



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN POR MEDIO DE
OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA POTENCIADA CON
AGENTES OXIDANTES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

PAOLA YAMITH BUCIO RODRÍGUEZ

DIRIGIDA POR:

**DRA. GABRIELA ROA MORALES
DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ**

TOLUCA, EDO. DE MÉX., ENERO DE 2020

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DRA. GABRIELA ROA MORALES, Y EL DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA AMBIENTAL II UBICADO EN EL SEGUNDO PISO DEL CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE UAEMéx-UNAM. PERTENECE AL PROGRAMA DE CIENCIAS AMBIENTALES, EL ÁREA DE CALIDAD AMBIENTAL Y A LA LÍNEA DE INVESTIGACIÓN “PREVENCIÓN, CONTROL Y EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN”. FUE REGISTRADO ANTE LA SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS DE LA UAEMEX (SIYEA) CON EL NÚMERO DE REGISTRO MACIAS-0318 Y CONTÓ CON EL APOYO FINANCIERO DE CONACyT MEDIANTE LA BECA PARA ESTUDIOS DE POSGRADO 474862.

AGRADECIMIENTOS

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) POR LA BECA OTORGADA PARA ESTUDIOS DE POSGRADO NÚMERO 474862.

AL CONSEJO MEXIQUENSE DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (COMECYT) POR EL APOYO OTORGADO PARA LA TITULACIÓN NÚMERO 19BTIIM0053.

A LA DRA. GABRIELA ROA MORALES Y AL DR. CARLOS E. BARRERA DÍAZ POR SU ATENCIÓN, SU DIRECCIÓN Y MOTIVACIÓN PARA EL DESARROLLO DE ESTE PROYECTO. POR SUS ESFUERZOS, SU CONFIANZA Y COMPROMISO.

AL DR. MANUEL RODRIGO POR RECIBIRME Y HACERME PARTE DE SU EQUIPO DE TRABAJO DURANTE MI ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN. POR TODO SU APOYO Y ENTUSIASMO.

A PACO, PORQUE SIN ÉL NADA DE ESTO HUBIERA SIDO POSIBLE. ♥

Tabla de contenido

ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	5
I. RESUMEN	7
II. ABSTRACT	8
III. INTRODUCCIÓN	9
CAPITULO I. MARCO TEÓRICO	12
1.1 PROBLEMÁTICA ACTUAL.....	12
1.2 EL PAPEL DE LA INDUSTRIA TEXTIL.....	12
1.3 COLORANTES	14
1.4 ÍNDIGO CARMÍN (IC)	16
1.5 NORMATIVIDAD	18
1.6 SISTEMAS DE TRATAMIENTO.....	18
1.6.1 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	20
1.6.1.1 ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADOS CON BORO (DDB).....	21
1.6.2 AGENTES OXIDANTES.....	24
1.6.2.1 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (HP).....	26
1.6.2.2 ÁCIDO PERACÉTICO (PAA).....	28
CAPITULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	31
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	31
2.2 HIPÓTESIS.....	32
2.3 OBJETIVOS.....	32
2.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	32
2.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
CAPITULO III. METODOLOGÍA	34
<i>Tipo de estudio.....</i>	<i>34</i>
<i>Variables de operación.....</i>	<i>35</i>
3.1 REACTIVOS	35
3.2 SOLUCIONES ESTÁNDAR	36
3.3 DISPOSITIVOS.....	36
3.4 IDENTIFICACIÓN INICIAL DE ÍNDIGO CARMÍN.....	36
3.5 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO.....	37
3.5.1 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE Y PH ÓPTIMOS.....	37
3.5.2 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO CON ELECTRODOS DE DDB Y ACERO INOXIDABLE	38
3.5.3 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO CON AGENTES OXIDANTES	39
3.6 TRATAMIENTO CON AGENTES OXIDANTES CATALIZADOS CON COBRE	40
3.7 EVALUACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS	41
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1 IDENTIFICACIÓN INICIAL DE ÍNDIGO CARMÍN.....	43
4.2 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE (J) Y PH ÓPTIMOS.....	46
4.3 DEGRADACIÓN POR ELECTROOXIDACIÓN CON ÁNODO DE DDB (EO).....	50
4.4 DEGRADACIÓN CON AGENTES OXIDANTES (AO)	51
4.5 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO ACOPLADO CON AGENTES OXIDANTES (EO+PAA/HP).....	52
4.5 TRATAMIENTO CON ELECTRODOS DE COBRE (CP)	56

4.6	TRATAMIENTO ACOPLADO CON ELECTRODOS DE COBRE Y AGENTES OXIDANTES.....	56
4.7	EVALUACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS	59
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....		64
FINANCIAMIENTO		65
ANEXOS.....		67
REFERENCIAS.....		71

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Clasificación, ventajas e inconvenientes de los sistemas de tratamiento (Fuente: Vallet Sánchez, 2013).</i>	19
<i>Tabla 2. Estudios que se han realizado utilizando electrodos de DDB (Fuente: Elaboración Propia).</i>	24
<i>Tabla 3. Estudios que se han realizado utilizando PAA (Fuente: Elaboración Propia).</i>	29
<i>Tabla 4. Variables de operación (Fuente: elaboración propia).</i>	35
<i>Tabla 5. Condiciones experimentales para el tratamiento electroquímico (Fuente: elaboración propia).</i>	37
<i>Tabla 6. Características de la solución de IC (50 mg/L), electrolito soporte (BE), solución de ácido peracético (PAA) y solución de peróxido de hidrógeno (HP), antes del tratamiento (blancos).</i>	43
<i>Tabla 7. Tiempo en el que se logra una degradación total del índigo carmín por medio de oxidación electroquímica.</i>	46
<i>Tabla 8. Cinéticas de degradación de orden cero de degradación de índigo carmín por medio de oxidación electroquímica a diferentes valores de pH y densidad de corriente.</i>	49
<i>Tabla 9. Tiempo de decoloración total del IC y % de TOC después de 60 min de tratamiento con cada uno de los tratamientos.</i>	

