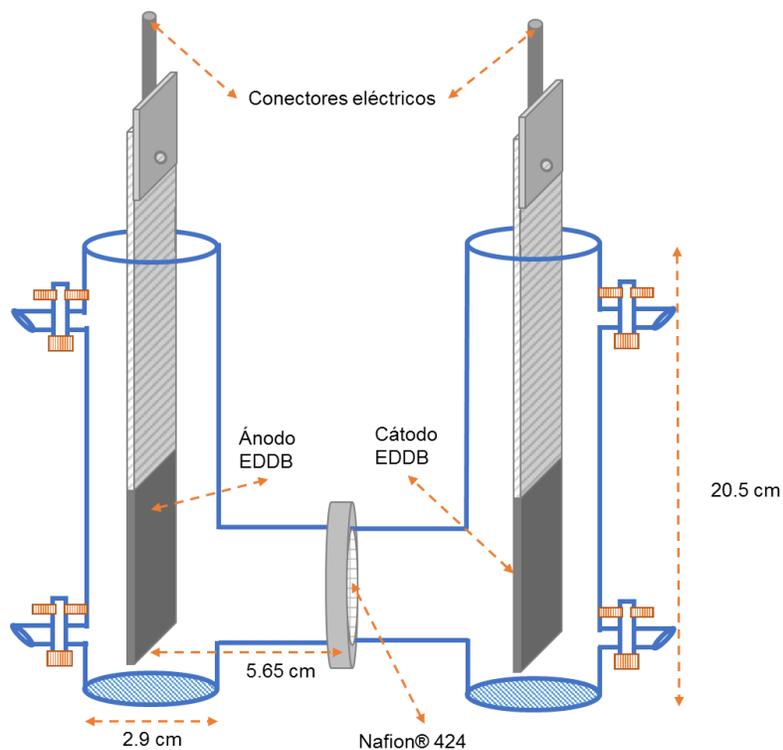


Figura 21. Representación de la celda tipo H utilizada para la degradación del herbicida bentazón.

Celda tipo DiaChem modificada. Es una celda de vidrio la cual cuenta con un solo compartimento; tiene un arreglo paralelo rectangular de tres electrodos (EDDB) cátodo-ánodo-cátodo de áreas geométricas de 50-100-50 cm² respectivamente. La figura y dimensiones se muestran en la figura 22.

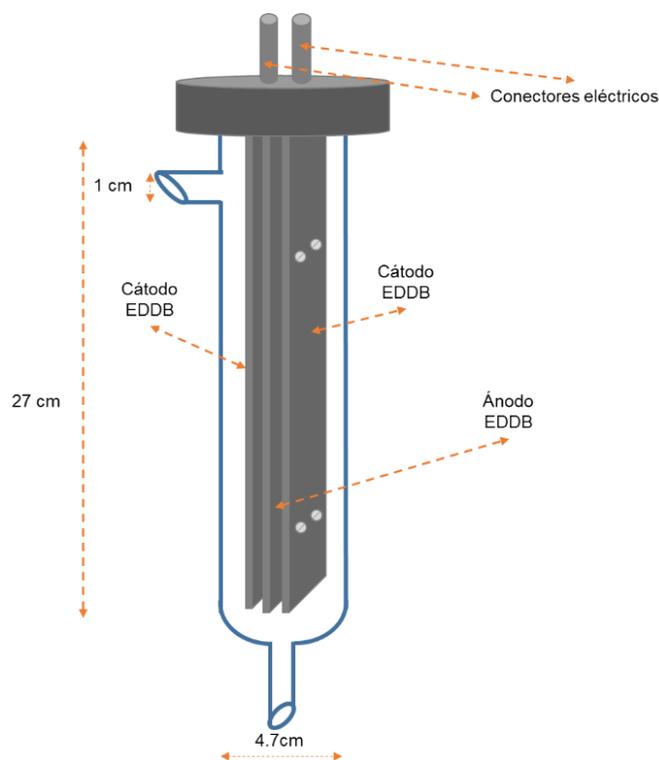


Figura 22. Representación de la celda DiaChem modificada utilizada para la degradación del herbicida bentazón.

Celda electroquímica de 3 electrodos de la marca BASi® modelo EF-1085. Es una celda de vidrio de solo un compartimento; esta celda se utiliza en la técnica de cronoamperometría para el cálculo del coeficiente de difusión.

Electrodo de referencia Ag/AgCl (ColeParmer®). Utilizado en la determinación de potencial de ánodo y cátodo en la degradación del bentazón en la celda tipo H.

Electrodo de carbón vítreo (BASi® modelo MF-2012). Utilizado como electrodo de trabajo en la determinación el coeficiente de difusión del bentazón.

Electrodo de referencia Ag/AgCl (BASi® modelo MF-2052). Utilizado en la determinación del coeficiente de difusión del bentazón.

Barra de grafito utilizada como contraelectrodo en la determinación del coeficiente de difusión del bentazón.

Manguera MasterFlex® Tygon E-Lab (E-3603) para las conexiones para las bombas y la celdas electroquímicas.

Material de vidrio y conexiones eléctricas en general.

Alúmina de tamaño 1 μm y 0.3 μm para pulir el electrodo de carbón vítreo.

Equipo

Potenciostato/Galvanostato AMEL Instruments® modelo 2051 (Italia). Utilizado para la degradación del bentazón en la celda tipo H y en la celda DiaChem modificada.

Bombas peristálticas MasterFlex® L/S® modelo 7523-80 (USA) para el sistema de flujo continuo para ambas celdas.

Potenciostato/Galvanostato BASi® Epsilon modelo E2 (USA). Utilizado en la determinación del coeficiente de difusión del bentazón.

Potenciómetro Conductronic® modelo pH120. Usado para el monitoreo de pH en el desarrollo experimental.

Baño de ultrasonido Branson® modelo 1510 (USA). Utilizado para la acelerar la disolución del bentazón.

Espectrofotómetro UV-vis Varian® (Agilent, USA) modelo Cary 50. Utilizado para el seguimiento en la degradación del herbicida.

Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) Shimadzu® modelo TOC-5050^a (Japón). Determina el Carbono Orgánico Total mediante la diferencia del Carbono Inorgánico (CI) y el Carbono Total (CT).

Reactor Hach Company® modelo 44600-00 (USA). Utilizado para el análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO) en la mineralización del bentazón.

4.2 Métodos

Soluciones sintéticas de bentazón

El electrolito soporte contiene 0.04 y 0.05 M de Na₂SO₄/NaHSO₄ respectivamente; se utilizó agua desionizada en esta solución.

Usando electrolito soporte como solvente se prepararon soluciones de 10, 50 y 100 mg/L de bentazón para el estudio de degradación del herbicida.

En la determinación del coeficiente de difusión se utilizó una solución de 0.5 mM de bentazón en electrolito soporte de 0.04 y 0.05 M de Na₂SO₄/NaHSO₄.

Con la ayuda de un baño ultrasónico la muestra de bentazón se disuelve en intervalos de 5 minutos, con el fin de evitar calentamientos.

Degradación de bentazón

Celda H. Los puntos siguientes describen los pasos a seguir:

1. Colocar en el reservorio del compartimento anódico 500 mL de una solución de bentazón (10, 50 o 100 mg/L) con electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.
2. Por otro lado, en el reservorio del compartimento catódico se colocan 500 mL de electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.
3. El ánodo de esta celda es asignado como electrodo de trabajo en el potencióstato/galvanostato AMEL Instruments®.
4. Se inicia el sistema de recirculación en los compartimentos y la agitación magnética.
5. Tomar una muestra de 5 mL de solución catódica (electrolito) y colocarla en un vial ámbar de 25 mL de capacidad. Esta muestra es el blanco.
6. Tomar 5 mL de solución anódica (bentazón/electrolito) y colocarla en un vial ámbar de 25 mL de capacidad. Esta será la muestra a tiempo igual a cero.
7. Medir el pH en el reservorio anódico y catódico respectivamente con la ayuda del potenciómetro Conductronic pH120®.
8. Encender el potencióstato y ajustar a la corriente en estudio, la cual se debe mantener constante durante todo el estudio de degradación.
9. Medir el potencial de celda auxiliándose de un multímetro.
10. Medir el potencial del ánodo auxiliándose de un electrodo de referencia; en este estudio se utilizó un electrodo de Ag/AgCl de la marca ColeParmer® y el multímetro. Del mismo modo medir el potencial de cátodo.
11. Tomar muestras de 5 mL del reservorio anódico en el siguiente intervalo de tiempo, colocándolo en un vial ámbar de 25 mL de capacidad.
12. Repetir el procedimiento desde el punto 7 tomando en cuenta que en el punto 8 el potencióstato se encuentra encendido.

Tabla 6. Tabla de registro para cada uno de los experimentos realizados con la celda tipo H.

Tiempo (min)	Potencial Celda (V)	Potencial ánodo (V)	Potencial cátodo (V)	pH ánodo	pH cátodo
0					
30					
...					
t final					

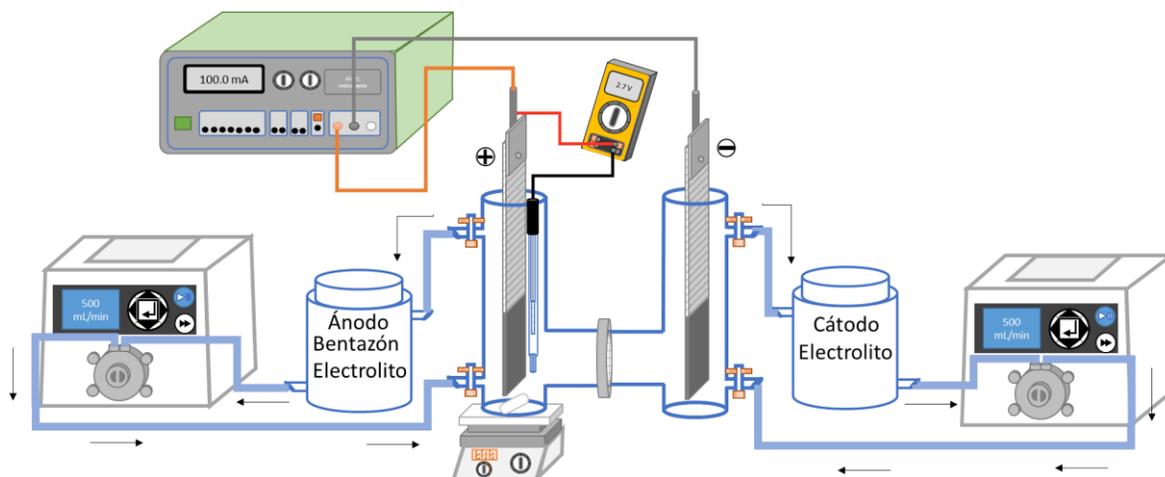


Figura 23. Representación del sistema electroquímico de la celda H.

