

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



Degradación de surfactantes tipo alquilfenol etoxilados (APEOs) mediante oxidación avanzada utilizando fieltro de grafito modificado con hierro

Tesis para optar el grado académico de Maestro en Química que presenta:

Ritcher Juárez Cahuana

Asesor:

Maynard Jorge Kong Moreno

Lima, 2024

Informe de Similitud

Yo, Maynard Jorge Kong Moreno, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis de investigación titulado ***Degradación de surfactantes tipo alquilfeno etoxilados (APEOs) mediante oxidación avanzada utilizando fieltro de grafito modificado con hierro***, del autor Ritcher Juárez Cahuana, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 26 %. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 10/06/2024.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 11 de junio de 2024.

Apellidos y nombres del asesor: <u>Kong Moreno, Maynard Jorge</u>	
DNI: 06391106	Firma 
ORCID: 0000-0001-5789-3063	

AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer a mi asesor Dr. Maynard Kong Moreno por haber aceptado dirigir esta tesis y por su apoyo en la realización y culminación de la misma.

A la Dra. Celina Luizar Obregón, por su amistad, su apoyo y consejos para concluir la Maestría.

A la Quím. Roxci Lévano Ramos, mi jefa, por darme las facilidades para estudiar y sobre todo por permitirme usar los laboratorios de la empresa donde laboro.

A los miembros del jurado, Dra. Paloma Friedda Salas Fernández y MSc. Magali Karina Camargo León, por su apoyo en la revisión oportuna de esta tesis y por sus recomendaciones para la mejora de la misma.

A José Fernandes, por su apoyo para la realización de las micrográficas por microscopía electrónica de barrido (SEM- EDS).

Al Quím. Míjail Cjuno Quispe, por su amistad y por el apoyo en el análisis por espectrofotometría ultravioleta e infrarrojo.

A Karina Ligarda, por su apoyo en la caracterización por DRX, por su amistad y consejos.

Al Sr. Francisco Huamán, por la gestión de los materiales y reactivos necesarios para este trabajo.

A la empresa BIZALAB, por su apoyo en la caracterización por difracción de rayos X (DRX).

RESUMEN

En esta tesis se reportan los resultados de la degradación de nonilfenol etoxilado (NPEO), un derivado de la etoxilación de alquilfenoles, el cual es utilizado en la industria química, textil y pinturera como agente de humectación, antiespumante y principalmente como modificador de tensión superficial. Se ha comprobado mediante diversos estudios que los alquilfenoles etoxilados (APEOs) son considerados disruptores endocrinos y por ende su uso está restringido. Sin embargo, actualmente se continúan utilizando en países en vías de desarrollo como el Perú, debido a que no hay ninguna regulación u normativa que restrinja su uso. En el marco de la tesis, la degradación del NPEO se realizó mediante el proceso electro-Fenton empleando fieltros de grafito (FG) modificados con hierro como electrodos. Esta modificación se llevó a cabo por el método de impregnación vía húmeda, para la cual se utilizó una sal de hierro en medio ácido. La caracterización de los FG se completó mediante SEM-EDS y DRX. Para monitorear la degradación del NPEO, se utilizó la determinación de la DQO debido a que indica la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar las sustancias orgánicas presentes en una muestra y está directamente vinculada con la concentración de NPEO. En el caso de muestras acuosas de 150 ppm de NPEO, se logró remover cerca del 99% del valor inicial de la demanda química de oxígeno (DQO) al emplear los electrodos modificados con hierro (goetita) mientras que, el mismo tratamiento con los electrodos no modificados logró eliminar el 83% del valor inicial de DQO. Finalmente, estos ensayos realizados sobre muestras de agua residual industrial removieron cerca del 60% del valor inicial de DQO al utilizar los electrodos modificados con hierro.

Palabras Clave: Alquilfenoles, fieltro de grafito, peróxido de hidrógeno, hierro.

ABSTRACT

In this thesis are reported the results of degradation of nonylphenol ethoxylate (NPEO), a product derived from the ethoxylation of alkylphenols, which is used in the chemical, textile and paint industry for its wetting and antifoam properties as well as a surface tension modifier. It has been reported that the ethoxylated alkylphenols (APEOs) are considered endocrine disruptors and therefore their use is restricted. However, they are still used in developing countries like Peru, because there are no regulations or laws that hinder their use. In the framework of this thesis, the degradation of NPEO was carried out by means of the electro-Fenton process using graphite felts (FG) modified with iron as electrodes. The modification was carried out by the wet impregnation method, an iron salt in acidic medium. The characterization of the FG was carried out by SEM-EDS and DRX. To monitor the degradation of NPEO, COD determination was used because it indicates the amount of oxygen needed to oxidize the organic substances present in a sample and is directly linked to the concentration of NPEO. In the case of synthetic aqueous samples of 150 ppm of NPEO, about 99% of the initial value of chemical oxygen demand (COD) was removed by using the iron-modified electrodes; whereas the same treatment carried out with unmodified electrodes was able to remove 83% of the initial COD values. Finally, the electrochemical treatment performed on samples of industrial wastewater removed about 60% of the initial COD value by using the iron-modified electrodes.

Keywords: alkylphenols, graphite felt, hydrogen peroxide, iron.

ÍNDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUCCION.....	1
2. MARCO TEORICO.....	2
2.1. Alquífenoles etoxilados.....	2
2.1.1. Síntesis y producción	3
2.1.2. Propiedades fisicoquímicas.....	4
2.1.3. Usos y aplicaciones.....	6
2.1.4. Toxicología.....	6
2.1.5. APEOs en el medio ambiente	7
2.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)	10
2.2.1. Proceso Fenton y electro-Fenton	12
2.3. Filtro de grafito	15
2.3.1. Obtención del filtro de grafito.....	15
2.3.2. Estructura del filtro de grafito.....	16
2.3.3. Propiedades del filtro de grafito.....	17
2.4. El hierro como catalizador en procesos electro-Fenton	19
2.4.1. Técnicas de deposición de partículas metálicas en filtro de grafito..	19
2.5. El peróxido de hidrógeno y sus propiedades	20
2.5.1. Electro-Fenton y otros métodos de síntesis del peróxido de hidrógeno	21
2.6. Técnicas de caracterización	23
2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	23
2.6.2. Difracción de rayos X (DRX)	24

2.6.3.	Espectroscopía UV-visible	26
2.6.4.	Espectroscopía FT-IR	27
3.	OBJETIVOS.....	29
3.1.	Objetivo general	29
3.2.	Objetivos específicos	29
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1.	Materiales y reactivos utilizados.....	30
4.1.1.	Reactivos.....	30
4.1.2.	Materiales.....	30
4.1.3.	Equipos	30
4.2.	Métodos	31
4.2.1.	Modificación de fieltro de grafito con hierro	31
4.2.2.	Caracterización del fieltro de grafito modificado.....	33
4.2.3.	Caracterización de la muestra de APEO	33
4.2.4.	Preparación de la muestra de APEO para el estudio de degradación.....	35
4.2.5.	Degradación de alquílfenoles por proceso electro-Fenton	35
4.2.6.	Cuantificación de peróxido de hidrógeno en el proceso.....	37
4.2.7.	Caracterización del proceso de degradación	38
4.2.8.	Demanda química del oxígeno (DQO) como indicador de la degradación.....	39
4.2.9.	Aplicación de los electrodos modificados en el tratamiento de agua residual industrial	40
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
5.1.	De la caracterización de la muestra de APEO	41
5.1.1.	Por espectroscopia infrarroja.....	41
5.1.2.	Espectroscopia UV- visible.....	42

5.2.	De la modificación de los fieltros de grafito	43
5.2.1.	Caracterización por SEM-EDS	43
5.2.2.	Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	51
5.3.	Del experimento de oxidación avanzada.....	53
5.3.1.	Generación de peróxido de hidrógeno	53
5.3.2.	Degradación del alquílfenol etoxilado (APEO)	57
5.3.3.	Cuantificación del NPEO en el proceso de degradación.....	63
5.3.4.	Demanda química del oxígeno (DQO) en la degradación de NPEO..	66
5.3.5.	Variación del pH durante la degradación	69
5.3.6.	De la degradación de contaminantes en agua residual industrial	69
5.3.6.1.	Caracterización de la muestra de agua residual obtenida.....	69
5.3.6.2.	Ensayo de oxidación avanzada en agua residual industrial obtenida	71
6.	CONCLUSIONES.....	75
7.	RECOMENDACIONES	77
8.	BIBLIOGRAFIA.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades fisicoquímicas del NPEO 10 EO y el nonilfenol(NP) (tomados de la hoja técnica y hoja de seguridad del Ultralex NP 100 y el nonilfenol).....	5
Tabla 2.	Principales mecanismos para la eliminación de sustancias orgánicas durante el tratamiento de aguas residuales por diferentes PAOs [22]	11
Tabla 3.	Resistencia y conductividad eléctrica de distintos metales y formas de carbono a 20°C [41]	18
Tabla 4.	Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno [46].....	20
Tabla 5.	Potenciales de reducción de un grupo de oxidantes. Potenciales medidos vs SHE (electrodo estándar de hidrógeno) [46].....	21
Tabla 6.	Propiedades fisicoquímicas del ULTRANEX NP 100	34
Tabla 7.	Cuadro de calibración de consumo de KMnO4 mediante estándares de peróxido de hidrógeno.....	38
Tabla 8.	Bandas de absorción en el espectro IR del surfactante ULTRANEX NP100 y NPEO 10EO	42
Tabla 9.	Elementos determinados por EDS en el FG.....	45
Tabla 10.	Elementos determinados por EDS en el recubrimiento del FG.	48
Tabla 11.	Elementos determinados por EDS en el área N°1 en el recubrimiento del FG	50
Tabla 12.	Elementos determinados por EDS en el área N°2 en el recubrimiento del FG	51
Tabla 13.	Resultados de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes intensidades de corriente con FG sin modificar.....	54
Tabla 14.	Resultados de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes intensidades de corriente con ánodo de FG modificado.	56
Tabla 15.	Condiciones experimentales para el proceso de degradación del NPEO	58

Tabla 16.	Concentraciones determinadas del NPEO por espectroscopía UV-visible durante el proceso de degradación.	65
Tabla 17.	Resultados de DQO obtenidos durante el proceso de degradación de NPEO a 5mA y 15 mA utilizando FG modificados.....	67
Tabla 18.	Variación del pH durante la reacción de oxidación.....	69
Tabla 19.	Características fisicoquímicas del agua residual industrial antes de ser sometida al proceso de oxidación avanzada.....	70
Tabla 20.	Valores de DQO obtenidos después del proceso de oxidación utilizando FG modificado aplicando 15 mA de intensidad de corriente	72
Tabla 21.	Resultados finales del proceso de degradación en muestra de agua residual industrial.	73



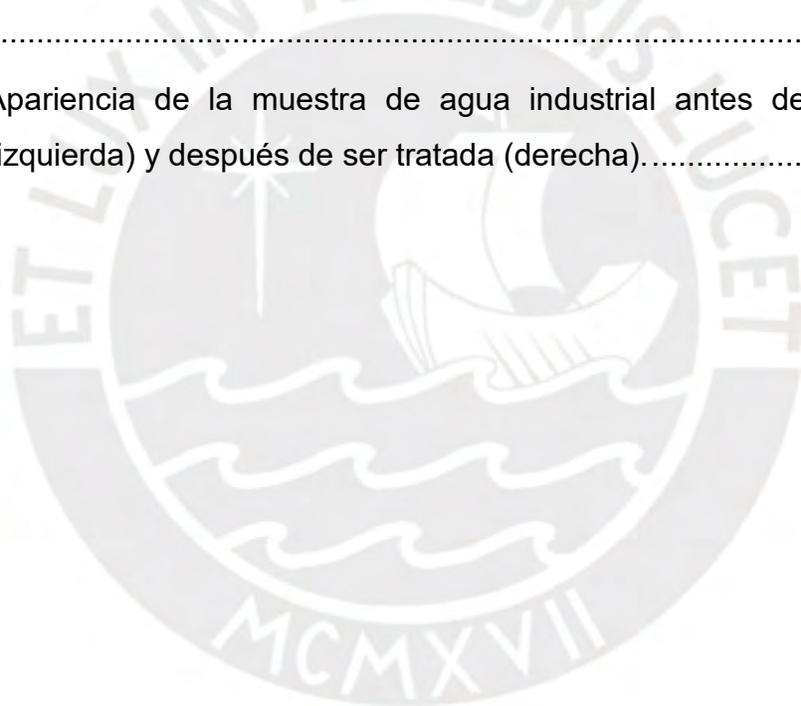
ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema representativo de un surfactante y la micela formada por ellos mismos.....	2
Figura 2.	Estructura de un alquilfenol etoxilado.....	3
Figura 3.	Reacción de síntesis de nonilfenol etoxilado con 10 moles de EO (NPEO10EO).....	3
Figura 4.	Reacción de síntesis de nonilfenol (NP).....	4
Figura 5.	Aumento de solubilidad del APEO en función del número de moles de óxido de etileno (OE) de la cadena hidrofílica.....	5
Figura 6.	Representación esquemática de la competencia del nonilfenol y el17 β -estradiol por el receptor de unión en la célula y comparación de la estructura del 17 β -estradiol y el nonilfenol ramificado [8].....	6
Figura 7.	Representación del origen y posible distribución de los disruptores endocrinos en el medio ambiente [7].....	8
Figura 8.	Vías de biotransformación anaeróbica y anaeróbica de los alquilfenol polietoxilados. [20].....	9
Figura 9.	Reacciones involucradas en el proceso Fenton [26]......	13
Figura 10.	Diagrama de flujo de producción de fibra de carbono basada en PAN [37].....	16
Figura 11.	Estructura cristalina del grafito [38].....	17
Figura 12.	Síntesis de peróxido de hidrógeno mediante la reacción de auto-oxidación de la antraquinona.....	22
Figura 13.	Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio de barrido electrónico (SEM). [11].....	24
Figura 14.	Representación gráfica de la ley de Bragg [49].....	25
Figura 15.	Espectro UV-Vis de una solución de un octilfenol etoxilado (OPEO = 20 mg/L (47 μ M); pH = 6.5) [51].....	27

Figura 16.	Imágenes del proceso del recubrimiento de FG con nitrato de hierro.	32
Figura 17.	Microscopio electrónico de barrido Thermo Fisher modelo Quanta 650	33
Figura 18.	Espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrum One.	34
Figura 19.	Esquema representativa de la celda para el proceso electro-Fenton.	36
Figura 20.	Proceso de degradación de NPEO en el laboratorio.....	37
Figura 21.	Fotografías del kit para la determinación de DQO de la marca HACH, tubos con reactivo (Izquierda), reactor para digestión de muestras (Centro) y espectrofotómetro (Derecha).....	39
Figura 22.	(Espectro A) Espectro ATR-FTIR ULTRANEX NP 100. (Espectro B) Espectro de nonilfenol etoxilado (10EO) de la base de datos de AIST.	41
Figura 23.	Espectro UV-visible del surfactante ULTRANEX NP 100 a una concentración de 150ppm.....	43
Figura 24.	Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito sin modificar con aumento de 200x.....	44
Figura 25.	Espectro EDS del escaneo de la superficie seleccionada del fieltro de grafito no modificado.....	45
Figura 26.	Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito modificado con aumento de 200x.....	46
Figura 27.	Espectro EDS del escaneo de la superficie seleccionada del fieltro de grafito modificado.....	47
Figura 28.	Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito modificado con aumento de 800x.....	48
Figura 29.	Espectro EDS del área elegida N°1 (de la Figura 28) en la superficie del fieltro de grafito modificado.....	49

Figura 30. Espectro EDS del área elegida N°2 en la superficie del fieltro de grafito modificado	50
Figura 31. Difractograma del fieltro de grafito modificado con óxidos de hierro ..	52
Figura 32. Difractograma de fieltro de grafito (GF) y fieltro de carbono (CF) [57]	52
Figura 33. Difractograma de goetita (α -FeO.OH) [58]	53
Figura 34. Curva de calibración para la cuantificación de H ₂ O ₂	54
Figura 35. Generación de peróxido de hidrógeno con intensidades de corriente de 5 mA y 15 mA con electrodos de FG no modificados	55
Figura 36. Generación de peróxido de hidrógeno con intensidades de corriente de 5 mA y 15 mA con ánodo de FG modificados.	57
Figura 37. Variación del espectro UV-visible del ULTRANEX NP 100 [150ppm] en el tiempo a 5mA utilizando el FG modificado	59
Figura 38. Prueba de espuma realizada a las muestras de NPEO antes (A) y después (B) del proceso de oxidación durante 180 minutos (a 5mA). 60	
Figura 39. Variación de espectro UV-visible en el tiempo del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a 15mA utilizando FG modificado.	61
Figura 40. Prueba de espuma realizada a las muestras de NPEO antes (A) y después de 180 minutos de reacción (C) a 15mA con FG modificado.	62
Figura 41. Variación de espectro UV-visible en el tiempo del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a 15mA utilizando FG No modificado.	63
Figura 42. Espectro UV-visible del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a distintas concentraciones.	64
Figura 43. Curva de calibración para la cuantificación del NPEO (ULTRANEX NP 100).	64
Figura 44. Comparación de resultados de la concentración de NPEO después del proceso de oxidación utilizando FG modificado (a 5mA y 15mA) y FG no modificado (a 15mA).	66

Figura 45. Variación de DQO al trabajar con FG modificado con intensidades de corriente de 5mA y 15mA comparado con proceso utilizando FG no modificado a 15mA.....	68
Figura 46. Aspecto de la muestra obtenida de la línea de descarga del efluente.	70
Figura 47. Celda electrolítica en funcionamiento (Izquierda), aspecto de los electrodos de FG después de finalizar el proceso de oxidación (Derecha).	71
Figura 48. Variación de DQO durante el proceso de degradación en agua residual industrial utilizando FG modificado y 15 mA de intensidad de corriente	72
Figura 49. Apariencia de la muestra de agua industrial antes de ser tratada (izquierda) y después de ser tratada (derecha).....	73



LISTA DE ABREVIATURAS

AHQ	Antrahidroquinona
AO	Auto-oxidación
AP	Alquilfenol
APEOs	Alquilfenol etoxilados
AQ	Antraquinona),
ATR	Reflectancia total atenuada
CVD	Deposición de vapor químico
DC	Corriente directa
DL ₅₀	Dosis letal media
DQO	Demanda química del oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
EF	Electro-Fenton
FG	Filtro grafitico
FG-Fe	Filtro de grafito-hierro
IR	Infrarrojo
NP	Nonilfenol
NPEO	Nonilfenol etoxilado
NTU	Unidad de turbidez nefelométrica
OP	Octilfenol
OPEO	Octilfenol etoxilado
PAN	Poliacrilonitrilo
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
PLA	Ablación por láser pulsado
ppm	Partes por millón
RVC	Carbón vítreo reticulado
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
THAHQ	5,6,7,8-Tetrahidroantrahidroquinona
THAQ	Tetrahidroantraquinona

UV-VIS	Ultravioleta-visible
hER α	Receptor de estrógeno humano alfa
hER β	Receptor de estrógeno humano alfa



1. INTRODUCCIÓN.

Con el avance de la tecnología se desarrollaron diversos surfactantes para la industria de las emulsiones y dispersiones, los que facilitaron la actividad industrial al hombre, pero que trajo consigo el uso indiscriminado de ciertos tipos de surfactantes catalogados como disruptores endocrinos, dentro de estos se encuentran los alquilfenoles etoxilados (APEOs).

Los alquilfenoles etoxilados (APEOs) son compuestos orgánicos cuya estructura química consta de una cadena lineal de óxido de etileno y un anillo aromático unida a otra cadena lineal alifática, pueden tener desde 1 a 50 grupos etoxilados (óxidos de etileno). Los APEOs tienen diversos usos comerciales como emulsionantes, surfactantes y humectantes en diversos productos ^[1,2,3]. Para la degradación de estas sustancias existen diversos métodos pero los procesos avanzados de oxidación basados en la generación de especies reactivas, incluyendo radicales de hidroxilo (OH^\cdot), son opciones viables tanto para la eliminación como para tratar una amplia gama de contaminantes orgánicos refractarios en efluentes industriales ^[4].

La reacción de Fenton es un proceso de oxidación que utiliza peróxido de hidrógeno y hierro para producir radicales de hidroxilo, útiles en el tratamiento de aguas residuales. Se ha demostrado que los fenoles, una variedad de materia orgánica refractaria, pueden ser efectivamente degradados por la reacción Fenton sin producir ninguna sustancia tóxica en el ambiente acuoso ^[5].

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Alquilfenoles etoxilados

Los alquilfenoles etoxilados (APEOs) son surfactantes de tipo no iónico de amplio uso en la industria química. Son sustancias que influyen en la tensión superficial de la superficie de contacto entre dos fases, por ejemplo, entre dos líquidos no miscibles entre sí. Según la Figura 1, estas moléculas se acomodan entre sí para formar una micela de tal forma que los extremos de la molécula se orienten según su afinidad, la parte hidrófoba (cadena alquílica) será muy afín al aceite y la parte hidrófila (cadena de óxidos de etileno) afín al agua.

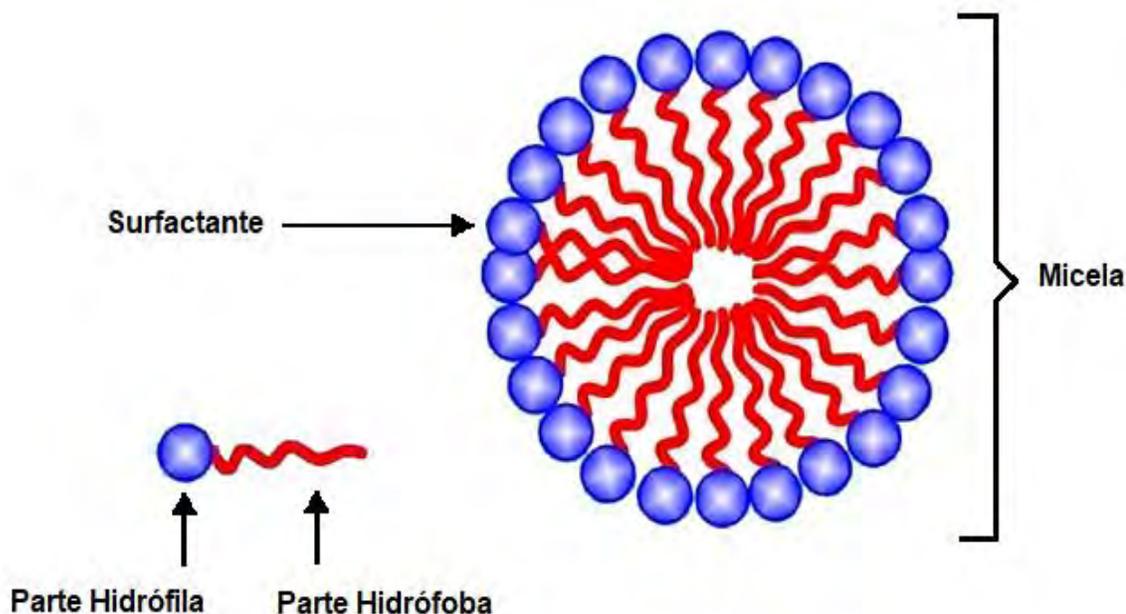


Figura 1. Esquema representativo de un surfactante y la micela formada por ellos mismos.

Estos compuestos en su mayoría están constituidos por oligómeros e isómeros de compuestos anfifílicos, pues están constituidos por un anillo fenólico central unido por uno de sus extremos específicamente en la posición *para-* a una cadena hidrocarbonada. Esta cadena puede tener distintos grados de ramificación, y es esta la que le otorgará la hidrofobicidad. Por el otro extremo, tal como se muestra en la

Figura 2, están las etoxilaciones (uniones de óxido de etileno) responsables de la hidrofiliad de la molécula. La longitud de la cadena de óxido de etileno puede variar entre 1 y 100 grupos etoxilados.

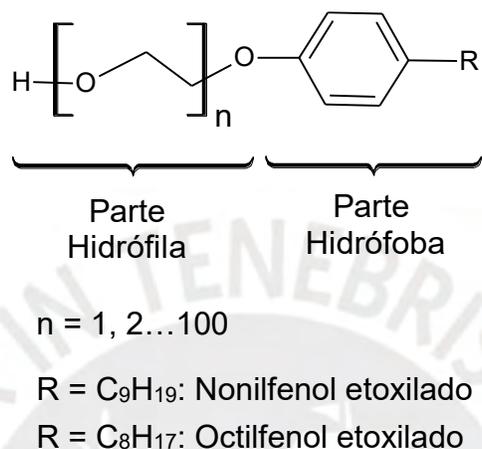


Figura 2. Estructura de un alquilfenol etoxilado.

2.1.1. Síntesis y producción

Los alquilfenoles etoxilados (APEOs) se fabrican por la reacción de alquilfenoles y el óxido de etileno, por ejemplo como se observa en la Figura 3, donde se muestra la síntesis del nonilfenol etoxilado de 10 moles (NPEO 10EO).