Índice de figuras

<i>Figura 1. Estructura de índigo carmín (Fuente: Yao et al., 2014).</i>	17
<i>Figura 2. Metodología general (Fuente: elaboración propia).</i>	35
<i>Figura 3. Diagrama de la configuración experimental.</i>	40
<i>Figura 4. Espectro de absorción UV-Vis de la solución inicial de IC (50 mg/L)</i>	45
<i>Figura 5. Curva de calibración de índigo carmín pH 3.</i>	46
<i>Figura 6. Curva de calibración de índigo carmín pH 6.</i>	46
<i>Figura 7. Curva de calibración de índigo carmín pH 9.</i>	46
<i>Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis de IC durante el tratamiento electroquímico $J=40 \text{ mA/cm}^2$ y $\text{pH}=6$.</i>	47
<i>Figura 9. Efecto de la densidad de corriente (J) en la concentración respecto al tiempo durante la electrooxidación del IC ($\text{pH}=3$).</i>	48
<i>Figura 10. Efecto de la densidad de corriente (J) y el pH sobre el tiempo de degradación total del índigo carmín por oxidación electroquímica.</i>	49
<i>Figura 11. a) Espectro de absorción de concentración conocida de IC comparado con espectro de absorción después de 20 min de tratamiento electroquímico. b) Especies que se generan después de 20 min de tratamiento comparadas con el espectro de: isatín 5-sulfónico (ISA) y ácido oxámico (AO).</i>	49
<i>Figura 12. Espectro de absorción del índigo carmín durante el tratamiento electroquímico y degradación en función del tiempo (prueba a).</i>	51
<i>Figura 13. Degradación de IC durante el tratamiento con agentes oxidantes (prueba c).</i>	52
<i>Figura 14. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV-Vis. Espectro de absorción de la solución de IC durante el tratamiento electroquímico. Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA y Prueba a2: EO+HP.</i>	54
<i>Figura 15. Degradación de índigo carmín en función del tiempo por oxidación electroquímica.</i>	

<i>Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA and Prueba a2: EO+HP.</i>	54
<i>Figura 16. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV/Vis. Solución IC: solución inicial de IC 50 mg/L.</i>	
<i>Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA, Prueba a2: EO+HP después de 60 minutos de tratamiento.</i>	54
<i>Figura 17. Efecto del pH y de los agentes oxidantes en el tratamiento de oxidación electroquímica, porcentaje de aumento o disminución de cada una de las características de la solución después de la prueba a.</i>	55
<i>Figura 18. Cromatograma de iones después de 60 min de tratamiento electroquímico DDB+PAA a pH=6 (Prueba a1).</i>	56
<i>Figura 19. Cromatograma de iones después de 60 min de tratamiento electroquímico DDB+HP a pH=6 (Prueba a2).</i>	56
<i>Figura 20. De izquierda a derecha. Degradación de índigo carmín a pH=3.5, pH=6 y pH=9 con agentes oxidantes catalizados con cobre. Prueba b: sin agentes oxidantes, prueba b1: con PAA y prueba b2: con HP.</i>	59
<i>Figura 21. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV-Vis. El pH de la muestra se ajustó a 3.5, 6 y 9.5 respectivamente.</i>	59
<i>Figura 22. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a COT. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.</i>	61
<i>Figura 23. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a DQO. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.</i>	61
<i>Figura 24. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a Turbidez. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.</i>	62

I. RESUMEN

En el contexto global, las aguas contaminadas por ausencia o inadecuado tratamiento son una de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano por lo que es necesario el desarrollo de mejores y más eficaces tecnologías de tratamiento de aguas. El índigo carmín es uno de los principales contaminantes de la industria textil, encontrado con frecuencia en las aguas residuales industriales. En este estudio, el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante acoplado a un proceso de oxidación electroquímica (utilizando un ánodo de DDB) demostró una mejora del 24% sobre la electrooxidación pura, logrando una degradación completa en 25 min y eliminando el 26% de COT en 60 min de tratamiento. Se propone también otro método utilizando agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno y ácido peracético) catalizados con cobre en los que, al ajustar el pH, se logra una degradación en el mismo tiempo (25 min) y se mejora 2% la disminución del TOC con respecto al proceso de electrooxidación puro sin la necesidad de utilizar electrodos costosos y energía eléctrica. Estas técnicas representan una mejora en los costos operativos al reducir el consumo de energía en comparación con técnicas como la ozonación y el tiempo de operación con respecto a los sistemas de tratamiento biológico.

II. ABSTRACT

In the global context, water bodies contaminated by absence or inadequate treatment are one of the worst threats to human health and development, so the development of better and more efficient water treatment technologies is necessary. Indigo carmine dye is one of the main pollutants of the textile industry, often found in industrial wastewater. In this study, the use of hydrogen peroxide as an oxidizing agent coupled to an electrochemical oxidation process (using a BDD anode) demonstrated a 24% improvement over only electrooxidation achieving a complete degradation in 25 min and removing 26% of COT in 60 min. Another method is proposed using copper-catalyzed oxidizing agents (hydrogen peroxide and peracetic acid) in which, by adjusting the pH, degradation is achieved at the same time (25 min) and getting a 2% better decrease in TOC than the pure electrooxidation process, without the need for expensive electrodes and electrical energy. These techniques represent an improvement in operational costs by reducing energy consumption compared to techniques such as ozonation and operating time with respect to biological treatment systems.

