

tópicos selectos de CIENCIAS QUÍMICAS

Coordinador Leobardo Manuel Gómez Oliván





2a edición impresa, abril 2018 1a edición para Internet, abril 2018

ISBN: 978-607-422-928-8 ISBN versión digital: 978-607-422-929-5

D. R. © Universidad Autónoma del Estado de México Instituto Literario núm. 100 ote. Centro, C.P. 50000, Toluca, Estado de México http://www.uaemex.mx

Este libro cuenta con el aval de dos pares externos.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión digital de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM (http:// ri.uaemex.mx) para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación impresa sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la *Ley Federal del Derecho de Autor* y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

Impreso y hecho en México

Índice

Prólogo..... 11

- V. Recubrimiento de monolitos con LaMnO₃/γ-Al₂O₃ 101 María del Carmen Zepeda Mondragón, Reyna Natividad Rangel, Ramón Montiel López, Armando Ramírez Serrano, Rosa María Gómez Espinosa

Centro Oncológico Estatal del ISSEMYM 213 Gerardo Daniel Miranda Mendoza, Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Paula Anel Cabrera Galeana, Patricia Vieyra Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez

Capítulo I

Comparación de tratamientos electroquímicos en la remoción de fenol

Rosalinda Marín Nava¹ Gabriela Roa Morales^{1*} Reyna Natividad Rangel^{1**} Jaime Espino Valencia² Rubí Romero Romero^{1***}

- Los autores agradecen a PROMEP el financiamiento del Proyecto en red "Procesos Avanzados de Oxidación" (clave 103.5/09/1284) y al CONACyT por la beca asignada.
- ¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), Universidad Autónoma del Estado de México-Universidad Nacional Autónoma de México, Toluca, México.
- ² Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Michoacán, México.
- * groam@uaemex.mx.
- ** reynanr@gmail.com.
- *** rromeror@uaemex.mx.

1. Introducción

B l agua se ha convertido en un recurso estratégico para el desarrollo económico y la supervivencia de los países, debido a su escasez y a la pérdida de su calidad original. En el presente año, según Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), United Nations International Children's Emergency Fund (UNICEF) y el Programa Conjunto de Monitoreo del Agua y Saneamiento, 894 millones de personas en el mundo no tienen acceso a agua segura, lo que representa el 13% de la población mundial, mientras que 2.5 millones no cuentan con sistemas de saneamiento. Cada año mueren 1.5 millones de niños por contacto con agua en malas condiciones (INEGI, 2009).

Un importante número de contaminantes proviene de los compuestos fenólicos, pues son especies tóxicas, bioacumulativas y persistentes (TBP); se encuentran generalmente en aguas residuales de la industria petroquímica (6-500 mg/L), química y farmacéutica (0.1-1600 mg/L)(Busca *et al.*, 2008). Debido a que es una sustancia tóxica, el fenol ha sido clasificado como un contaminante prioritario en la lista de la United States Environmental Protection Agency (USEPA). La presencia de cualquier descarga de fenoles en los cuerpos receptores debe evitarse, ya que su presencia, durante el proceso de cloración, promueve la formación de clorofenoles, compuestos mucho más tóxicos (Gimeno *et al.*, 2005). La USEPA ha estableciendo un estándar de purificación del agua menor a 1 ppb de fenol en aguas superficiales (Busca *et al.*, 2008; Canton *et al.*, 2003).

2. Tratamientos para remover fenol

Una extensa literatura (Agladze *et al.*, 2007; Egusquiza *et al.*, 2008; Kyriacou *et al.*, 2005; Khoufi *et al.*, 2007) reporta diferentes tratamientos para remover el fenol, pues es considerado un compuesto modelo de otros compuestos orgánicos (TBP) (Busca *et al.*, 2008).

2.1. Métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos

Se pueden distinguir dos métodos para el tratamiento de efluentes fenólicos: los no destructivos y destructivos; los primeros permiten la recuperación y reutilización del fenol así como la adsorción con carbón activado (Dabrowski *et al.*, 2005; Yamamoto *et al.*, 2009) y la extracción con solventes (Lazarova y Boyadzhieva, 2004); mientras en los segundos (Baena, 2005), el fenol es transformado por oxidación, ya sea biológica (Juang y Tsai, 2006), química (Canton, Esplugas y Casado 2003) o electroquímica (Dehkordi y Ebrahimi, 2009). Busca *et al.* (2008) exponen los métodos investigados recientemente, para purificar efluentes contaminados con fenol, los cuales se presentan en la figura 1.

Los tratamientos de adsorción, biodegradación e incineración no logran una remoción óptima (Baena, 2005), he aquí la importancia de los procesos electroquímicos como la electrocoagulación (EC) y la electroperoxicoagulación (EPC), pues son particularmente apropiados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos persistentes.

2.1.1. Procesos electroquímicos

La aplicación de la electroquímica para abatir la contaminación ha sido el tópico de numerosos libros y revistas (Ammar *et al.*, 2006; Boye *et al.*, 2003; Brillas *et al.*, 2003; Guinea *et al.*, 2008; Cañizares *et al.*, 2007a; Martinez-Huitle y Brillas, 2009). La mayor ventaja de esta tecnología es su compatibilidad ambiental, pues proporciona un método limpio, que aporta versatilidad, alta eficiencia en energía, la posibilidad de automatizar y seguridad (Barrera-Díaz *et al.*, 2008).

Algunos procesos electroquímicos son: Electrocoagulación, Reducción electroquímica, Oxidación electroquímica, Oxidación electroquímica indirecta con oxidantes fuertes, Electroperoxicoagulación y Métodos electroquímicos foto asistidos (Martinez-Huitle y Brillas, 2009).

2.1.1.1. Electrocoagulación

La electrocoagulación EC fue patentada en 1909, se basa en usar una corriente eléctrica para disolver ánodos de sacrificio de Fe o Al, los cuales están inmersos en el agua contaminada, produciendo los iones metálicos correspondiente y al hidrolizarse se producen los hidróxidos propios que actúan como coagulantes y las partículas coaguladas pueden ser separadas mediante precipitación o electroflotación.