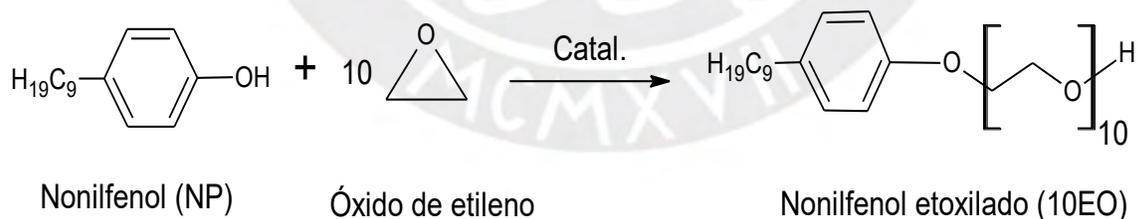


Figura 3. Reacción de síntesis de nonilfenol etoxilado con 10 moles de EO (NPEO10EO).

La síntesis de los alquilfenoles se basa en una alquilación de Friedel-Crafts a partir de un fenol. En esta reacción, el grupo alquilo de partida depende del alquilfenol

agua aumenta conforme disminuye el tamaño de su cadena alquílica hidrofóbica y conforme se incrementa su número de oligómeros etoxilados [7, 8], Para una mejor comprensión, ver la Figura 5 (elaboración propia) donde se observa que a medida que aumenta el número de etoxilaciones, también aumenta la solubilidad.

Solubilidad en agua

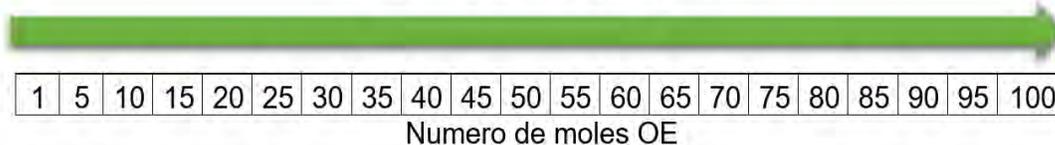


Figura 5. Aumento de solubilidad del APEO en función del número de moles de óxido de etileno (OE) de la cadena hidrofílica

El Ultranex NP100 es un ejemplo de este tipo, cuya porción hidrofóbica proviene del nonilfenol (NP) y la porción hidrofílica de la cadena de óxido de etileno. En la Tabla 1 se muestra las propiedades fisicoquímicas del Ultranex NP100 y se observa que es soluble en agua a concentraciones bajas, pero el NP (su precursor) es prácticamente insoluble.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del NPEO 10 EO y el nonilfenol (NP) (tomados de la hoja técnica y hoja de seguridad del Ultranex NP 100 y el nonilfenol)

Parámetros	Ultranex NP 100 (NPEO 10 EO)	Nonilfenol (NP)
Apariencia a 25°C	Líquido claro	Líquido claro
Color (Pt-Co a 25°C)	0 - 80	Max. 50
Valor ácido (mg KOH/g)	0.0 – 1.0	No disponible
pH (1% en agua a 25°C)	5.0 - 7.5	No disponible
Contenido de agua (%)	0.0 – 0.5	Max. 0.05
Solubilidad en agua	Soluble en agua (20° C / concentración de 0.5%)	Prácticamente insoluble
HLB	13.3	-
Punto inicial e intervalo de ebullición	No disponible.	293 - 297 °C a 760mmHg
Punto de Inflamación	~ 265 °C	141 °C
Viscosidad	230 a 270 mPa.s (25 °C)	No disponible

2.1.3. Usos y aplicaciones

Los APEOs son un grupo de compuestos ampliamente utilizados en el sector industrial, agrícola y farmacéutica en diversos productos, que involucran su uso en detergentes, pesticidas, productos derivados del petróleo y cosméticos [1, 10].

Los surfactantes tienen un amplio espectro de aplicaciones debido a su naturaleza anfifílica, ya que cuentan con una parte hidrofílica (parte etoxilada) y una cadena hidrocarbonada hidrofóbica [1,2,3].

El etoxil-p-nonilfenol y el etoxil-p-octilfenol son los más ampliamente utilizados, tal es así que su mayor uso está en la fabricación de detergentes (OP con 8 y 12 grupos etoxilados), como antiespumantes (OP con 5 grupos etoxilados), humectantes (OP con más de 10 grupos etoxilados) [1,2,3].

2.1.4. Toxicología

Los alquilfenoles son disruptores endocrinos estrogénicos que afectan al sistema reproductor de los seres vivos, actuando sobre las hormonas naturales. En la Figura 6 se muestra el caso del NP, el mecanismo de actuación se basa en la suplantación de la hormona 17- β -estradiol, uniéndose al receptor de estrógeno humano alfa hER α y al receptor de estrógeno humano beta hER β [10].

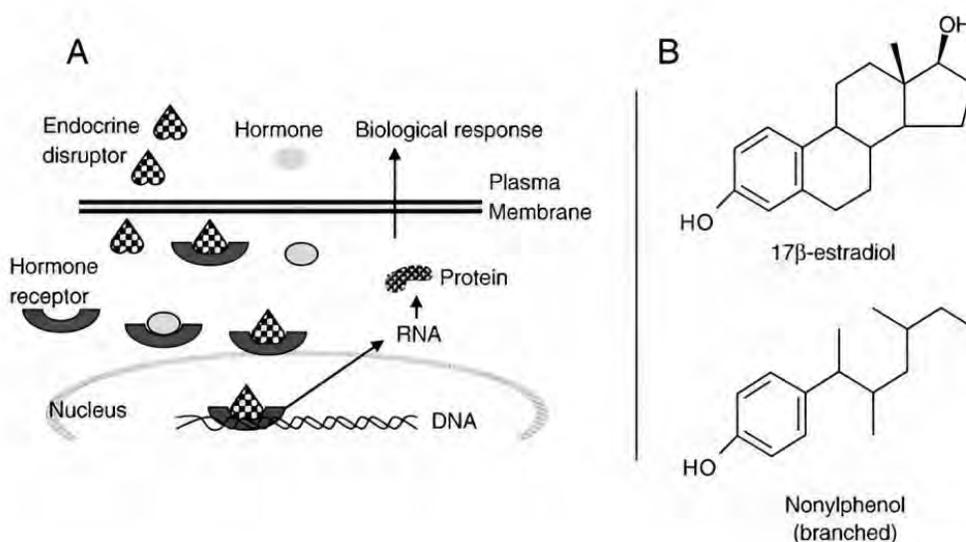


Figura 6. Representación esquemática de la competencia del nonilfenol y el 17 β -estradiol por el receptor de unión en la célula y comparación de la estructura del 17 β -estradiol y el nonilfenol ramificado [8]

Los primeros estudios fueron realizados por Dodds y Lawson en 1936, cuando demostraron el carácter estrogénico de los APs tras haber realizado diferentes experimentos con ratones, al observar alteraciones en el sistema reproductor de estos animales [12].

Posteriormente, hubo muchos estudios en donde se corroboran dicha hipótesis tal es así que Ren Lifen y sus colaboradores corroboraron el efecto estrogénico del nonilfenol (NP) y documentaron que el estrógeno es un facilitador del desarrollo del cáncer de mama humano bajo ciertas condiciones, y los estrógenos ambientales como el NP están actualmente bajo intensa investigación [13]. Los alquilfenoles son considerados estrógenos siempre y cuando la cadena alquílica contenga por lo menos cuatro átomos de carbono en la posición para- respecto al grupo hidroxilo. La toxicidad se incrementa a medida que aumenta el número de carbonos [14,15].

Por otra parte, Warhurst indica que los valores de toxicidad media de los APEOs varían entre concentraciones de 0.1 y 20 mg/L según el tipo de estructura molecular del NP. Por ejemplo, el NPEO de 10 etoxilaciones presenta un índice de dosis letal media DL_{50} (48 h) de 1.5 mg/L para la *Daphnia magna* (pulga de agua), mientras que el del NP es de 0.19 mg/L [16].

Otro factor a tener en cuenta es la exposición de los seres humanos a los APs, y es que una de las vías de exposición consiste en la ingestión de agua o alimentos que contengan estos compuestos, principalmente debido a su migración desde los envases de plástico [14].

2.1.5. APEOs en el medio ambiente

El origen de los APEOs es antropogénico, es decir, creado por el hombre por una necesidad, no existen en la naturaleza. Su presencia en el medio ambiente en cualquier medio, fase, estado y concentración encontrada procede de actividades humanas (Figura 7).

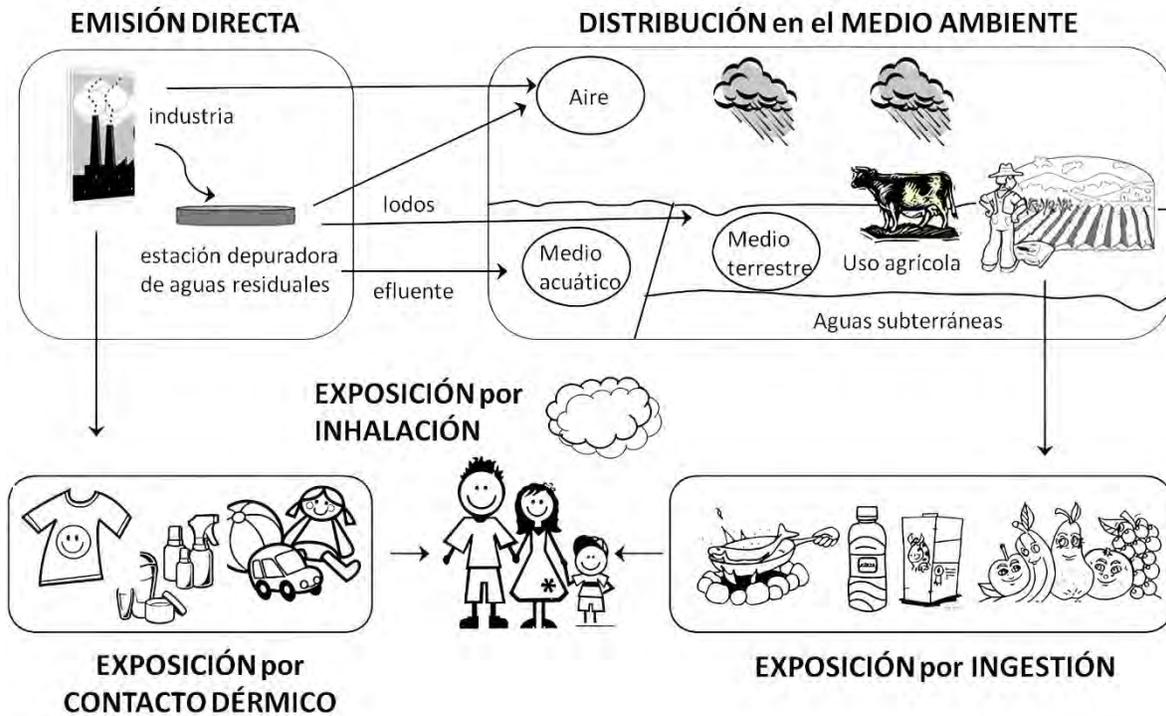


Figura 7. Representación del origen y posible distribución de los disruptores endocrinos en el medio ambiente [7]

La presencia de AP se ha detectado en diversos ambientes acuáticos, es decir, ecosistemas de agua dulce, costeros y marinos. Numerosos estudios coinciden en que la presencia de NP en ambientes acuáticos se correlaciona principalmente con la descarga de efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, con una mayor incidencia en aquellas obras que tratan aguas residuales de zonas industrializadas urbanas y con otras actividades antropogénicas relacionadas, como descargas de aguas pluviales y escorrentía [17].

Se informa que, durante la biodegradación de APEOs en plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales, se producen metabolitos persistentes que poseen mayor toxicidad y actividad estrogénica y tienen una mayor tendencia a la bioacumulación [18]. Y los estudios han demostrado que los niveles de trazas de octilfenol (OP) y nonilfenol (NP) pueden ejercer efectos estrogénicos en los organismos acuáticos y mamíferos [19].

El proceso de degradación (Figura 8) ocurre por dos vías conocidas: el proceso anaeróbico, el cual comienza con la formación de los ácidos alquilfenoxicarboxílicos (AP1EC, AP2EC), y el proceso aerobio de alquilfenoles etoxilados (AP1EO, AP2EO) con menos unidades etoxilados, degradándose finalmente a un AP que puede ser un nonilfenol. El proceso de degradación aeróbica comienza con la generación de alquilfenoles (AP) con menos unidades de grupos etoxilados (AP1EO, AP2EO), los que finalmente se degradan en su precursor original (un AP). Los APs son más persistentes en el medio ambiente y son catalogados como disruptores endocrinos [20].

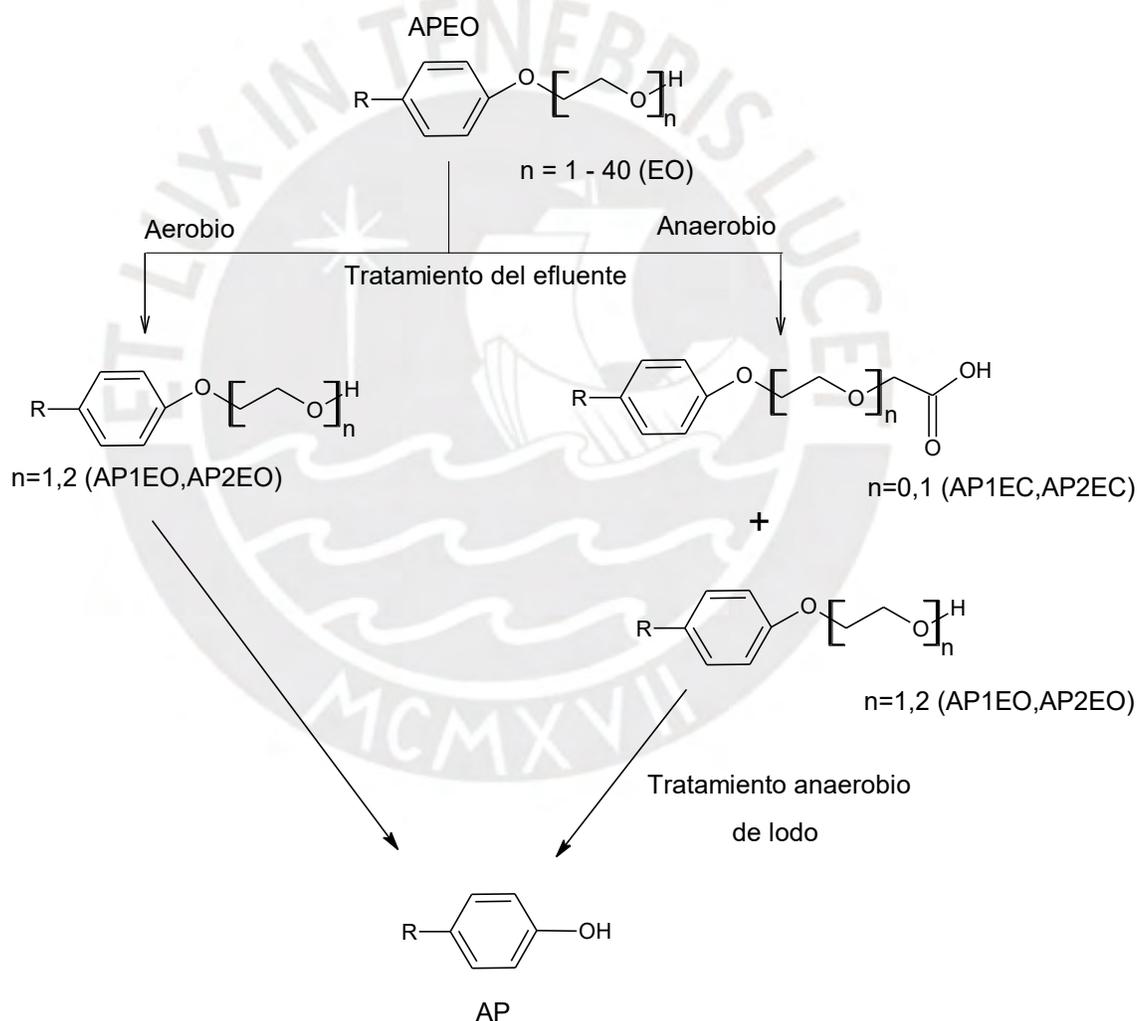


Figura 8. Vías de biotransformación anaeróbica y aeróbica de los alquilfenol polietoxilados. [20]

2.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

En los últimos años, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) han emergido como una alternativa altamente eficaz para la degradación de sustancias. Estos procesos implican la generación y aplicación de especies altamente reactivas, como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), que inducen cambios significativos en la estructura de los contaminantes (compuestos orgánicos).

Los PAOs se basan en la generación de radicales $\text{HO}\cdot$, altamente reactivos y poco selectivos, mediante un proceso de oxidación química de contaminantes. Este método puede variar e incluir el uso de catalizadores (Fe, Cu, Ag), luz, ultrasonido o microondas, con el objetivo de aumentar la producción de radicales de hidroxilo y, por ende, acelerar la tasa de oxidación de los contaminantes.

El proceso Fenton es uno de los más promisorios debido a su bajo costo y alto rendimiento de mineralización.^[21] La mineralización es un proceso crucial que apunta a la degradación completa de los contaminantes, convirtiéndolos en productos más simples y menos tóxicos. En el caso del proceso Fenton, se busca obtener productos de mineralización como dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Estos productos son menos perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana, lo que hace que el proceso Fenton sea altamente deseable en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales y contaminantes ambientales. En la siguiente tabla (Tabla 2), se mencionan los tipos de PAOs y los radicales que se generan, lo que contribuye a una comprensión más completa de los mecanismos de degradación de contaminantes.

Tabla 2. Principales mecanismos para la eliminación de sustancias orgánicas durante el tratamiento de aguas residuales por diferentes PAOs [22]

Tipos de POAs	Agente químico para la oxidación avanzada	Mecanismos que ocurren
O ₃	OH·	Oxidación directa por O ₃
O ₃ /H ₂ O ₂	OH·	Oxidación directa por O ₃ y H ₂ O ₂
O ₃ /UV	OH·	Fotólisis UV
UV/TiO ₂	OH·	Fotólisis UV
UV/ H ₂ O ₂	OH·	Fotólisis UV
Reacción Fenton	OH·	Coagulación por hierro, Lodo de hierro-adsorción inducida
Reacción foto-Fenton	OH·	Coagulación por hierro, Lodo de hierro-adsorción inducida, Fotólisis UV
Irradiación ultrasónica	OH·	La cavitación acústica genera altas temperaturas transitorias (≥5000 K) y presiones (≥1000 atm), y produce H· y HO ₂ ·, además de OH·
Calor / Persulfato	S ₂ O ₈ ⁻²	Oxidación por persulfato
UV/ Persulfato	S ₂ O ₈ ⁻²	Oxidación por persulfato, Fotólisis UV
Fe(II)/ Persulfato	S ₂ O ₈ ⁻²	Oxidación por persulfato, Coagulación por hierro, Lodo de hierro-adsorción inducida
OH ⁻ / Persulfato	S ₂ O ₈ ⁻² / OH·	Oxidación por persulfato

De lo mencionado se destaca al proceso Fenton, por su alta eficiencia y bajo costo, el cual se basa en una reacción propuesta originalmente por Henry J. H. Fenton en

1899. Esta reacción originariamente fue planteada para la oxidación de ácido tartárico y ahora se conoce como "proceso Fenton". [23]

2.2.1. Proceso Fenton y electro-Fenton

H.J.H. Fenton en 1894 descubrió la reacción que ahora lleva su nombre, y afirmó que la reducción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) puede ser catalizada por sales ferrosas (Fe^{2+}) para oxidar el ácido tartárico. [23]

Las reacciones relacionadas con Fenton incluyen el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que reacciona con los iones de hierro para crear especies de oxígeno activo denominado radical hidroxilo ($OH\cdot$) con un alto poder oxidativo ($E^0 = +2.8V$) [24], y tienen la capacidad de oxidar compuestos orgánicos no biodegradables. [25]

El proceso Fenton involucra las reacciones que se muestran en la Figura 9:

La ecuación (1) se conoce como reacción de Fenton y esto significa la oxidación de iones ferrosos a férricos para degradar el H_2O_2 en radicales de hidroxilo. En la ecuación (2), los iones férricos producidos pueden retardar el proceso al reaccionar con más peróxido de hidrógeno para producir de nuevo iones ferrosos y más radicales. Esta segunda reacción (Ec. 2) es mucho más lenta que la primera (Ec. 1), y permite que la sal ferrosa (Fe^{2+}) se regenere en un mecanismo cíclico eficiente.

En las ecuaciones de (2) al (5) se representan los pasos que limitan la velocidad en la química de Fenton ya que el peróxido de hidrógeno se consume y el hierro ferroso se recupera del ion férrico a través de estas reacciones.

Además, en las ecuaciones (6) - (9) se muestra lo que ocurre durante el proceso Fenton, estas vienen a ser las reacciones radicalarias o reacción radical de peróxido de hidrógeno. En la ecuación (10) se representa la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno molecular y agua, que se produce en presencia o ausencia de cualquier molécula orgánica para ser oxidada. [26,27,28]

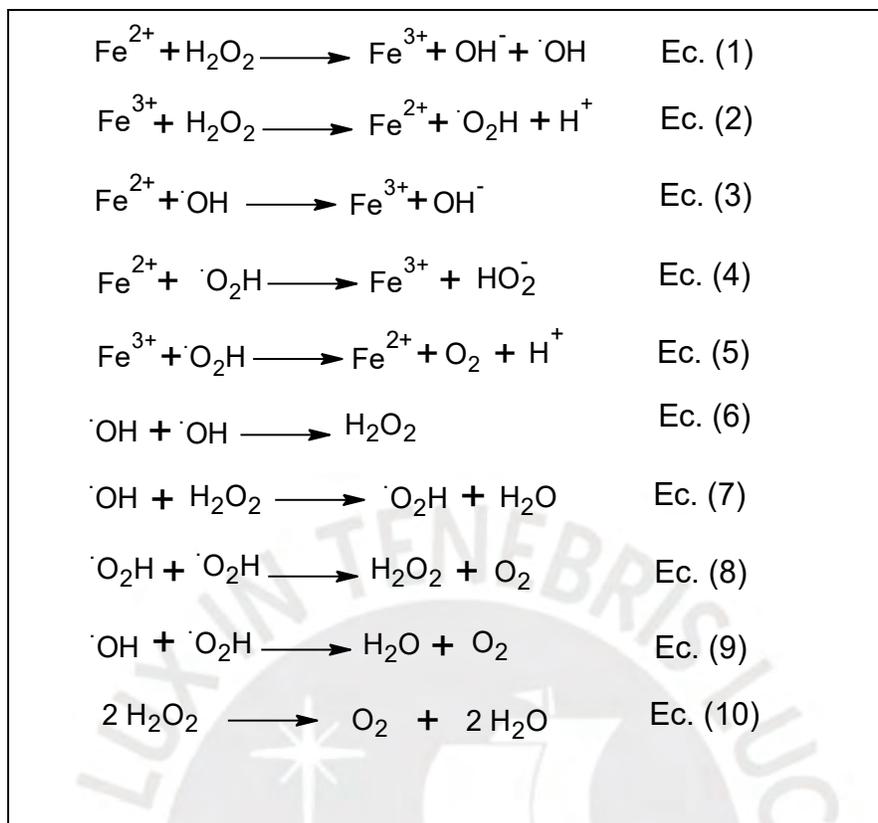


Figura 9. Reacciones involucradas en el proceso Fenton [26].

Hasta la actualidad se realizaron numerosas investigaciones utilizando como catalizadores diversos compuestos metálicos y sus aleaciones (Al-Cu, Al-Fe, Ru, α -FeOOH, Mn_2O_3 , Zn-Fe, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe y Fe^{2+}). El proceso puede llevarse a cabo en fase homogénea, es decir donde los reactantes se encuentran en medio acuoso, o en fase heterogénea en donde se emplea un catalizador sólido.

El proceso homogéneo es más eficiente y de mayor cinética que el proceso heterogéneo. Sin embargo, se generan lixiviados de hierro que a la larga pueden generar lodos [30]. Una de las opciones para solucionar el problema anterior es emplear el catalizador soportado sobre una matriz sólida de alta área superficial y estabilidad química [31].

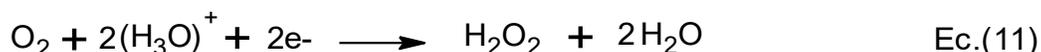
Hasta la fecha, se han llevado a cabo numerosas investigaciones utilizando una variedad de compuestos metálicos y sus aleaciones como catalizadores (Al-Cu, Al-Fe, Ru, α -FeOOH, Mn_2O_3 , Zn-Fe, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Fe y Fe^{2+}). El proceso puede realizarse en fase homogénea, donde los reactantes se encuentran en medio acuoso, o en fase heterogénea, que implica el uso de un catalizador sólido [29].

El proceso homogéneo suele ser más eficiente y cinéticamente más rápido que el proceso heterogéneo. Sin embargo, durante el proceso homogéneo se generan lixiviados de hierro que pueden resultar en la formación de lodos a largo plazo [30]. Una posible solución a esta problemática consiste en emplear un catalizador soportado sobre una matriz sólida de alta área superficial y estabilidad química [31].