Celda DiaChem modificada. Los puntos siguientes describen los pasos a seguir:

1. Colocar en el reservorio 750 mL de una solución de bentazón (10, 50 o 100 mg/L) con electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.
2. El ánodo de esta celda es asignado como electrodo de trabajo en el potencióstato/galvanostato AMEL Instruments®. Verificar que sea el electrodo del centro.
3. Se inicia el sistema de recirculación controlando el flujo de salida para evitar derrames.
4. Tomar 5 mL de solución (bentazón/electrolito) y colocar en un vial ámbar de 25 mL de capacidad. Esta será la muestra tiempo igual a cero.
5. Medir el pH en el reservorio con la ayuda del potenciómetro Conductronic pH120®.
6. Encender el potencióstato/galvanostato AMEL Instruments® y ajustar a la corriente en estudio, la cual se debe de mantener constante durante toda la reacción de degradación.
7. Medir el potencial de celda auxiliándose de un multímetro.
8. Tomar una muestra de 5 mL del reservorio anódico en el siguiente intervalo de tiempo, colocándola en un vial ámbar de 25 mL de capacidad.
9. Repetir el procedimiento desde el punto 5 tomando en cuenta que desde el punto 6 el potencióstato se encuentra encendido.

Tabla 7. Tabla de registro para cada uno de los experimentos realizados con la celda DiaChem modificada.

Tiempo (min)	Potencial Celda (V)	Potencial ánodo (V)	Potencial cátodo (V)
0			
30			
...			
t final			

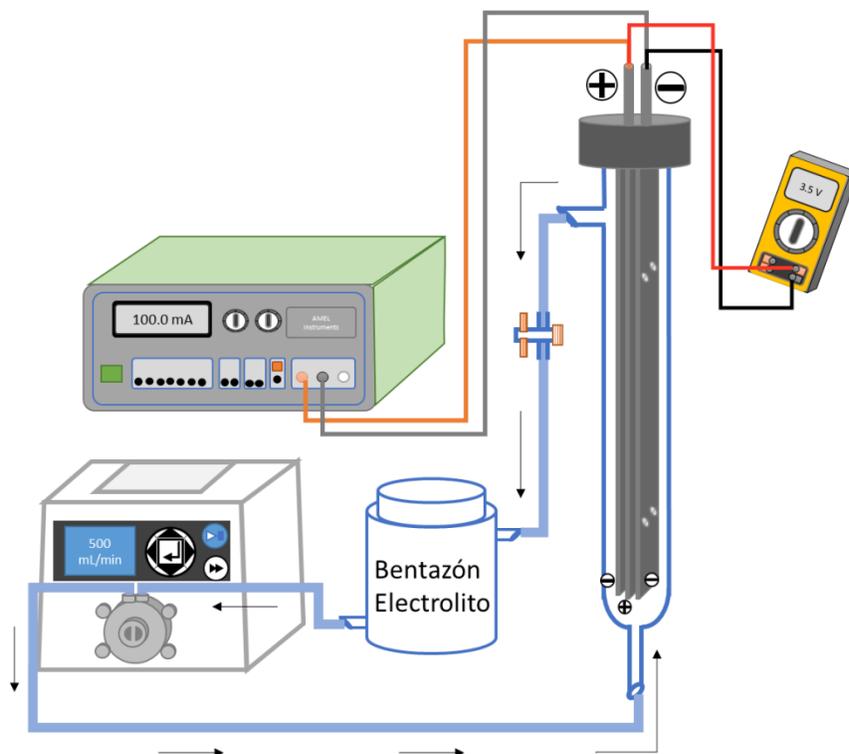


Figura 24. Representación del sistema electroquímico de la celda DiaChem modificada.

Coefficiente de difusión.

El coeficiente de difusión del bentazón se midió mediante una técnica electroquímica, la cronoamperometría.

Los siguientes puntos describen los pasos a seguir:

1. Colocar en la celda 15 mL de solución de bentazón 0.5 mM en un electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.
2. Burbujear con N_2 la solución anterior por 8 minutos, a fin de desoxigenarla.

3. Limpiar el electrodo de carbón vítreo utilizando alúmina 1 μm y alúmina 0.3 μm formando pequeños “ochos” por 3 minutos. Verificar físicamente que el electrodo no contenga ninguna especie adsorbida sobre la superficie.
4. Encender el Potenciostato/Galvanostato BASi® Epsilon modelo E2, la computadora de trabajo y abrir el programa Epsilon .
5. El electrodo de carbón vítreo es asignado como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia Ag/AgCl de la marca BASi® y como contraelectrodo (electrodo auxiliar) una barra de grafito.
6. En archivo nuevo se selecciona la técnica de cronoamperetría y se introducen los parámetros como muestra la Figura 25a:

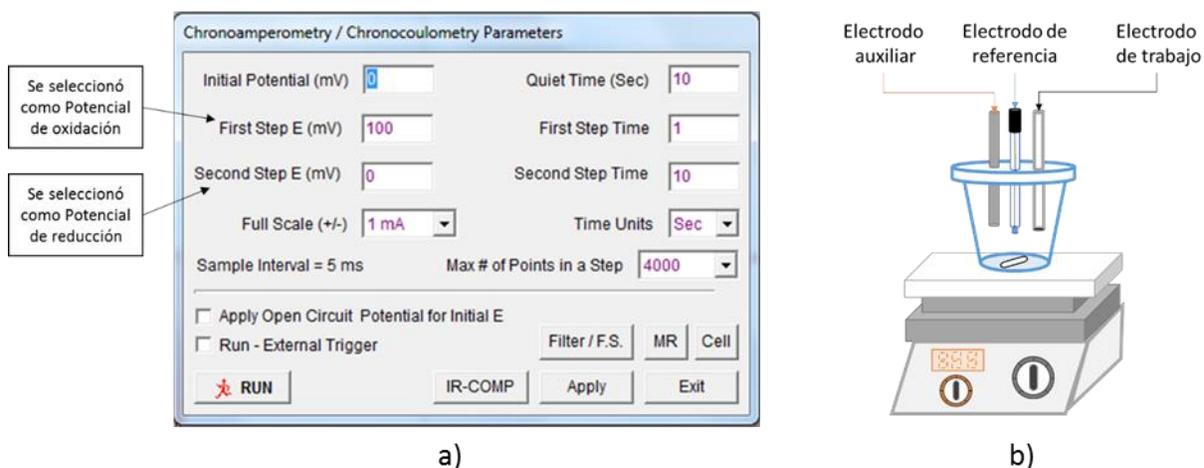


Figura 25. a) Representación de parámetros en el software Epsilon y b) Representación de la celda usada para cronoamperetría.

7. Iniciar la prueba, mediante el botón RUN.
8. Después del tiempo de la prueba, accionar el sistema de agitación magnética y limpiar el electrodo de trabajo como en el paso 3.
9. Modificar el potencial de oxidación como en el paso 6 e iniciar nuevamente la prueba en el siguiente intervalo de potencial.
10. Extraer los datos de cada una de las pruebas.

4.3 Métodos Analíticos

Espectroscopía UV-Visible

El método de cuantificación del bentazón puede realizarse por diferentes métodos analíticos, entre los cuales se encuentra la espectroscopía UV-Visible. Utilizando

esta técnica, inicialmente se realiza un barrido de 200 a 500 nm a diferentes concentraciones, con la finalidad observar la onda característica del bentazón. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Varian®.

Carbono Orgánico Total (COT).

La determinación del COT permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso de oxidación. El analizador que se utiliza mide el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en agua; la diferencia entre ambas medidas proporciona el Carbono Orgánico Total (COT). En este estudio se utilizó un equipo analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu®.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. El valor de DQO se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/L). Para este estudio se siguió la metodología estandarizada 8000 “Método de digestión de reactor” de la marca Hach®.

Capítulo 5. Resultados y Análisis

Capítulo 5. Resultados y Análisis

En las celdas electroquímicas existen variables de interés como son la densidad de corriente, concentración de la especie de interés y flujo de la celda. En las celdas H y DiaChem modificada se realizaron los ensayos descritos en las tablas 8 y 9 para verificar el comportamiento de la oxidación del herbicida bentazón, por un tiempo de 330 minutos:

Tabla 8. Lista de ensayos realizados en la celda H.

Celda H		
Concentración mg/L	Densidad de Corriente mA/cm ²	Flujo volumétrico mL/min
10	5.0	500
50	5.0	500
100	5.0	500
50	2.5	500
50	5.0	500
50	7.5	500

Tabla 9. Lista de ensayos realizados en la celda DiaChem modificada.

DiaChem modificada		
Concentración mg/L	Densidad de Corriente mA/cm ²	Flujo volumétrico mL/min
10	1.0	500
50	1.0	500
100	1.0	500
50	0.5	500
50	1.0	500
50	1.5	500
100	1.0	250
100	1.0	500
100	1.0	750

El electrolito soporte utilizado fue una solución amortiguadora de pH 2 de Na₂SO₄ y NaHSO₄ como la utilizada en los trabajos de oxidación de fenol (Espinoza-Montero et al., 2013) y oxidación de metilparatión (Campos-González et al., 2014) ambos utilizando electrodos de diamante dopado con boro.

El bentazón utilizado en este estudio de investigación fue Pestanal® Bentazón de la empresa Sigma Aldrich.



Figura 26. Frasco del reactivo Pestanal® bentazón.

Las soluciones de bentazón se caracterizaron por medio de la técnica de espectroscopía UV-Visible mediante un barrido entre 200 y 500 nm de longitud de onda. La absorción característica de este compuesto se muestra en la Figura 27.