En general, los siguientes procesos se presentan durante un tratamiento por electrocoagulación EC:

1. Reacción en los electrodos para producir los iones metálicos. La oxidación electrolítica de Fe^o genera Fe⁺² o Fe⁺³ en el ánodo y la producción de H₂ en el cátodo (Moreno *et al.*, 2009).

Reacciones en el ánodo

Fe(s)	\longrightarrow	Fe ⁺² + 2e ⁻	E =-0.44 V	(1)
Fe ⁺²	\longrightarrow	Fe ⁺³ + e ⁻	E =0.77 V	(2)
Fe(s)	\longrightarrow	Fe ⁺³ + 3e ⁻	E =0.037 V	(3)
H ₂ O +2e ⁻	\longrightarrow	20H ⁻ + H ₂ (g)	E =-0.83V	(4)
2H ₂ O	\longrightarrow	O ₂ + 4H + 4e-		(5)

2. Formación de coagulantes en el agua (Modirshahla *et al.*, 2008; Mollah *et al.*, 2001).

4Fe ⁺² + 10 H ₂ O + O ₂	\longrightarrow	Fe (OH) _{3(aq)} + 8 H ⁺	(6)
Fe ⁺² + 2OH ⁻	\longrightarrow	Fe(OH) _{2(s)}	(7)

- Remoción de los compuestos con coagulantes mediante sedimentación o electroflotación cuando se involucra el H₂ (Moreno *et al.*, 2009).
- 4. Otras reacciones químicas y electroquímicas que involucran la reducción de impurezas orgánicas y formación de iones metálicos en el cátodo y la coagulación de partículas coloidales.

Sin embargo, la revisión literaria muestra ambigüedad alrededor del mecanismo involucrado en este proceso.

 a) Algunos estudios (Lakshmanan, Clifford y Samanta, 2009) reportan que la oxidación electrolítica del hierro produce Fe⁺², el cual se hidroliza para producir Fe(OH)_{2(s)} insoluble, otros reportan la formación del Fe(OH)_{2(s)} sin dar detalles de su formación.

$$Fe^{\circ}(s) \xrightarrow{e^{lectrolisis}} Fe^{2+} \xrightarrow{Hidrolisis} Fe(OH)_{2(s)}$$
(8)

 b) Otros estudios (Mollah *et al.*, 2004) señalan la formación de Fe⁺² en el ánodo, seguido por la oxidación de Fe⁺² por el oxígeno disuelto para formar Fe(OH)_{3(s)}.

$$Fe^{\circ}(s) \xrightarrow{electrólisis} Fe^{2+} \xrightarrow{Oxidación} Fe(OH)_{3(s)}$$
(9)

Una modificación en la secuencia de esta reacción es reportada por Moreno *et al.* (2009), quien establece la oxidación de Fe⁺² a Fe⁺³ como un paso anterior a la hidrólisis del Fe⁺³, para producir Fe(OH)_{3(s)}.

c) Se reporta un tercer mecanismo que involucra una etapa de oxidación electrolítica de Fe^o a Fe⁺³, seguido de la hidrólisis para producir Fe(OH)_{3(s)}.

$$Fe^{\circ}(s) \xrightarrow{electrólisis} Fe^{3+} \xrightarrow{Oxidación} Fe(OH)_{3(s)}$$
(10)

Otros estudios (Ratnia *et al.,* 2004) reportan la formación de $Fe(OH)_{3(s)}$, sin proporcionar detalles de su formación.

Una gran cantidad de contaminantes en cuerpos de agua ha sido degradada y eliminada aplicando electrocoagulación (EC). Mollah *et al.* (2004) presentan una tabla de contaminantes removidos mediante este proceso, entre los que se encuentran colorantes, metales pesados, iones, grasas y aceites.

Asimismo, se ha determinado que la eficiencia del tratamiento depende del sistema electrolítico, el pH y la corriente.

Antes de abordar este tema, debemos definir los siguientes términos:

En la degradación de los compuestos orgánicos se monitorea la demanda química de oxígeno, DQO –parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos, disueltas o en suspensión dentro de una muestra líquida– la cual se utiliza para medir el grado de contaminación, se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mg₀₂L⁻¹) y su porcentaje de remoción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$%DQO = \frac{(\Delta DQO)_t}{DQO} *100$$
(11)

Donde $(\Delta DQO)_t$ es la remoción de DQO a un tiempo t, y DQO_o es la demanda química de oxígeno inicial, antes del tratamiento.

Densidad de corriente es la corriente eléctrica por unidad de área de electrodos, j (Acm⁻²),

$$j = \frac{l}{A} \tag{12}$$

Donde I es la corriente eléctrica (A) y A es área (cm²).

La cantidad de metal disuelto o depositado se determina mediante la ecuación:

$$w = \frac{jtM}{nF}$$
(13)

Donde:

w es la cantidad del material del electrodo disuelto (gcm⁻²) t es tiempo en s, M la masa molar del electrodo n número de electrones en la oxidación/reducción F la constante de Faraday (96500 Cmol⁻¹) (Mollah *et al.*, 2004)

La eficiencia promedio de la corriente a un tiempo t está dada por la ecuación:

$$CE(\%) = \frac{(\Delta COD)tFVs}{8lt} *100$$
(14)

Donde V_s es el volumen de solución (L), la constante 8 es la masa equivalente (geq⁻¹) del oxígeno (Brillas, Siries y Oturan, 2009).

Las ventajas de la electrocoagulación son promover la floculación por la turbulencia generada por el O_2 y el H_2 , así como la electroflotación. El equipo es fácil y simple de operar, remueve partículas coloidales, evita el uso de reactivos, no tiene partes móviles, produce menos lodo que la coagulación convencional, compatibilidad ambiental, no es necesario el control del pH, excepto para valores extremos. Sus desventajas: remplazo de electrodos, formación de una capa de óxido en el cátodo, disminuye la eficiencia, se requiere alta conductividad en el agua (Mollah *et al.*, 2001).