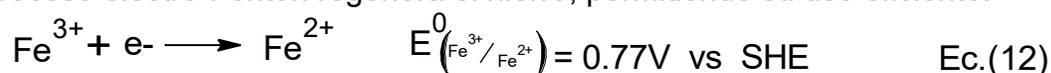
La desventaja del proceso de Fenton es que requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H_2O_2 lo cual tiene un coste elevado [32].

El proceso electro-Fenton (EF) es una de las mejores alternativas por su alta eficiencia en lo que se refiere a oxidación avanzada. En este proceso se utiliza un cátodo de difusión de oxígeno o de aire, en el cual se electrogenera de manera continua el H_2O_2 necesario para que tenga lugar la reacción de Fenton [33]. A diferencia del proceso Fenton, en EF no se necesita agregar dosis de Fe(II) y H_2O_2 , ya que la generación de H_2O_2 ocurre en el cátodo (Ec.11) y la regeneración de Fe(II) a partir de Fe(III) se da en el seno de la reacción (Ec.12) y (Ec.13) [34]. El H_2O_2 generado en el cátodo se transporta hacia el seno de la solución, donde participa en las reacciones de Fenton.

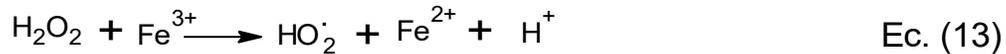
La reacción de generación de H_2O_2 es:



El proceso electro-Fenton regenera el hierro, permitiendo su uso eficiente:



La reacción de formación de radicales hidroxilo:



2.3. Filtro de grafito

El filtro gráfico (FG) es un material constituido por fibras de carbono que se obtiene por un proceso de carbonización y posterior grafitización de materiales como la celulosa, poliacrilonitrilo u otros materiales sintéticos.

Los filtros de grafito, cuya estructura tridimensional (3D) consiste en fibras de carbono de alrededor de 10 μm de diámetro, toman particular interés debido a que exhiben una gran área superficial, un gran volumen poroso (> 90%) y buena conductividad térmica y eléctrica [35].

Respecto al uso del FG en procesos electro-Fenton, *Petrucci E. y colaboradores* realizaron un estudio comparativo de tres de los materiales de carbono más comunes: el grafito, el filtro de grafito y el carbono vítreo reticulado. En el estudio se ha visto la influencia de los principales parámetros operativos tanto en la electro-síntesis de peróxido de hidrógeno como en la regeneración de hierro. Los resultados indicaron que los electrodos tridimensionales de FG y el carbono vítreo reticulado fueron más efectivos que el grafito en la electro-generación de H_2O_2 , especialmente en el flujo de aire y la difusión de oxígeno [34].

2.3.1. Obtención del filtro de grafito

El FG se fabrica mediante la carbonización y una grafitización de materiales precursores que pueden ser de origen natural o sintético, por lo que en la literatura se reportan diferentes formas de producir las fibras de carbono. Los precursores comúnmente utilizados para las fibras de carbono se basan en materiales textiles, celulósicos y de brea. Pero cabe resaltar que el principal precursor utilizado para producir FG es el poliacrilonitrilo (PAN), una fibra acrílica [36]. En la Figura 10, se muestra el flujo de la producción de fibra de PAN según Minus M. y colaboradores.

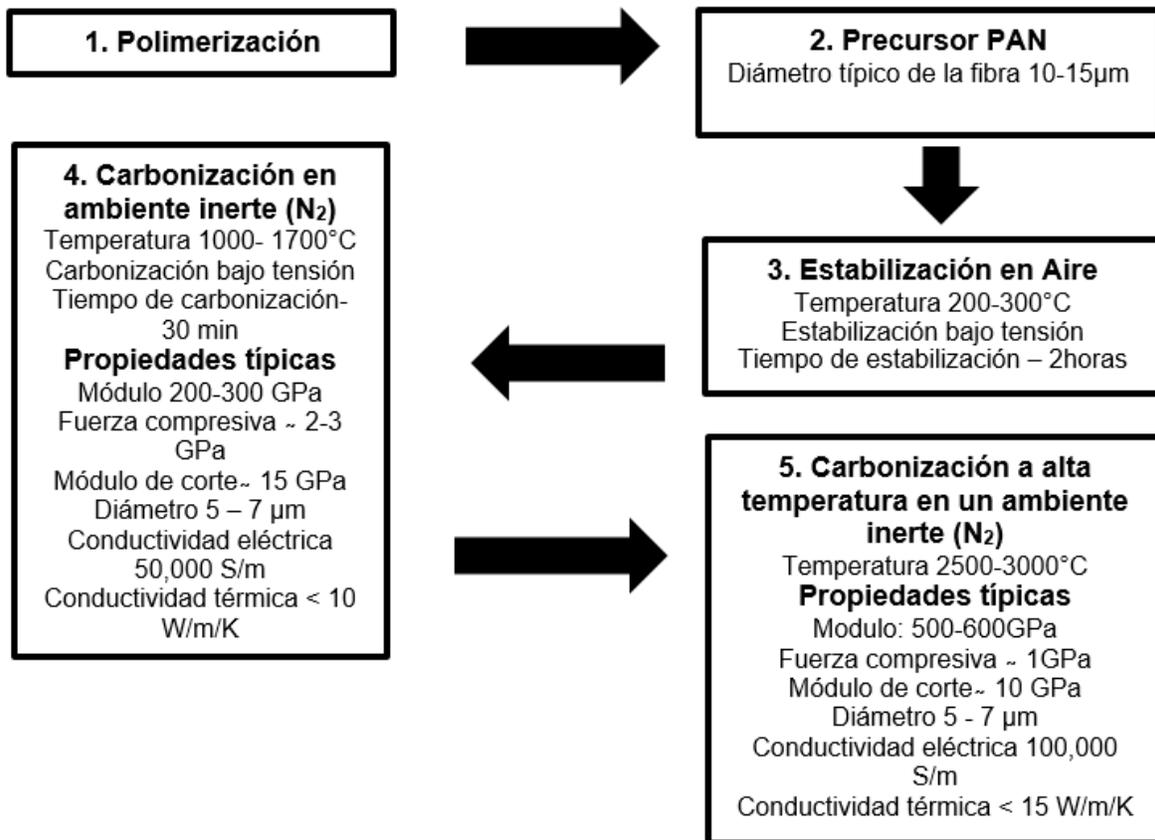


Figura 10. Diagrama de flujo de producción de fibra de carbono basada en PAN [37]

2.3.2. Estructura del fieltro de grafito

La estructura del grafito consta de capas de carbono (con enlaces covalentes dentro de cada capa). Los átomos se organizan en un patrón hexagonal dentro de cada capa con las capas apiladas en una secuencia AB y están unidas por interacciones débiles de van der Waals producidas por un orbital π deslocalizado. Esto da como resultado una celda de unidad hexagonal con dimensiones $c = 6.71 \text{ \AA}$, $b = 3.35 \text{ \AA}$ y $a = 2.46 \text{ \AA}$ (Figura 11) [38].

En la Figura 11, al lado izquierdo se muestra la estructura laminar del grafito pirolítico altamente orientado, y a la derecha el plano basal del mismo. Los átomos oscurecidos (puntos α), son átomos que interactúan con átomos entre las capas A y la distancia entre ellas dentro de la misma capa es de 2.46 \AA . Los puntos β son

átomos de carbono que no interactúan entre las capas A-A, y la distancia interatómica carbono-carbono es de 1.42 Å.

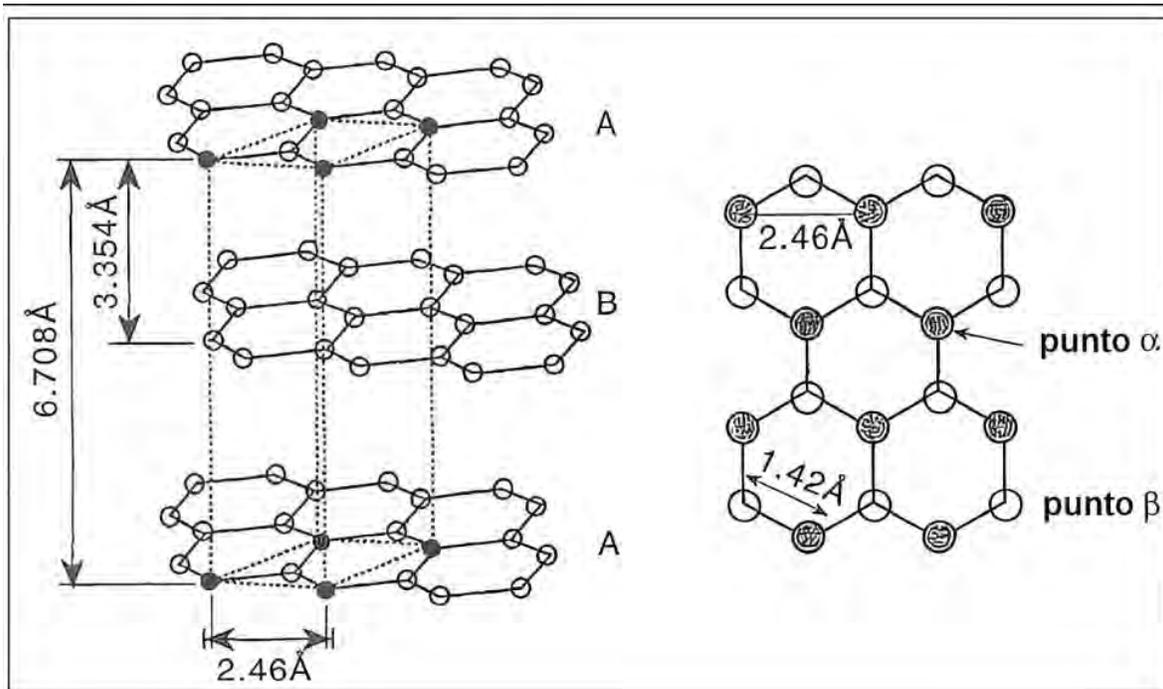


Figura 11. Estructura cristalina del grafito [38]

El fieltro de grafito muestra una estructura microscópica filamentosa, compuesta de fibras de carbono con 20 μm de diámetro, que exhibe una gran área de superficie, gran fracción de espacio vacío (> 90%) y buena conductividad eléctrica [39].

2.3.3. Propiedades del fieltro de grafito

Los electrodos de grafito tienen una muy buena conductividad eléctrica, destacan por su eficiencia la fibra de carbono, el fieltro de grafito y el RVC (carbón vítreo reticulado) por su superficie específica, permeabilidad a fluidos, conductividad eléctrica y disponibilidad. [40]

En la Tabla 3 se compara los valores de conductividad a 20°C de algunos metales y del carbono amorfo presente en el fieltro de grafito asimismo del carbono grafitico.

Tabla 3. Resistividad y conductividad eléctrica de distintos metales y formas de carbono a 20°C [41]

Material	Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot m$) a 20 °C	Conductividad eléctrica (S/m) a 20 °C
Plata	1.59×10^{-8}	6.30×10^7
Cobre	1.68×10^{-8}	5.96×10^7
Oro	2.44×10^{-8}	4.10×10^7
Aluminio	2.82×10^{-8}	3.5×10^7
Zinc	5.90×10^{-8}	1.69×10^7
Níquel	6.99×10^{-8}	1.43×10^7
Litio	9.28×10^{-8}	1.08×10^7
Platino	1.06×10^{-7}	9.43×10^6
Estaño	1.09×10^{-7}	9.17×10^6
Titanio	4.20×10^{-7}	2.38×10^6
Acero inoxidable	6.9×10^{-7}	1.45×10^6
Carbono (amorfo)	5×10^{-4} a 8×10^{-4}	1.25 a 2×10^3
Carbono (grafito)	2.5×10^{-6} a 5.0×10^{-6} // plano basal $3.0 \times 10^{-3} \perp$ plano basal	2 a 3×10^5 // plano basal $3.3 \times 10^2 \perp$ plano basal

El grafito se considera como uno de los materiales químicamente más inertes y es resistente a la mayoría de los ácidos, álcalis y gases corrosivos. Sin embargo, las impurezas como el nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, etc., casi siempre están presentes en algún grado y a menudo tienen un importante efecto catalítico, lo que resulta en un aumento de la reactividad química. Entonces, la reactividad química depende del tipo particular de material de grafito [38].

El grafito se puede considerar como un semimetal que es un conductor a lo largo del plano basal pero un aislante respecto a la dirección normal a este plano basal.

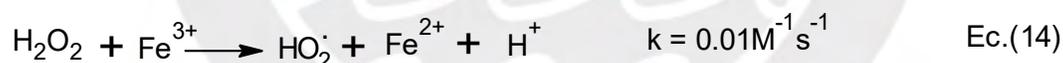
La estructura atómica está ordenada de tal forma que la banda de valencia ocupada de mayor energía se superpone a la banda de conducción desocupada de menor energía en aproximadamente 36 meV. En consecuencia, el grafito es un conductor relativamente bueno de la electricidad [9].

2.4. El hierro como catalizador en procesos electro-Fenton

El hierro es uno de los metales ampliamente utilizados como catalizador para este tipo de procesos, por su alta eficiencia, bajo costo y es amigable con el medio ambiente.

La ventaja resultante de los procesos de electro-Fenton se puede atribuir a la aparición simultánea de la regeneración del hierro (Ec. (12)), mediante reducción catódica, que permite el uso de cantidades cuasi-catalíticas de este reactivo con una producción limitada de lodos y grandes beneficios económicos [34].

Aunque también el hierro Fe^{3+} es capaz de promover una reacción de tipo Fenton (Ec. (14)), la especie activa generada, el radical hidroperoxilo, presenta un poder oxidante tan débil ($E^\circ = 1.65 \text{ V vs SHE}$) que puede considerarse no reactivo hacia moléculas orgánicas [42].



Por lo tanto, para obtener una oxidación rápida es necesario favorecer la reducción del Fe(III) al Fe(II), que es significativamente más lenta que el proceso inverso. Por lo tanto, la evaluación del rendimiento de un material de cátodo para procesos electro-Fenton debe tener en cuenta dos capacidades diferentes: la capacidad de reducir el oxígeno para electrogenerar peróxido de hidrógeno, y la de reducir los iones férricos para restaurar los iones ferrosos, lo que promueve la reacción que conduce a la producción de OH^\cdot [34].

2.4.1. Técnicas de deposición de partículas metálicas en fieltro de grafito

La modificación de superficies porosas como las gráficas con partículas metálicas se puede realizar por tres rutas, la ruta física (sonoquímica, irradiación de

microondas, ablación por láser pulsado (PLA) y fluidos supercríticos), la ruta química (impregnación, co-precipitación, deposición-precipitación, micro-emulsiones, fotoquímica, deposición de vapor químico ó CVD y reducción electroquímica) y las rutas fisicoquímicas (sonoelectroquímica, pirólisis por pulverización a la llama) [43].

Para este trabajo de investigación se optó por la ruta química, la de impregnación por vía húmeda, la cual consiste en humectar el soporte sólido con una solución que contiene el precursor de metal. Respecto al precursor de la nanopartícula metálica, generalmente es una sal (a base de nitratos o cloruros metálicos) y se disuelve en la cantidad mínima de disolvente para proporcionar su disolución completa. Luego la solución resultante se agrega al soporte sólido poroso (grafito), y se deja reposar por un tiempo determinado hasta que la impregnación sea lo más homogénea posible y se adhieran las sales metálicas. Luego el solvente se elimina por evaporación en un evaporador rotatorio y el sólido final se seca en horno y posteriormente se calcina. [44,45]

Se ha determinado que las nanopartículas metálicas depositadas por este método son poli-dispersos y con diferentes tamaños de partículas, dependiendo del metal, soporte y carga de metal del sólido final [44].

2.5. El peróxido de hidrógeno y sus propiedades

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y tiene peso molecular de 34.0147 g/mol. Es un líquido incoloro, miscible con el agua, y cuyas propiedades se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno [46].

Propiedad	Valor
Punto de fusión (°C)	-0.43
Punto de ebullición (°C)	150.2
Densidad relativa (g/cm ³) a 25 °C	1.45
Viscosidad (mPa.s) a 20 °C	1.249
Índice de refracción (°)	14.084

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante versátil y respetuoso con el medio ambiente que tiene numerosas aplicaciones prácticas y cualidades excepcionales. Entre la variedad de oxidantes químicos disponibles, el H₂O₂ se distingue por ser ecoamigable, ya que su proceso de oxidación produce únicamente agua como subproducto. Además, destaca como uno de los agentes oxidantes más eficaces debido a su alto contenido de oxígeno activo, aproximadamente un 47%, comparable solo al oxígeno mismo. [47]

En la Tabla 5 se puede apreciar que el radical OH[·] es el segundo oxidante más potente (con potencial de reducción de 2.8 V vs. SHE), superado únicamente por el flúor gaseoso. Por tal razón en los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se busca generar radicales OH[·] por su alta eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos.

Tabla 5. Potenciales de reducción de un grupo de oxidantes. Potenciales medidos vs SHE (electrodo estándar de hidrógeno) [46].

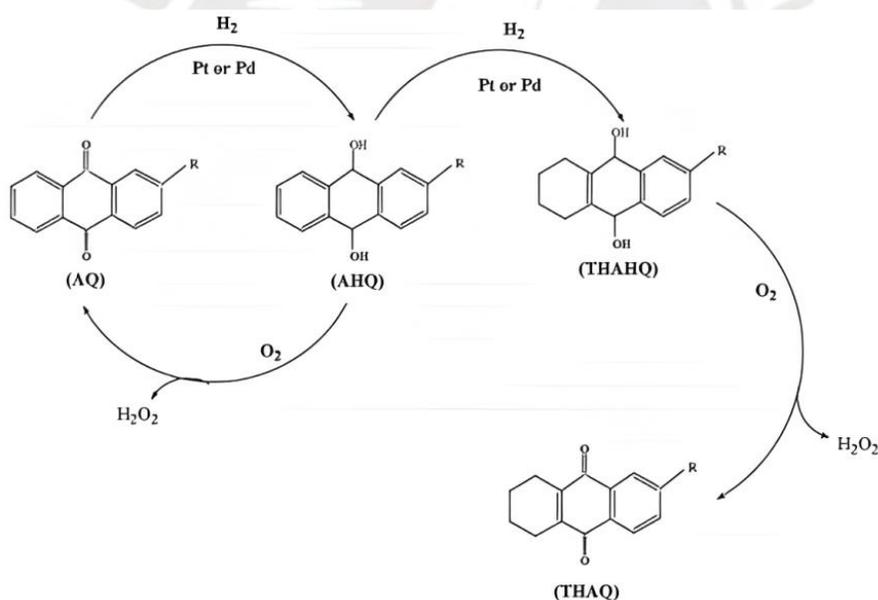
Oxidante	E°/V
F ₂	3.00
OH [·]	2.8
O ₂ (singlete)	2.42
O ₃	2.01
H ₂ SO ₄	1.81
H ₂ O ₂	1.76
KMnO ₄	1.7
HO ₂ [·]	1.7
HOCl	1.49
Cl ₂	1.27
ClO ₂	1.27
O ₂	1.2

2.5.1. Electro-Fenton y otros métodos de síntesis del peróxido de hidrógeno

El proceso electro-Fenton es un método electroquímico utilizado para el tratamiento de aguas residuales. Se caracteriza por la generación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en el cátodo durante la electrólisis. En el cátodo, ocurre la reducción del

oxígeno disuelto en el agua (Ec.11), el H_2O_2 se produce como resultado de esta reacción. La cantidad de H_2O_2 generado está influenciada por el material del electrodo y la intensidad de corriente aplicada. Este H_2O_2 generado es capaz de oxidar y degradar los contaminantes presentes en el agua residual, pero también es crucial para generar radicales OH^\cdot . Estos radicales OH^\cdot son altamente reactivos y pueden oxidar aún más los contaminantes, descomponiéndolos en productos más simples. [34]

En la actualidad existen varios métodos para la síntesis del peróxido de hidrógeno, pero casi toda la producción mundial de H_2O_2 se basa en el proceso de la auto-oxidación (AO) antraquinona. El proceso AO implica la oxidación indirecta de H_2 a H_2O_2 (Figura12). El proceso, también es conocido como el proceso de Riedl-Pfleiderer. [47]



- Antraquinona (AQ),
- Antrahidroquinona (AHQ),
- 5,6,7,8-Tetrahidroantrahidroquinona (THAHQ),
- Tetrahidroantraquinona (THAQ).

Figura 12. Síntesis de peróxido de hidrógeno mediante la reacción de auto-oxidación de la antraquinona.

Otros métodos de fabricación son el de la celda de combustible (proceso electroquímico), de plasma (reacción en fase gaseosa de H_2/O_2) y de CO_2 supercrítico (reacción de H_2 y O_2 en CO_2 y Pd como catalizador). [47]

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido o también conocida como SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es un tipo de microscopía con capacidad de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. El principio de esta técnica se basa en la interacción entre un haz de electrones y la superficie de la muestra. En SEM, el haz de electrones se enfoca a un punto y se escanea secuencialmente a través de la muestra [48]. En cada ubicación, las señales (electrones secundarios, electrones retro-dispersados, rayos X, entre otras) son emitidas por la muestra y recogidas por los detectores (formado por lentes basadas en electroimanes). La señal del detector se sincroniza con la ubicación conocida del haz en la muestra, y la intensidad de la señal se usa para modular el píxel de la imagen correspondiente. Las señales recopiladas en serie se combinan para formar una imagen cuya distribución de dimensiones / píxeles depende del patrón de escaneo elegido. Las energías electrónicas típicas se encuentran entre 1 y 30 keV. [11]

En la Figura 13, se muestra el diseño típico de un SEM, que abarca el cañón de electrones (fuente de electrones y ánodo de aceleración), lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, una cámara de vacío que alberga la muestra y una selección de detectores para recoger las señales (electrones secundarios, electrones retro-dispersados y rayos X) emitidas desde la muestra [29].

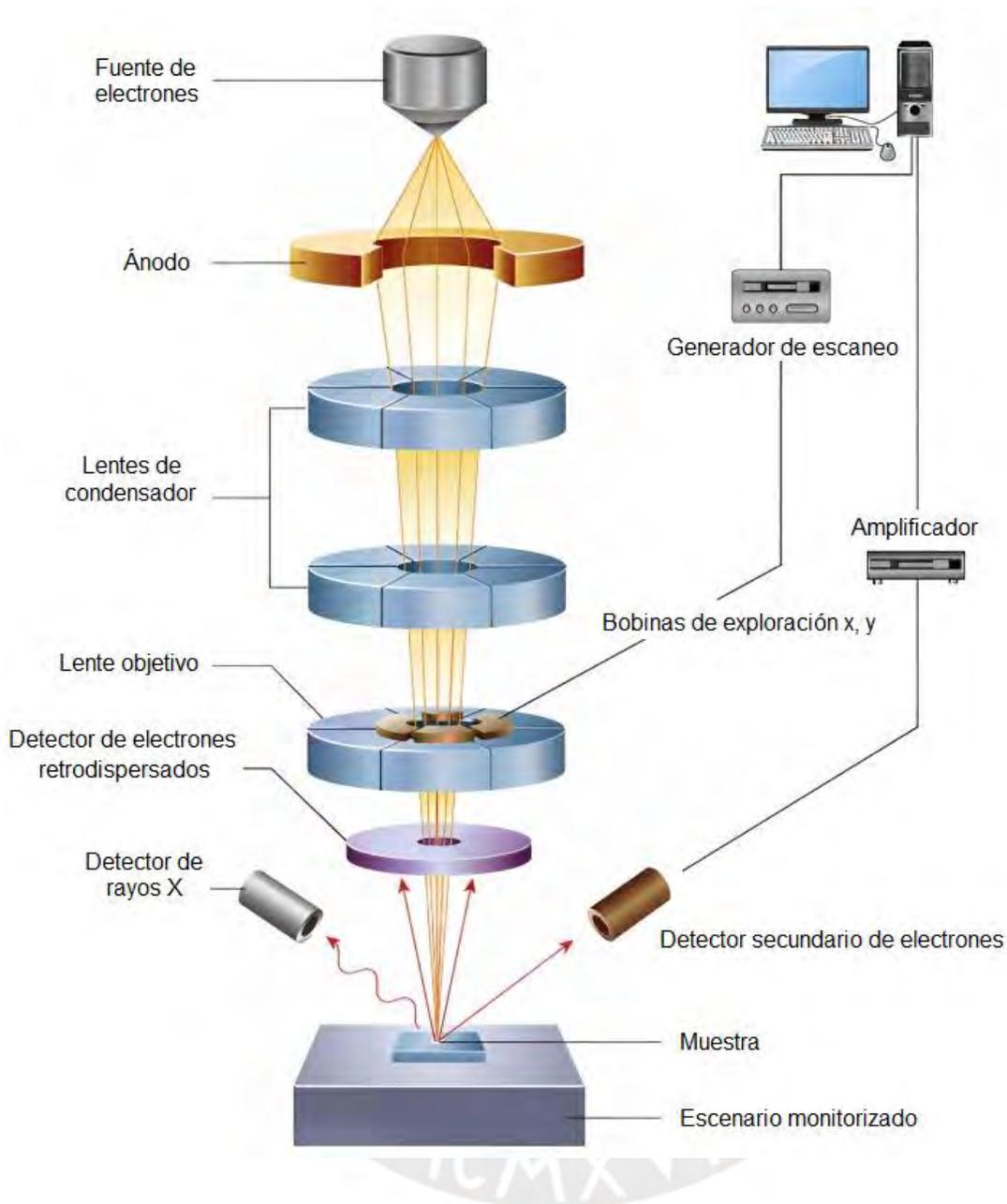


Figura 13. Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio de barrido electrónico (SEM). [11]

2.6.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX es una herramienta poderosa que se utiliza en la caracterización de sólidos cristalinos y la determinación de su estructura. En esta técnica se emplean los rayos X, que son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda entre 10^{-3} y 10 nm [49].