La absorción más alta del bentazón se presentó en una longitud de onda en 304 nm. Con este resultado se construyó la curva de calibración de 10 a 100 mg/L para dar seguimiento sólo a la concentración del bentazón; sin embargo, a concentraciones bajas <10 mg/L, el bentazón presentó una fuerte absorción en 214 nm de longitud de onda.

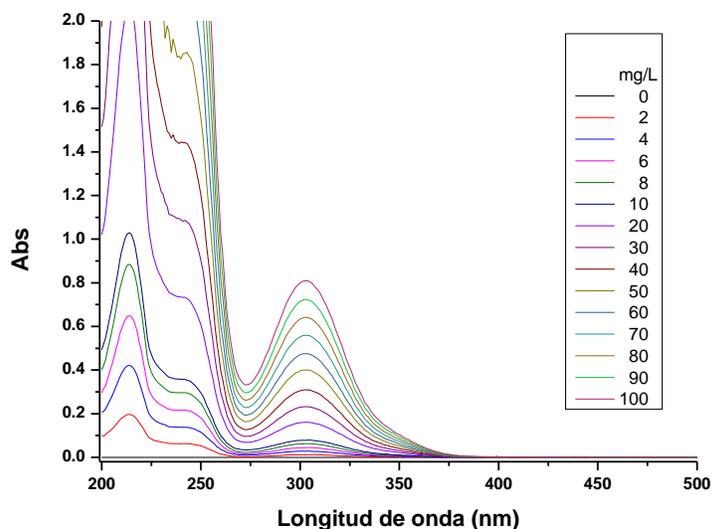


Figura 27. Espectros de absorción UV-Visible de bentazón a diferentes concentraciones sobre electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$.

La curva de calibración se realizó a 304 nm de longitud de onda la cual es característica para el bentazón disuelto en electrolito en el rango de concentraciones de estudio 10, 50 y 100 mg/L. Como se observa en la Figura 27, existe otra longitud de onda característica a 214 nm para concentraciones bajas de bentazón

comprendidas entre 0 y 10 mg/L; sin embargo, a estas concentraciones, al momento de llevar a cabo la oxidación no se observaron las bandas definidas a 214 nm de longitud de onda, contrario a 304 nm en donde sí se observaron señales de absorbancia. La Figura 28 muestra la curva de calibración que se utilizó para el seguimiento de concentración del bentazón a 304 nm durante el proceso de degradación tanto para la celda H como para la celda DiaChem modificada.

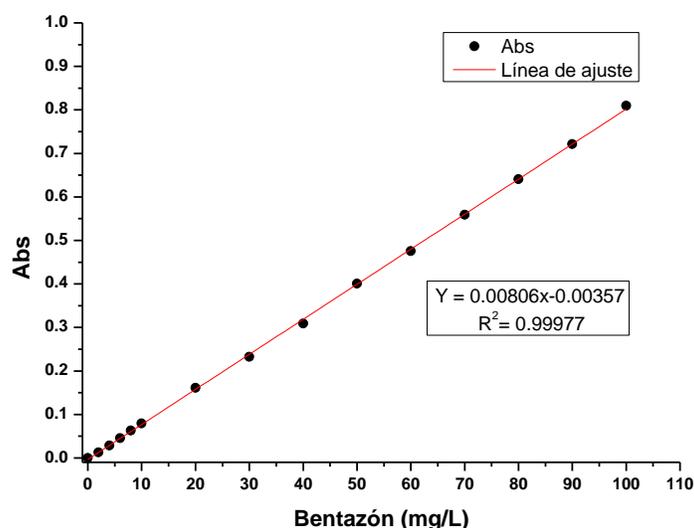
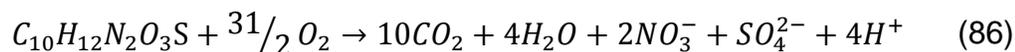


Figura 28. Curva de calibración de 0 a 100 mg/L de bentazón en electrolito soporte 0.04 y 0.05 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ a 304 nm.

Del mismo modo, para determinar la DQO en la degradación del bentazón en ambas celdas, se utilizó como patrón primario biftalato de potasio anhidro ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) en un rango de concentraciones de 0 a 300 mgO_2/L de acuerdo con la siguiente ecuación (Hach, 2018):

$$\frac{1 \text{ mg } \text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4}{L} = \frac{1.175 \text{ mg } \text{O}_2}{L} \quad (85)$$

Se eligió ese rango de concentraciones de acuerdo con la siguiente reacción global de oxidación del bentazón propuesta:



Utilizando la concentración del diseño de experimentos más alta (100 mg/L de bentazón):

$$\left(\frac{100 \text{ mg bentazón}}{L}\right) * \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol bentazón}}{240 \text{ g bentazón}}\right) * \left(\frac{31/2 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol bentazón}}\right) * \left(\frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2}\right) * \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = \frac{206.67 \text{ mg } O_2}{L}$$

y siguiendo la metodología Hach® antes mencionada, se realizó la curva de calibración para altas concentraciones (el rango de uso de los tubos Hach® es de 20 a 1500 mg_{O2}/L) utilizando esta curva para análisis de concentraciones iniciales del bentazón de 100 y 50 mg/L. Figura 29.

Por otro lado, se realizó una curva de calibración para bajas concentraciones (rango de uso de los tubos Hach® de 3 a 150 mg_{O2}/L), utilizando esta curva para análisis de concentraciones iniciales de bentazón de 10 mg/L. Figura 30.

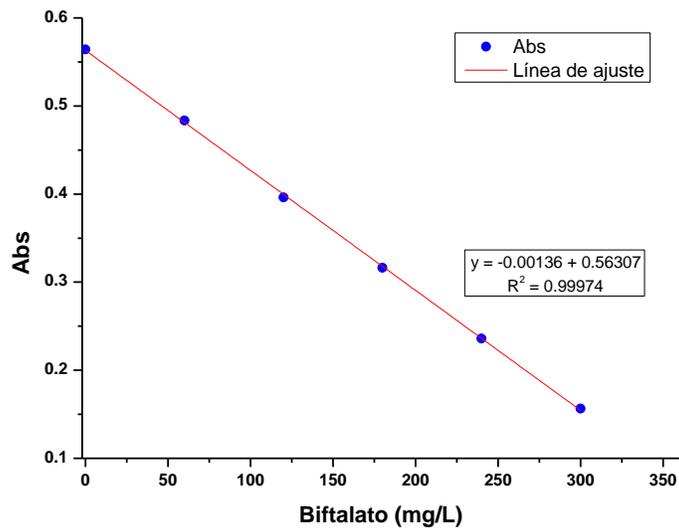


Figura 29. Curva de calibración DQO (altas concentraciones) para concentraciones iniciales de bentazón 50 y 100 mg/L.

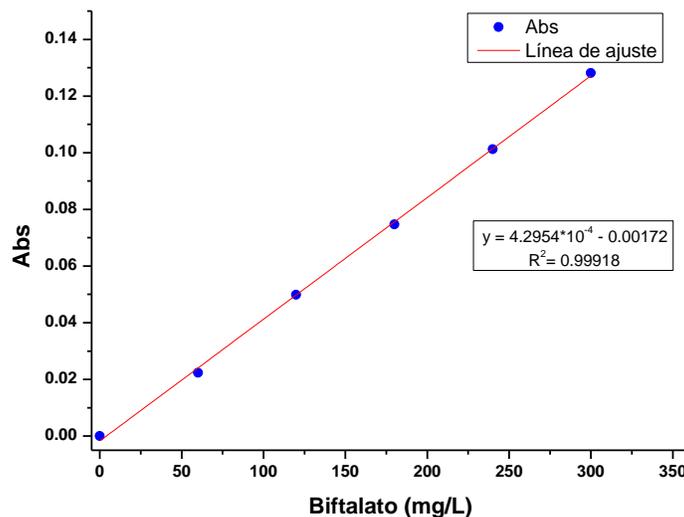


Figura 30. Curva de calibración DQO (bajas concentraciones) para una concentración inicial de bentazón de 10 mg/L.

5.1 Celda H

Variación en la concentración inicial de bentazón.

Para la celda H la densidad de corriente utilizada fue de 5.0 mA/cm^2 con un flujo de 500 mL/min . El área del electrodo de trabajo fue de 20 cm^2 (forma rectangular). En la Figura 31 se muestran los diferentes perfiles de concentración del bentazón.

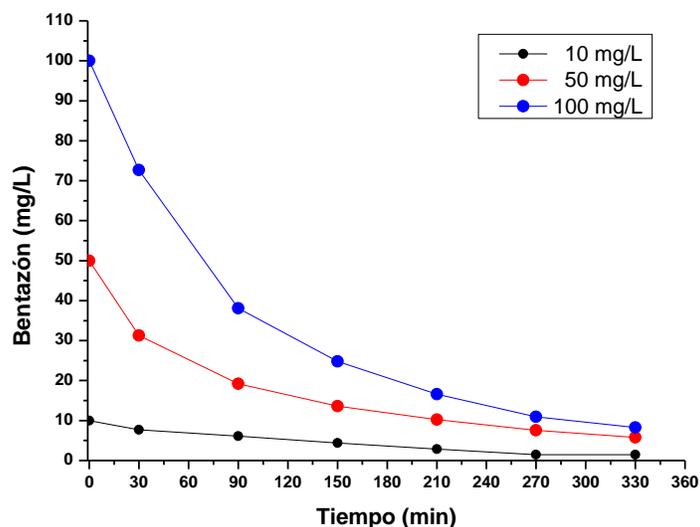


Figura 31. Perfiles de concentración de bentazón a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda H.

Como se puede observar, cada uno de los perfiles de concentración presenta la misma tendencia, siendo que a mayor concentración existe una mayor cantidad de materia cerca de la superficie del electrodo. Por lo tanto la cantidad de materia oxidada en el mismo tiempo, por ejemplo 60 min, es mayor comparada con las demás concentraciones iniciales. A cada una de estas muestras se les realizó un análisis de COT y DQO; las Figuras 32 y 33 dan los resultados mostrados a continuación.