Otro caso puede realizarse aplicando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) , que es un fuerte oxidante (E=1.8V vs SHE) y se ha utilizado para tratar

varios contaminantes. Sin embargo, el H_2O_2 no es muy efectivo para el tratamiento de contaminantes refractarios (Benitez *et al.*, 2000). Se puede mejorar su eliminación utilizando metales de transición para catalizar la descomposición del H_2O_2 y producir radicales •OH, los cuales tienen un potencial oxidante de 2.8V vs SHE (Cañizares *et al.*, 2007b), esta reacción es conocida como Fenton (Neyens y Baeyens, 2003). El reactivo Fenton fue descubierto hace más de 100 años, pero no fue hasta los años 60 cuando se aplicó en la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos y se demostró su eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), benceno, tolueno, etilenbenceno xileno BTEX, colorantes solventes clorados, bifenilos policlorados, metales pesados (Arienzo *et al.*, 2002).

La figura 2 muestra las diferentes variantes del reactivo Fenton y la tabla 1 explica en que consiste cada caso (Qiang, Chang y Huang, 2003).



Figura 2. Variantes del reactivo Fenton





Tabla 1. Variantes del reactivo Fenton

Figura	Reacción	Características
А	Fenton Clásico	El H_2O_2 y el Fe ⁺² son adicionados externamente.
В	Reacción Fenton con regeneración de Fe	El $\rm H_2O_2$ y el Fe^+^2 son adicionados externamente, pero el Fe^+^2 es regenerado en el cátodo.
С	Electroperoxicoagu- lación	El H_2O_2 es aplicado externamente y se utiliza un ánodo de sacrificio de hierro como fuente de Fe ⁺² . Y el Fe ⁺² es regenerado en el cátodo.
D		${\rm El}{\rm H_2O_2}{\rm es}{\rm generado}{\rm en}{\rm cátodo}{\rm y}{\rm el}{\rm Fe^{+2}}{\rm se}{\rm adiciona}{\rm externamente}.$
Е	Electro-Fenton	El H_2O_2 y el Fe ⁺² son generados en el cátodo.
F	Fenton Foto asistido	La radiación UV (300-400 nm) simultáneamente genera Fe^2 y •OH.

2.1.1.2. Electroperoxicoagulación

Enfocándose en la electroperoxicoagulación EPC (figura 2), la cual se basa en utilizar un ánodo de sacrificio Fe, el cual es electrodisuelto proporcionando cantidades de Fe⁺² al efluente, y un exceso de Fe⁺³ que precipita como Fe(OH)₃ (Neyens y Baeyens, 2003; Brillas y Casado, 2002).

La EPC aumenta el poder oxidante del reactivo Fenton porque produce los iones ferrosos *in situ*, lo cual minimiza el desperdicio de los radicales •OH, y la cantidad requerida de H_2O_2 , y debido a la posibilidad de la conversión electroquímica de los iones ferrosos mediante la reacción (17), se mejora considerablemente la eficiencia y minimiza la cantidad de Fe(OH)₃ formado.

En la tabla 2 se muestra una amplia recopilación de las reacciones que se llevan a cabo con el reactivo Fenton.