La generación de rayos X generalmente se logra mediante el uso de tubos sellados, ánodos giratorios o fuentes de radiación sincrotrón. Los electrones se generan calentando un filamento de tungsteno en el vacío, los cuales son acelerados a través de un campo de alto potencial (25 - 50 kV) y luego se dirigen a un objetivo que luego emite rayos X. Los electrones incidentes inducen dos efectos que conducen a la generación de rayos X. El primero es la desaceleración de los electrones que conduce a la emisión de fotones de rayos X con una amplia distribución de longitud de onda continua. El segundo efecto es la ionización de los átomos afectados, expulsando electrones de las capas internas, cuyos espacios son ocupados posteriormente por electrones de las capas exteriores, para obtener un estado más estable ^[49]. En la Figura 14 se muestra la representación gráfica de la ley de Bragg.

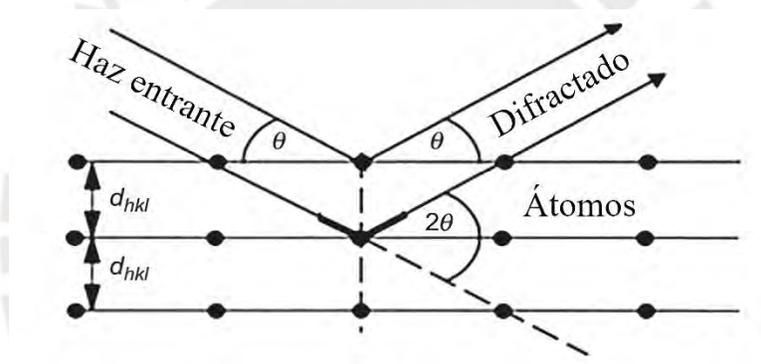


Figura 14. Representación gráfica de la ley de Bragg ^[49]

Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina, se genera un patrón de difracción como resultado de la interacción entre los rayos incidentes y la estructura atómica del sólido. Cada sólido cristalino tiene una estructura atómica única y, por lo tanto, tiene también un patrón de difracción único y característico. Estos patrones pueden ser usados como “huellas dactilares” para la identificación de fases cristalinas ^[49, 50].

Una vez que el material es identificado, los patrones obtenidos se pueden utilizar para determinar su estructura utilizando la ley de Bragg. Esta ley describe las

condiciones para la interferencia constructiva en ciertas direcciones y la producción de rayos X dispersados y difractados.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de los rayos X,

d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la ecuación de Bragg, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia de separación entre dos planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia.

2.6.3. Espectroscopía UV-visible

La espectroscopía UV-visible es una de las herramientas que ofrecen una sencilla y efectiva forma de identificar y cuantificar analitos. Esta técnica opera bajo el principio de la absorción de fotones, en donde ocurren transiciones electrónicas $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

En la Figura 15 se muestra el espectro UV-visible de una solución acuosa de octilfenol etoxilado (OPEO). Según la Figura 15, el OPEO comprende dos máximos, un pico débil a 275 nm que representa la estructura aromática, así como un pico relativamente más fuerte a 223 nm, donde la parte polietoxilada (cadena de óxido de etileno) absorben la radiación UV [51, 52].

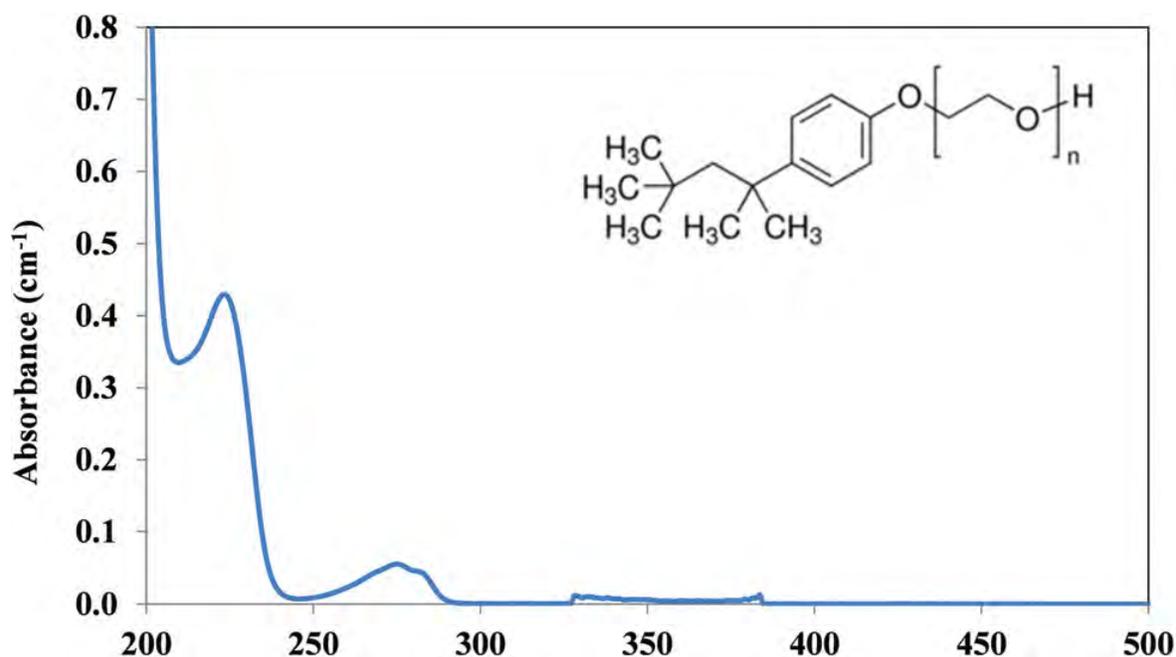


Figura 15. Espectro UV-Vis de una solución de un octilfenol etoxilado (OPEO = 20 mg/L (47 μ M); pH = 6.5) ^[51]

La radiación absorbida por las moléculas puede ser cuantificada a través del uso de la expresión de la ley de Beer-Lambert y es expresada de la siguiente manera:

$$A = \varepsilon cl$$

Donde:

A: es la absorbancia

ε : es el coeficiente de extinción (característico de cada sustancia).

l : es la distancia del paso de la luz por la cubeta (cm).

c : es la concentración.

2.6.4. Espectroscopía FT-IR

Es un tipo de espectroscopía que se basa en el uso de la región infrarroja del espectro electromagnético para la caracterización y, en algunos casos, la cuantificación de diversas sustancias, orgánicas e inorgánicas. En muchas investigaciones es usada para obtener información de la estructura de diversos compuestos químicos o para determinar la pureza del mismo.

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en el hecho de que las moléculas pueden vibrar y rotar en determinadas regiones del espectro infrarrojo. Los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Así, las frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente, por el acoplamiento vibracional asociado [53, 54].

Considerando todo lo expuesto en este capítulo acerca de los impactos ambientales adversos asociados a los APEOs, así como los diversos procesos de oxidación existentes, en esta tesis se estudiará la degradación del NPEO (ULTRANEX NP 100). Para lograrlo, se empleará el método de electro-Fenton, utilizando fieltro de grafito modificado con hierro. Es relevante destacar la importancia de este proceso de degradación y su potencial para mitigar los efectos negativos de los APEOs en el medio ambiente. Además, se explorarán técnicas de caracterización, como la microscopía electrónica, la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía UV-visible, para evaluar los resultados obtenidos en esta investigación.

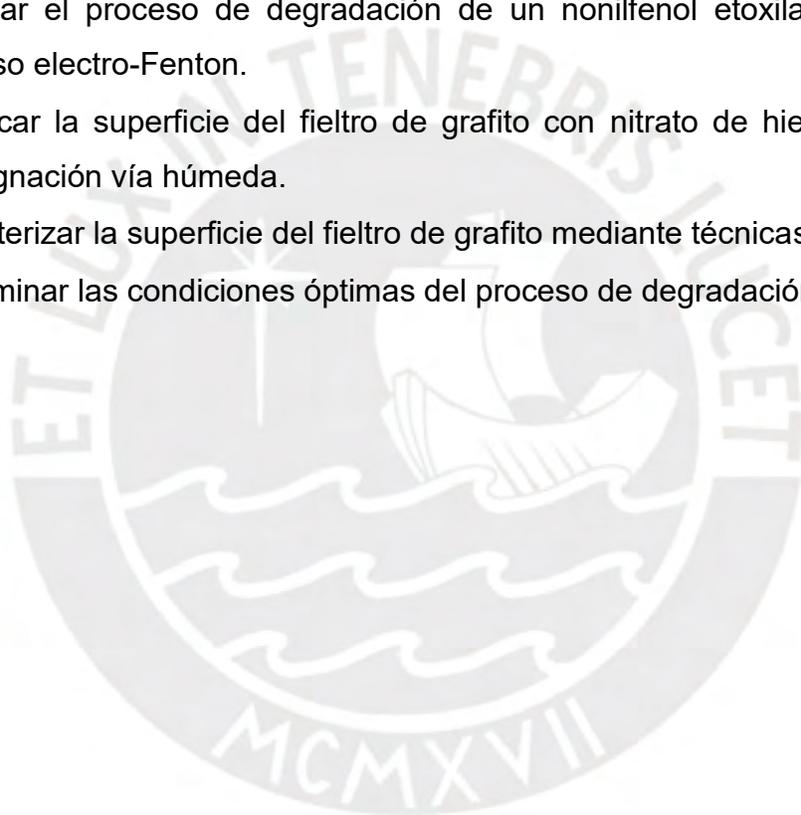
3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar el proceso de degradación de alquilfenoles etoxilados mediante proceso electro-Fenton utilizando electrodo fieltro de grafito modificado con hierro (nitrato de hierro).

3.2. Objetivos específicos

- Estudiar el proceso de degradación de un nonilfenol etoxilado mediante proceso electro-Fenton.
- Modificar la superficie del fieltro de grafito con nitrato de hierro mediante impregnación vía húmeda.
- Caracterizar la superficie del fieltro de grafito mediante técnicas avanzadas.
- Determinar las condiciones óptimas del proceso de degradación.



4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Materiales y reactivos utilizados

4.1.1. Reactivos

- Nonilfenol etoxilado de 10EO "Ultranex NP100" (Oxiteno, 99,5%)
- Nitrato de hierro hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Merck, 99%)
- Agua destilada
- Reactivo Kit para DQO marca HACH (el reactivo contiene dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de plata (Ag_2SO_4) y sulfato de mercurio (Hg_2SO_4)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Merck, 98.90%)
- Permanganato de potasio (KMnO_4) (Merck, 99.80%)
- Ácido nítrico (HNO_3) (Merck, 65%)
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4) (Merck, 99.90%)
- Metanol (CH_3OH) (JT Baker, 99.90%)
- Hidróxido de sodio (NaOH) (Merck, en pellets, 99.90%)
- Tiras indicadoras de pH (escala 0-14, Merck)

4.1.2. Materiales

- Filtro de grafito (Carbopon B-22)
- Pequeña plancha metálica de hierro (3.0cm x 12.0cm x 2.0 mm) usado como electrodo
- Electrodo de referencia marca Thermo Fisher Scientific (referencia interna Ag/AgCl 1M)

4.1.3. Equipos

La mayoría de los equipos aquí listados se encuentran en las instalaciones de la empresa Corporación Peruana de Productos Químicos S.A (CPPQ S.A) ubicada en la planta Ñaña y fueron empleados con la autorización de la jefatura del laboratorio de investigación y desarrollo.

- Fuente de corriente eléctrica DC regulable (equipo de construcción propia)
- Potenciómetro marca Thermo Scientific modelo Omega 3 Star (CPPQ S.A.)
- Espectrofotómetro IR marca Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrum One (CPPQ S.A.)
- Espectrofotómetro UV/Vis Thermo Scientific, con celdas de cuarzo de 1cm de paso (PUCP)
- Microscopio de barrido electrónico marca Thermo Scientific modelo Quanta 650 (PUCP)
- Agitador magnético, marca VELP Scientifica modelo MS7-H550 (CPPQ S.A.)
- Multímetro digital marca Prasek modelo PR-75C
- Estufa marca Memmert modelo INB 500 (CPPQ S.A.)
- Fotómetro marca HACH modelo DR 900 (CPPQ S.A.)
- Digestor marca HACH modelo DRB 200 (CPPQ S.A.)
- Difractómetro de rayos X marca BRUKER modelo D4 Endeavor (BIZALAB)

4.2. Métodos

Para continuar con las siguientes fases de la parte experimental, se optó por dividir en tres etapas. En la primera, se modificó el electrodo de fieltro de grafito con hierro (nitrato de hierro (III)) por el método de impregnación vía húmeda; seguidamente se realizó la respectiva caracterización por DRX y SEM-EDS. En la segunda etapa, se realizó la caracterización y el proceso de degradación del APEO por proceso electro-Fenton, y por último se realizó la parte aplicativa de oxidación avanzada en una muestra real de origen industrial que contienen sustancias tipo alquilfenoles etoxilados (APEOs) empleando los electrodos modificados.

4.2.1. Modificación de fieltro de grafito con hierro

La técnica empleada para deposición de hierro sobre la superficie del fieltro de grafito es la "humectación", o también conocida como impregnación vía húmeda.

El fieltro de grafito (FG) es cortado en dimensiones de 3cm x 12cm, seguidamente sumergido en acetona por un periodo de 30 minutos bajo agitación y enjuagado con agua destilada. Este proceso se realiza con el fin de eliminar impurezas de origen orgánico y algunos contaminantes (partículas) que hayan podido impregnarse durante el corte y/o transporte del FG.

En el siguiente paso, los FGs se tratan con ácido nítrico 1M a 50°C durante 1 hora. Esto tiene como objetivo modificar la superficie del grafito, generando grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y también pueden formarse óxidos de grafito [60]. Luego, se lleva a cabo un enjuague con agua destilada con el fin de eliminar el ácido

Una vez completado este tratamiento, se sumerge el FG en una solución homogénea de nitrato férrico de concentración 0.3 M durante 12 horas a temperatura ambiente con agitación lenta. Luego se retira sin enjuagar y se seca en una estufa a 150°C durante 6 horas, obteniendo así el FG-Fe (como óxidos, oxihidróxido e hidróxidos de hierro). [44,45, 60] La Figura 17 muestra algunas imágenes de esta etapa experimental.

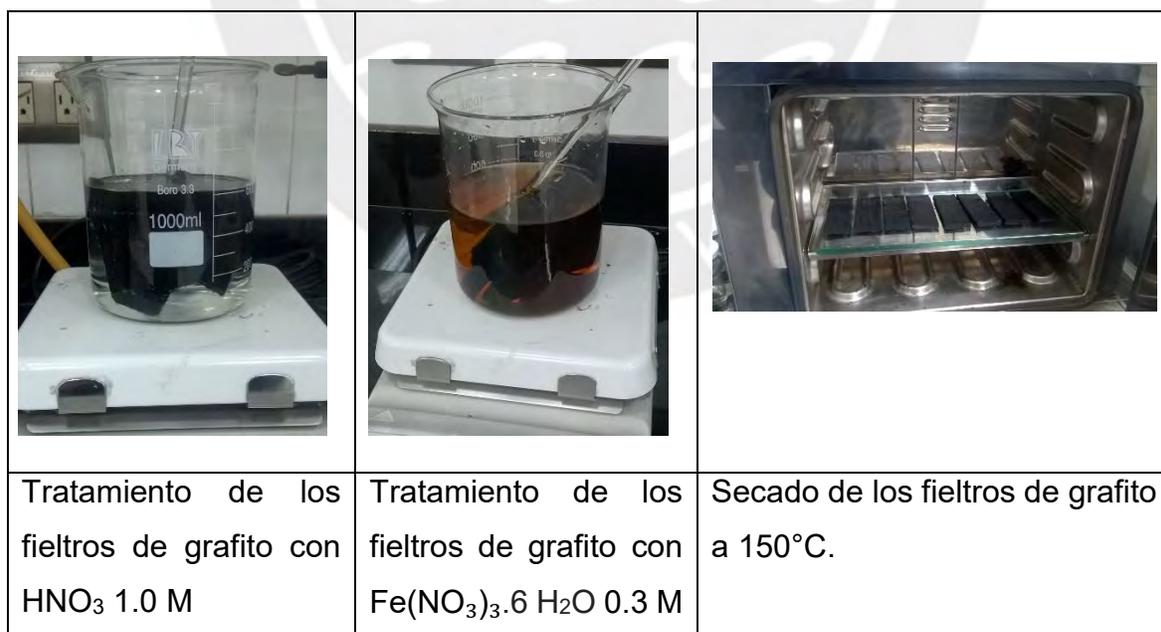


Figura 16. Imágenes del proceso del recubrimiento de FG con nitrato de hierro.

4.2.2. Caracterización del fieltro de grafito modificado

La caracterización de la superficie de los fieltros de grafito se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y por difracción de rayos X (DRX). Para la caracterización por microscopía electrónica se empleó el microscopio electrónico marca Thermo Fisher modelo Quanta 650 (Figura 18) y para la caracterización por DRX la muestra se envió al laboratorio BIZALAB.

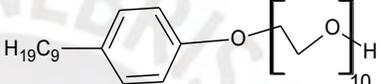


Figura 17. Microscopio electrónico de barrido Thermo Fisher modelo Quanta 650

4.2.3. Caracterización de la muestra de APEO

La muestra de APEO empleada en la presente investigación es el ULTRANEX NP 100 del fabricante OXITENO, y sus propiedades fisicoquímicas de la muestra se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del ULTRANEX NP 100

Parámetros	Rangos
Apariencia a 25°C	Líquido claro
Color (Pt-Co a 25°C)	0 - 80
Valor ácido (mg KOH/g)	0.0 – 1.0
pH (1% en agua a 25°C)	5.0 - 7.5
Agua (%)	0.0 – 0.5
Solubilidad en agua	Soluble en agua (20° C / concentración de 0.5%)
Punto inicial e intervalo de ebullición	No disponible.
Punto de inflamación	~ 265 °C
Viscosidad	230 a 270 mPa.s (25 °C)
Estructura	

El ULTRANEX NP 100 fue caracterizado a través de la espectroscopía infrarroja empleando el espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer FT-IR modelo Spectrum One (Figura 16), equipado con el dispositivo ATR (reflexión total atenuada). Para la caracterización por FT-IR se utilizó la muestra pura tal cual.



Figura 18. Espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrum One.

En tanto el espectro UV-visible se determinó empleando el espectrofotómetro UV-visible de la marca Thermo Scientific modelo GENESYS S10 realizando un barrido desde 190nm hasta 350 nm.

4.2.4. Preparación de la muestra de APEO para el estudio de degradación

Para realizar el experimento, la muestra de nonilfenol de 10 etoxilaciones (NP 10EO) fue diluida a 150 ppm de concentración, empleando como disolvente agua destilada. El proceso de disolución resultó ser demasiado lento a temperatura ambiente, por lo que se tuvo que emplear un baño de agua caliente a 45°C para facilitar su disolución.

4.2.5. Degradación de alquilfenoles por proceso electro-Fenton

Para el proceso de degradación por proceso electro-Fenton se armó una celda utilizando un vaso de vidrio de 400 mL, siguiendo el esquema presentado en la Figura 19. La celda estaba equipada con electrodos de fieltro de grafito, que se utilizaron como ánodo y cátodo. La parte de los electrodos sumergidos en el electrolito tenía dimensiones de 7 cm x 3 cm y un espesor de 0.4 cm. Además, se incluyó un potenciómetro para monitorear la estabilidad del pH y un tubo de vidrio de 0.4 cm de diámetro para la entrada de aire.

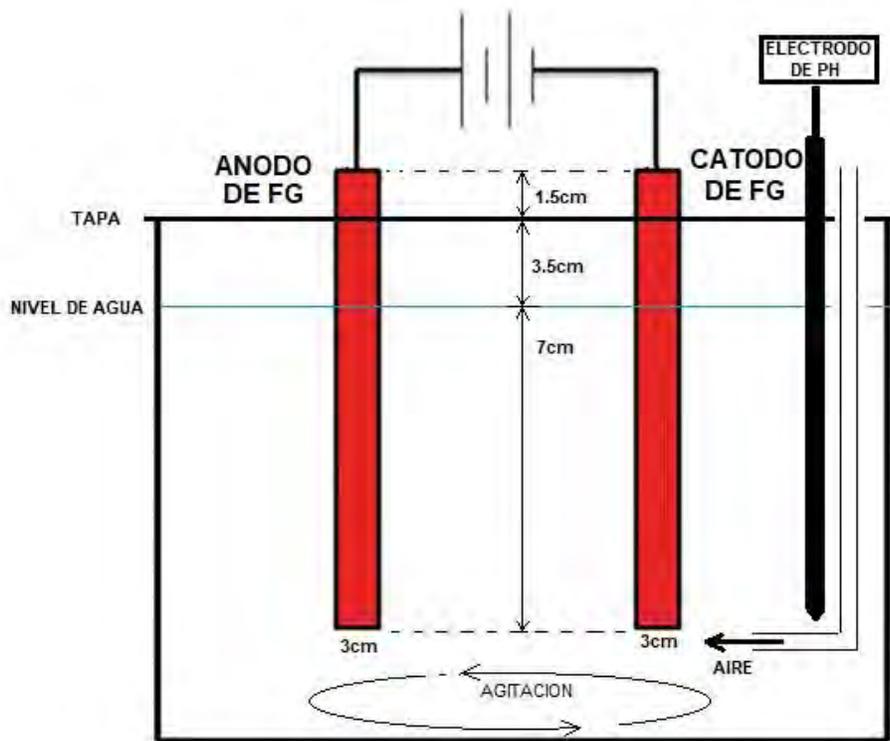


Figura 19. Esquema representativa de la celda para el proceso electro-Fenton

Los electrodos de fieltro grafito (modificados y sin modificar) se conectaron a una fuente eléctrica de corriente continua (DC), ajustando la intensidad de corriente a 5 mA y 15 mA según el experimento. La intensidad de corriente aplicada corresponde a 48.8 cm² de área nominal de cada electrodo sumergido en el electrolito. En este estudio, tanto el ánodo como el cátodo fueron electrodos de fieltro grafito modificado. Se utilizó fieltro grafito modificado en ambos electrodos para mejorar la eficiencia del proceso electro-Fenton, ya que la modificación del fieltro grafito puede aumentar la generación de H₂O₂ y la regeneración de Fe(II), optimizando así la degradación [62].

Para proporcionar aire a la celda, se utilizó una pequeña bomba de aire de pecera con un flujo constante de 2 L por minuto. Se emplearon 350 mL de la solución ULTRANEX NP 100, y se utilizó unas gotas de solución de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M para ajustar y mantener el pH de la solución entre 2.5 y 3. El ajuste se realizó una

sola vez al inicio del experimento, ya que el resto del proceso el pH se mantuvo en el rango de 2.5 y 3 y no necesitó más ajustes (Figura 20).



Figura 20. Proceso de degradación de NPEO en el laboratorio

4.2.6. Cuantificación de peróxido de hidrógeno en el proceso

El peróxido de hidrógeno generado en la celda electrolítica (específicamente en el cátodo) fue cuantificado mediante permanganometría. Primeramente, se procedió a preparar la solución de permanganato de potasio 0.02M, para el cual se siguió el siguiente protocolo: a la solución preparada de permanganato de potasio se sometió a calentamiento hasta el punto de ebullición durante 30 minutos con el propósito de oxidar cualquier tipo de materia orgánica que pudiese contener el agua destilada. Seguidamente se enfrió y filtró a través de un embudo de vidrio poroso.

La solución preparada de KMnO_4 0.02M se valoró con oxalato de sodio, para lo cual se pesaron con exactitud 0.067gramos (2×10^{-4} moles de oxalato de sodio) que es equivalente a 10 mL de KMnO_4 0.02M (5×10^{-4} moles de KMnO_4) y el cálculo se realiza por estequiometria de acuerdo con el volumen gastado de KMnO_4 que han reaccionado con el oxalato de sodio. Para la cuantificación de peróxido de hidrógeno se tomaron muestras alícuotas de 5 mL de la celda electrolítica en intervalos de una hora hasta completar las cinco muestras de la misma celda luego de 5 horas de

ensayo. Las muestras se acidificaron con 3 mL ácido sulfúrico 4 N en un matraz de 250 mL. Luego se procedió a titular con permanganato de potasio 0.02 M, hasta que la apariencia de la solución del matraz cambie a un color rosado y persista por lo menos 30 segundos.