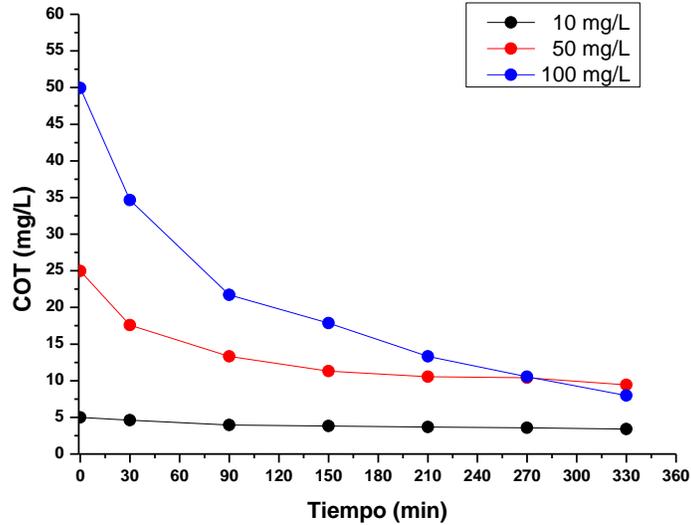


Figura 32. Perfiles de COT para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.

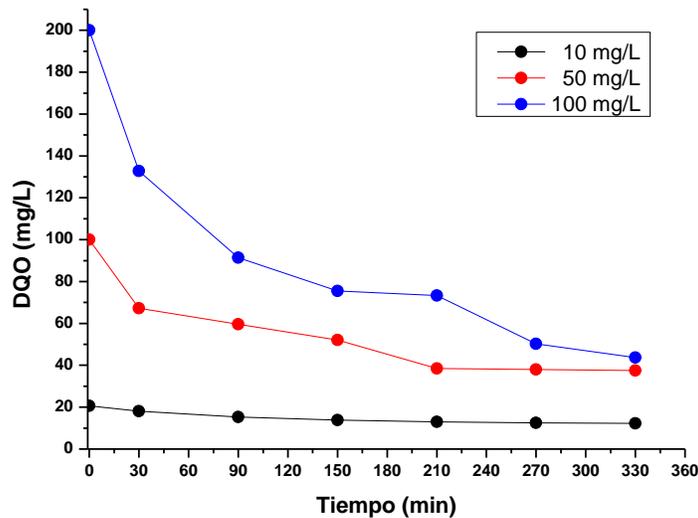


Figura 33. Perfiles de DQO para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.

En la Figura 31 en los tres casos se alcanzó más del 85% de remoción del bentazón; así mismo, los análisis de COT (Figura 32) muestran que la mineralización de este herbicida es más del 65% en los tres casos. Los valores de DQO finales muestran que la oxidación del bentazón genera diferentes compuestos que no han sido oxidados completamente; sin embargo la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar estos residuos sigue siendo baja.

Como ya se mencionó anteriormente para saber si el sistema es controlado por transferencia de masa o carga al momento de oxidar el bentazón, algunos

compuestos se generaron y es necesario determinar el ICE. En la Figura 34 se muestran los valores obtenidos para diferentes concentraciones iniciales.

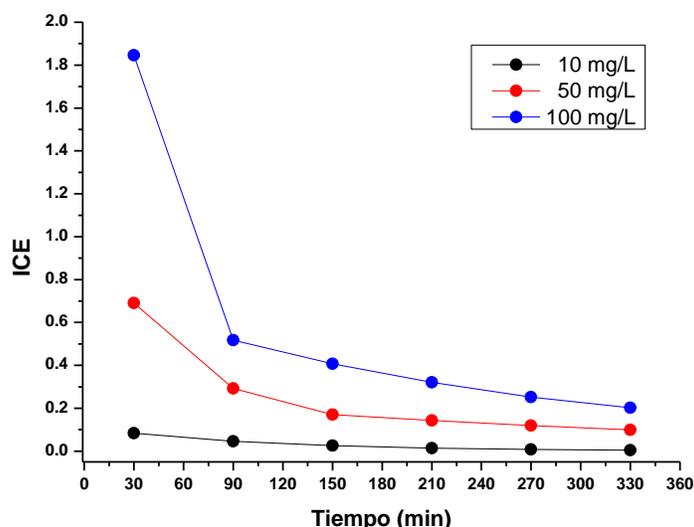


Figura 34. Perfiles de ICE para diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda H.

Como se puede observar en la Figura 34, los valores de ICE en cada una de las pruebas muestran que el proceso está controlado por la transferencia de masa; en el caso de mayor concentración inicial, el ICE presenta valores de 1 al menos en los primeros 60 minutos de oxidación. Esto se debe a que la cantidad de materia orgánica, en este caso herbicida, está presente de manera suficiente en la superficie del ánodo y todos los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) producidos son utilizados para la reacción de oxidación del bentazón. De otra manera, el valor del ICE es menor a uno en los perfiles donde las concentraciones de la materia orgánica en la superficie del ánodo no es suficiente vs. la cantidad de radicales producidos, generando reacciones secundarias como la producción de peróxido de hidrógeno. En este caso el paso controlante en la reacción es la transferencia de masa indicando que la cantidad de energía utilizada no es para la oxidación del bentazón sino es utilizada en reacciones secundarias.

Los procesos electroquímicos consumen principalmente energía eléctrica. El consumo específico de energía eléctrica (E_{sp}) para el tratamiento electroquímico de un contaminante dado se puede medir mediante la siguiente ecuación (Panizza et al., 2001).

$$E_{sp} = \frac{4FV_c}{3600EOI} \quad (87)$$

Donde el consumo de energía específica es medido en kWh/kmol DQO, F es la constante de Faraday (C/mol), V_c es el potencial de la celda (V) y EOI es el índice electroquímico de oxidación el cual representa el promedio de la eficiencia de oxidación de los compuestos orgánicos, y se obtiene con la siguiente ecuación:

$$EOI = \frac{\int_0^{\tau} ICE dt}{\tau} \text{ con } 0 \leq EOI \leq 1 \quad (88)$$

En la siguiente tabla se muestran el EOI y E_{sp} para diferentes concentraciones iniciales de 100, 50 y 10 mg/L de bentazón utilizando la celda H para la degradación de mismo.

Tabla 10. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos con la celda H utilizando diferentes concentraciones iniciales.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Concentración inicial (mg/L)	EOI	E_{sp} (kWh/kmol DQO)
5.0	10	0.0332	25177.04
5.0	50	0.2518	4319.81
5.0	100	0.5956	1391.25

Como se puede observar en la tabla 10 anterior la cantidad de energía que se utiliza para degradar una menor concentración inicial de materia orgánica, bajo las condiciones del sistema en la celda H, es mucho mayor comparado con los otros dos sistemas.

Efecto de la densidad de corriente.

En la celda H se utilizó una concentración inicial de bentazón de 50 mg/L en los tres casos y en cada uno de ellos la densidad de corriente fue de 2.5, 5.0 y 7.5 mA/cm² con un flujo volumétrico de 500 mL/min. Los resultados en el seguimiento de bentazón por medio de espectroscopía a lo largo del tiempo se muestran a continuación en la Figura 35:

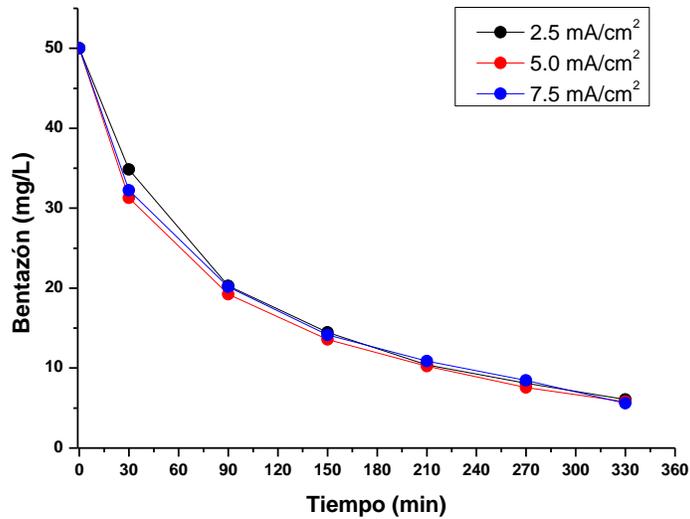


Figura 35. Efecto de la densidad de corriente en la celda H.

Como se puede observar en la Figura 35 el sistema no presenta ninguna diferencia en los perfiles de concentración a diferentes densidades de corriente al momento de seguir solo la concentración del bentazon. En los tres casos se obtuvo más del 88% de oxidación de la molécula del herbicida; sin embargo, los análisis de COT y DQO muestran diferencias en los tres casos ver Figuras 36 y 37:

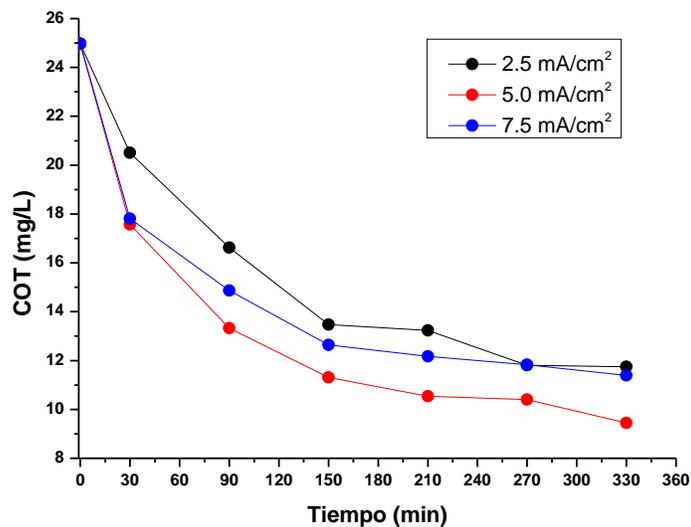


Figura 36. Perfiles de COT a diferentes densidades de corriente en la celda H.