	React	ciones		K (s ⁻¹ o M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
15	Fe°(s)	\longrightarrow	Fe ⁺² _(aq) + 2e ⁻		(Arienzo <i>et al.,</i> 2001)
16	$Fe^{+2} + H_2O_2$	\longrightarrow	$Fe^{+3}+ \bullet OH + OH^{-}$	55	(De Laat y Le, 2005)
17	$Fe(III) + H_2O_2$	\longrightarrow	$Fe(II)+HO_2\bullet/O_2\bullet+H^+$	2.0X10 ⁻³ M ⁻¹ s ⁻¹	(Duesterberg et al., 2008)
19	$Fe(III) + HO_2 \bullet/O_2 \bullet$	\longrightarrow	Fe(II) +O ² +H ⁺	1.76.X10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹	(Duesterberg et al., 2008)
20	Fe (II)+ HO•	\longrightarrow	Fe (III) + OH	3.2X10 ⁸	(Duesterberg et al., 2008)
21	Fe (II)+ HO ₂ •/O ₂ •	\longrightarrow	Fe (III) + H_2O_2	1.34X10 ⁶	(Duesterberg et al., 2008)
22	$Fe^{+3} + H_2O$	\rightleftharpoons	FeOH ²⁺ + H ⁺	2.9X10 ⁻³ M	(De Laat y Gallard, 1999)
23	Fe ⁺³ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons	Fe(OH) ₂ + 2H ⁺	7.62X10 ⁻⁷ M ²	(De Laat y Gallard, 1999)
24	2Fe ⁺³ + 2H ₂ O	\longleftrightarrow	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁴ + 2H ⁺	0.8X10 ⁻³ M	(De Laat y Gallard, 1999)
25	Fe ⁺³ + H ₂ O ₂	\longleftrightarrow	Fe ⁺³ (HO ₂) ²⁺ + H ⁺	3.1X10 ⁻³	(De Laat y Gallard, 1999)
26	Fe ⁺² +H ₂ O	\rightleftharpoons	FeOH ⁺ + H ⁺	1.90s ⁻¹	(De Laat y Gallard, 1999)
27	$FeOH^{2+} + H_2O_2$	\longleftrightarrow	Fe(III)(OH)(HO ₂)+ H+	2X10-4	(De Laat y Gallard, 1999)
28	FeOH + +H ₂ O ₂	\longrightarrow	Fe ⁺³ +•OH +2HO ⁻	5.9X10 ⁶	(De Laat y Gallard, 1999)
29	FeHO ₂ ⁺²	\longrightarrow	Fe ⁺² +HO₂●	2.3X10 ⁻³	(De Laat y Le, 2005)
30	FeOH⁺ +● OH	\longrightarrow	Fe ⁺³ +2OH ⁻	2.7X10 ⁸	(De Laat y Le, 2005)
31	Fe(II)+ HO₂●	\longrightarrow	Fe ⁺³ +HO ₂	1.2X10 ⁶	(De Laat y Le, 2005)
32	Fe(II) +O ₂ •	\longrightarrow	Fe ⁺³ +O ₂ ²⁻	1X10 ⁷	(De Laat y Le, 2005)
33	$Fe(III) + HO_2 \bullet$	\longrightarrow	Fe ⁺² +O ₂ +H ⁺	2 X10 ⁴ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat y Le, 2005,
34	Fe(III) (HO ₂) ⁺²	\longrightarrow	$Fe^{2+} + HO_2 \bullet$	2.7 X 10 ⁻³ s ⁻¹	(De Laat y Gallard, 1999)
35	Fe ⁺³ (OH)(HO ₂) ⁺	\longrightarrow	$Fe^{2+} + HO_2 \bullet + OH^-$	2.7 X 10 ⁻³ s ⁻¹	(De Laat y Gallard, 1999)
36	$Fe^{2+} + HO_2 \bullet$	\longrightarrow	Fe(III) (HO ₂) ²⁺	1.2 X10 ⁶	(De Laat y Gallard, 1999)
37	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet^-} + H^+$	\longrightarrow	Fe(III) (HO ₂) ²⁺	1.0 X10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat y Gallard, 1999)
38	$Fe(III) + HO_2 \bullet$	\longrightarrow	$Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$< 2 X 10^3 M^{-1} s^{-1}$	(De Laat y Gallard, 1999)
39	Fe(II)+ O₂●	$\stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow}$	$Fe^{3+} + O_2^{-2}$	1.0 X 10 ⁷	(De Laat y Le, 2005)
40	Fe ⁺³ + O ₂ •	\longrightarrow	Fe ²⁺ + O ₂	5 X 10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat y Le, 2005)
41	$H_2O_2 + \bullet OH$	\longrightarrow	$HO_2 \bullet / O_2 \bullet + H_2O$	3.3X10 ⁷	(De Laat y Le, 2005)
42	$HO_2 \bullet / O_2 + \bullet HO_2 \bullet / O_2 \bullet$	\longrightarrow	H ₂ O ₂	2.33X10 ⁶	(Duesterberg et al., 2008)
43	$HO \bullet + HO_2 \bullet / O_2 \bullet$	\longrightarrow	$H_2O_2 + O_2$	7.15X10 ⁹	(Duesterberg et al., 200 8)
44	HO∙ +HO∙	\longrightarrow	H ₂ O ₂	5.2 X10 ⁹	(Duesterberg et al., 2008)
45	H ₂ O ₂	\rightleftharpoons	HO ₂ +H+	1.26X10 ⁻² s ⁻¹	(De Laat and Le, 2005)

Tabla 2. Reacciones involucradas en reactivo Fenton

Continúa...

	Rea	cciones		K (s ⁻¹ o M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
46	HO₂●	${\longleftrightarrow}$	O ²⁻ + H ⁺	1.58X 10 ⁵ s ⁻¹	(De Laat and Gallard, 1999)
47	O ²⁻ + H+	\longrightarrow	$HO_2 \bullet$	1 X10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat and Gallard, 1999)
48	$HO_2 \bullet + O_2 \bullet^- + H_2O$	\longrightarrow	$H_2O_2 + O_2 + OH^2$	9.7 X10 ⁷ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat and Gallard, 1999)
49	$H_2O_2 + HO_2 \bullet$	\longrightarrow	$OH \bullet + O_2 + H_2O$	0.5	(De Laat and Le, 2005)
50	$HO_2 \bullet + HO_2 \bullet$	\longrightarrow	$H_2O_2 + O_2$	8.3 X10 ⁵	(De Laat and Gallard, 1999)
51	$HO_2 \bullet + O_2 \bullet^-$	\longrightarrow	HO ₂ ⁻ + O ₂	9.7 X10 ⁷	(De Laat and Le, 2005)
52	•OH + HO ₂ •	\longrightarrow	$H_{2}O + O_{2}$	0.71X10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat and Gallard, 1999)
53	•OH+ O ₂ •*	\longrightarrow	$OH^{-}+O_{2}$	1.01X 10 ¹⁰ M ⁻¹ s ⁻¹	(De Laat and Gallard, 1999)
54	H⁺ + OH [.]	\longleftrightarrow	H ₂ O	1 X10 ²⁰	(De Laat and Le, 2005)

El radical •OH puede extraer un átomo de hidrógeno e iniciar una reacción en cadena de acuerdo con las siguientes reacciones:

RH + ●OH	\longrightarrow	$H_2O + R \bullet$ propagación	(55)
$R \bullet + H_2O_2$	\longrightarrow	ROH + ●OH	(56)
$R \bullet + O_2$	\longrightarrow	ROO•	(57)

Los radicales orgánicos producidos en la reacción (55), se oxidan con el Fe $^{\rm +3}$ o reducidos por el Fe $^{\rm +2}$

R● + Fe ⁺³	\longrightarrow	$R^{+} + Fe^{+2}$	(58)

 $R^{\bullet} + Fe^{+2} \longrightarrow R^{-} + Fe^{+3}$ (59)

$$2R\bullet \longrightarrow R-R \tag{60}$$

De las reacciones anteriormente listadas se debe prestar especialmente atención a las reacciones (20) y (55) pues son competitivas, en la reacción (20) se consumen los radicales •OH desperdiciándolos. Entonces el Fe⁺² actúa como reactivo y no como catalizador. La regeneración del Fe⁺² es controlada por la transferencia de electrones entre el Fe⁺³ y el cátodo y por la transferencia de masa del Fe⁺³ a través de la interface solución-cátodo. La formación de Fe(OH)₃ no solamente disminuye la concentración de hierro, sino que además inhibe la regeneración del Fe⁺².