III. INTRODUCCIÓN

La contaminación de agua causada por los desechos de las diversas industrias ocasiona diversos problemas de salud y ambientales. Las aguas contaminadas contienen residuos orgánicos, inorgánicos, metales pesados, bacterias, entre otros. Un grupo importante de contaminantes orgánicos son los colorantes. La descarga de aguas residuales coloreadas al ambiente es considerada como una fuente de contaminación estética y de eutrofización (Ammar et al., 2006).

Las etapas de elaboración de un producto textil involucran un gran número de operaciones que generan diversos tipos de contaminantes de estructura variada en las aguas residuales de esta industria, dentro de éstos, los colorantes son los compuestos que más aportan en concentración. Entre los colorantes más usados en esta industria para el teñido de las fibras en la elaboración de jeans se encuentra el índigo, especie que es transformada antes de su aplicación industrial en un producto más soluble como el índigo carmín (Palma Goyes et al., 2013).

El índigo carmín es un colorante sintético azul, su principal ventaja como colorante textil es su alta solubilidad en agua que facilita el teñido, aunque eso provoca una baja resistencia al lavado que genera aguas residuales azules (De Keijzer *et al.*, 2012). También se utiliza en la industria alimentaria, cosmética, en la medicina como ayuda diagnóstica e incluso como indicador (Savel, Kosin and Broz, 2015; Jiwalak *et al.*, 2010).

A través de los años se han llevado a cabo diferentes estudios para eliminar el color del agua residual, incluyendo métodos físicos (Ramesh and Sreenivasa, 2015; Palma Goyes, 2013; Hu *et al.*, 2016) químicos (de Andrade et al., 2012; Yano *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2017) y biológicos (Terres *et al.*, 2014; Cuervo Blanco *et al.*, 2016). Sin embargo, debido a su costo o complejidad, no se aplican a gran escala. En este sentido y buscando la optimización del tratamiento en la presente investigación se propone un proceso acoplado con agentes oxidantes persiguiendo la mejora de los procesos ya existente y proponiendo alternativas de tratamiento.

En el capítulo I, se aborda de manera general la problemática actual en los cuerpos de agua, así como el papel de la industria textil en la generación de agua residual coloreada y la importancia de su tratamiento. Se presentan los requisitos que exige la normatividad para las descargas de aguas industriales y se enlistan los diferentes tipos de tratamiento de aguas residuales. Se presentan las ventajas del tratamiento de electrooxidación, así como de los electrodos de diamante dopados con boro (DDB). Se define lo que es un agente oxidante y se presentan los más importantes.

En el capítulo II se expone la justificación de este proyecto, así como los objetivos e hipótesis planteados en la elaboración de esta investigación.

En el capítulo III se describe detalladamente la metodología empleada durante el desarrollo experimental del proyecto, las principales etapas experimentales son: identificación inicial del índigo carmín, tratamiento electroquímico, tratamiento con agentes oxidantes y evaluación de estos.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos, tales como curvas de calibración, cinéticas de remoción de color evaluando diferentes valores de pH, y ejecutando el tratamiento con distintas densidades de corriente. También se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas propuestas: electrooxidación pura, electrooxidación con agentes oxidantes, agentes oxidantes en solitario y catalizados con electrodos de cobre.

En el capítulo IV se señalan las conclusiones de la investigación.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

CAPITULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 Problemática Actual

El deterioro de la calidad ambiental se ha convertido en un problema muy relevante en nuestro tiempo, debido al crecimiento de la población y a la industrialización de los procesos productivos, la contaminación del aire, agua y suelo se convirtió en una amenaza para el equilibrio de los ecosistemas y la salud del hombre. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles (Vallet Sánchez, 2013).

Los recursos hídricos contaminados están teniendo un impacto negativo en el medio ambiente y en la salud humana. Una de las principales causas de contaminación del agua es por las descargas industriales, que provienen principalmente de industrias como la química, azucarera, minera, petrolera, hierro y acero, celulosa, papel y textil, entre otras (Carneiro et al., 2010; Gutiérrez Díaz, 2014). La producción industrial consume una gran parte del agua y, hasta ahora ha habido una reutilización muy limitada de las aguas residuales industriales.

En las últimas décadas, la sociedad se ha vuelto más sensible a la protección del medio ambiente contra los posibles efectos adversos de la industria química en el medio ambiente (El-Ashotoukhy, 2013).

1.2 El papel de la industria textil

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes que se vierten al agua. Esta industria utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos y varían de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela, proceso o productos químicos usados. La principal fuente de contaminación en los efluentes textiles está constituida por la presencia de

colorantes que son difíciles de degradar en sistemas de tratamiento convencionales. Cada tipo de colorante presenta propiedades físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen características recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente.

La industria textil consume enormes cantidades de agua, típicamente una fábrica de mediana escala produce aproximadamente 1000 m³ de aguas residuales por día (Stergiopoulos et al., 2014). Un efluente de la industria textil puede contener una gran cantidad de compuestos e impurezas provenientes de los materiales procesados, como son las fibras naturales; además de contener ácidos, bases, colorantes, sales, entre otros elementos que se desechan en las descargas. Es un hecho que muchos de los compuestos no permanecen en el producto textil terminado, sino que se desechan después de un uso específico.

La presencia de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe principalmente a que, durante el proceso de acabado de telas e hilos, particularmente durante el teñido, el colorante no es fijado completamente y queda un residuo del colorante que no se fijó que varía del 12 al 30% dependiendo del tipo de colorante y del proceso usado para su fijación (Piña, 2007), esto provoca que el agua residual producida contenga un color intenso y esto se refleja también en una alta demanda química de oxígeno (DQO) (Bernal et al., 2013).