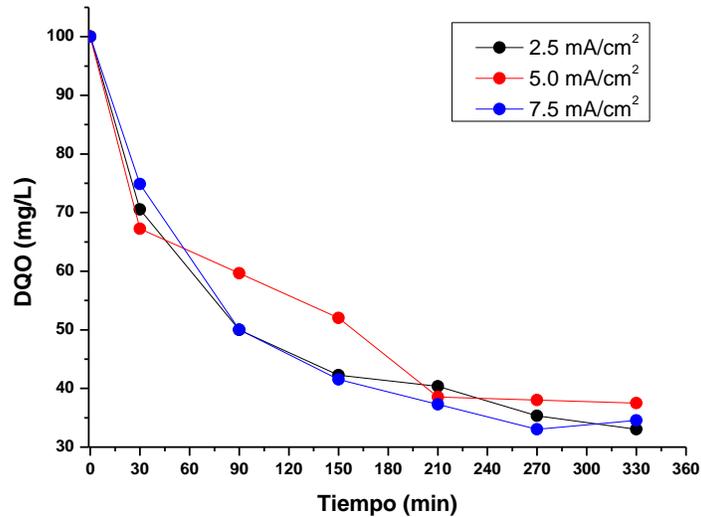


Figura 37. Perfiles de DQO a diferentes densidades de corriente en la celda H.

Al igual que en el seguimiento de la molécula bentazón por espectrofotometría UV, los perfiles de DQO presentan la misma tendencia y llegan a valores aproximados en los tres casos con más del 60% de degradación con respecto del inicio de la reacción. En los perfiles de COT se muestra que en la oxidación de la materia orgánica en los 3 casos se alcanza un 60% de degradación. Se podría pensar que a mayor densidad de corriente existe una mayor posibilidad de que la materia orgánica presente en el sistema se oxide a una mayor velocidad. Observando la Figura 36, el perfil que presenta una mayor oxidación es a 5.0 mA/cm² y no a 7.5 mA/cm². Este se puede deber a que los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) generados sobre la superficie del electrodo están siendo utilizados para la generación de reacciones secundarias y no para la oxidación del bentazón. Lo anterior se puede corroborar con el perfil de ICE, Figura 38.

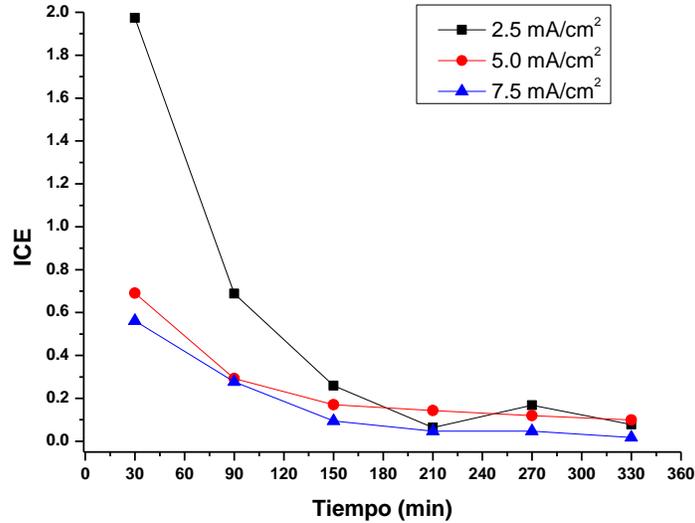


Figura 38. Perfiles de ICE a diferentes densidades de corriente en la celda H.

Como se mencionó anteriormente, el valor de ICE representa la eficiencia de corriente utilizada en la reacción electroquímica además de dar información de cuál proceso, ya sea transferencia de masa o carga, controla la reacción. Para el valor más alto de densidad de corriente, 7.5 mA/cm² durante el tiempo de reacción, el ICE tiene el valor más bajo de los tres siendo el menos eficiente para oxidar la materia orgánica y está controlado por transferencia de masa al igual que el perfil generado al haber utilizado una densidad de 5.0 mA/cm². Para el caso de menor densidad de corriente, 2.5 mA/cm², al menos durante los primeros 50 minutos el proceso es controlado por la transferencia de carga, ya que la cantidad de radicales hidroxilo ([•]OH) generados sobre la superficie del electrodo son utilizados de manera eficiente para oxidar la materia orgánica. Con el paso del tiempo la cantidad de materia presente en el sistema comienza a ser menor y ahora el proceso está controlado por la transferencia de masa, es decir, por la cantidad de materia orgánica que se transporta del seno del fluido a la superficie del electrodo. Los valores del índice de EOI y E_{sp} se presentan en la Tabla 11:

Tabla 11. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos de la celda H utilizando diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Concentración inicial (mg/L)	EOI	E _{sp} (kWh/kmol DQO)
2.5	50	0.65	1136
5.0	50	0.25	4319
7.5	50	0.18	7630

La Tabla 11 muestra que a una mayor densidad de corriente en este sistema, la cantidad de energía consumida es mayor comparada con densidades de corriente más bajas; sin embargo, la cantidad de materia oxidada en este caso no corresponde a un valor de diferencia significativo comparado con los otros dos.

5.2 Celda DiaChem modificada

Utilizando la misma metodología que en la celda H, primero se realizaron estudios modificando solo una variable en el sistema: la concentración inicial, la densidad de corriente o el flujo volumétrico en la celda.

Variación en la concentración inicial de bentazón.

Para la celda DiaChem modificada, la densidad de corriente utilizada fue de 1.0 mA/cm² con un flujo de 500 mL/min; el área del electrodo de trabajo rectangular fue de 100 cm², el electrolito soporte utilizado fue una solución amortiguadora de pH 2 de Na₂SO₄ y NaHSO₄ como la utilizada en los trabajos de oxidación de fenol (Espinoza-Montero et al., 2013) y oxidación de metilparatión (Campos-González et al., 2014), ambos utilizando electrodos de diamante dopado con boro.

En la Figura 39 se muestran los diferentes perfiles de concentración del bentazón.

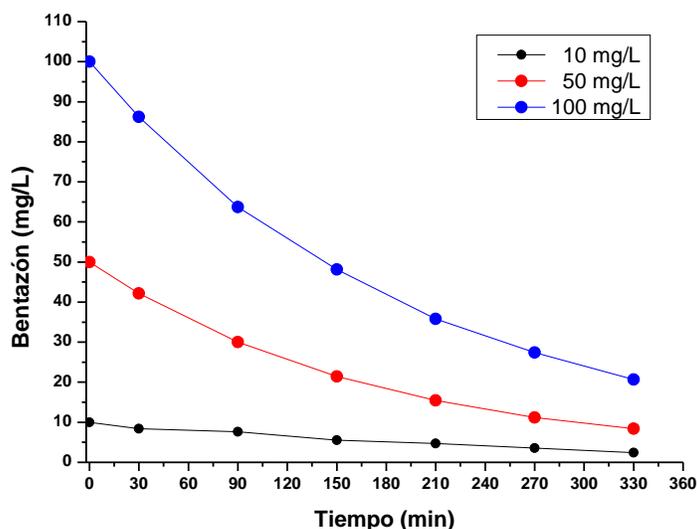


Figura 39. Perfiles de concentración de bentazón a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda DiaChem modificada.

Los perfiles de concentración para el seguimiento del herbicida presentan la misma tendencia en los tres casos. En cada una de las oxidaciones se obtuvo más del 75% de degradación de la molécula. Para el caso de mayor concentración se observa una mayor disminución en la concentración de herbicida debido a que la cantidad

de materia orgánica presente en el sistema tiene mayor contacto con la superficie del electrodo donde se encuentran los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), mientras que a menor concentración la transferencia de masa es más lenta. Los perfiles de COT y DQO (Figuras 40 y 41) con la mayor concentración, muestran una tendencia lineal al menos durante los primeros 60 minutos de reacción. Esta tendencia muestra que la reacción al inicio está controlada por la transferencia de carga y no por la transferencia de masa y confirmando con los valores obtenidos de ICE (Figura 42) de este perfil corroboran lo anterior. A diferencia donde los perfiles de menor concentración muestran una tendencia de decrecimiento exponencial tanto en los perfiles de COT y DQO, los valores de ICE se encuentran por debajo de 1 desde el inicio de la reacción por lo cual los procesos de menor concentración, en este caso, están controlados por la transferencia de masa. Este tipo de tendencias también se observan para la oxidación de otros tipos de compuestos orgánicos sobre electrodos de diamante dopados con boro, entre ellos se encuentran: 4-clorofenol (M. A. Rodrigo, 2001), el 2-naftol (Panizza et al., 2001), fenol (Espinoza-Montero et al., 2013), metilparatión (Campos-González et al., 2014), entre otros.

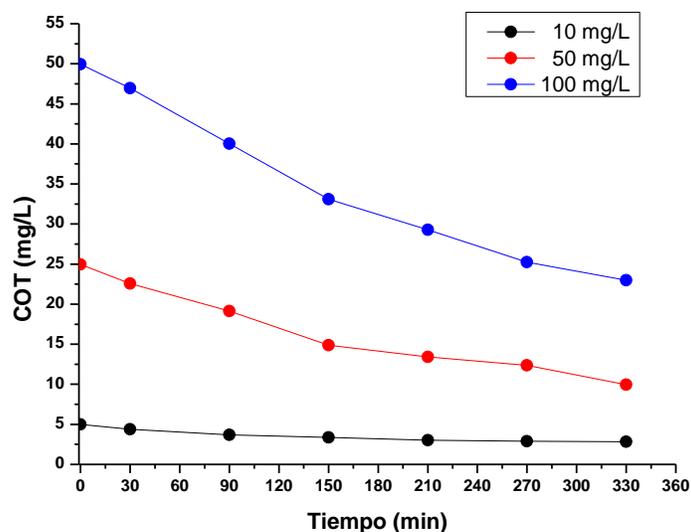


Figura 40. Perfiles de COT a diferentes concentraciones iniciales de bentazón utilizando la celda DiaChem modificada.

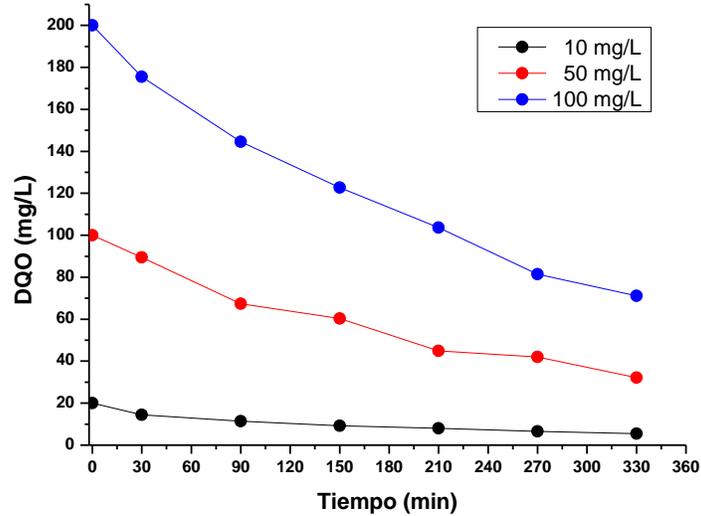


Figura 41. Perfiles de DQO a diferentes concentraciones iniciales de bentazon utilizando la celda DiaChem modificada.