Un exceso de RH dificulta la reacción entre el ion ferroso y el radical •OH, con lo cual se ve favorecida la reacción (55).

En la reacción (41) el H_2O_2 actúa como un consumidor de radicales •OH y no como iniciador de la reacción (55).

Los contaminantes son removidos por la acción combinada de la oxidación del radical •OH y la coagulación promovida por Fe(OH)₃, por esta razón se tienen altas eficiencias, en las primeras etapas de degradación, pues domina la oxidación con •OH y posteriormente impera la polimerización o coagulación (Brillas y Casado, 2002). Los avances en el sistema Fenton se enfocan en estudiar las características de los reactivos y las variables como pH, T, cantidad de compuesto orgánico, Fe⁺², Fe⁺³ y H₂O₂.

En el presente trabajo se muestran y comparan dos procesos electroquímicos para el tratamiento de agua con una concentración conocida de fenol, utilizando electrodos de hierro a diferentes valores de pH e intensidad de corriente.

3. Metodología

Se emplean electrodos de hierro de 10 cm*5 cm, ácido sulfúrico, sulfato de sodio, hidróxido de sodio, peróxido, 4-aminoantipirina, ferrocianuro de potasio e hidróxido de amonio. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda sin división con capacidad de 300 mL, similar a la mostrada en la figura 3 y se aplicó corriente eléctrica mediante una fuente de poder (GWINSTEK GPR-1820HD). La distancia entre electrodos fue de 2 cm.



Figura 3. Celda electroquímica para llevar a cabo EC y EPC

- 1. Fuente de poder
- 2. Celda electroquímica
- 3. Electrodos de hierro
- 4. Parrilla de agitación

Para la caracterización fisicoquímica se realizaron estudios de Demanda Química de Oxígeno (DQO), turbiedad y color según lo indica el Standard Methods de 1990. La DQO se midió a 420 nm empleando reactivo HACH HD, color a 455 nm y la turbidez a 840 nm (FAU). Mientras que la concentración de fenol se determinó con base en NMX-AA-050-SC-FI-2001.

Antes y durante el tratamiento electroquímico se midió con un potenciómetro HANNA HI 9811 y ajusto el pH de la solución fenólica con soluciones 0.1M, 0.01M H_2SO_4 o NaOH.

4. Resultados y discusión

4.1. Influencia de la intensidad de corriente I y el pH en la EC

A continuación se abordará un caso de estudio donde se establece cómo influyen la intensidad de corriente I y el pH en la EC.

Se somete una solución de fenol con una concentración de 10 mgL⁻¹ equivalente a 20 mgL⁻¹ de DQO, con una turbidez 0 FTU y color de 0, a electrocoagulación; usando Na_2SO_4 como electrolito soporte, en un reactor agitado, similar al mostrado en la figura 2, provisto con dos electrodos de hierro con dimensiones de 10cm*5cm bajo las condiciones mostradas en la tabla 3.

Experimento	Corriente, A	рН
EC-1	2	3 sin control
EC-2	4	3 sin control
EC-3	2	3 con control
EC-4	4	3 con control

Tabla 3. Nomenclatura y condiciones preliminaresde los tratamientos EC

Durante el periodo de tratamiento se monitorea color, turbidez (FTU) y DQO (mgO₂L⁻¹) y se calcula wFe⁺², w Fe⁺³ y % DQO para los diferentes tratamientos de EC, los cuales se muestran en la tabla 4.

Experimento	j, Acm ⁻²	w Fe ⁺² , gcm ⁻²	w Fe ⁺³ , gcm ⁻²	Color, Pt-Co	DQO, mg L ^{.1}	% DQO	Turbidez, FTU
EC-1	0.01	1.04*10-2	6.94*10 ⁻³	94	10.4	47	14
EC-2	0.02	2.08*10-2	1.39*10 ⁻²	57	10	50	7
EC-3	0.01	1.04*10-2	6.94*10 ⁻³	0	18	10	0
EC-4	0.02	2.08*10-2	1.39*10 ⁻²	1	5	74	1

Tabla 4. Nomenclatura y resultados obtenidos para los tratamientos de EC

En la figura 4 se muestra la disminución de DQO en función del tiempo para los cuatro tratamientos de EC descritos en la tabla 4. En esta figura se puede observar que a los 30 min se incrementa la DQO debido a una posible interferencia con el Fe(II).

Figura 4. Curva de eliminación de DQO en función del tiempo, para los tratamientos de EC



Al comparar los tratamientos EC-1 y EC-2, donde se aplica una corriente de 2 A (100 Am⁻²) y 4 A (200 Am⁻²), respectivamente, sin control de pH, se determina que un aumento en la densidad de corriente no contribuye sustancialmente en la disminución de DQO. Los datos mostrados en la figura 4 indican una remoción de DQO de 47% y 50 % de remoción para EC-1 y EC-2, que coinciden con los resultados obtenidos. Para otros autores, como Linares *et al.* (2009), la remoción de contaminantes orgánicos de un complejo industrial, determinó que al aplicar una corriente de 45.45 Am⁻² se logra una remoción de DQO del 70%, y al aumentar la corriente a 60.6Am⁻² solamente se obtiene un 73% de remoción, por lo que existe la posibilidad de que se desperdicie la corriente y tenga como consecuencia el calentamiento de la solución reactiva.

Sin embargo, al comparar los datos de color y turbidez para los tratamientos EC-1 y EC-2 se presentan valores altos entre 14 y 7 en turbidez; además de 94 y 57 en color. Esto es debido a que el 50% de Fe(II) electrogenerado se encuentra como Fe(OH)_{2 (s)} cuando llega a pH 8 como se puede observar en la figura 5 (Barrera-Díaz *et al.*, 2011), por lo que en este caso no existe una coagulación adecuada. Es posible que una parte de Fe(II) se oxide a Fe(III) y al estar a bajas concentraciones proporciona color y turbidez a las muestras.