Se titularon muestras de concentraciones conocidas de peróxido de hidrógeno de acuerdo con la Tabla 7:

Tabla 7. Cuadro de calibración de consumo de $KMnO_4$ mediante estándares de peróxido de hidrógeno.

5mL Muestra [H ₂ O ₂] (ppm)	Volumen (mL) de H ₂ SO ₄ (4N)	Volumen de KMnO ₄ (0,02M)
0	3	Vg.1
30	3	Vg.2
60	3	Vg.3
90	3	Vg.4
120	3	Vg.5
150	3	Vg.6

Con los datos obtenidos se pudo deducir los volúmenes de $KMnO_4$ (Vg = volumen gastado) en Tabla 7 para cada concentración estándar de [H₂O₂]. Los resultados serían ajustados mediante regresión lineal para la determinación posterior del contenido de H₂O₂ en muestras tratadas.

4.2.7. Caracterización del proceso de degradación

Para la caracterización por espectroscopía UV-visible se procedió con las lecturas de forma directa en espectrofotómetro UV-visible, haciendo un barrido desde 190 nm hasta 350 nm para cada muestra.

Para cuantificar el proceso de degradación del ULTRANEX NP 100, se preparó la curva patrón con concentraciones de 0, 10, 20, 50, 100 y 150 ppm en agua destilada, para lo cual se preparó una solución stock de 150 ppm de concentración, y se diluyó

con agua para el resto de las concentraciones. Las lecturas se realizaron en el espectrofotómetro UV-visible a 276nm.

4.2.8. Demanda química del oxígeno (DQO) como indicador de la degradación.

La DQO es uno de los parámetros más importantes a considerar en el proceso de degradación, pues indica la cantidad de materia orgánica total que es susceptible a una oxidación química. En este método, la acción oxidante la realiza un agente químico como el dicromato de potasio en medio ácido. Se expresa como la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica oxidable en una muestra líquida. Su valor se expresa en mg O₂/L.

Para su medición se optó por un método automatizado, para el cual se utilizó el kit de determinación de DQO de la marca HACH (Figura 21), se empleó el método 8000, para un rango de 0 a 1500 ppm, método aprobado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) [55].



Figura 21. Fotografías del kit para la determinación de DQO de la marca HACH, tubos con reactivo (Izquierda), reactor para digestión de muestras (Centro) y espectrofotómetro (Derecha).

El método se basa en la reacción de compuestos orgánicos oxidables, que reducen el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a un ion cromo (III) (Cr^{+3}) en presencia de ácido sulfúrico y iones plata como catalizador. Además, se incluyen iones mercurio para la

formación de complejos que eliminan interferencias de cloruro. El cromo (III) resultante de la reacción es cuantificado según la ley de Beer-Lambert en el fotocolorímetro. Los resultados de mg/L de DQO se definen como los mg de O₂ consumido por litro de muestra bajo las condiciones de este procedimiento [26].

El procedimiento consiste en añadir cuidadosamente 2 mL de muestra en el tubo con contenido del reactivo. Seguidamente se homogeniza por el espacio de un minuto como mínimo, se coloca en el digester (marca HACH) a 150°C durante 2 horas, se enfría el tubo a temperatura ambiente y se procede a la lectura en el fotocolorímetro.

4.2.9. Aplicación de los electrodos modificados en el tratamiento de agua residual industrial

Para corroborar la eficacia del proceso de degradación se realizó la prueba en una muestra de agua residual industrial, para lo cual la muestra fue obtenida por única vez del efluente de una fábrica de emulsiones, látex e insumos químicos en donde el uso de compuestos tipo APEOs es de uso habitual y de mucha importancia.

La toma de muestra se realizó en el efluente directo de la fábrica, se utilizó un envase de polietileno de un litro de capacidad en el que se llenó por encima de las tres cuartas partes de su capacidad dejando un espacio para que se libere los gases atrapados en el agua. La muestra se llevó al laboratorio y se almacenó a 4°C hasta realizar los controles fisicoquímicos e iniciar el experimento de oxidación avanzada. A la muestra obtenida se le midió algunos parámetros que son importantes, como son los sólidos sedimentables, pH, turbidez y DQO. Seguidamente, la muestra se decantó con el fin de eliminar partículas que inicialmente estaban en suspensión. Luego de este tratamiento preliminar la muestra fue sometida al proceso EF para su degradación, aplicando las mismas condiciones especificadas para los APEOs. Finalmente, la muestra tratada fue caracterizada por DQO.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. De la caracterización de la muestra de APEO

El surfactante adquirido (ULTRANEX NP 100) se caracterizó por espectroscopía infrarroja (FT-IR) y espectroscopía UV-visible. Los resultados se describen a continuación.

5.1.1. Por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía IR nos permite identificar los principales grupos funcionales que posee un compuesto orgánico, como se sabe un espectro infrarrojo, es el manifiesto de las diversas vibraciones que ocurren al interior de la molécula. El espectro infrarrojo obtenido es la huella dactilar del compuesto analizado, y es muy específico para cada tipo de molécula. En la Figura 22 se muestran los espectros del ULTRANEX NP100 (APEO 10EO) y el espectro de NPEO 10EO de la base de datos de la National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [56].

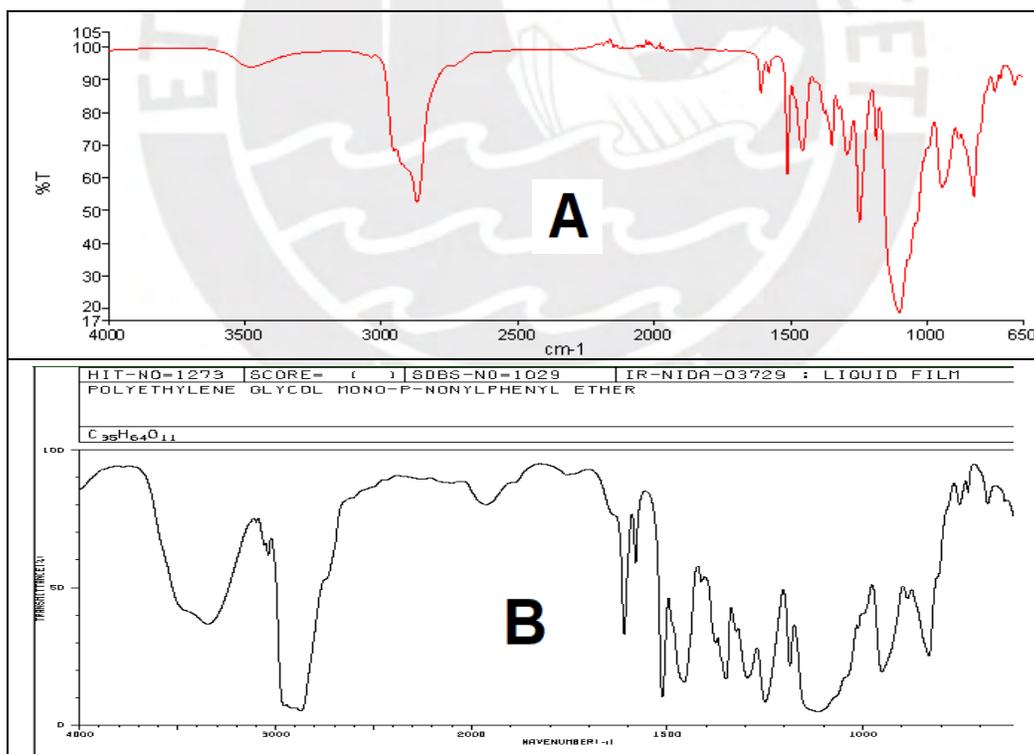


Figura 22. (Espectro A) Espectro ATR-FTIR ULTRANEX NP 100. (Espectro B) Espectro de nonilfenol etoxilado (10EO) de la base de datos de AIST.

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 22, se observa las similitudes entre el espectro infrarrojo del surfactante ULTRANEX NP100 y el espectro de un nonilfenol etoxilado de 10 etoxilaciones (NPEO 10EO), obtenido de la base de datos de la National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [56].

Del espectro infrarrojo del ULTRANEX NP 100, se identificaron los principales grupos funcionales propiamente característicos de una molécula NPEO, los cuales se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Bandas de absorción en el espectro IR del surfactante ULTRANEX NP100 y NPEO 10EO

Números de onda (cm ⁻¹) Ultranex NP 100	Números de onda (cm ⁻¹) base de datos AIST	Grupos Funcionales	Tipos de vibración
3477.1	3346	-OH	Tensión O-H
2954.6	2896	-CH ₃	Tensión C-H
2868.4	2872	-CH ₃	Tensión C-H
2000-1667	1966- 1610	Anillo Aromático	Flexión C-H del anillo
1248.2	1250	Fenil-Oxígeno	Flexión O-H
1100.4	1117	-OH	
1000-1200	962-1187	C-O-R	Flexión C-O-R
829.2	832	Aromático para-	Flexión =C-H

5.1.2. Espectroscopía UV- visible

Se determinó el espectro UV-VIS del surfactante ULTRANEX NP 100, para lo cual se utilizó una línea base con agua destilada y la muestra fue diluida en agua a 100 ppm.

En la Figura 23, se muestra el espectro UV-VIS del ULTRANEX NP 100 en donde se identificaron las dos señales (absorbancias) características del nonilfenol

etoxilado, siendo la señal de 224 nm que corresponde a la cadena etoxilada (óxidos de etileno) y 276 nm al anillo aromático [51].

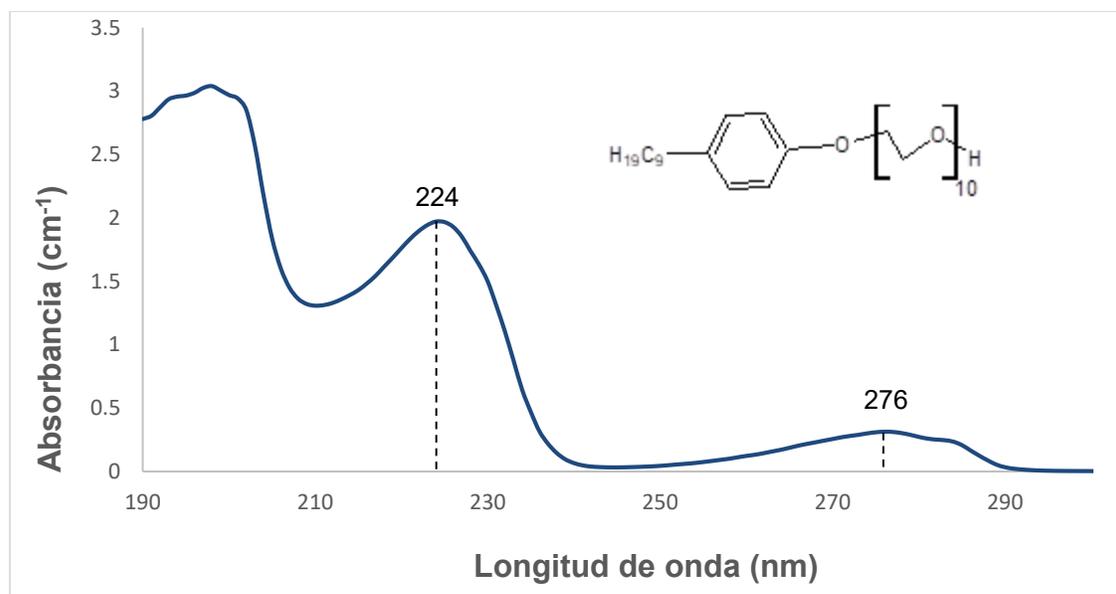


Figura 23. Espectro UV-visible del surfactante ULTRANEX NP 100 a una concentración de 150ppm

De acuerdo con lo identificado en el espectro infrarrojo (Figura 20) y el espectro UV-visible (Figura 23), se puede deducir que efectivamente el ULTRANEX NP 100 es un producto de tipo alquilfenol etoxilado (APEO).

5.2. De la modificación de los fieltros de grafito

5.2.1. Caracterización por SEM-EDS

Los electrodos de FG fueron caracterizados por SEM-EDS. En la Figura 24 se muestra la micrografía SEM del fieltro de grafito sin haber sido tratado, en la micrografía se puede observar los filamentos de grafito de forma desordenada y entrecruzada.

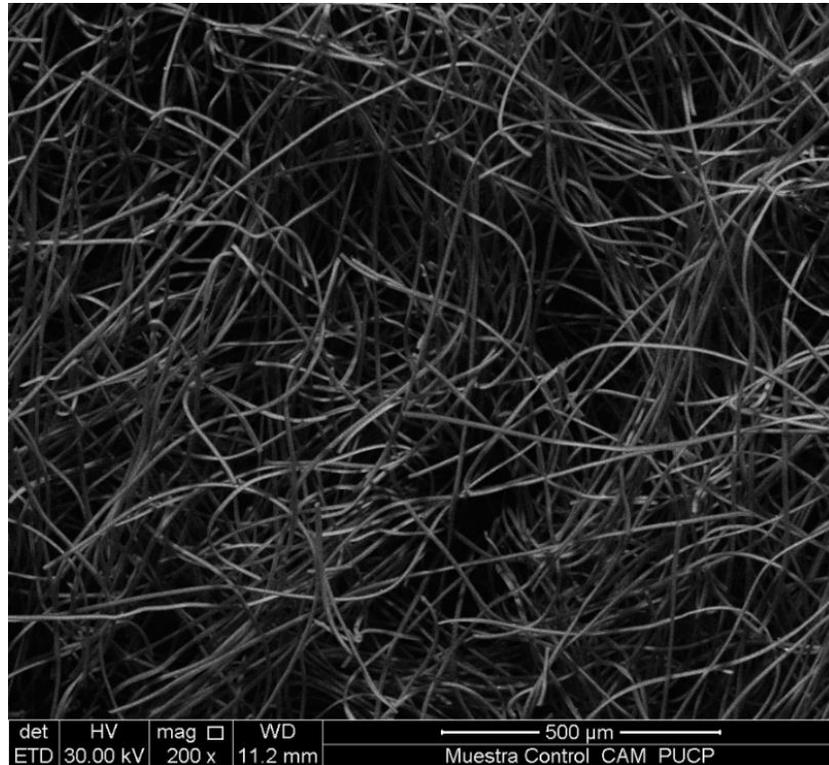


Figura 24. Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito sin modificar con aumento de 200x

En la Figura 25 se muestra el espectro EDS del fieltro de grafito no modificado, donde se distinguen dos picos significativos. El pico principal corresponde al carbono, evidenciando una señal prominente con una intensidad neta de 842.03, siendo este el componente principal. Además, se observa la presencia de silicio con una señal más tenue, registrando una intensidad neta de 4.43. Esta detección podría indicar una impureza o contaminación debido a la manipulación del material.

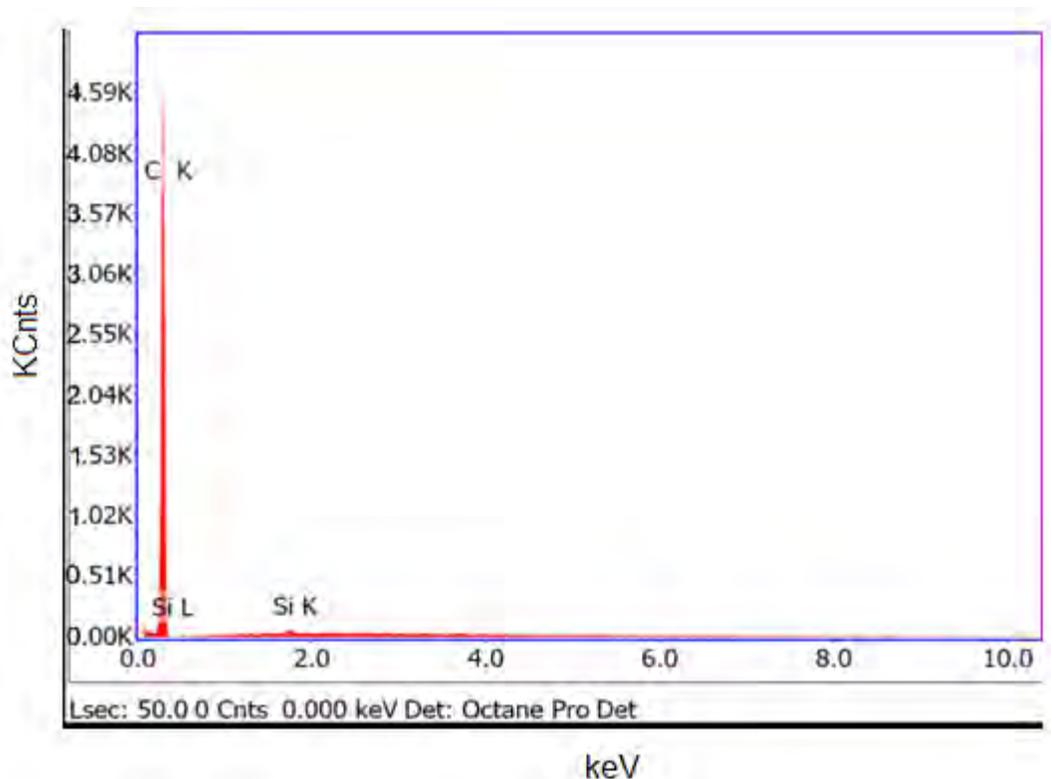


Figura 25. Espectro EDS del escaneo de la superficie seleccionada del fieltro de grafito no modificado

En la Tabla 9, se presentan los resultados del análisis mediante EDS. El carbono constituye la mayor parte de la muestra, con un 99.92% en masa y un 99.97% atómico. A 0.28 keV, la intensidad neta del pico de carbono es alta (842.03), lo que indica una señal fuerte. También se reporta una pequeña cantidad de silicio a 1.74 keV (0.08% en masa y 0.03% atómico), tal como se indicó líneas arriba esto podría considerarse una impureza o a alguna variabilidad en la medición o efecto de fondo, o incluso al límite de detección. El alto error asociado al silicio (60.24%) indica que la medición puede no ser precisa para este elemento.

Tabla 9. Elementos determinados por EDS en el FG.

Elemento	% en masa	% Atómico	Intensidad neta	% Error
C K	99.92	99.97	842.03	1.19
Si K	0.08	0.03	4.43	60.24

En la Figura 26, se muestra la micrografía SEM realizada sobre la superficie de fieltro modificado. La imagen ampliada a 200X nos muestra que el óxido de hierro depositado tiene una apariencia de bloques compactos entrecruzados por filamentos del fieltro de grafito.

Las grietas formadas en el compuesto de hierro se deben a que en el proceso de deposición de la sal de hierro se sometieron a deshidratación a una temperatura de 150°C en atmosfera de aire. Estas grietas se pudieron formar porque en el interior del fieltro de grafito quedó atrapada una considerable cantidad de agua.

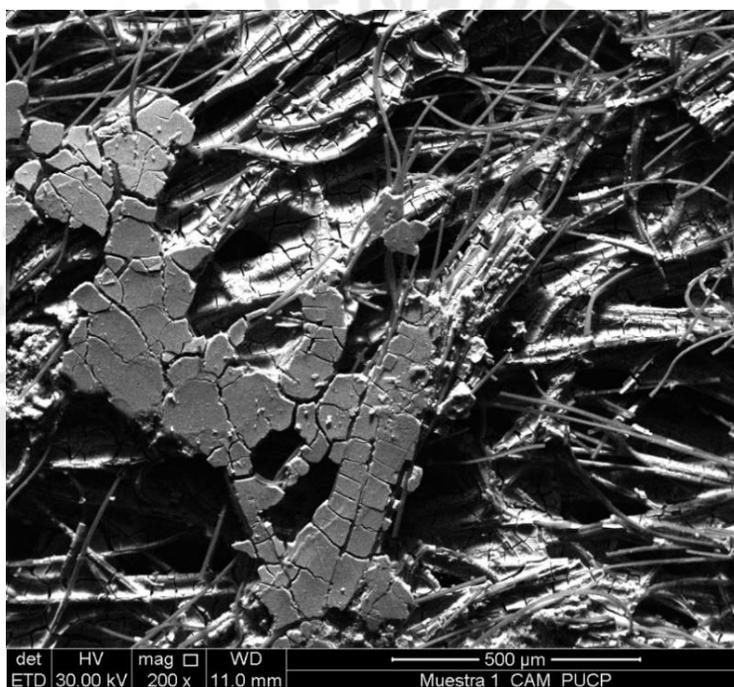


Figura 26. Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito modificado con aumento de 200x

En la Figura 27, se presentan los picos en el espectro EDS, destacando las señales correspondientes a los elementos carbono, oxígeno y hierro. La intensidad del pico de hierro es particularmente notable. Sin embargo, llama la atención la ausencia del pico de nitrógeno, a pesar de haber utilizado nitrato de hierro en el proceso. Las posiciones de energía (keV) en las que aparecen los picos de cada elemento son: carbono (0.28), oxígeno (0.53) y hierro (6.40). En el caso del nitrógeno, el pico debería ubicarse alrededor de 0.40 keV.

La presencia de oxígeno indica la posible formación de óxido de hierro. Para identificar el tipo exacto de óxido o compuesto formado, se presentarán más adelante los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

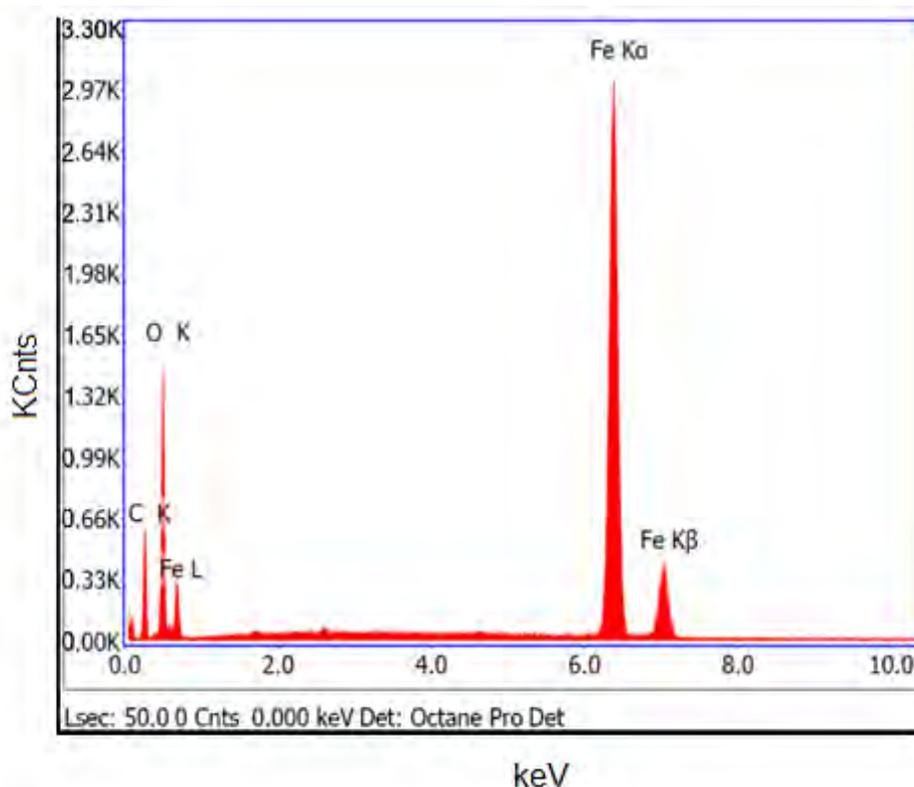


Figura 27. Espectro EDS del escaneo de la superficie seleccionada del fieltro de grafito modificado

Para la cuantificación elemental a través del SEM-EDS se hizo el escaneo de toda la superficie del fieltro de grafito modificado, determinándose que tiene carbono aproximadamente el 26.62% en masa, con un % atómico del 44.36% y una intensidad neta de 121.62, con un % de error del 8.82%. El oxígeno constituye aproximadamente el 32.88% en masa, con un % atómico del 41.13% y una intensidad neta de rayos X de 309.97, con un % de error del 9.22%. Por último, el hierro representa aproximadamente el 40.49% en masa, con un % atómico del 14.51% y una intensidad neta de rayos X impresionante de 1672.98, con un % de error muy bajo, solo 1.47%.

Tabla 10. Composición química elemental determinados por EDS en el recubrimiento del FG.

Elemento	% en masa	% Atómico	Intensidad Neta	% Error
C K	26.62	44.36	121.62	8.82
O K	32.88	41.13	309.97	9.22
Fe K	40.49	14.51	1672.98	1.47

En la misma muestra se tomó otra micrografía ampliando a 800X, en esta imagen se seleccionó dos áreas puntuales como se muestra en la Figura 28. En estos puntos se realizó la cuantificación elemental por SEM-EDS.