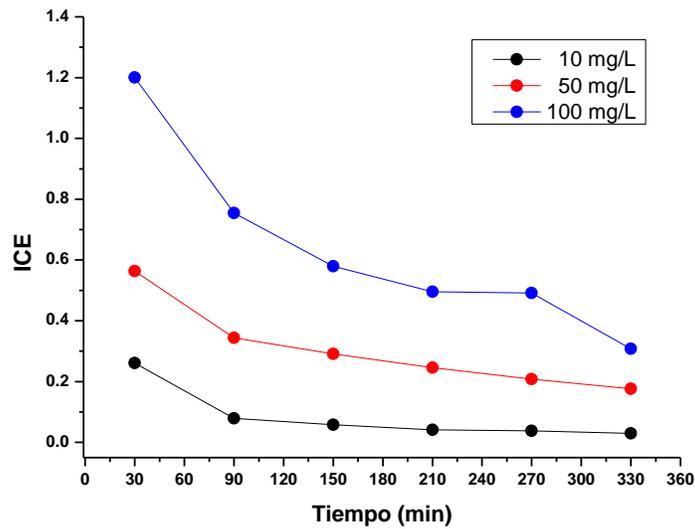


Figura 42. Perfiles de ICE a diferentes concentraciones iniciales utilizando la celda DiaChem modificada.

Los valores de EOI y E_{sp} se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Valores EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada a diferentes concentraciones iniciales de bentazon.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Concentración inicial (mg/L)	Flujo volumétrico (mL/min)	EOI	E_{sp} (kWh/kmol DQO)
1.0	10	500	0.08	4105
1.0	50	500	0.29	1212
1.0	100	500	0.65	550

La Tabla 12 muestra que a mayor concentración la energía utilizada para la reacción de oxidación es menor y la eficiencia es mayor comparada con las dos de menor concentración. En el caso de mayor concentración se debe a que en el inicio de la reacción los radicales hidroxilo generados sobre la superficie del ánodo son utilizados para la oxidación de la materia orgánica que también se encuentra presente en la cercanía de la superficie del electrodo, sin tener problemas de transferencia de masa al menos durante los primeros 60 minutos de reacción.

Efecto de la densidad de corriente.

En la celda DiaChem modificada se utilizó una concentración inicial de bentazón de 50 mg/L en los tres casos y en cada uno de ellos la densidad de corriente fue de 0.5, 1.0 y 1.5 mA/cm² con flujo volumétrico de 500 mL/min. Los resultados obtenidos en el seguimiento de bentazón por medio de espectroscopía a lo largo del tiempo se muestran a continuación (Figura 43):

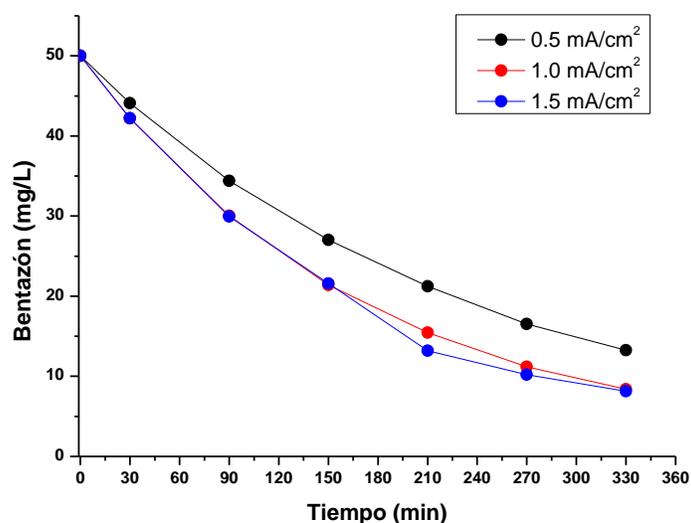


Figura 43. Efecto de la densidad de corriente en la celda DiaChem modificada.

En los perfiles podemos observar que a una mayor densidad de corriente la degradación del bentazón se mejora; sin embargo se llega a un límite en el cual aunque se aplique más densidad de corriente la cantidad de materia no se degrada más rápido. Podemos observar que en los tres casos se degrada más del 60% (solo siguiendo la molécula del bentazón). De la misma manera en los perfiles de COT (Figura 44) no se observa una diferencia significativa a densidades de 1.0 y 1.5 mA/cm² teniendo una cantidad de materia orgánica removida de más del 60% en ambos casos. Hay una diferencia entre estas densidades en los perfiles de DQO reflejada con mayor claridad, pues el perfil de mayor densidad tiene un decrecimiento exponencial más rápido que a menores densidades de corriente

(Figura 45). En los tres perfiles los valores de ICE nos indican que este proceso está controlado por transferencia de masa desde el inicio. Los valores de EOI y E_{sp} se muestran en la Tabla 13; utilizando una mayor densidad de corriente, la energía para el tratamiento electroquímico es mayor y la eficiencia promedio del proceso es menor al 30%, es decir, la cantidad de energía es utilizada para reacciones secundarias, pensando en que la transferencia de masa no es lo suficientemente efectiva. Es por ello que se consideró realizar una serie de ensayos modificando el flujo volumétrico y con ello mejorar la transferencia de masa en el sistema.

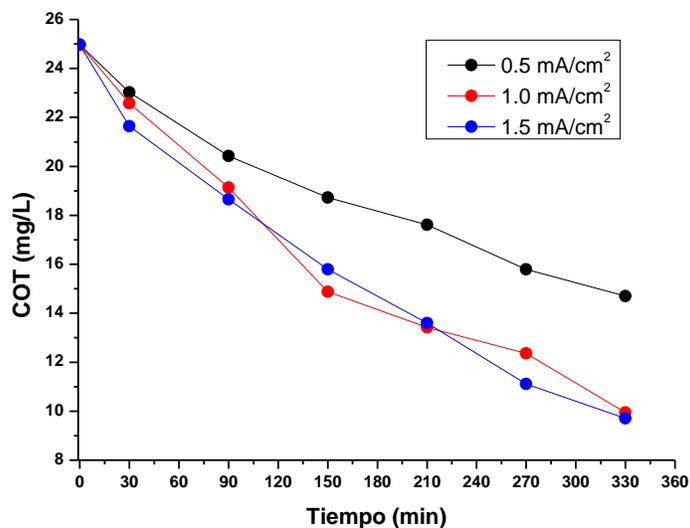


Figura 44. Perfiles de COT a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.

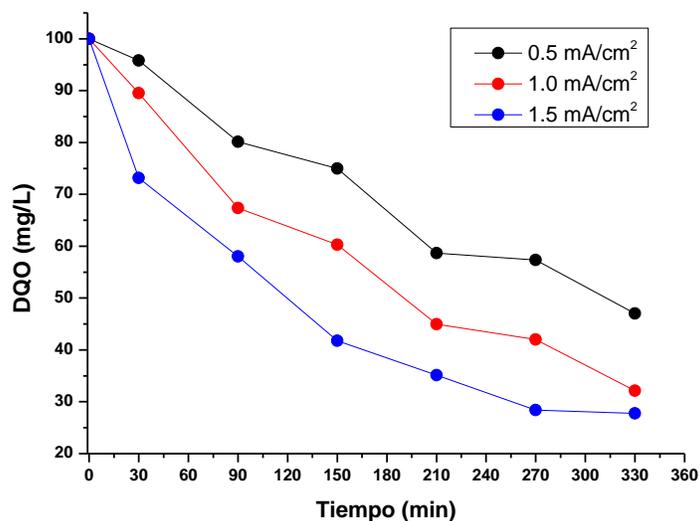


Figura 45. Perfiles de DQO a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.

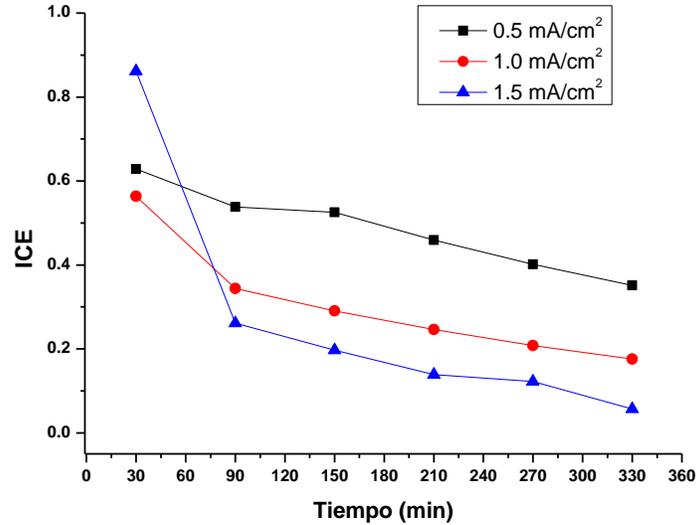


Figura 46. Perfiles de ICE a diferentes densidades de corriente en la celda DiaChem modificada.

Tabla 13. Valores de EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada utilizando diferentes densidades de corriente.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Concentración inicial (mg/L)	Flujo volumétrico (mL/min)	EOI	E_{sp} (kWh/kmol DQO)
0.5	50	500	0.48	712
1.0	50	500	0.29	1212
1.5	50	500	0.26	1458

Efecto del flujo volumétrico.

En la celda DiaChem modificada se utilizó una concentración inicial de bentazón de 100 mg/L, y la densidad de corriente fue de 1.5 mA/cm² en los tres casos con flujos volumétricos de 280, 500 y 750 mL/min. Los resultados normalizados en el seguimiento de bentazón por medio de espectroscopía a lo largo del tiempo se muestran a continuación en la Figura 47. Al aumentar el flujo volumétrico del sistema el coeficiente de transferencia de masa se hace más grande y con ello el proceso de transferencia de masa es más rápido; esto se ve reflejado en los resultados obtenidos en el seguimiento del bentazón por medio de espectroscopía.