Dado que la industria textil representa en nuestro país uno de los sectores de mayor importancia económica, sin duda debe también considerarse como una de las fuentes contaminantes importantes y alarmantes. Este sector ha estado en constante evolución y crecimiento para dar respuesta a la enorme demanda de la sociedad nacional e internacional (Flores Torres, 2004). México es uno de los grandes productores de mezclilla en el mundo y un proveedor muy importante para el mercado de Estados Unidos. Por lo tanto, es un país importante para la fabricación textil. Siendo México un país en desarrollo particularmente susceptible a los efectos del cambio climático, con muchas desigualdades, y con regulaciones y cumplimiento inadecuados, los recursos de agua en este país son particularmente vulnerables.

Más del 70% de los recursos de agua dulce en México están afectados por la contaminación, y los efectos para la salud y calidad de vida derivados de esa contaminación han provocado conflictos en varias partes del país (Greenpeace, 2012).

1.3 Colorantes

Los colorantes son moléculas generalmente de pequeño tamaño y su color depende de su estructura química, contienen principalmente dos grupos: el cromóforo, responsable del color, y el funcional, que se encarga de la fijación del compuesto en el material de destino. Los colorantes tienen la capacidad de penetrar y colorear los tejidos y otros materiales, se aplican en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo.

Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, mientras que una banda ancha y difusa da lugar a un color opaco.

Los colorantes orgánicos son colorantes por absorción, es decir, su acción se debe a que tienen capacidad para retener una determinada porción de luz visible que los atraviesa, de modo que presentan siempre el color resultante de las radiaciones que no absorben. En consecuencia, su color depende no sólo del tipo de rayos luminosos que absorben, sino también de la naturaleza de la luz con que son iluminados. Por lo tanto, no es posible concretar el color de una sustancia definiéndolo con precisión más que si se indica simultáneamente el tipo de luz con el que debe ser observado, en general los datos de color se refieren a la luz solar o luz del día (Klages, 1968).

Los sistemas cromóforos más importantes son:

- Cromóforos etilénicos: $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ar}$; ($n \geq 4$)
- Cromóforos azo: $-\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$
- Cromóforos aromáticos:
 - derivados del trifenilmetano: $[\text{Ar}_3\text{CH}]$

- derivados de la antraquinona
- ftalocianinas
- derivados heteroaromáticos

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo, de color azul, los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre de color turquesa muy resistente a la luz, y los derivados de triarilmetano. El principal representante de esta serie es el verde de malaquita.

La industria química ha desarrollado una amplia gama de colorantes sintéticos que permiten acceder a una gran diversidad de tonalidades. Para nombrar esta variedad de productos no se utiliza la nomenclatura sistemática sino un nombre comercial y un código numérico, que se encuentran registrados en el Índice Internacional de Color (Colour Index International). Los colorantes están clasificados en diferentes volúmenes por su aplicación tintorea, su estructura química y su nombre comercial.

Un colorante industrial ha de cumplir una serie de propiedades imprescindibles: fijarse sobre la fibra textil a teñir, tener resistencia al lavado y a la luz y cumplir determinadas condiciones de carácter sanitario. Por ello en las moléculas de colorante se introducen, además de los grupos cromóforo y auxocrómicos, grupos ácidos, básicos, alquilo u otros que les confieren buenas propiedades para el teñido de las fibras y resistencia al lavado y a la luz.

El teñido textil se refiere a los compuestos orgánicos (colorantes) que se pueden disolver en solventes apropiados, generalmente agua, estos son absorbidos por difusión en la superficie de la fibra después su paso por el interior de la solución. Las descargas de la industria textil en el proceso de teñido están formadas por dos tipos; el agua de desecho proveniente del teñido de la prenda y la del lavado de la prenda. Se estima que más del 10% de esos colorantes son desechados en las descargas de aguas textiles (Gutiérrez Díaz, 2014).

Los colorantes son materiales altamente visibles. Por lo tanto, incluso una liberación menor al medio ambiente (<0.005 mg/L) puede causar la aparición de color (El-Ashtoukhy, 2013; Bernal *et al.*, 2013). El problema de los colorantes en las aguas residuales no es sólo por lo desagradable a la vista, sino porque estos efluentes con altas concentraciones de colorantes impiden la entrada de la luz solar en el agua para los procesos de fotosíntesis de las plantas y ocasionan un grave problema en el equilibrio vital de los ecosistemas.

Según las pruebas realizadas por la Asociación Ecológica y Toxicológica de la Industria de Fabricación de Colorantes (ETAD), más del 90% de los 4000 colorantes utilizados normalmente en procesos industriales muestran cierto nivel de toxicidad (de Andrade *et al.*, 2012).

Dado que los colorantes generalmente presentan una alta estabilidad bajo la luz solar y resistencia al ataque microbiano y la temperatura, la gran mayoría de estos compuestos no son degradables en las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales, consecuentemente, los tratamientos físicos, biológicos o químicos tienen que utilizarse para degradarlos completa o parcialmente. Otras tecnologías están disponibles para tratar estos efluentes como la coagulación/floculación, carbón activado y ósmosis inversa, pero sólo transfieren el contaminante de fase, dejando el problema sin resolver (Gutiérrez Díaz, 2014).