Figura 5. Diagramas de distribución de espe-



Fuente: Barrera-Díaz et al. (2011)

Por otro lado, cuando se controla el pH del sistema (EC-3 y EC-4), el comportamiento de la DQO muestra 10% y 74% de eliminación respectivamente. El color y la turbidez permanecen sin cambio con respecto a sus valores iniciales. Esto es asociado a que la especie de Fe predominante a estas condiciones es el Fe(III) y, de acuerdo con el diagrama de distribución de especies (figura 6, Barrera *et al.* 2011), el 99.9% corresponde a la formación de Fe(OH)₃, especie que contribuye mayoritariamente en la coagulación del fenol y, por lo tanto, en su eliminación.

Se concluye que la densidad de corriente y el pH controlan la velocidad de reacción, pues determinan la cantidad de Fe(II) y Fe(III) producida y consecuentemente la producción de coagulante, además ajusta la velocidad y tamaño de burbujas afectando el crecimiento del floc (Modirshahla *et al.*, 2008).





Fuente: Barrera-Díaz et al. (2011)

4.2. Influencia de la intensidad de corriente I y el pH en la EPC

A continuación se aborda un caso de estudio, donde se establece cómo influyen la intensidad de corriente (I) y el pH en la EPC.

Se somete una solución de fenol con una concentración de 10 mgL-1, equivalente a 20 mgL-1 de DQO con una turbidez 0 FTU y color de 0 Pt-Co, al tratamiento de electroperoxicoagulación EPC, empleando sulfato de sodio como electrolito soporte, en un reactor agitado (similar al mostrado en la figura 2c), provisto con 2 electrodos de hierro con dimensiones de 10cm*5cm; bajo las condiciones mostradas en la tabla 5.

Experimento	Corriente, A	рН
EPC-1	2	3 con control
EPC-2	2	3 sin control
EPC-3	4	3 con control
EPC-4	4	3 sin control

Tabla 5. Nomenclatura y condiciones preliminares de tratamiento EPC

Se obtienen los resultados de color, turbidez y DQO para los diferentes tratamientos de EPC, los cuales se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Nomenclatura	y resultados obtenidos p	ara los tratamientos de EC
-----------------------	--------------------------	----------------------------

Experimento	j, Acm ⁻²	w Fe ⁺² , gcm ⁻²	w Fe ⁺³ , gcm ⁻²	Color, Pt-Co	DQO, mg L ⁻¹	% DQO	Turbidez, FTU
EPC-1	0.01	1.04*10-2	6.94*10 ⁻³	0	ND	100	0
EPC-2	0.01	1.04*10-2	6.94*10 ⁻³	0	6	71	0
EPC-3	0.02	2.08*10-2	1.39*10-2	1	ND	100	1
EPC-4	0.02	2.08*10-2	1.39*10 ⁻²	1	1	95	1

En la figura 7 se muestra la disminución de DQO en función del tiempo para los cuatro tratamientos de EPC. Se observa que a los 30 minutos de tratamiento los sistemas ECP-2 y ECP-4 presentan un incremento de DQO que es asociado a las interferencias del Fe(II) y H_2O_2 ya que en estos casos no se controla el pH, disminuyéndose la posibilidad de que se lleve a cabo la reacción de Fenton (16).



Figura 7. Curva de eliminación de DQO en función del tiempo, para los tratamientos de EPC

Al comparar los tratamientos EPC-2 y EPC-4, aplicando una corriente de 2 A (100 Am⁻²) y 4 A (200 Am⁻²), respectivamente, sin control de pH, se determina que un aumento en la densidad de corriente contribuye sustancialmente en la disminución de DQO. Los datos mostrados en la figura 7 indican una remoción de DQO del 71% y 95 % de remoción para EPC-2 y EPC-4, correspondiente. Esto está de acuerdo con otros estudios, en los cuales se ha reportado hasta un 90% de remoción de fenol en 30 minutos, cuando se aplica una densidad de corriente 3.5 A/cm⁻² a electrodos de acero inoxidable y carbón. Este tiempo es reducido a sólo 10 minutos, incrementando la densidad de corriente 7.5 Acm⁻² (Cañizares *et al.*, 1999).

El efluente experimenta un aumento de pH debido a la continua producción de OH⁻ en el cátodo por la reacciones (16, 20, 30, 48,53) y es consumido para formar Fe(OH)₃. A un pH>4 los iones Fe⁺² son inestables y son fácilmente transformados a Fe⁺³, los cuales forman complejos con los radicales hidroxilo. Además, bajo condiciones alcalinas el H₂O₂ pierde su poder oxidante, debido a que se promueve su descomposición a O₂ y H₂O reacción (49).

Por otro lado, cuando se controla el pH del sistema (EPC-1 y EPC-3), el comportamiento de la DQO muestra 100% de eliminación para ambos

casos. Esto está asociado a que la especie de Fe predominante a estas condiciones es el Fe(II), la cual contribuye mayoritariamente en la reacción Fenton (16) y, por lo tanto a, la mineralización del fenol. Lo que concuerda con numerosas investigaciones que establecen el rango óptimo de pH para el reactivo Fenton de 2-4 (Pignatello, Oliveras y Mackay 2006; Arienzo *et al.*, 2001). Así también Pignatello describe un incremento en la constante de la reacción (16) (Pignatello, Oliveras y Mackay 2006; Neyens y Baeyens, 2003).

El tratamiento EPC-1 es considerado el más eficiente, porque requiere menor consumo de corriente eléctrica y remueve el 100% DQO comparado con los otros tratamientos.