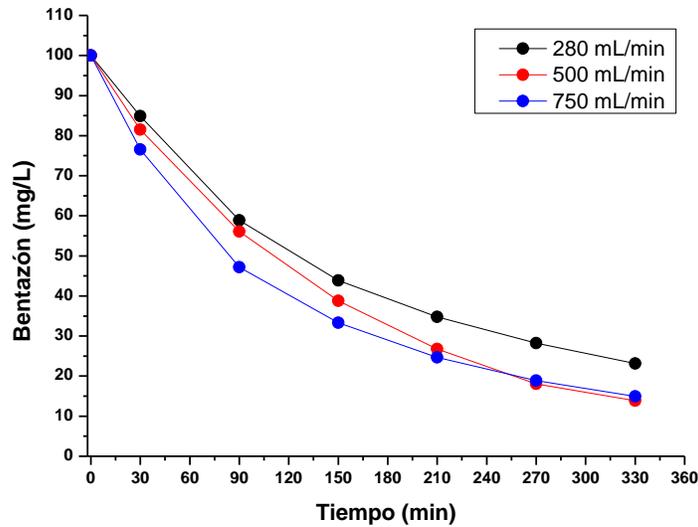


Figura 47. Efecto del flujo volumétrico en la celda DiaChem modificada.

Al aumentar el flujo volumétrico del sistema los valores de COT y DQO reflejan una mayor degradación de la materia orgánica. En perfil de DQO, al menos durante los primeros 60 minutos, la curva con el mayor valor de flujo volumétrico (750 mL/min) presenta una tendencia de línea recta reflejando que el sistema en este caso está controlado por la transferencia de carga, siendo el paso no controlante la transferencia de masa. Lo anterior se puede reflejar con los valores del ICE en función del tiempo en la Figura 50.

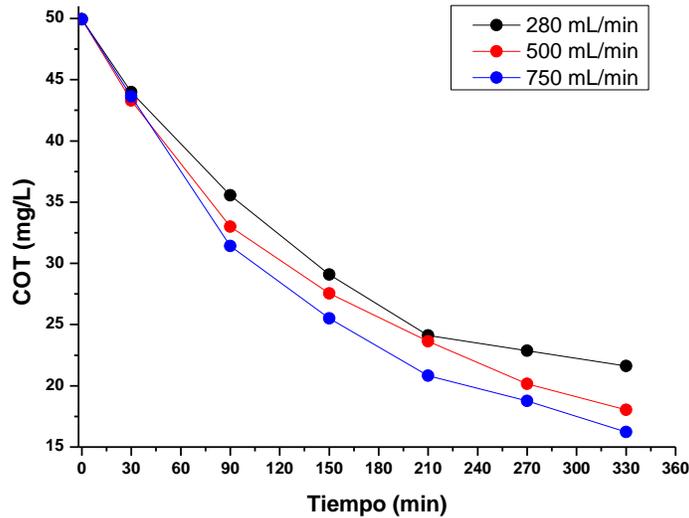


Figura 48. Perfiles de COT a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.

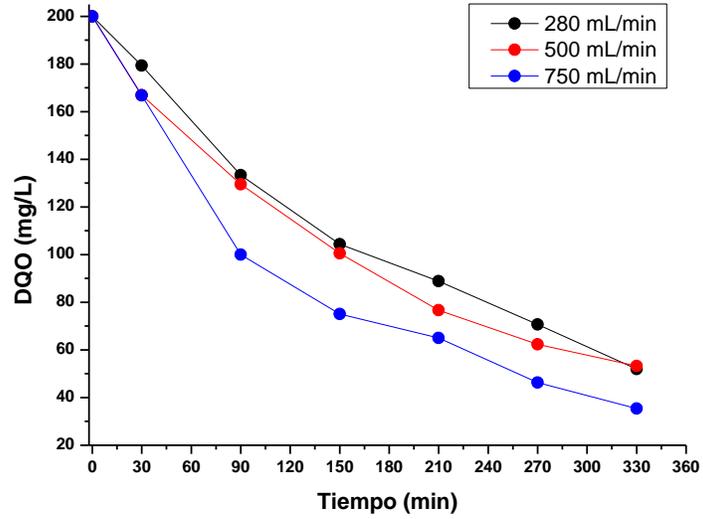


Figura 49. Perfiles de DQO a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.

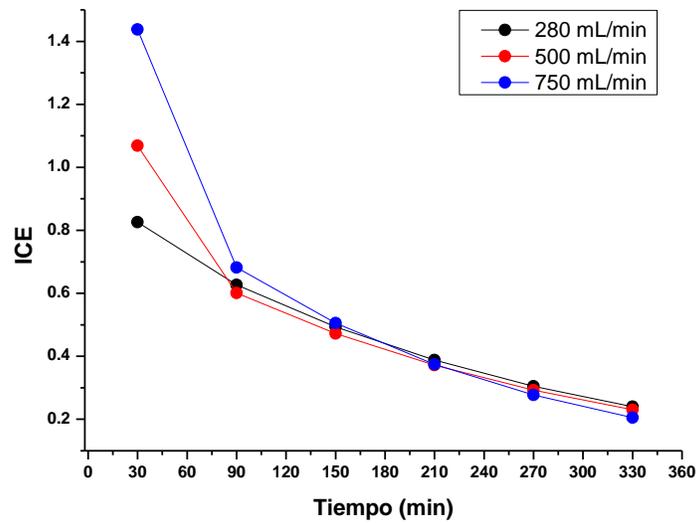


Figura 50. Perfiles de ICE a diferentes flujos volumétricos utilizando la celda DiaChem modificada.

Los valores de EOI y E_{sp} se presentan en la tabla siguiente.

Tabla 14. Valores EOI y E_{sp} obtenidos de la celda DiaChem modificada utilizando diferentes flujos volumétricos.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Concentración inicial (mg/L)	Flujo volumétrico (mL/min)	EOI	E_{sp} (kWh/kmol DQO)
1.5	100	280	0.50	763
1.5	100	500	0.51	736
1.5	100	750	0.60	627

Se puede observar que al aumentar el flujo, con lo que se hace más eficiente la transferencia de masa, la energía específica es menor y el índice de oxidabilidad electroquímica aumenta ya que la cantidad de materia llega más fácil a la superficie de los electrodos de diamante dopado con boro donde se encuentran los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) producidos mediante la oxidación del agua.

5.3 Coeficiente de difusión

Como ya se mencionó anteriormente, mediante las leyes de Fick se puede describir el fenómeno de transferencia de masa donde se involucra el coeficiente de difusión. Existen diferentes técnicas para el cálculo de este coeficiente; en este estudio se realizó mediante cronoamperometría para realizar un gráfico de voltamperometría a corriente muestreada.

El potencial de oxidación del bentazón sobre la superficie del electrodo se muestra en aproximadamente 1.15-1.20 V vs. Ag/AgCl. Los resultados obtenidos en este tipo de experimentos se muestran a continuación.

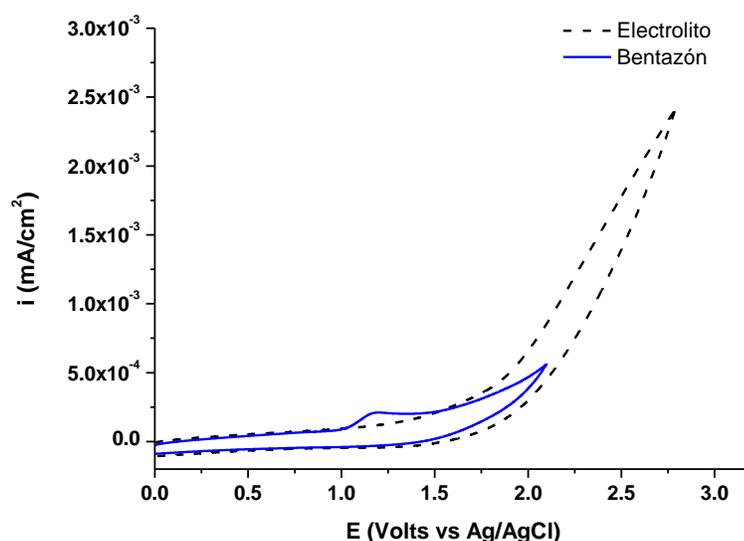


Figura 51. Voltamperograma utilizando EDDB, 5 mM de bentazón en 0.4 y 0.5 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$, velocidad de barrido 100 mV/s, a 25°C.

La señal de corriente de pico se obtuvo en 1.18 V vs. Ag/AgCl utilizando el EDDB. Con este resultado se realizó la cronoamperometría a diferentes potenciales para determinar el coeficiente de difusión del bentazón sobre el sistema en estudio creando el voltamperograma a corriente muestreada, Figura 52.

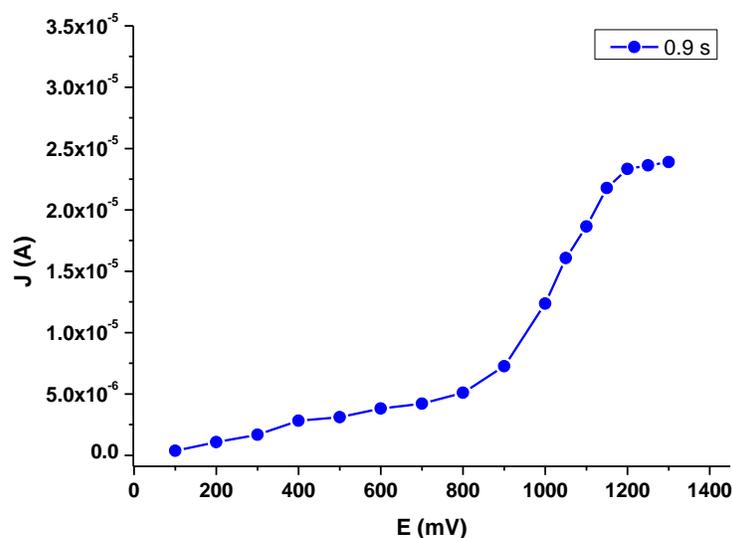


Figura 52. Voltamperograma a corriente muestreada utilizando electrodo de carbón vítreo, 5 mM de bentazón en 0.4 y 0.5 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$, velocidad de barrido 100 mV/s, a 25°C.