1.4 Índigo Carmín (IC)

El Índigo Carmín es un colorante sintético de color azul, es uno de los más antiguos y de gran importancia y, a su vez, uno de los más tóxicos (Hu *et al.*, 2016). Es una molécula de compleja estructura basada en grupos aromáticos que le confieren alta estabilidad como puede observarse en la *Figura 1*, lo cual la hace de difícil degradación y alta toxicidad para organismos vivos que están en contacto con los efluentes contaminados con este compuesto, pues interfiere directamente en sus procesos metabólicos.

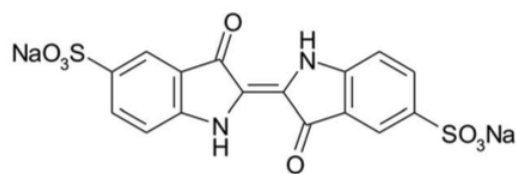


Figura 1. Estructura de índigo carmín (Fuente: Yao et al., 2014).

El índigo carmín es un derivado del índigo, uno de los colorantes más utilizados en la industria textil para el teñido de poliéster y jeans (Terren et al., 2014), se utiliza también como tinte en la industria alimentaria y cosmética (Kumar et al., 2017). Es un colorante altamente soluble en agua, lo que facilita el teñido, la desventaja es que la resistencia al lavado es baja y el agua se tiñe de color azul (De Keijzer et al., 2012). Tiene persistencia en el ambiente, sus oxidaciones y reducciones parciales pueden generar productos secundarios tóxicos, además de ser resistente a la acción de agentes químicos, luz y calor (Vasco, A. and Betancur, M., 2014).

Se han reportado efectos nocivos del índigo carmín en la salud del hombre a través de la ingesta, contacto con la piel y ojos (Gabino, 2016); cuando es administrado intravenosamente en los pacientes para evaluar el sistema urinario puede causar hipertensión, efectos cardiovasculares y respiratorios, irritación gastrointestinal con náusea, vómito y diarrea (Quintero, 2009). Se suele emplear como colorante alimentario en confitería bebidas, helados; el consumo diario máximo (ADI) recomendado por la FDA es de 2.5 mg/kg. A modo de comparación, la ingesta diaria aceptable establecida por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) en 1969 fue de 1-17 mg/kg, con una ingesta diaria máxima calculada de 0.009 mg/kg y la ingesta promedio en el Reino Unido es 1000 veces menor que la ADI (S. Deshpande, 2002).

En la coloración de fibras celulósicas, los tintes índigo y tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial, el índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120 mil toneladas de tinte usados anualmente (Quintero y Cardona, 2010).

A lo largo de los últimos años, investigadores han desarrollado nuevos y diferentes métodos para su remoción entre los que se destacan la adsorción (Hu et al., 2016; Jiwalak *et al.*, 2010; Ramesh and Sreenivasa, 2015), degradación fotoelectrocatalítica (de Andrade *et al.*, 2012; Gadhi *et al.*, 2016; Subramani *et al.*, 2007), electrocoagulación (Secula *et al.*, 2013), filtración (Xu *et al.*, 2011), intercambio iónico (El Gaini *et al.*, 2009), procesos electroquímicos tales como oxidación electroquímica (Stergiopoulos *et al.*, 2014; Ammar *et al.*, 2006), entre otros (Bernal *et al.*, 2013). Los procesos de eliminación de índigo carmín, aunque han sido ampliamente estudiados son costosos ya que requieren la implementación de equipos de proceso en algunos casos complejos además de la utilización de reactivos, energía, medidores, personal, entre otros, elevando los costos de producción (Vasco, A. and Betancur, M., 2014).

1.5 Normatividad

Las normas nacionales en México para la descarga de aguas residuales (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996) se basan en niveles permisibles de ocho indicadores de calidad de agua, establecidos por la Comisión Nacional del Agua (Conagua), tales como la temperatura, la materia flotante y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), así como las concentraciones de nueve metales pesados y cianuros (arsénico, cadmio, cianuro, cobre, cromo, níquel, mercurio, plomo y zinc), estas normas limitadas no miden las sustancias peligrosas o sus impactos en los sistemas de agua dulce; por lo tanto, la mayor parte de la evaluación e informes sobre la calidad de agua se basan en estos indicadores generales (conagua.gob.mx, 2019).

1.6 Sistemas de tratamiento

Los tratamientos a los que se deben someter las aguas residuales tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto contaminante en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno (Vallet Sánchez, 2013).

La variedad de estos tratamientos es muy amplia y varía en función del tipo de aguas a tratar. La clasificación más habitual es aquella que tiene en cuenta el tipo de proceso al que se somete a los contaminantes. Estos pueden ser físicos, en los que no se producen modificaciones estructurales de los contaminantes; químicos, en los que se produce una transformación del compuesto tratado y biológicos, en los que entran en juego microorganismos que degradan las moléculas contaminantes. Los principales se encuentran resumidos en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Clasificación, ventajas e inconvenientes de los sistemas de tratamiento (Fuente: Vallet Sánchez, 2013).

	Tratamiento físico o físico - químico	Biológico	Químico
Tipo de contaminante	Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)	Industriales y domésticos (bajas concentraciones de orgánicos y algunos inorgánicos)	Industriales (orgánicos, inorgánicos, metales)
Métodos	Filtración Adsorción Flotación por aire Extracción Floculación Sedimentación	Anaeróbico Aeróbico Lodos activados	Oxidación térmica Oxidación química Intercambio iónico Precipitación química
Ventajas	Bajo coste de capital Relativamente seguro Fácil de operar	Poco mantenimiento Relativamente seguro Eliminación de los contaminantes disueltos Fácil de operar	Alto grado de tratamiento No hay residuos secundarios Eliminación de los contaminantes disueltos
Inconvenientes	Emisiones volátiles Alto coste energético Difícil mantenimiento	Emisiones volátiles Eliminación del lodo residual Susceptible a toxinas	Elevados costos de capital y operación Dificultad de operación

La elección del tratamiento correcto se debe llevar a cabo atendiendo a varios factores, tanto técnicos como económicos, incluyendo el consumo de reactivos y energía.