Por los resultados anteriormente expuestos, se eligen los experimentos EC, EPC-1 y EPC-2 para estudiar la cinética de remoción del fenol; se utiliza una concentración inicial de fenol de 850 mgL⁻¹(9.03X10⁻³ molL⁻¹) y un tiempo de tratamiento de 30 min. En la figura 8 se muestran los perfiles de concentración.

Los datos de la figura 8 se analizaron mediante el método integral para determinar el orden de la reacción y la constante cinética correspondiente. En la tabla 7 se muestran los resultados de dicho análisis



Figura 8. Perfiles de concentración (EPC-1), (EPC-2) y (EC).

Experimento	Intervalo de concentración molL-1	Orden de reacción	Constante cinética	r ²
EC	9.07X10 ⁻³ a 5.27X10 ⁻³	2	0.0470Lmol ⁻¹ s ⁻¹	0.9938
EPC1	9.73X10 ⁻³ a 2.68X10 ⁻⁴	0	3.16*10-4molL ⁻¹ s ⁻¹	1
EPC1	1.37X10 ⁻⁴ a 2.53X10 ⁻⁵	1	0.02805167 s ⁻¹	0.999
EPC2	8.81X10 ⁻³ a 3.54X10 ⁻⁴	0	2.82*10 ⁻⁴ Lmol ⁻¹ s ⁻¹	1
EPC2	3.10X10 ⁻⁴ 7.58X10 ⁻⁵	1	0.02277 s ⁻¹	0.9916

Tabla 7. Cinética de reacción para los perfiles de concentración

De la tabla 7 se desprende que el proceso de electroperoxicoagulación es independiente de la concentración en un rango de concentración de 9.73X10⁻³ molL⁻¹ a 2.68X10⁻⁴ molL⁻¹; sin embargo, a partir de una concentración de 1.37X10⁻⁴ el orden global es 1. Este cambio de orden de reacción muy probablemente está indicando una diferencia de mecanismo o bien, de paso controlante en el mismo. Es posible que la generación de radicales •OH disminuya por la formación de complejos Fe⁺³ con sulfato (De Laat y Le, 2005), lo cual evita la formación nuevamente de Fe⁺² y por lo tanto, las reacciones (16) y (17) se ven desfavorecidas. Esto indica que los contaminantes son removidos por la acción combinada de la oxidación del radical •OH y la coagulación promovida por Fe(OH)₃, por esta razón se tienen altas eficiencias en las primeras etapas de degradación, pues domina la oxidación con •OH y posteriormente impera la polimerización o coagulación (Brillas y Casado, 2002). El proceso de electrocoagulación, sin embargo, muestra una dependencia constante de orden 2 con la concentración, esto se debe a que en este proceso no hay peróxido de hidrógeno y, por lo tanto, las reacciones (16) y (17) son inexistentes. Más aún, de acuerdo con la figura 5 (Barrera-Díaz et al., 2011) las especies existentes son FeSO⁺⁴ FeHSO₄²⁺, Fe(SO₄)²⁻. Es de esperarse que la concentración de estas especies coagulantes sea menor conforme el tiempo pasa, disminuyendo la probabilidad de que se encuentre con la materia orgánica y la oxide.

5. Conclusión

Después de comparar ambos procesos electroquímicos -EC y EPC-, se puede concluir que el mejor tratamiento para la remoción del fenol es la EPC bajo las siguientes condiciones: 2A y ajuste de pH a 3, pues así se logra una remoción del 99% y una mineralización completa en 2 minutos de tratamiento, comparada con la EC que sólo logra 41% de remoción en un tiempo de 30 minutos.

Se comprueba que para que se lleve a cabo la reacción Fenton es necesario tener un pH ácido y el gran poder oxidante del radical •OH.

6. Referencias

- Agladze, G.R. *et al.* (2007). The "In-cell" and "Ex-cell" Fenton Treatment of Phenol, 4-Chlorophenol and Aniline. *Journal of applied electro-chemistry*, *37*(3), 385-393.
- Ammar, S. *et al.* (2006). Electrochemical Degradation of the Dye Indigo Carmine at Boron-Doped Diamond Anode for Wastewaters Remediation. *Environmental Chemistry Letters*, 4(4), 229-233.
- Arienzo, M., Adamo, P., Chiarenzelli, J., Bianco, M.R. and De Martino, A., 2002. Retention of Arsenic on Hydrous Ferric Oxides Generated by Electrochemical Peroxidation. Chemosphere. 48: 1009-1018.
- Arienzo, M., Chiarenzelli, J., Scrudato, R., Pagano, J., Falanga L. & Connor B. 2001. Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). Chemosphere, 44, 1339-1346.
- Baena, N.M., 2005. Degradación de Fenol Mediante Aireación y Foto Fenton: Estudio de las Variables de Operación A\a Nivel Planta Piloto. Tesis Maestria. Instituto Politecnico Nacional.
- Barrera-Díaz, C., Linares-Hernández, I., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. and Balderas-Hernández, P., 2008. *Removal of Biorefractory Compounds in Industrial Wastewater by Chemical and Electrochemical Pretreatments*. Ind. Eng. Chem. Res. 48: 1253-1258.
- Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Roa, G. and Bernal-Martinez, L., 2011. *Physicochemical Aspects of Electrocoagulation*. Sep. and Purif. Rev. 40: 1-24.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L. and Rubio, F.J., 2000. Contribution of Free Radicals To Chlorophenols Decomposition by Several Advanced Oxidation Processes. Chemosphere. 41: 1271-1277.