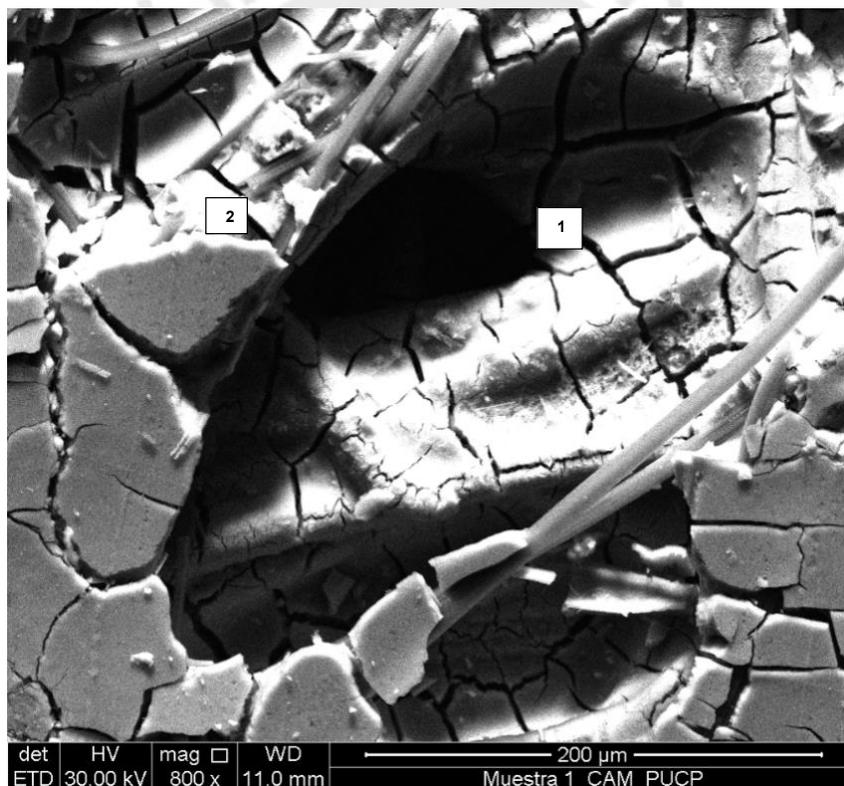


Figura 28. Imagen SEM del electrodo de fieltro de grafito modificado con aumento de 800x

En el punto 1 de la Figura 28, se encontró un alto contenido de hierro del 60.52% y un 39.48% de oxígeno (ver Figura 29 y Tabla 11), lo que sugiere la presencia de óxidos u oxihidróxidos de hierro (como la goetita (α -FeO.OH) o la lepidocrocita (ψ -FeO.OH)). El oxígeno representa aproximadamente el 39.48% del total en masa y el 69.48% en términos atómicos, mientras que el hierro constituye alrededor del 60.52% en masa y el 30.52% atómico.

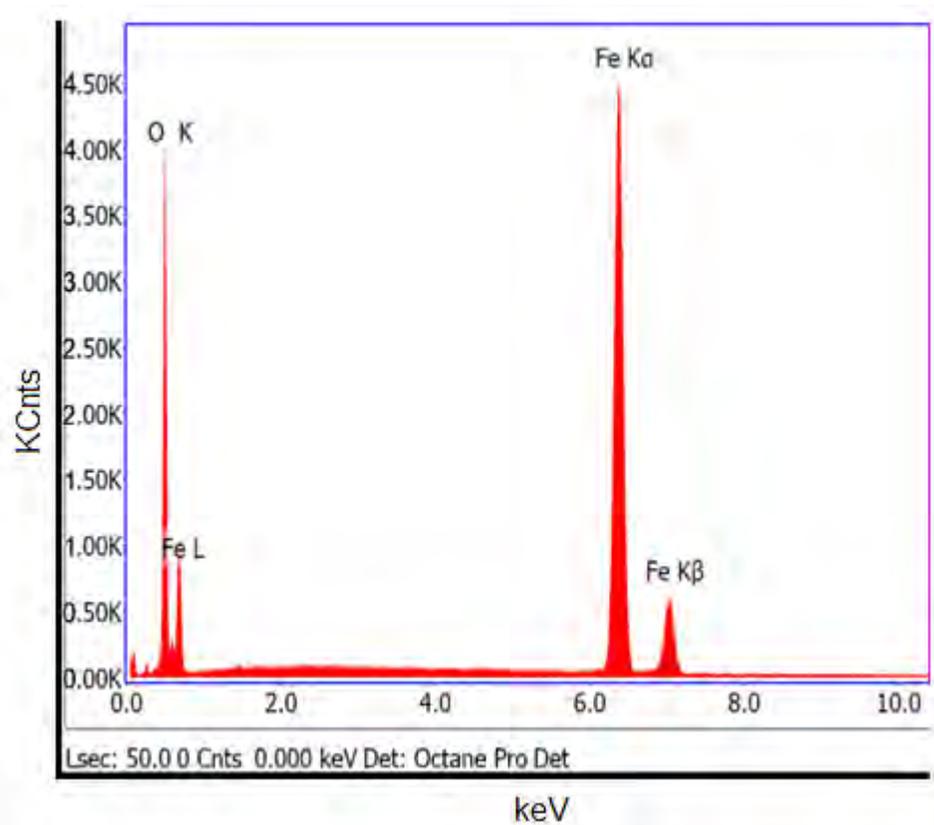


Figura 29. Espectro EDS del área elegida N°1 (de la Figura 28) en la superficie del fieltro de grafito modificado

Tabla 11. Elementos determinados por EDS en el área N°1 en el recubrimiento del FG

Elemento	% en masa	% Atómico	Intensidad Neta	% Error(masa)
O K	39.48	69.48	807.7	6.2
Fe K	60.52	30.52	2481.42	1.29

En el punto 2 de la Figura 28, se determinó una composición de 70.88% de hierro y 29.12% de oxígeno (ver Figura 30 y Tabla 12), indicando una deposición similar a la observada en el punto 1, consistente en óxidos de hierro. El oxígeno representa aproximadamente el 29.12% en masa y el 58.92% atómico, mientras que el hierro constituye aproximadamente el 70.88% en masa y el 41.08% atómico.

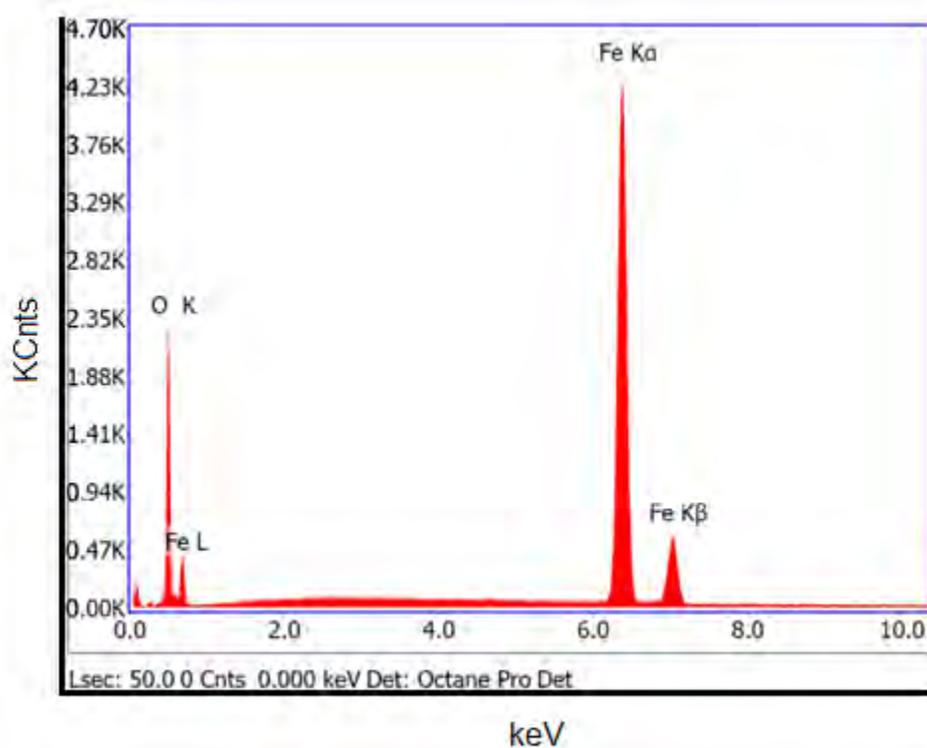


Figura 30. Espectro EDS del área elegida N°2 en la superficie del fieltro de grafito modificado

Tabla 12. Elementos determinados por EDS en el área N°2 en el recubrimiento del FG

Elemento	% en masa	% Atómico	Intensidad Neta	% Error (masa)
O K	29.12	58.92	451.2	6.8
Fe K	70.88	41.08	2380.83	1.24

5.2.2. Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica básicamente se ha empleado para identificar y cuantificar el hierro y/o compuestos de hierro en sus diversas formas cristalográficas, para lo cual primeramente se pulverizó el electrodo de FG modificado con solución de nitrato de hierro (III) ((Fe(NO₃)₃.6 H₂O), pero que durante el proceso de modificación se convirtió en óxidos de hierro según los resultados de SEM-EDS mostrados anteriormente.

El material pulverizado se analizó por DRX. En la Figura 31, se muestra el difractograma del fieltro de grafito modificado (pulverizado). Respecto a las señales de DRX, se observan picos amplios y débiles alrededor de 18.5 y 43.5 grados de 2θ, lo cual indica que su estructura es amorfa. Esto se comprueba con el estudio que realizó Liu, T. y colaboradores en 2015 ^[57], donde se observan picos amplios y débiles a 25.0 y 43.0 grados (Figura 32) e indican que la estructura del fieltro de carbono (CF) es amorfa respecto al fieltro de grafito (GF) cristalino que utilizaron en su estudio. Las diferencias en la posición de las bandas anchas (25° y 18° 2θ) en los difractogramas de fieltro de grafito modificado (Figuras 31 y 32) pueden deberse a variaciones en la preparación de la muestra o en los equipos de DRX utilizados.

La línea que se encuentra por debajo de los picos principales es el fondo. Esta línea no representa ninguna característica específica del material, sino más bien una combinación de varios efectos que incluyen la dispersión inelástica (causada por colisiones de rayos X con átomos), la fluorescencia (emisión secundaria de radiación por ciertos elementos) y el ruido instrumental introducido por los detectores del equipo.

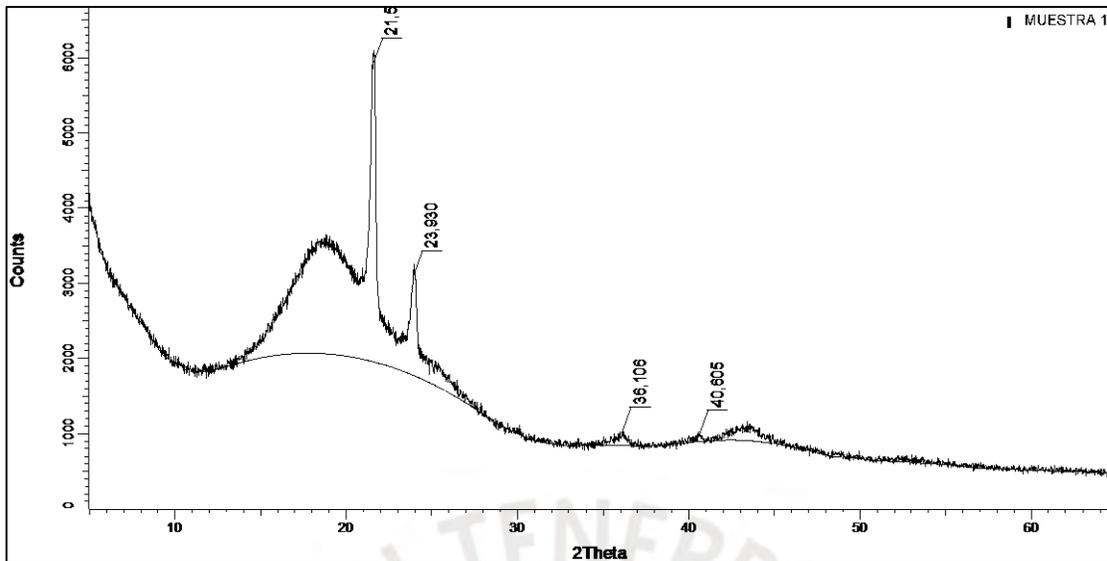


Figura 31. Difractograma del fieltro de grafito modificado con óxidos de hierro

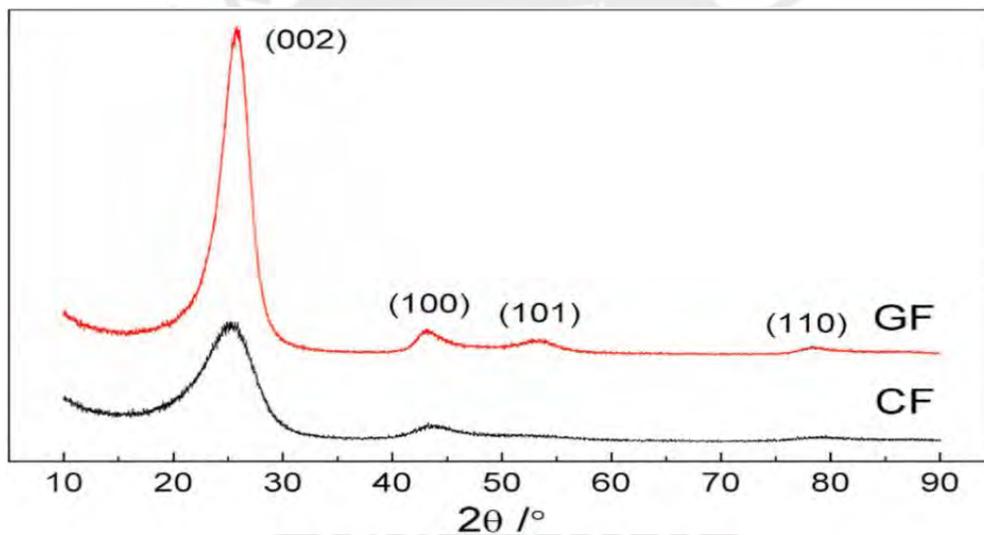


Figura 32. Difractograma de fieltro de grafito (GF) y fieltro de carbono (CF) [57]

Comparando los resultados con el estudio realizado por Ghosh y colaboradores en 2012 (Fig.33), las señales a 21.5 y 23.93 grados en el difractograma corresponden a los planos (020) y (110) de goetita. Hay otro pico a 43 grados para el plano (111). Los picos a 40.61 y 36.11 grados pueden ser los planos (021) y (130), respectivamente.

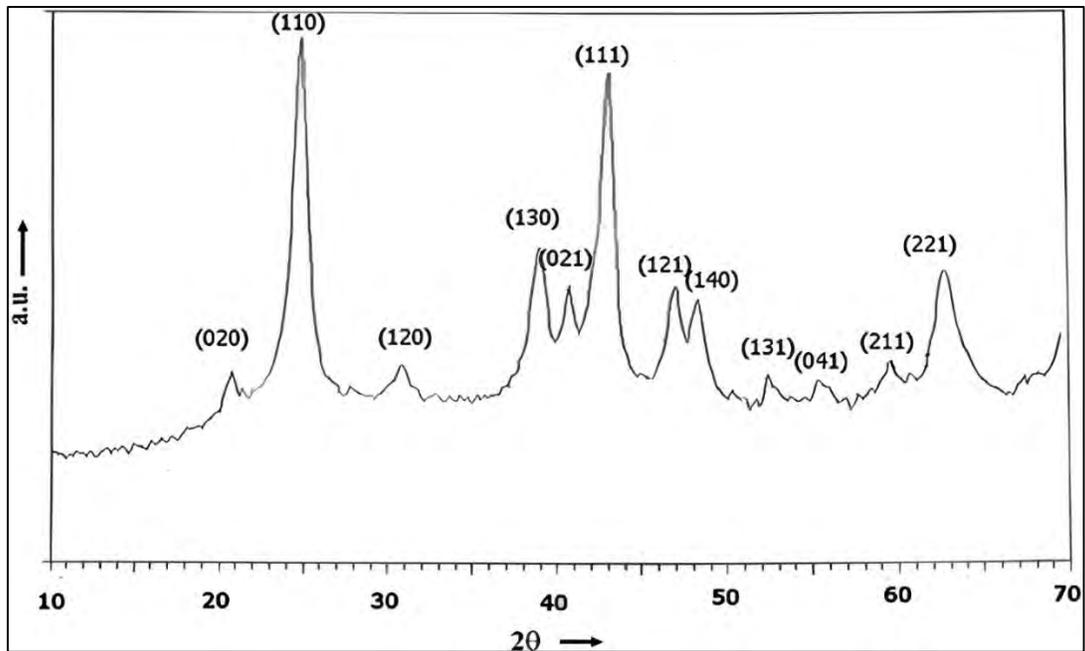


Figura 33. Difractograma de goetita (α -FeO.OH) [58]

5.3. Del experimento de oxidación avanzada.

5.3.1. Generación de peróxido de hidrógeno

Se realizaron algunos ensayos preliminares de generación de H_2O_2 en soluciones tipo blanco (solo agua), probando dos configuraciones e intensidades de corriente. Para la cuantificación se elaboró una curva de calibración según lo detallado en el punto 4.2.6, la curva de calibración se muestra en la Figura 34.

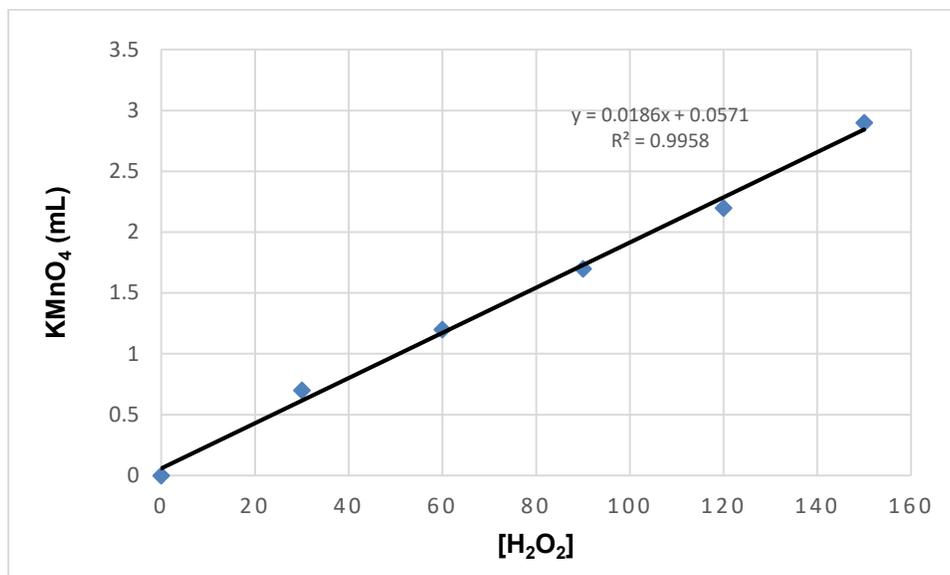


Figura 34. Curva de calibración para la cuantificación de H_2O_2

A continuación, en la Tabla 13, se detallan los resultados obtenidos del primer experimento de la generación de H_2O_2 en la celda electrolítica mediante el uso de FG no modificados trabajando a intensidades de corriente de 5 mA y a 15 mA manteniendo un potencial constante de 3V.

Tabla 13. Resultados de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes intensidades de corriente con FG sin modificar

Con electrodo de FG no modificado			
Nº de Muestra	Tiempo (Min.)	$[H_2O_2]$ ppm a 5mA	$[H_2O_2]$ ppm a 15mA
0	0	0	0
1	30	48.27	75.53
2	60	54.09	111.79
3	90	28.85	41.64
4	120	22.36	22.1
5	180	14.75	13.8

En la Figura 35, se muestra comparativamente la generación de peróxido de hidrógeno utilizando electrodos de grafito que no fueron modificados. Se observa

que tanto a 5 mA como a 15 mA la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta conforme transcurre el tiempo, pero llega a un máximo de concentración a los 60 minutos, dando como valores 54.09 ppm a 5mA y 111.79 ppm a 15mA. Luego esta concentración decrece gradualmente hasta que el contenido de H₂O₂ en el minuto 180 para ambas intensidades de corriente es de 14.75 ppm y 13.8 ppm, respectivamente.

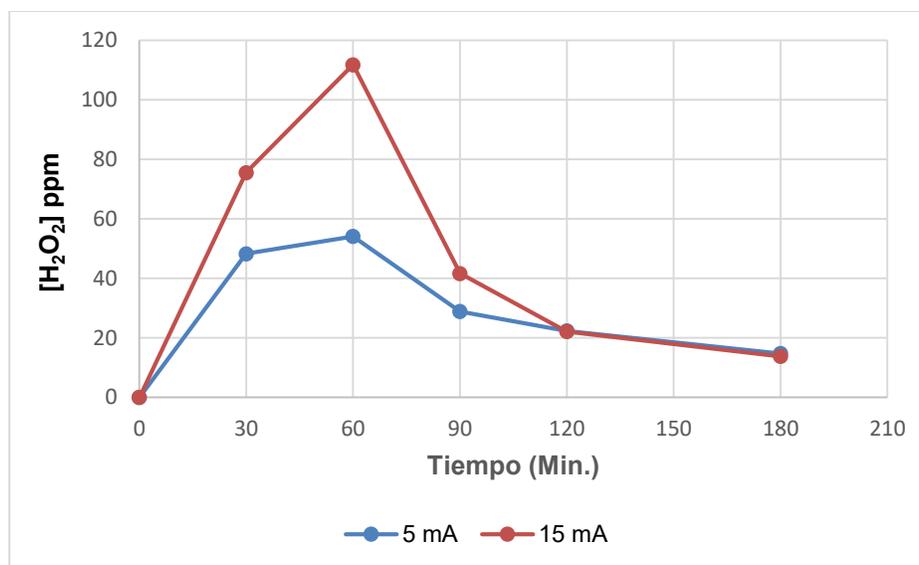


Figura 35. Generación de peróxido de hidrógeno con intensidades de corriente de 5 mA y 15 mA con electrodos de FG no modificados

Otro detalle a resaltar es que, si bien es cierto que la concentración de peróxido de hidrógeno se ve favorecida a intensidades de corriente mayores, como en el caso de 15mA, también la caída de la concentración de H₂O₂ es bastante abrupta, hasta el punto de que alrededor del minuto 180 las concentraciones de H₂O₂ llegan a ser similares.

Con este ensayo queda comprobado de que la concentración de peróxido de hidrógeno no se mantiene constante en el tiempo, sino que tiende a bajar en el tiempo. Este comportamiento podría ser por diversos factores, como la descomposición química, el consumo por la corriente eléctrica, la formación de burbujas, la influencia del pH y la temperatura.

Se realizó otro ensayo de generación de peróxido de hidrógeno utilizando ánodo y cátodo de fieltro de grafito (FG) modificados. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 14. Los resultados muestran concentraciones bajas de H₂O₂ en comparación con el experimento anterior donde se obtuvieron concentraciones mucho más altas.

Tabla 14. Resultados de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes intensidades de corriente con ánodo de FG modificado.

Con electrodo de FG modificado			
N° de Muestra	Tiempo (Min.)	[H ₂ O ₂] ppm a 5mA	[H ₂ O ₂] ppm a 15mA
0	0	0	0
1	30	5.9	10.79
2	60	7.63	14.97
3	90	4.12	5.95
4	120	3.19	3.16
5	180	2.11	1.97

Según Brillas E. y colaboradores en 2009, este cambio se debería a que el peróxido de hidrógeno reacciona con el Fe²⁺ generado en el cátodo, provocando la disminución del peróxido de hidrógeno en la celda. ^[59]

En la Figura 36, se observa que la concentración máxima de peróxido de hidrógeno tiende a incrementarse constantemente hasta los 60 minutos. Luego empieza a decrecer. Este comportamiento es similar en todos los experimentos realizados, pero se ha observado que la concentración máxima de peróxido de hidrógeno obtenido con electrodos modificados es de 7.63 ppm y 14.97 ppm frente a 54.09 ppm y 111.79 ppm, aplicando las mismas intensidades de corriente (5 mA y 15 mA). Este cambio se puede deber a que la mayor parte de peróxido de hidrógeno generado se está transformando de inmediato en radicales de hidroxilo (OH·) ya

que esta vez el óxido y oxihidróxido de hierro formado durante el proceso de modificación del FG actúan como catalizador.

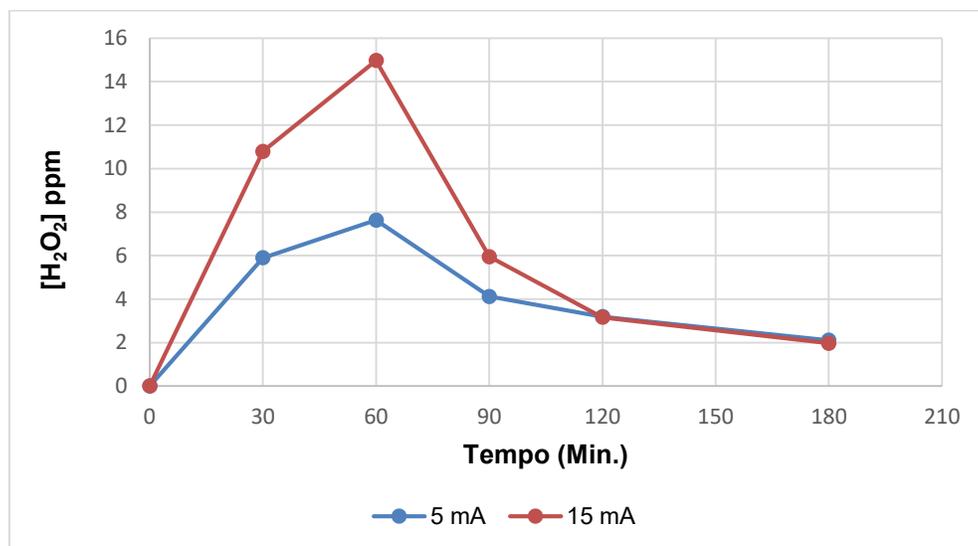


Figura 36. Generación de peróxido de hidrógeno con intensidades de corriente de 5 mA y 15 mA con ánodo de FG modificados.