A pesar de las ventajas económicas de los métodos convencionales, como el tratamiento físico y biológico, estos no pueden convertir muchos compuestos en su forma no tóxica. Aunque estos son efectivos para limpiar ciertos tipos de contaminación, no pueden lidiar con muchas sustancias químicas peligrosas, algunas de las cuales pasan por el proceso de tratamiento sin cambios y se descargan a las aguas superficiales donde pueden entrar a la cadena alimenticia y acumular sedimentos río abajo.

Existen algunos avances en el tratamiento de materiales orgánicos tóxicos, para eliminar o convertir estos contaminantes en compuestos biodegradables. Electroquímica, ozonización, electro-Fenton y fotocátalisis son algunos de los procesos los investigadores han propuesto con frecuencia para el tratamiento de contaminantes orgánicos en la literatura reciente (G. da Silva, Aquino Neto and R. de Andrade, 2011). La oxidación anódica y el electro-Fenton son las técnicas más habituales, ya que tienen una alta efectividad de degradación debido a la electrogeneración de $\cdot\text{OH}$ como oxidante de contaminantes (Ammar *et al.*, 2006).

La aplicación de la electroquímica a la reducción de la contaminación ambiental ha sido el tema de varios libros y reseñas. Las estrategias de la electroquímica incluyen tanto el tratamiento de efluentes y desechos como el desarrollo de nuevos procesos o productos con efectos menos dañinos, a menudo denominados como protección ambiental integrada al proceso (Kumar *et al.*, 2017).

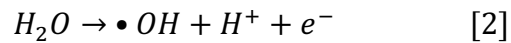
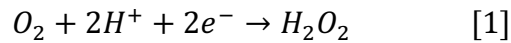
1.6.1 Oxidación Electroquímica

Las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas se conocen como reacciones redox, y su importancia en la electroquímica es vital, pues mediante este tipo de reacciones se llevan a cabo los procesos que generan electricidad o en caso contrario, son producidos como consecuencia de ella (Maldonado Rogel y Molina Ayala, 2011).

La oxidación electroquímica se realiza en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (ánodo) y un contraelectrodo que completa el circuito (cátodo) sumergidos en una solución (electrolito), su finalidad es la de degradar completamente los contaminantes o, al menos, volverlos biodegradables (Barrera Díaz, 2014). Como tecnología para el tratamiento de aguas, se encuentra dentro del grupo de los procesos de oxidación avanzada (POA), ya que es posible generar radicales hidroxilos bajo ciertas condiciones de operación y en ciertos electrodos, oxidando la materia orgánica hasta dióxido de carbono, sin que sea necesario el consumo de reactivos químicos y evitando la generación de lodos.

Otra de sus ventajas son las suaves condiciones de temperatura y presión durante la operación (Gomez-Ruiz *et al.*, 2017).

Con la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados que generan radicales $\cdot\text{OH}$ se producen dos reacciones químicas, la reducción catódica [1] y la oxidación anódica [2], (Montero Guadarrama, 2019).



Los procesos electroquímicos para la reducción de la contaminación han sido probados como alternativas viables o complementarios al tratamiento biológico en algunos casos, especialmente cuando los contaminantes son recalcitrantes (Stergiopoulos *et al.*, 2014). Ambientalmente hablando, representa una alternativa sostenible para el tratamiento de sustancias difíciles de degradar por métodos convencionales.

La generación electroquímica y la reactividad química del $\cdot\text{OH}$ fisisorbido en el material anódico dependen de la naturaleza del material del electrodo. Se han llevado a cabo investigaciones intensivas con el objetivo de producir materiales anódicos más eficientes y estables (Chianca de Moura *et al.*, 2016). El uso de varios materiales electródicos como los electrodos de diamante dopados con boro (DDB), en el tratamiento de aguas residuales con carga orgánica es una opción ampliamente recomendable para los procesos de remediación ambiental (Barrera Díaz, 2014).

1.6.1.1 Electrodos de diamante dopados con boro (DDB)

El diamante es conocido por sus importantes y únicas propiedades como: alta resistencia, extrema dureza, resistencia al choque térmico, alta conductividad térmica, alta movilidad electrónica, transparencia óptica y ser químicamente inerte. Su conductividad se puede mejorar significativamente mediante el dopaje con boro, esto indica que los DDB tienen mayor conductividad eléctrica para la oxidación de contaminantes, además de que se incrementa el

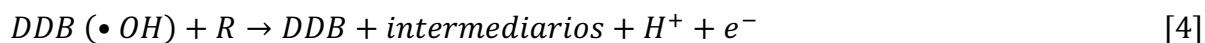
sobrepotencial de oxígeno. Las características atractivas del diamante dopado con boro incluyen una amplia ventana de potencial electroquímico en medios acuosos y no acuosos, capacitancia muy baja y extrema estabilidad electroquímica (Barrera Díaz, 2014).

Diversos estudios han demostrado en los electrodos de DDB una mayor estabilidad en comparación con electrodos de materiales comunes con hibridación sp^2 (es decir, electrodos de grafito y carbono vítreo), además de una larga vida útil (Montilla, et al., 2014).