- Boye, B., Marième, Dieng, M. and Brillas, E., 2003. Electrochemical Degradation of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Medium by Peroxi-Coagulation. Effect of Ph and UV Light. Electrochim. Acta. 48: 781-790.
- Brillas, E., Boye, B., Baños, M.Á., Calpe, J.C. and Garrido, J.A., 2003. Electrochemical Degradation of Chlorophenoxy and Chlorobenzoic Herbicides in Acidic Aqueous Medium by the Peroxi-Coagulation Method. Chemosphere. 51: 227-235.
- Brillas, E. and Casado J., 2002. Aniline Degradation by Electro-Fenton (R) and Peroxi-coagulation Processes Using a Flow Reactor for Wastewater Treatment. Chemosphere. 47: 241-248.
- Brillas, E., Sires, I. and Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chem. Rev. 109: 6570-6631.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. and Arrighi, L., 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. J. Hazard. Mater. 160: 265-288.
- Canton, C., Esplugas, S. and Casado, J., 2003. *Mineralization of Phenol in Aqueous Solution by Ozonation Using Iron or Copper Salts and Light*. Appl. Catal. B-Environ. 43: 139-149.
- Cañizares, P., Domínguez, J. A., Rodrigo, M. A., Villaseñor, J. and Rodríguez, J., 1999. Effect of the Current Intensity in the Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes at An Activated Carbon and Steel Anode. Ind. Eng. Chem. Res. 38: 3779-3785.
- Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Sáez, C. and Rodrigo, M.A., 2007a. Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 6189-6195.
- Cañizares, P., Lobato, J., Paz R., Rodrigo, M.A. and Sáez, C., 2007b. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Olive-Oil Mills Wastewater. Chemosphere. 67: 832-838.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M., 2005. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon-A Critical Review. Chemosphere. 58: 1049-1070.

- De Laat, J. and Gallard, H., 1999. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. Environ. Sci. Technol. 33: 2726-2732.
- De Laat, J. and Le, T.G., 2005. *Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H2O2* System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions. Environ. Sci. Technol. 39: 1811-1818.
- Dehkordi, A.M. and Ebrahimi, A. A., 2009. Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol in a New Two-Impinging-Jets Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 48: 10619-10626.
- Duesterberg, C.K., Mylon S.E. and Waite, T.D., 2008. *pH Effects on Iron-Cat-alyzed Oxidation using Fenton's Reagent*. Environ. Sci. Technol. 42: 8522-8527.
- Egusquiza, M.G., Romanelli G.P., Cabello, C.I., Botto I.L. and Thomas H.J., 2008. Arene and Phenol oxidation with Hydrogen Peroxide Using Sandwich Type Substituted Polyoxometalates as Catalysts. Catal. Commun. 9: 45-50.
- Gimeno, O., Carbajo M., Beltrán F.J. and Rivas F.J. 2005. *Phenol and Sub*stituted Phenols Aops Remediation. J. Hazard. Mater. 119: 99-108.
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Centellas, F. and Brillas, E. 2008. *Mineralization of Salicylic Acid in Acidic Aqueous Medium by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Platinum and Boron-Doped Diamond as Anode and Cathodically Generated Hydrogen Peroxide*. Water Res. 42: 499-511.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2009). *Estadísticas a Propósito del día Mundial del Agua Datos Nacionales*. Artículo en línea, disponible en: http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/Contenidos/estadisticas/2009/Agua09.doc. Consultado el 22 de marzo de 2009.
- Juang, R.S. and Tsai, S.Y. 2006. Growth kinetics of Pseudomonas Putida in the Biodegradation of Single and Mixed Phenol and Sodium Salicylate. Biochem. Eng. J. 31: 133-140.
- Khoufi, S., Feki, F. and Sayadi, S., 2007. *Detoxification of Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation and Sedimentation Processes*. J. Hazard. Mater. 142: 58-67.

- Kyriacou, A., Lasaridi K.E., Kotsou, M., Balis C. and Pilidis, G., 2005. Combined Bioremediation and Advanced Oxidation of Green Table Olive Processing Wastewater. Process Biochem. 40: 1401-1408.
- Lakshmanan, D., Clifford, D.A. and Samanta, G., 2009. *Ferrous and Ferric Ion Generation during Iron Electrocoagulation*. Environ. Sci.Techn. 43: 3853-3859.
- Lazarova, Z. and Boyadzhieva, S., 2004. Treatment of Phenol-Containing Aqueous Solutions by Membrane-Based Solvent Extraction in Coupled Ultrafiltration Modules. Chem. Eng. J. 100: 129-138.
- Martinez-Huitle, C.A. and Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Appl. Catal. B-Environ. 87: 105-145.
- Modirshahla, N., Behnajady, M. A. & Mohammadi-Aghdam, S., 2008. Investigation of the Effect of Different Electrodes and their Connections on the Removal Efficiency of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Electrocoagulation. J. Hazard. Mater. 154: 778-786.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky P., Gomes, J.A.G., Kesmez M., Parga, J. and Cocke D.L., 2004. *Fundamentals, Present and Future Perspectives* of *Electrocoagulation*. J. Hazard. Mater. 114: 199-210.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga J.R. and Cocke D.L., 2001. Electrocoagulation (EC), Science and Applications. J. Hazard. Mater. 84: 29-41.
- Moreno, C.H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E. and Garcia, C. 2009. *Electrochemical Reactions for Electrocoagulation Using Iron Electrodes*. Ind. Eng. Chem. Res. 48: 2275-2282.
- Neyens, E. and Baeyens, J., 2003. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. J. Hazard. Mater. 98: 33-50.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E. and Mackay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Crit. Rev. Environ. Sci. Techn. 36: 1-84.

- Qiang, Z., Chang, J.H. and Huang, C.P., 2003. *Electrochemical Regeneration of Fe*²⁺ *in Fenton Oxidation Processes*. Water Res. 37: 1308-1319.
- Ratna, K.P., Chaudhari, S., Khilar, K.C. and Mahajan, S.P., 2004. *Removal of Arsenic from Water by Electrocoagulation*. Chemosphere. 55: 1245-1252.
- Yamamoto, T., Kim S.I., Chaichanawong, J., Apiluck, E.U. and Ohmori, T., 2009. *Removal of Aqueous Organic Pollutants By Adsorption-Catalytic Process Using Mesoporous Carbon Beads Loaded With Metal Oxides*. Appl. Catal. B-Environ. 88: 455-461.