Aquí se puede observar una meseta en un rango de potencial vs. Ag/AgCl de 1200 a 1300 mV. El coeficiente de difusión se calculó por medio de un despeje de la ecuación de Cottrell:

$$D = \left(\frac{i_d(\pi t)^{1/2}}{nFAC_\infty} \right)^2 \quad (89)$$

La corriente de difusión (i_d) se obtiene mediante la gráfica de la Figura 52 en la zona donde se encuentra la meseta en un valor de potencial de 1250 mV vs. Ag/AgCl, por lo que $i_d = 2.3621 \times 10^{-5}$ A. El valor de $(t)^{1/2}$ corresponde al tiempo muestreado de la cronoamperometría, por lo que $t^{1/2} = (0.9 \text{ s})^{1/2}$. n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación del bentazón, siendo $n = 1 \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}}$ (Garrido et al., 1998). F es la constante de Faraday, $F = 96,485 \frac{\text{As}}{\text{mol } e^-}$. A es el área activa del electrodo, $A = 9.6211 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ y C_∞ es la concentración de la especie en el seno de la solución de acuerdo con el análisis de espectroscopía, $C_\infty = 0.5641 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. Sustituyendo los valores obtenemos el coeficiente de difusión:

$$D = \left(\frac{2.3621 \times 10^{-5} \text{ A} * (\pi)^{1/2} * (0.9 \text{ s})^{1/2}}{1 \frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} * 96,485 \frac{\text{As}}{\text{mol } e^-} * 9.6211 \times 10^{-6} \text{ m}^2 * 0.5641 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} \right)^2$$

$$\left(\frac{[\text{A}][\text{s}]^{1/2}}{\left[\frac{\text{mol } e^-}{\text{mol}} \right] \left[\frac{\text{As}}{\text{mol } e^-} \right] [\text{m}^2] \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]} \right)^2 = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D = 5.7 \times 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

El coeficiente de difusión del herbicida en solución acuosa corresponde al orden de magnitud del coeficiente de difusión de especies iónicas en soluciones acuosas.

Capítulo 6. Conclusiones

Capítulo 6. Conclusiones

El proceso de oxidación del herbicida bentazón se llevó a cabo de manera eficiente en ~~ambas~~ celdas, tipo H y DiaChem® modificada, obteniendo más del 80 % de degradación de bentazón y más del 50 % de mineralización.

Los estudios a diferente concentración inicial de bentazón están controlados por transferencia de masa; la mayor cantidad de energía que se utiliza es cuando una menor concentración de materia orgánica está presente en el sistema.

El efecto de la densidad de corriente en la remoción del bentazón es significativo; en ambas celdas los valores de degradación alcanzaron más del 75% de remoción del bentazón. Sin embargo, existe un efecto significativo en la mineralización al aumentar la densidad de corriente. En ambas celdas, al utilizar una mayor densidad de corriente, la cantidad de energía se incrementa y la eficiencia de la celda comienza a decaer significativamente ya que algunas reacciones secundarias se hacen presentes en el sistema de reacción.

La mejora del transporte de masa en el sistema electroquímico tiene como consecuencia una mejora en el índice electroquímico de oxidación y utiliza una menor cantidad de energía específica.

Los estudios realizados tanto en la celda H como en la celda DiaChem modificada siguen el mecanismo de oxidación propuesto por Kapalka et al. (Kapałka et al., 2009). Sin embargo, es necesario realizar un estudio más específico para identificar algunos de los intermediarios que se forman en la degradación del herbicida.

El coeficiente de difusión del bentazón en la solución de estudio es del orden de la mayoría de los coeficientes de sustancias iónicas en medio acuoso reportados con anterioridad.

Referencias Bibliográficas

- Ania, C.; Béguin, F. (2007). Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Res.* **41**, 3372–3380.
- Ayranci, E.; Hoda, N. (2004). Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere* **57**, 755–762. vol.
- Bach, M.; Letzel, M.; Kaul, U.; Forstner, S.; Metzner, G.; Klasmeier, J.; Frede, H. (2010). Measurement and modeling of bentazone in the river Main (Germany) originating from point and non-point. *Water Res.* **44**, 3725–3733.
- Bandosz, T. J. (2006). *Activated Carbon Surfaces for Environmental Remediation*. New York: Elsevier Science and Technology.
- Brett, C. M. (1994). *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*. Oxford: Oxford University Press.
- Campos-González, E.; Frontana-Urbe, B. A.; Vasquez-Medrano, R.; Macías-Bravo, S.; Ibanez, J. G. (2014). Advanced electrochemical oxidation of methyl parathion at boron-doped diamond electrodes. *J. Mex. Chem. Soc.* **58**, 315–321.
- Collins, T.; Dean, P. J.; Lightowers, E. C.; Sherman, W. F. (1965) Acceptor-impurity infrared absorption in semiconducting synthetic diamond. *Phys. Rev.* **140**, A1272–A1274.
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* **39**, 1857–1862.
- Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. (2002). *Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*. SOLAR SAFE WATER. digital. Colombia.
- Environmental Protection Agency (1994). Re-registration Eligibility Decision (RED) Bentazon. California. 738-R-94-02.
- Environmental Protection Agency (1999). Pesticide and Environmental Toxicology Section. Public Health Goal for Bentazon in Drinking Water. California.
- Espinoza-Montero, P. J.; Vasquez-Medrano, R.; Ibanez, J. G.; Frontana-Urbe, B. A. (2013). Efficient anodic degradation of phenol paired to improved cathodic production of H₂O₂ at BDD electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **160**, G3171–G3177.
- Fan, A. M.; Alexeeff, G. V.; Bankowska, J. (1999). Public Health Goal for Bentazon in Drinking Water. Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA), California Environmental Protection Agency.

Fertilizantes y herbicidas: Cuestión de presupuesto. (17 de Julio de 2010). Periódico La Jornada, México, p. 3.

Fóti, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Perret, A.; Haenni, W. (1999). Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid St. 2*, 228–230.

Garrido, E. M.; Lima, J. L.; Delerue-Matos, C. M.; Brett, A. M. (1998). Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode: Application to the determination of a commercial herbicide. *Talanta 46*, 1131–1135.

Gherardinia, L.; Michaudb, P. A.; Panizzac, M.; Comninellis, C.; Vatistas, N. (2001). Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment: Definition of normalized current efficiency (ϕ). *J. Electrochem. Soc. 48*, D78–D82.

Hach Company. Chemical Oxygen Demand for Wastewater. Reactor Digestion Using Potassium Dichromate Method. <https://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=57263> (Consultada: 7 Marzo 2018).

Hattab, M. T.; Ghaly, A. E. (2012). Disposal and treatment methods for pesticide containing wastewaters: Critical review and comparative analysis. *J. Environ. Prot. 3*, 431–453.

Hinkebein, T.; Price, M. (2005). Progress with the desalination and water purification technologies US roadmap. *Desalination 182*, 19–28.

Kapalka, A.; Fóti, G.; Comninellis, C. (2009). *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer.

Kraft, A. (2007). Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci. 2*, 355–385.

LeBaron, H. M.; McFarland, J. E.; Burnside, O. C. (2008). *The Triazine Herbicides-50 years Revolutionizing Agriculture*. San Diego, California, USA: Elsevier.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev. 2*, 671–698.

Lindsay, K. E.; Boutin, C. (1995). Impacts of agricultural herbicide use on terrestrial wildlife in temperate landscapes: A review with special reference to North America. *Agr. Ecosyst. Environ. 55*, 67–91.

Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P.-A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc. 150*, D79–D83.

Nikolic, J.; Expósito, E.; Iniesta, J.; González-García, J.; Montiel, V. (2000). Theoretical concepts and applications of a rotating disk electrode. *J. Chem. Ed. 99*, 1191.

Nollet, L. M.; Rathore, H. S. (2010). Handbook of Pesticides: Methods of Pesticides Residues Analysis. Boca Raton, Florida, USA: Taylor and Francis.

Oettmeier, W. (1999). Herbicide resistance and supersensitivity in photosystem II. *Cell. Mol. Life Sci.* 55, 1255–1277.

Panizza, M.; Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta* 51, 191–199.

Panizza, M.; Michaud, P.-A.; Cerisola, G.; Comninellis, C. (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507, 206–214.

Pintar, A. (2005). Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents. *Catal. Today* 77, 451–465.

Pleskov, Y. V. (2002). Electrochemistry of diamond: A review. *Russ. J. Electrochem.* 38, 1275–1291.

Randles, J. E. (1948). A cathode ray polarograph, Part II. The current-voltage curves. *Trans. Faraday Soc.* 44, 327.

Rodrigo, M. A.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Comninellis, C. (2001). Oxidation of 4-chlorophenol at boron doped diamond electrode for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.* 148, D60–D64.

Salman, J. M.; Hameed, B. (2010). Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 175, 133–137.

Salman, J. M.; Mohammed, M. J. (2013). Batch study for herbicide bentazon adsorption onto branches of pomegranates trees activated carbon. *Desalin. Water Treat.* 51, 5005–5008.

Sevcik, A. (1948). Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collect. Czech. Chem. C.* 13, 349.

Soloneski, S.; Larramendy, M. L. (2011). Herbicides, Theory and Applications. Croacia: InTech.

Spliid, N. H.; Helweg, A.; Heinrichson, K. (2006). Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere* 65, 2223–2232.

Swain, G. M. (1994). The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media: A comparison of diamond, HOPG, and glassy carbon electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 141, 3382–3393.

Swain, G. M. (1994). The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems. *Adv. Mater.* 6, 388–392.

Swain, G. M.; Ramesham, R. (1993). The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Anal. Chem.* 65, 345–351.

US Department of Agriculture, (2010). Foreign Agricultural Service. Washington, DC, USA.

Waxman, M. F. (1998). Handbook of Pesticides: Agrochemical and Pesticide Safety Handbook. Florida: EUA. Lewis Publishers.

Wilde, T. D.; Spanoghe, P.; Ryckeboer, J.; Jaeken, P.; Springael, D. (2009). Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 75, 100–108.