La oxidación anódica con un electrodo de DDB parece una técnica prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes. Sin embargo, se deben considerar algunos puntos cuando este material se utiliza como electrodo de trabajo para aplicaciones electroanalíticas (Machado Freitas et al., 2019):

- Por lo general, se utilizan películas DDB delgadas depositadas sobre sustratos conductores y, por lo tanto, los procedimientos de limpieza de la superficie no pueden ser físicos como el pulido o lijado.
- Comercialmente solo hay disponibles algunas morfologías y tamaños de DDB, por lo que es complicado establecer el mejor para cada caso y adecuarlo a las necesidades del tratamiento.
- Los materiales adhesivos comúnmente utilizados para definir el área geométrica del electrodo pueden no ser resistentes a altas corrientes o potenciales, provocando una disminución notable en su rendimiento.

El mecanismo de la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos (R) utilizando ánodos de DDB en una electrólisis se expresa de la siguiente manera:



Donde los $\cdot\text{OH}$ generados por la descomposición oxidativa del agua [3] intervienen tanto en la reacción de oxidación de contaminantes orgánicos [4] como en la reacción secundaria de evolución de oxígeno [5].

A lo largo de los últimos años se han realizado experimentos con electrodos de DDB en diferentes tipos de agua residual, preparadas (Ammar *et al.*, 2006) y efluentes reales (Sales *et al.*, 2013); con diversos contaminantes entre los que se encuentran fármacos (Murugananthan *et al.*, 2007; Ciríaco *et al.*, 2008) y colorantes (Panizza *et al.*, 2007; Panakoulías *et al.*, 2010; Zhou, Särkkä and Sillanpää, 2011). Y, con diferentes condiciones experimentales, modificando variables como el pH, electrolito soporte, la configuración de los electrodos y la densidad de corriente, logrando altos porcentajes de remoción e incluso la completa mineralización de los contaminantes (Tabla 2).

Liu (Liu *et al.*, 2009) comparó un electrodo de DDB con uno de Platino (Pt) para la degradación de clorobenceno (CB) obteniendo una eliminación de TOC de 94.3% para el DDB en 6 h y de 85.2% con el de Pt bajo las mismas condiciones de operación. Los diferentes mecanismos de reacción en los dos electrodos fueron investigados por la variación de las concentraciones de intermediarios y se propusieron dos mecanismos de reacción diferentes para la degradación de CB en el electrodo BDD y el electrodo Pt que involucra a todos estos intermediarios.

T. Panakoulías (Panakoulías *et al.*, 2010) comparó electrodos DSA ($\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$) con DDB para la degradación de Colorante rojo 120 demostrando nuevamente la superioridad del DDB logrando un 100% de degradación más eficiente con DDB (2 Ah L^{-1}) comparado con el DSA (25 Ah L^{-1}).

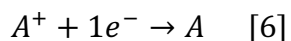
Tabla 2. Estudios que se han realizado utilizando electrodos de DDB (Fuente: Elaboración Propia).

Autor	Año de publicación	Contaminante	Condiciones Experimentales						Decoloración	Porcentaje de remoción con el mejor arreglo (DQO)
			Tipo	Ánodo	Cátodo	Densidad de Corriente (j)	Electrolito soporte	Otros		
Polcaro <i>et. al.</i>	2003	Diuron y dicloroanilina	Celda de flujo	DDB	Acero inoxidable	150 - 500 A/m ²	H ₂ SO ₄ y buffer de fosfatos	Flujo 7.8 - 29.7 cm ³ /s	n.a.	100%
Ammar <i>et. al.</i>	2006	Índigo carmín	Batch	Si/DDB	Acero inoxidable	100, 300 y 450 mA	Na ₂ SO ₄	35°C	100% (4 h)	100%
Muruganathan <i>et. al.</i>	2006	17β-estradiol	Batch	DDB	DDB	12.5, 25 y 50 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ y NaCl	25°C	n.a.	100%
Faouzi <i>et. al.</i>	2006	Alizarina	Batch	Si/DDB	Circonio	30, 60 y 90 mA/cm ²	H ₂ SO ₄	medio ácido	100%	100%
Panizza <i>et. al.</i>	2006	Azul de metileno	Celda de flujo	Si/DDB	Acero inoxidable	20, 40 y 60 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	Flujo 60 - 180 dm ³ /h	100%	100%
Ciriaco <i>et. al.</i>	2009	Ibuprofeno	Batch	DDB	Acero inoxidable	30 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	22-25°C	n.a.	95% (6 h)
Liu <i>et. al.</i>	2009	Clorobenceno	Batch	DDB	Titanio	5 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄		n.a.	95% (6 h)
Panakoulias <i>et. al.</i>	2010	Colorante rojo 120	Batch	DDB	Circonio	8, 15, 30 y 50 mA/cm ²	HClO ₄	medio ácido	100%	100%
Palma-Goyes <i>et. al.</i>	2010	Colorante violeta cristal	Batch	Ti/DDB	Circonio	2.5 - 15 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	pH inicial 3 - 11	100%	100%
Zhou <i>et. al.</i>	2011	Naranja de metilo	Batch	DDB	Acero inoxidable	30 y 50 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	pH inicial 3, 6 y 10	98%	82%
Chen <i>et. al.</i>	2014	Clorhidrato de tetraciclina	Batch	Nb/DDB	Titanio	0.2 A/cm ²		Los compartimentos de ánodo y cátodo fueron separados por una membrana de intercambio iónico Nafion-212	n.a.	90%
Siedlekcka	2013	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	Batch	Si/DDB	Acero inoxidable	8 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	20-22°C	n.a.	84%
Sales <i>et. al.</i>	2013	Efluente real de industria textil brasileña	Batch	DDB	Titanio	20, 40 y 60 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄	25, 40 y 60 °C	100% (4 h)	100% (12 h)
Rubí-Juárez <i>et. al.</i>	2016	Glifosato	Celda de flujo	DDB	DDB	8 y 16 mA/cm ²	Na ₂ SO ₄ y NaCl	40 Ah dm ⁻³	n.a.	100% (2.5 h)
Armijos-Alcocer <i>et. al.</i>	2017	Nonilfenol etoxilado	Celda de flujo	DDB	Acero inoxidable	20, 30 y 40 mA/cm ²	buffer ácido	Flujo 12.6 L/min	n.a.	90% (8 h)

1.6.2 Agentes oxidantes

Si un reactivo en una reacción contribuye con oxígeno, extrae hidrógeno, o extrae electrones, se dice que es un agente oxidante. Por supuesto, este agente queda reducido en el proceso. Dado que la oxidación y la reducción son procesos simétricos, siempre se producen juntos, siempre hay un agente oxidante y un agente reductor en la reacción.