5.3.2. Degradación del alquilfenol etoxilado (APEO)

Antes de iniciar los ensayos del proceso de degradación del NPEO en muestras preparadas a nivel laboratorio, se establecieron ciertos parámetros que se deben cumplir para cada ensayo, esto con el fin de obtener resultados más representativos y homogéneos. En la Tabla 15 se muestra los parámetros establecidos para el proceso avanzado de oxidación.

Tabla 15. Condiciones experimentales para el proceso de degradación del NPEO

Parámetros	Valor
Volumen de muestra	500 mL
Concentración NPEO	150 ppm
pH	2.7
Temperatura	23-25 °C
Intensidad de corriente aplicado	5 y 15 mA
Tiempo total de reacción	180 minutos

A continuación, en la Figura 37 se muestran los espectros del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) sometidos al proceso de degradación usando los electrodos modificados y una intensidad de corriente de 5 mA. Se observa que las absorbancias a 224nm y 275nm disminuyen en el tiempo.

A 224 nm se observan cambios en la absorbancia, primero aumenta hasta los 90 minutos y luego disminuye. Esto podría deberse a que el anillo aromático del NPEO está siendo atacado por los radicales hidroxilo (OH^{\cdot}), lo que provoca cambios en la estructura de la molécula y se formen productos intermedios transitorios. Sin embargo, la absorbancia a 275 nm no cambia significativamente. Esto podría deberse a dos razones, a que el grupo etoxilado del NPEO es menos susceptible al ataque del radical hidroxilo (OH^{\cdot}) o las condiciones del proceso no son suficientes para degradar el grupo etoxilado.

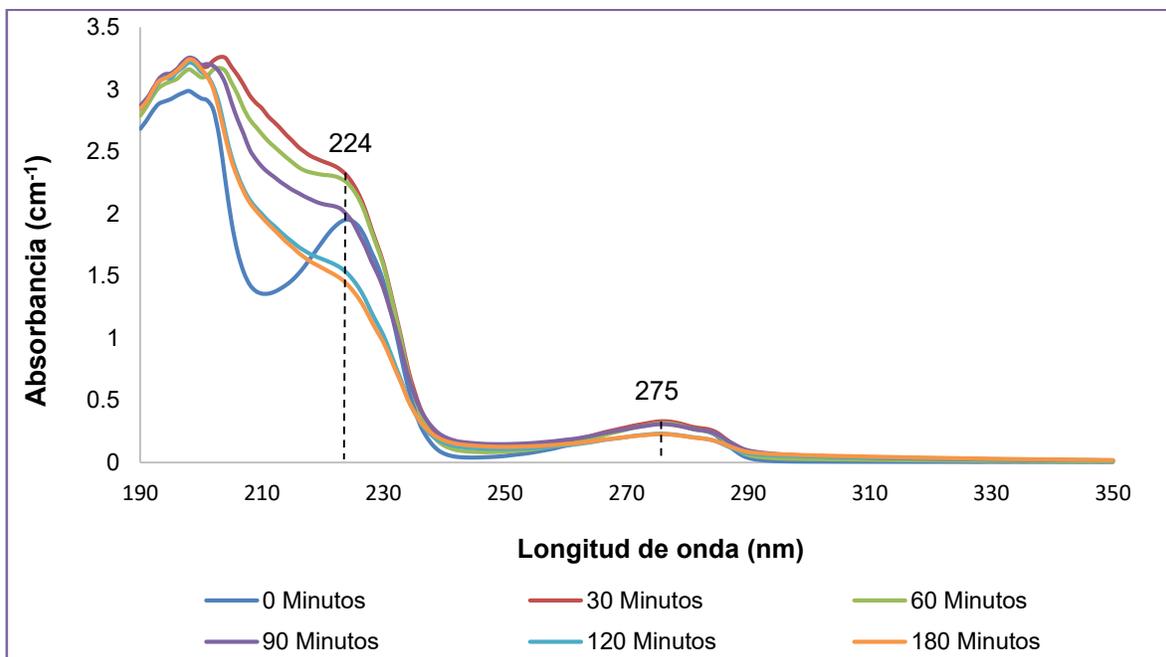


Figura 37. Variación del espectro UV-visible del ULTRANEX NP 100 [150ppm] en el tiempo a 5mA utilizando el FG modificado

Pero aún se observa unas señales en estas longitudes de onda (224nm y 275nm), lo que indica que aún hay presencia de NPEO. Entonces se puede decir que el proceso de degradación es relativamente lento a 5mA.

A continuación, en la Figura 38 se muestra la realización de la prueba de la espuma, para la cual se tomó de la celda electrolítica una muestra de 10mL en un tubo de ensayo y se agitó por el espacio de un minuto. Como se aprecia el tubo de la izquierda, se tiene la muestra antes de someterse al proceso de oxidación, mientras que a la derecha se muestra luego de haberse sometido a 180 minutos de reacción. Esta prueba es solo cualitativa ya que como se sabe, los surfactantes se caracterizan por su poder espumante, y determinar esta propiedad es importante. Con la prueba realizada se puede decir que aún hay presencia de NPEO en la muestra tratada durante 180 minutos y a 5mA de intensidad de corriente.

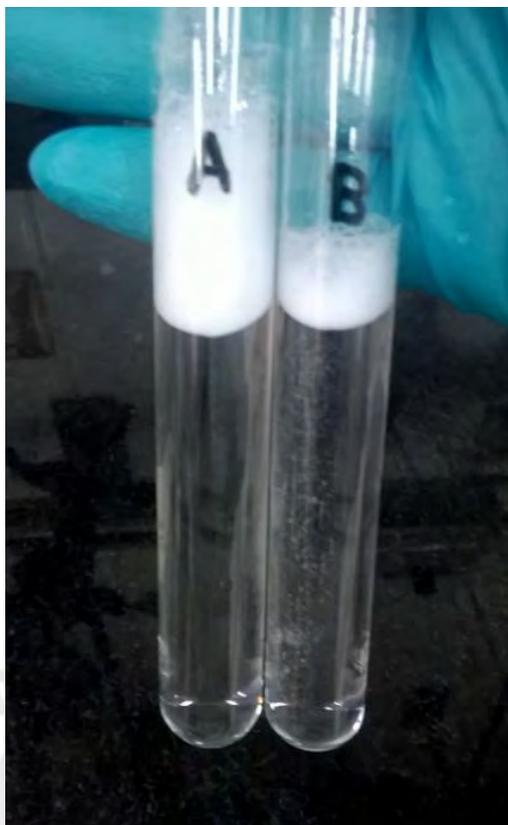


Figura 38. Prueba de espuma realizada a las muestras de NPEO antes (A) y después (B) del proceso de oxidación durante 180 minutos (a 5mA).

En otro ensayo de proceso de degradación del NPEO, usando FG modificado y 15mA de intensidad de corriente, se observó cambios mucho más significativos. Como se aprecia en la Figura 39, los espectros UV-visible cambian drásticamente en el tiempo y eso se puede verificar observando las principales longitudes de onda (224nm y 276nm), que prácticamente llegan a desaparecer, pero hay un detalle que resaltar en el último espectro, pues no quedó de forma lineal como se esperaba. Esto podría deberse a que se generaron subproductos durante el proceso de degradación, tales como moléculas alifáticas lineales de menor tamaño o fragmentos resultantes de las cadenas etoxiladas durante la reacción con el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$).^[61]

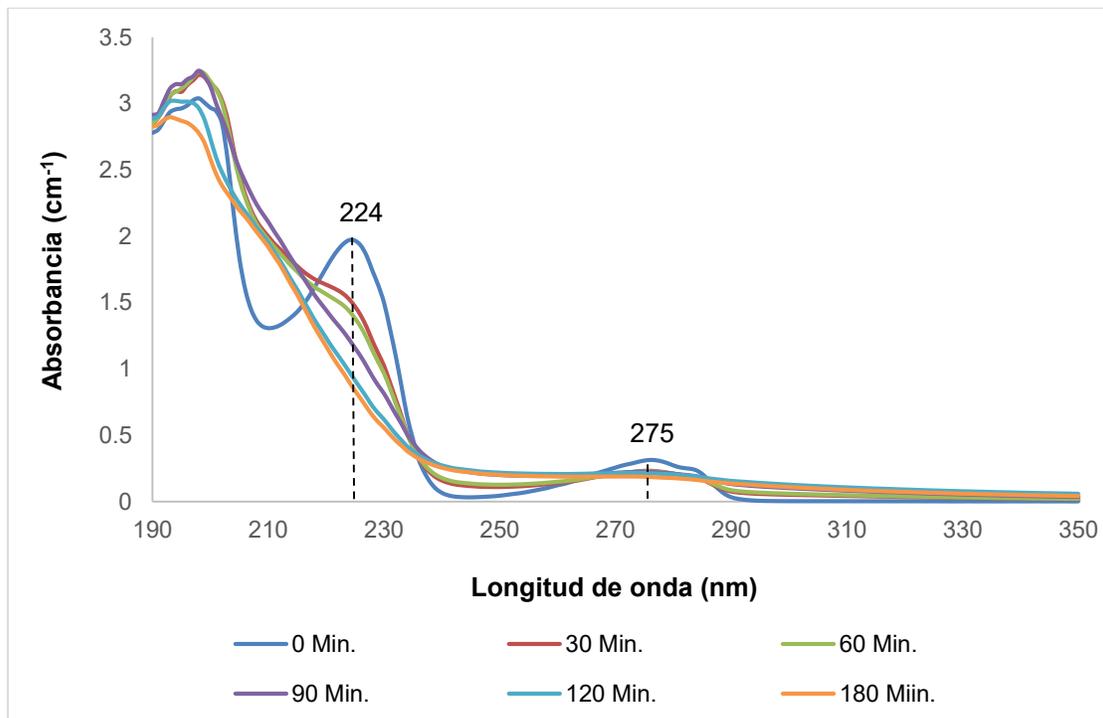


Figura 39. Variación de espectro UV-visible en el tiempo del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a 15mA utilizando FG modificado.

Al igual que en el ensayo anterior, se realizó la prueba de la espuma. Esta vez los resultados fueron mucho más favorables, y se puede apreciar en la Figura 40 que el poder espumante prácticamente casi ha desaparecido. Esto nos indica que la presencia de NPEO en la muestra tratada es casi nula.



Figura 40. Prueba de espuma realizada a las muestras de NPEO antes (A) y después de 180 minutos de reacción (C) a 15mA con FG modificado.

De acuerdo a los resultados obtenidos, está claramente demostrado que la intensidad de corriente aplicada durante el proceso de degradación influye en la velocidad de degradación del NPEO. Este resultado podría deberse a que tanto la generación de peróxido de hidrógeno y la velocidad de reacción (óxido-reducción) en el sistema son favorecidos. Comparativamente, se corrió otro ensayo de degradación aplicando la misma intensidad de corriente (15mA), pero esta vez utilizando fieltros de grafito como ánodo y cátodo sin ningún tipo de recubrimiento ni modificación. Los resultados obtenidos por espectroscopía UV-visible se muestran en la Figura 41.

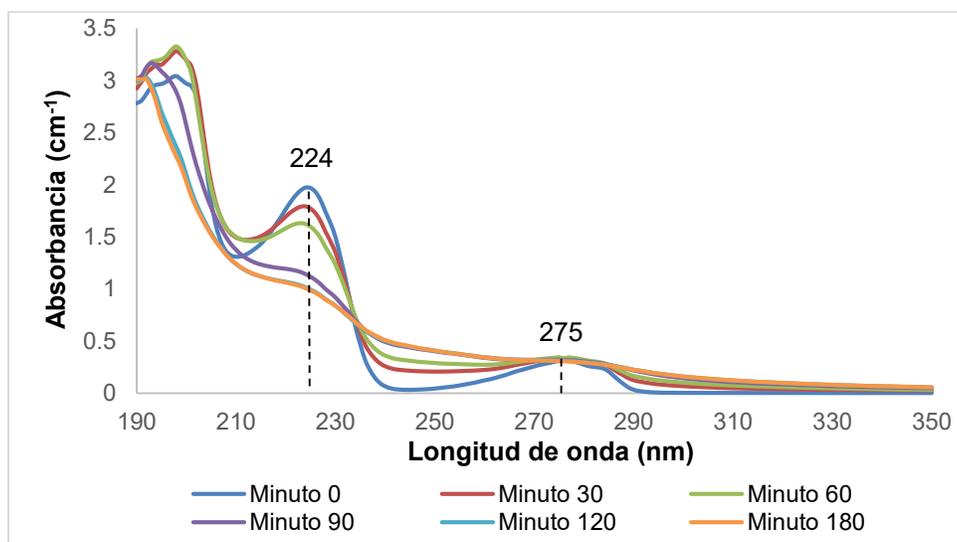


Figura 41. Variación de espectro UV-visible en el tiempo del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a 15mA utilizando FG No modificado.

De este ensayo comparativo se puede deducir que la absorbancia a 224nm (que corresponde a las etoxilaciones) disminuyó considerablemente, pero el de 275nm (absorbancia del anillo aromático) se ve opacado por la absorbancia de subproductos (moléculas de bajo peso molecular) generados en la degradación. Para determinar el nivel de degradación se recurre al valor del DQO el cual se detalla en la sección 5.3.3 y los resultados en la tabla N°17. De los ensayos de degradación del NPEO realizados hasta el momento, se observa que la presencia de sales de hierro y la intensidad de corriente aplicado en el proceso de degradación son importantes para asegurar la eficiencia del proceso.

5.3.3. Cuantificación del NPEO en el proceso de degradación

Para la cuantificación del NPEO, se preparó soluciones a distintas concentraciones (0, 10, 20, 50, 100 y 150 ppm). A continuación, se elaboró una curva de calibración. Para seleccionar la longitud de onda adecuada, se consideró lo indicado en el punto 5.1.2, donde se menciona que la absorción del anillo aromático de la molécula de NPEO ocurre a 275 nm. Esta longitud de onda es la única que cumple con la ley de

Lambert y Beer, lo que nos permite realizar una cuantificación precisa (ver Figuras 42 y 43)

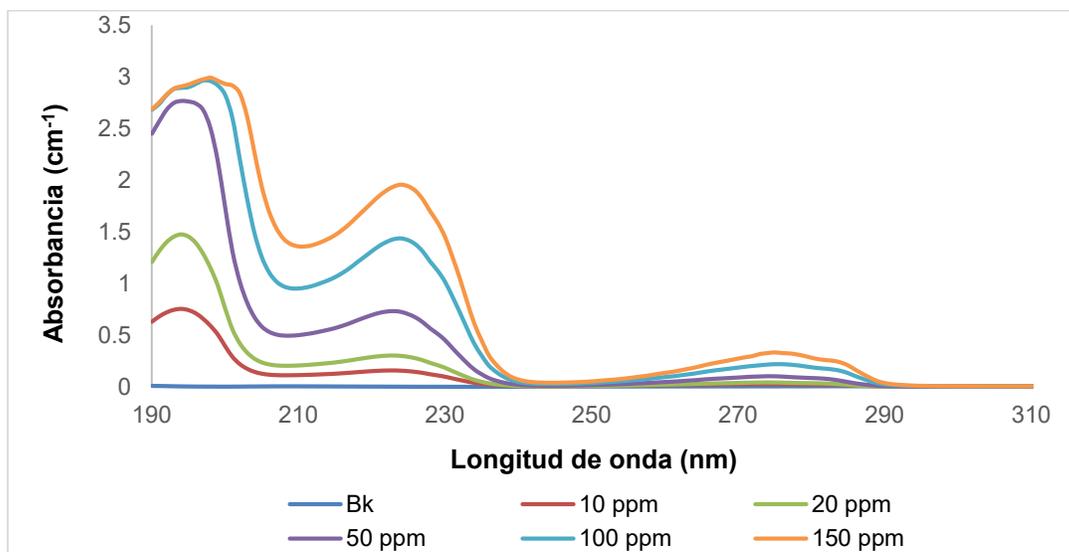


Figura 42. Espectro UV-visible del nonilfenol etoxilado (ULTRANEX NP 100) a distintas concentraciones.

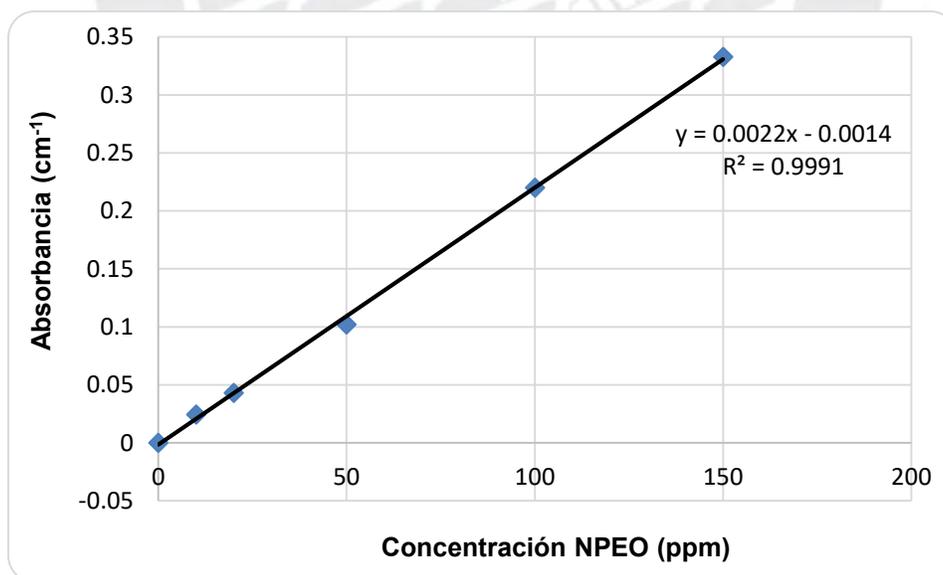


Figura 43. Curva de calibración para la cuantificación del NPEO (ULTRANEX NP 100).

En la Tabla 16, se muestran los resultados de la cuantificación del NPEO, realizados durante proceso de degradación a 5mA y 15 mA utilizando FG modificado y también a modo comparativo los resultados utilizando FG no modificados a una intensidad de corriente de 15 mA.

Tabla 16. Concentraciones determinadas del NPEO por espectroscopía UV-visible durante el proceso de degradación.

t (min)	Con FG modificado [NPEO](ppm)		Con FG No modificado [NPEO](ppm)
	5 mA	15mA	15mA
0	150	150	150
30	149.09	105	149.8
60	142	103.22	147.5
90	139.5	103.18	146.09
120	105	97.63	143.54
180	103	85.18	141.18

En la Figura 44, se muestra una comparación de los resultados obtenidos de la cuantificación del NPEO durante el proceso de degradación utilizando FG modificados (a 5 mA y 15 mA) y FG no modificado (a15mA).

Las diferencias son bastante notorias tal es así que cuando se aplica 5mA de corriente, la concentración de NPEO disminuye lentamente hasta los 90 minutos, luego sufre una caída abrupta en el minuto 120 y luego se mantiene casi constante hasta el minuto 180. En el caso de 15mA, se observa una caída abrupta en los primeros 30 minutos y luego baja gradualmente hasta el minuto 180.

Así mismo se muestra la comparación de los resultados obtenidos con FG no modificado (a15mA), como se puede apreciar la concentración de NPEO con el FG no modificado solo disminuyo en aproximadamente 4 ppm mientras que con los electrodos modificados las concentraciones del NPEO a 5mA y 15 mA disminuyeron hasta 103 y 85.18 ppm, respectivamente.

La concentración de NPEO detectada con el método UV-visible es de 85.18 ppm, por debajo de este valor, ya no se logró detectar esto podría deberse a que la absorbancia de los subproductos interfiere en la cuantificación.

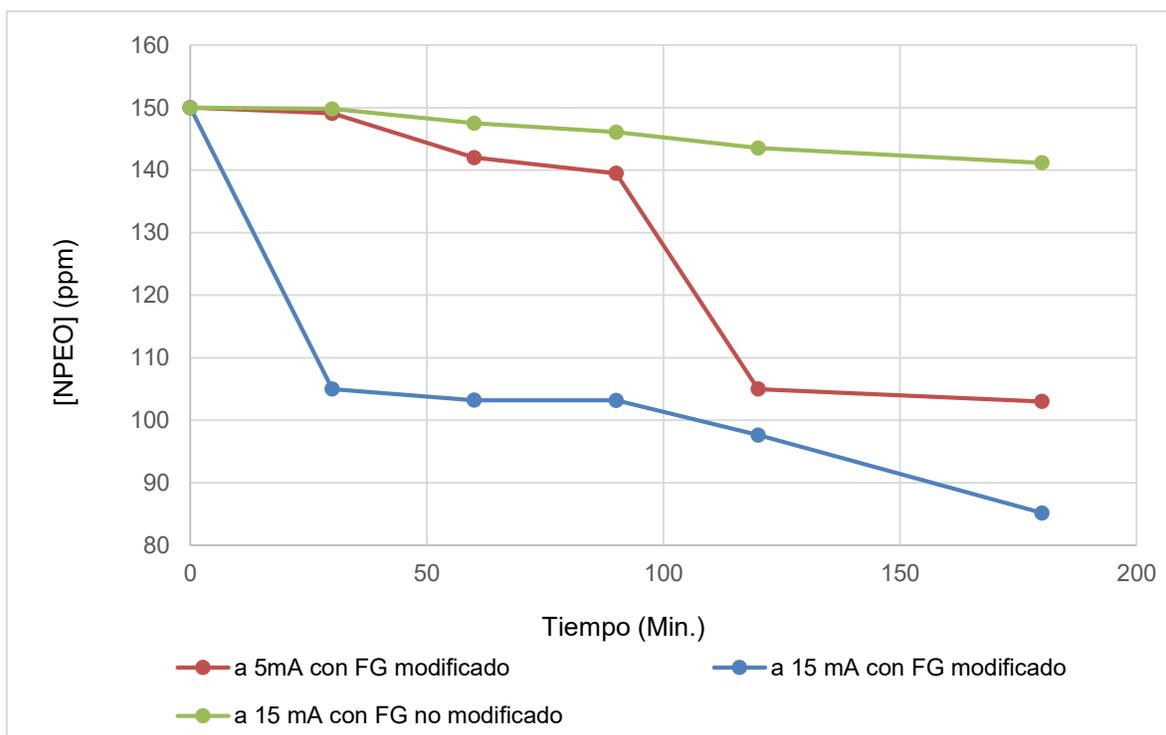


Figura 44. Comparación de resultados de la concentración de NPEO después del proceso de oxidación utilizando FG modificado (a 5mA y 15mA) y FG no modificado (a 15mA).

5.3.4. Demanda química del oxígeno (DQO) en la degradación de NPEO

La DQO es uno de los métodos químicos más eficientes para medir el grado de contaminación de medios acuáticos. A continuación, en la Tabla 17 se detallan los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 17. Resultados de DQO obtenidos durante el proceso de degradación de NPEO a 5mA y 15 mA utilizando FG modificados

Tiempo (min)	DQO (mgO ₂ /L) con FG modificado		DQO (mgO ₂ /L) con FG no modificado
	a 5mA	a 15mA	a 15mA
0	480	480	480
30	283	12	125
60	268	3	111
90	189	6	93
120	54	4	86
180	26	3	78

En la Tabla 17, se muestran los resultados comparativos de DQO, usando el FG modificado y no modificado. Del experimento usando FG modificado se observa que al aplicarse una intensidad de corriente de 5mA el valor de DQO decrece en el tiempo hasta llegar a un valor de 26 mgO₂/L. Este lento proceso de degradación se podría deber a que la intensidad de corriente no es suficiente como para generar el mayor número de radicales de hidroxilo, pero se logró disminuir el DQO hasta en un 94.6%

Al aplicarse 15mA de corriente se observa que los valores de DQO cambian en el tiempo al igual que en el experimento con 5mA, pero el valor de DQO decrece abruptamente dentro de los primeros 30 minutos llegando hasta el valor de 12 mgO₂/L, y continúa bajando hasta el minuto 60. Luego se mantiene casi constante (fluctuando entre 3 mgO₂/L y 4 mgO₂/L) hasta el minuto 180. En la Figura 44, se muestra una comparación de manera esquemática el comportamiento del proceso de degradación aplicando 5mA y 15 mA de corriente usando FG modificado.

En consecuencia, de acuerdo a lo mostrado se puede decir que se ha logrado remover más del 99% del DQO aplicando 15mA de corriente y utilizando FG modificados con hierro mediante Fe(NO₃)₃.6 H₂O. De la misma forma, a modo

comparativo, se muestran los resultados de DQO obtenidos del proceso de degradación empleando FG no modificados. De los resultados se ve claramente una disminución en el valor de DQO dentro de los primeros 30 minutos hasta el valor de 125 mgO₂/L, y luego decrece lentamente hasta el minuto 180, llegando a un valor de 78 mgO₂/L. Este valor es bastante alto comparado con los resultados de ensayos anteriores, lo que nos indica que no necesariamente la aplicación de intensidades de corriente altas contribuye en la velocidad de degradación, sino que también el hierro juega un rol importante.

A continuación, en la Figura 45 se puede observar la variación de DQO en el tiempo utilizando FG modificado y no modificado.

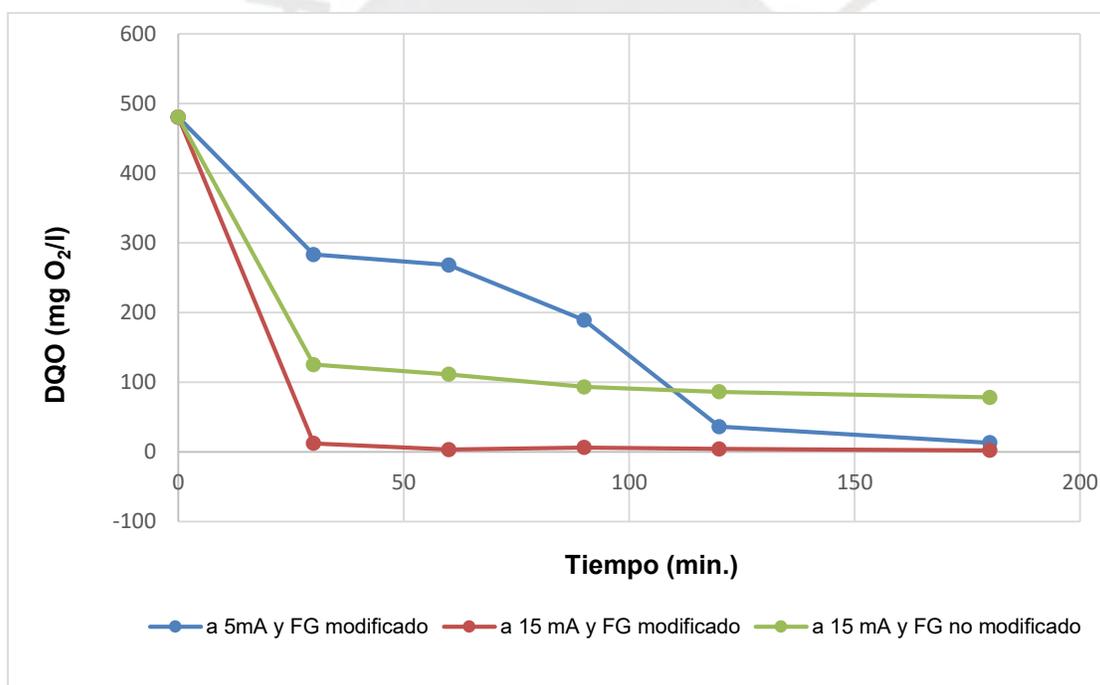


Figura 45. Variación de DQO al trabajar con FG modificado con intensidades de corriente de 5mA y 15mA comparado con proceso utilizando FG no modificado a 15mA

5.3.5. Variación del pH durante la degradación

El efecto del pH en la degradación o eliminación de contaminantes como los APEOs es importante. El pH juega un rol muy importante en la degradación del NPEO ya que la velocidad de degradación se puede ver afectada al variar el pH.

La eliminación del NPEO se llevó a cabo en el rango de pH de 2.6 – 3.0. Durante los experimentos de degradación se usaron HCl 0.1N y NaOH 0.1N, respectivamente, para ajustar el pH, cuyo valor inicial fue de 2.7 a 23°C. El ajuste se realizó una sola vez al inicio del proceso de oxidación y se pudo observar que, a medida que el tiempo avanzaba, el pH sufre un ligero incremento (de 0.03 - 0.04) que no es un cambio significativo. Por ende, se podría decir que se mantiene casi constante mientras avanza la degradación.

Tabla 18. Variación del pH durante la reacción de oxidación.

	0 hora	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	180 min.
pH (5 mA)	2.71	2.72	2.72	2.73	2.73	2.74
pH (15 mA)	2.68	2.70	2.70	2.72	2.71	2.72

5.3.6. De la degradación de contaminantes en agua residual industrial

La muestra de agua residual fue tomada del efluente principal de una fábrica dedicada a la fabricación de emulsiones y productos químicos para la industria textil y pinturas.

5.3.6.1. Caracterización de la muestra de agua residual obtenida

En la Figura 46, se observa la imagen de la muestra de agua residual obtenida, el cual tiene un aspecto turbio lechoso. Sus características fisicoquímicas se muestran en la Tabla 19.



Figura 46. Aspecto de la muestra obtenida de la línea de descarga del efluente.

En la Tabla 19, se muestra los resultados de la caracterización del agua residual, en la cual se puede apreciar principalmente que el valor de DQO es bastante alto, al igual que la turbidez, pero la cantidad de sólidos totales es baja. Cabe señalar que estos valores son característicos para aguas contaminadas y/o de efluentes de origen industrial.

Tabla 19. Características fisicoquímicas del agua residual industrial antes de ser sometida al proceso de oxidación avanzada.

Parámetros	Unidades	Valor
Temperatura	°C	23
pH	-	8.26
Apariencia	-	Lechosa
Sólidos totales	%	2.35
Turbidez	NTU	1 300
DQO	mg O ₂ /L	2 800

5.3.6.2. Ensayo de oxidación avanzada en agua residual industrial obtenida

Para este ensayo primeramente la muestra fue filtrada a través de un filtro con orificios de 50 micras de diámetro. Luego se tomó un volumen de 500mL y se ajustó el pH a 2.7 aproximadamente con el fin de mejorar la producción de peróxido de hidrógeno. Seguidamente se armó la celda electrolítica según la Figura 19 con el FG modificado y se inició el proceso de oxidación aplicando 15mA de corriente a temperatura ambiente. Al finalizar este ensayo se observó que los electrodos de FG quedaron recubiertos por un material blanco (Figura 47), una especie de polímero que perjudicó la eficiencia del proceso.

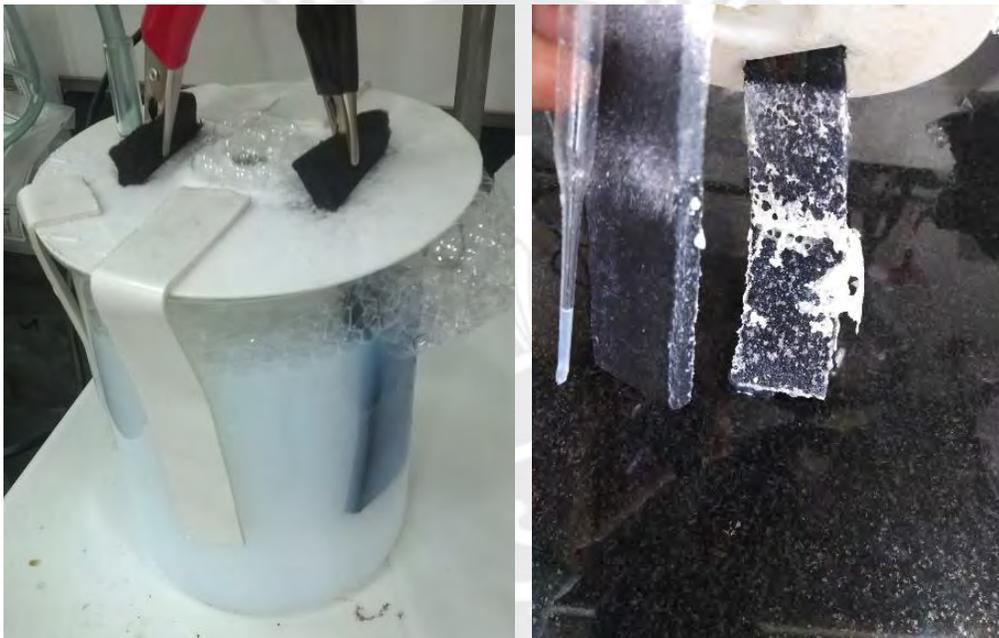


Figura 47. Celda electrolítica en funcionamiento (Izquierda), aspecto de los electrodos de FG después de finalizar el proceso de oxidación (Derecha).

Los resultados de DQO después de 180 minutos de reacción se muestran en la Tabla 20. Los valores muestran que desde el minuto 0 hasta el minuto 180 hubo una remoción de DQO de más del 50%.

Tabla 20. Valores de DQO obtenidos después del proceso de oxidación utilizando FG modificado aplicando 15 mA de intensidad de corriente

Tiempo (min)	DQO (mg O ₂ /L) a 15mA
0	2800
30	1320
60	1280
90	1232
120	1172
180	1102

En la Figura 48 se muestra el comportamiento del valor de DQO en el tiempo, y se observa que el comportamiento es similar a los ensayos anteriores, pues dentro de los primeros 30 minutos se observa la remoción del DQO en más del 50%, y luego va decreciendo lentamente. Este leve cambio después de los 30 minutos podría ser debido a que los electrodos de FG se saturaron de con el residuo blanco como se aprecia en la Figura 47.

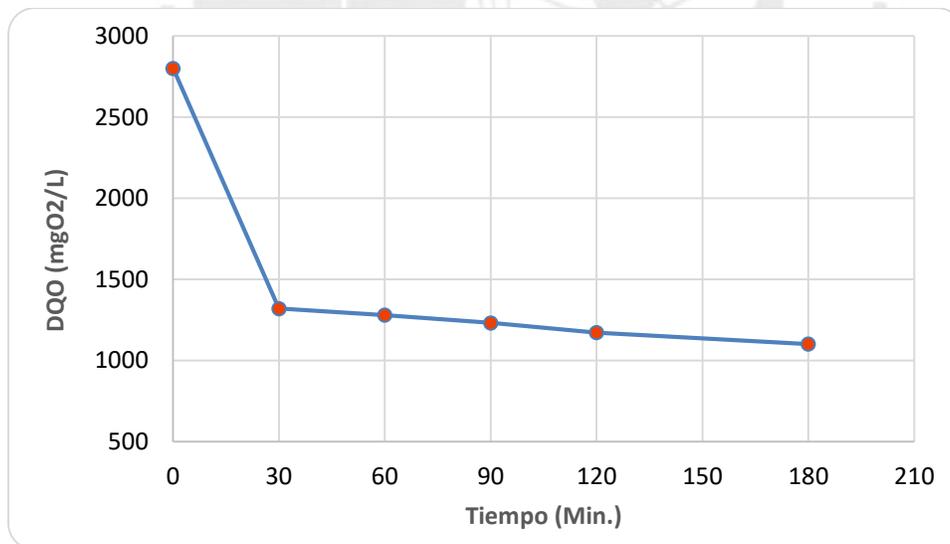


Figura 48. Variación de DQO durante el proceso de degradación en agua residual industrial utilizando FG modificado y 15 mA de intensidad de corriente

Los resultados finales de este ensayo se observan en la Tabla 21, en la que se aprecia principalmente los cambios significativos en la DQO, y donde se lograron

remover más del 60% respecto a su valor inicial. En la Figura 49 se muestra la apariencia del agua residual industrial antes y después de ser tratada, la turbidez como los sólidos totales se lograron remover solo en un 15%.



Figura 49. Apariencia de la muestra de agua industrial antes de ser tratada (izquierda) y después de ser tratada (derecha).

Tabla 21. Resultados finales del proceso de degradación en muestra de agua residual industrial.

Parámetros	unidades	Valor
pH	-	2.76
Apariencia	-	Ligeramente Lechoso
Sólidos totales	%	0.198
Turbidez	NTU	1100
DQO	mg O ₂ /L	1102

Este ensayo nos dio a conocer ciertos detalles para optimizar este proceso como, por ejemplo, para tratar el agua mediante este método. El agua primero debe pasar

por un proceso de floculación para separar todas las partículas en suspensión, ya que solo el filtrado no es suficiente y puede suceder que el electrodo se sature con estos residuos afectando así la velocidad de degradación.



6. CONCLUSIONES

- La caracterización realizada al electrodo de fieltro de grafito modificado mediante SEM muestra una superficie no tan homogénea, en donde el oxihidróxido de hierro III (Goetita) y los filamentos del FG se encuentran entrelazados, sin embargo, también se observa que la superficie del oxihidróxido de hierro III se encuentra agrietada. Esto podría deberse a que los FG se sometieron al secado en estufa aun estando húmedos y la grietas se formaron para liberar agua de su interior.
- Respecto a la caracterización por SEM-EDS, se llegó a determinar que la superficie del FG modificado está constituido por un 73.37% de hierro (en forma de goetita) y un 26.62% de carbono.
- En el análisis por difracción de rayos X (DRX), se determinó que el fieltro de grafito tiene una estructura amorfa. Se observan picos amplios y débiles alrededor de 18.5 y 43.5 grados, lo que confirma esta característica amorfa. Además, el compuesto de hierro depositado en el fieltro de grafito modificado resultó ser goetita. Los picos identificados a 21.5 y 23.93 grados en el difractograma corresponden a los planos (020) y (110) de goetita, mientras que el pico a 43 grados se relaciona con el plano (111). También se observan picos a 40.61 y 36.11 grados, que podrían estar asociados con los planos (021) y (130), respectivamente
- Con relación a la generación del peróxido de hidrógeno, se concluye que el incremento de la intensidad de corriente influye en el aumento de la generación de peróxido de hidrógeno. También cabe señalar que se obtuvieron concentraciones altas de peróxido de hidrógeno con FG no modificados respecto a los FG modificados.
- La velocidad de degradación del NPEO básicamente también depende de la intensidad de corriente aplicada durante el proceso de degradación. Esto podría deberse a que la reacción redox en el sistema es más rápida, así como la generación de peróxido de hidrógeno.
- En la degradación de NPEO con FG no modificados, se logró remover cerca de un 83% del contaminante medido en función de la DQO.

- En el ensayo de degradación de NPEO con filtros de grafito modificado con la sal de hierro, se logró remover alrededor del 99% del contaminante medido en función de la DQO.
- La generación de peróxido de hidrógeno a concentraciones altas no garantiza la completa degradación del contaminante, esto debido a que el peróxido de hidrógeno no llega a transformarse completamente en radicales de hidroxilo (OH^\cdot).
- Respecto a la cuantificación del NPEO por espectroscopía UV-visible, se puede decir que es bastante limitada, ya que la región del espectro elegida para cuantificación (275nm) se ve interferida por el espectro de los subproductos como sales de hierro y moléculas orgánicas de bajo peso molecular.
- El pH es un parámetro muy importante a controlar en este tipo de procesos de oxidación, por eso el monitoreo constante era imprescindible. Los valores de pH se incrementaron apenas en 0.04 puntos, y se mantuvieron dentro del rango durante todo el proceso.
- Con respecto a la degradación de contaminantes en la muestra de agua residual industrial, se logró remover aproximadamente el 50% de la DQO que se tenía inicialmente, pero se observó que el electrodo de FG se saturó con partículas de polímero durante la degradación. Este inconveniente afectó a que la degradación continúe avanzando.

7. RECOMENDACIONES

- Sería de interés repetir los ensayos de degradación con concentraciones altas NPEO como por ejemplo con 1000 y 1500ppm y determinar el tiempo de degradación.
- Para realizar el seguimiento mediante la cuantificación del NPEO, se recomienda emplear otra técnica como, por ejemplo, la cromatografía líquida acoplado a espectrómetro de masas (LC-MS), porque como se ha visto la espectroscopía UV-visible es bastante limitada.
- Otro de los puntos a mejorar para un siguiente ensayo es mejorar la técnica de deposición de sales de hierro en fieltro de grafito ya que la técnica empleada en esta investigación se ha observado problemas de agrietamiento.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en la degradación del NPEO, se ha visto que la mayor parte de la degradación ocurre antes los 30 minutos, por lo que se puede acortar el tiempo de reacción.
- Dado que se mostró que el tratamiento fue más favorable a 15 mA que a 5 mA, sería interesante estudiar los procesos a mayores intensidades de corriente.
- Puesto que el estudio de degradación del NPEO se realizó a temperatura ambiente, se recomienda abarcar el estudio variando la temperatura de la reacción a 30°C y 40°C.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Charles A. Staples, John Weeks, Jerry F. Hall, Carter G. Naylor. Evaluation of aquatic toxicity and bioaccumulation of C8- and C9- alkylphenol ethoxylates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17 (1998) 2470–2480.
2. Bettinetti, R.; Cuccato, D.; Galassi, S.; Provini, A. Toxicity of 4-nonylphenol in spiked sediment to three populations of *Chironomus riparius*, *Chemosphere*, 46 (2002) 201–207.
3. Kannan T.K., Keith C.L., Naylor C.G., Staples S. A., Snyder J. A., Giesy. P. Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in fish, sediment, and water from the Kalamazoo River, Michigan. *Arch. Environ. Con. Tox.*, 44 (2003) 77–82.
4. Karci A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere* 99 (2014) 1-18.
5. Liu, H; Li, X.Z; Leng, Y.J; Wang, C. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution, *Water Research*. 41 (2007)1161–1167
6. Boehme, R.M., Andries, T., Doetz, K.H., Thiele, B., Guenther, K. Synthesis of defined endocrine disrupting nonylphenol isomers for biological and environmental studies, *Chemosphere*, 80 (2010) 813-821.
7. Salgueiro González N. Estudio de disruptores endocrinos en el medio ambiente. Tesis Universidad de la Coruña (2015)
8. Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J.N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters, *Environment International* 34 (2008) 1033–1049.
9. Castañeda L.F., Walsh F.C., Nava José.L., Ponce de León C., Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and applications, *Electrochimica Acta*, 258 (2017) 1115-1139
10. Benijts, T., Lambert, W., De Leenheer, A. Analysis of multiple endocrine disruptors in environmental waters via wide-spectrum solid-phase extraction and dual-polarity ionization LC-ion trap- MS/MS, *Anal Chem* 76 (2004)704-711.

11. Inkson B.J. 2-Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (2016)17-43.
12. Dodds, E., Lawson, W. Synthetic strogenic Agents without the Phenanthrene Nucleus. *Nature* 137 (1936) 996.
13. Ren Lifen, Marquardt Melissa A., Lech John J. Estrogenic effects of nonylphenol on pS2, ER and MUC1 gene expression in human breast cancer cells-MCF-7, *Chemico-Biological Interactions* 104 (1997) 55-64.
14. Olea Serrano, N., Fernández Cabrera, M.F., Martín Olmgeo, P. Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobióticos estrogénicos II. Estrogénicos sintéticos, *Salud Ambiental* 1(2001) 64-72.
15. de Jager C., Bornman M. S., Wandrag S., Sharp V. W. Lethal dose and reproductive parameters of p-nonylphenol in rats, *Archives of Andrology*, 46 (2001)183-187.
16. Warhurst, M. & Leatherland, T. An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. *The Journal of Applied Ecology*. 32 (1995). 890.
17. Priac A., Morin-Crini N., Druart C., Gavaille S., Bradu C., Lagarrigue C., Torri G., Winterton P., Crini G. Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S3749-S3773.
18. Yamazaki S., Mori T., Katoua T., Sugiharaa M., Saeki A., Tanimura T. Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in water and the effect of peroxydisulfate as additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199 (2008) 330–335.
19. Gultekin I., Nilsun H.I. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 816–832.
20. Thiele B., Gunther K., and Schwuger M.J. Alkylphenol Ethoxylates: Trace Analysis and Environmental Behavior, *Chem. Rev.* 97 (1997) 3247–3272.

21. García Herrera J.C. Procesos Fenton y foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono. Tesis Pontificia universidad Javeriana (2014).
22. Deng Y., Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr Pollution Rep.*, 1 (2015)167–176.
23. Fenton H.J.H., Jackson H.J. I.-The oxidation of polyhydric alcohols in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 75(1899)1-11.
24. Siedlecka. Electrocatalytic Oxidation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. Effect of the Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 5560–5574.
25. Siedlecka. Ionic Liquids. Methods of Degradation and Recovery. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, 28 (2010) 702–721.
26. Oladipo E., Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Fenton Reagent *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 6 (11) (2015) 2229-5518.
27. He H. & Zhou Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47(21) (2017) 2100-2131.
28. Kremer, M. Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 1(1999) 3595–3605.
29. Tekbaş M, Yatmaz HC, Bektaş N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 115(2008) 594-602.
30. Carneiro P.A., Nogueira R.F.P., Zanoni M.V.B. Homogeneous photodegradation of CI Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 127-132
31. King D.A. *The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis*. Elsevier (2012).
32. Domènech X., Jardim, W., Litter M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes: Eliminación de contaminantes por

- fotocatálisis heterogénea. Blesa, M. (ed.). La Plata, Argentina: CYTED (2001) pág. 3-26.
33. Garrido J. A., Brillas E., Cabot P. L., Centellas F., Arias C., Rodríguez R. M. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 25 (2007)19-41.
 34. Petrucci E., Da Pozzo A., Di Palma L. On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*. 283 (2016) 750–758.
 35. Feier B., Floner D., Cristea C., Bodoki E., Sandulescu R., and Geneste F., Flow electrochemical analyses of zinc by stripping voltammetry on graphite felt electrode, *Talanta*, 98 (2012)152–156.
 36. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A., A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber, *Polym. Degrad. Stabil.* 92 (2007) 1421-1432.
 37. Minus M, Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 57(2005)52–8.
 38. Chung, D.D.L. *Journal of Materials Science, Review Graphite*, 37 (2002) 1475-1489.
 39. González G. J., Bonete P., Expósito E., Montiel V., Aldaz A., Torregrosa M., Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties, *J.Mater. Chem.* 9 (1999) 419-426.
 40. Vilar E.O., De Freitas N.L., De Lirio F.R., De Sousa F.B., Study of the electrical conductivity of graphite felt employed as a porous electrode, *Braz. J. Chem. Eng.* 15 (1998) 295-302.
 41. Helmenstine, Anne Marie, Ph.D. "Table of Electrical Resistivity and Conductivity." ThoughtCo, Aug. 27, 2020, [thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499](https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499).
 42. Da Pozzo A., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E., Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 391-398.

43. White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 481–494.
44. Campelo J.M., Lee A.F., Luque R., Luna D, Marinas J.M., Romero A.A., Preparation of highly active and dispersed platinum nanoparticles on mesoporous Al-MCM-48 and their activity in the hydroisomerisation of n-octane. *Chemistry*, 14 (2008) 5988-95.
45. Choi H., Al-Abed S. R., Agarwal S., and Dionysiou D. D., Synthesis of Reactive Nano-Fe/Pd Bimetallic System-Impregnated Activated Carbon for the Simultaneous Adsorption and Dechlorination of PCBs, *Chemistry of Materials*, 20 (11) (2008) 3649-3655.
46. Craig W. Jones., *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK. (1999) 264 pp. ISBN 0-85404-536-8
47. Samanta C. Review, Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process, *Applied Catalysis A: General* 350 (2008) 133–149.
48. Stokes, D., *Principles and Practice of Variable Pressure: Environmental Scanning Electron Microscopy*. Wiley-Blackwell. Online ISBN:9780470758731. (2008)
49. Epp J. 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 88(2016) 81–124.
50. Grandez Arias F., *Modificación de electrodos de fieltro de grafito con nanoaleaciones de Cu y Ag para aplicaciones en procesos electro-Fenton*, Tesis PUCP (2017).
51. Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Dursun D., Genc B., Mita D. G., Guida M., and Mita L. Degradation and toxicity assessment of the nonionic surfactant Triton™ X-45 by the peroxymonosulfate/UV-C process, *Photochem. Photobiol. Sci.* 14 (2015) 569–575.

52. Morales González, M. del C., Mendoza Olivares, D., & Amézquita López, F. de J. Estudio espectrofotométrico de nonilfenol en productos de limpieza. *Jóvenes en la ciencia*, 4(2018) 17–21.
53. Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* - Ed. John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB) 2004 pages 5 -10.
54. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Fundamentos de Química Analítica*. España: CENGAGE Learning., 9na Edición (2014); capítulo 26.
55. HACH Company. "Manual de Análisis de Agua", Colorado, EE. UU. 2000, pg. 220.
56. SDBS. Spectral Database for Organic Compounds of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) accedido el 17 - 09 -18 a las 22:15pm a https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
57. Liu, T., Li, X., Nie, H., Xu, C., & Zhang, H. Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries. *Journal of Power Sources*, 286 (2015) 73-81.
58. Ghosh, M.K., Poinern, G.E.J., Issa, T.B. et al. Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method. *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 95–102.
59. Brillas E., Sirés I., & Oturan M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6570–6631.
60. Monteza Basaldúa J.P., *Desarrollo de electrodos de fieltro de grafito modificados con plata: caracterización física y electroquímica y su aplicación en la generación de peróxido de hidrógeno*, Tesis PUCP (2016).
61. Nagarnaik, P.M., & Boulanger, B., Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere* 85 (2011) 854–860.
62. Li, J., Song, D., Du, K., Wang, Z., and Zhao, C. Performance of graphite felt as a cathode and anode in the electro-Fenton process. *RSC Adv.* 9 (2019) 38345-38354.