En la semirreacción [6] el agente oxidante es reducido debido a que, al recibir electrones del agente reductor, se induce una disminución en el valor de la carga o número de oxidación de uno de los átomos del agente oxidante.



Algunos de los agentes oxidantes que se pueden observar más frecuentemente son oxígeno, hidrógeno, ozono, nitrato de potasio, perborato de sodio, peróxidos, halógenos y compuestos de permanganato, entre otros. El oxígeno se considera el más común de los agentes oxidantes. Como ejemplo de estas reacciones orgánicas que involucran la transferencia de átomos destaca la combustión, que consiste en una reacción producida entre el oxígeno y algún otro material de carácter oxidable.

Las características que deben tener los mejores agentes oxidantes son: alta electronegatividad, bajo radio atómico y alta energía de ionización. Se considera que los mejores agentes oxidantes son las formas elementales de los átomos más electronegativos, y se observa que el agente oxidante más débil es el sodio metálico y el más fuerte es la molécula de flúor elemental, que es capaz de oxidar una gran cantidad de sustancias.

El índigo carmín es especialmente sensible a los agentes oxidantes fuertes en presencia de oxígeno y ha sido investigado en estudios cinéticos que involucran a tales especies. Se ha reportado que la reactividad selectiva del colorante con agentes oxidantes puede tener una aplicación potencial en el desarrollo de ensayos mejorados para especies biológicamente significativas, como los hidroperóxidos lipídicos que se producen por la oxidación de ácidos grasos insaturados (Roberts, Burguieres and Warner, 1998).

El índigo carmín puede decolorarse con muchos compuestos oxidativos, tales como peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, N-haloarenosulfonamidas, peroxodisulfato, ozono, radical hidroxilo y superóxido (Savel, Kosin and Broz, 2015). Los agentes oxidantes y el oxígeno sustraen el hidrógeno o toman electrones del colorante y otros compuestos químicos.

El colorante pierde dos electrones del anión y se convierte en el pigmento original con el doble enlace de oxígeno. El pigmento producido se desprende mecánicamente de la fibra y es insoluble en la mezcla.

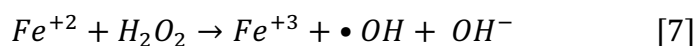
1.6.2.1 Peróxido de Hidrógeno (HP)

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) puro es un líquido incoloro, sin embargo el compuesto se comercializa como solución acuosa, con un contenido de hasta el 33-37% de peróxido de hidrógeno puro y otros aditivos que impiden la descomposición del producto. Pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno gaseoso ocurren naturalmente en el aire. Es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica.

Se encuentra en bajas concentraciones (3-9%) en muchos productos domésticos para usos medicinales y como blanqueador de vestimentas y el cabello. En la industria, el peróxido de hidrógeno se usa en concentraciones más altas para blanquear telas y papel, como componente de combustibles para cohetes y para fabricar espuma de caucho y sustancias químicas orgánicas.

La característica no selectiva del peróxido de hidrógeno favorece su uso en diferentes aplicaciones. Simplemente ajustando factores como el pH, temperatura, dosis, tiempo de reacción, adición de catalizadores, el H_2O_2 puede oxidar compuestos orgánicos complejos en compuestos menores, menos tóxicos y mas biodegradables, razones para convertir esta aplicación en una solución atractiva para tratamiento. Se ha utilizado durante varios años para el tratamiento de efluentes industriales y de aguas potables, principalmente con el objetivo de remover materia orgánica. Es un oxidante versátil, superior al cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio. Tiene la capacidad de producir radicales hidroxilo via catálisis, bien sea en presencia o ausencia de radiación (Rodríguez, Botelho and Cleto, 2008).

Dentro de los usos del H₂O₂ se destacan los relacionados con el proceso de oxidación tipo Fenton [7] por su efectividad para la descontaminación de aguas residuales, ya que se puede obtener una degradación parcial o total de contaminantes inorgánicos y orgánicos persistentes, dando lugar a una disminución de la toxicidad del efluente (Rubio-Clemente *et al.*, 2014). El reactivo de Fenton consiste en la combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura entre los 20 y 40°C, este proceso se lleva a cabo a condiciones ácidas y tiene la ventaja de que se efectúa *in situ* (Barrera Díaz, 2014).



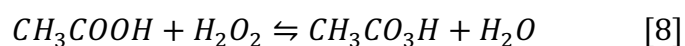
La creciente conciencia ecológica estimuló un campo activo de investigación científica dedicada a procesos de oxidación nuevos y ecológicamente valiosos para la descomposición catalítica de contaminantes ambientales y colorantes en el agua (Rothbart *et. al.*, 2011). La cinética de oxidación de IC se ha investigado utilizando agentes como peroxidisulfato, hipohalitos y N-haloarenosulfonamidas e iones de metales de transición. La cinética de la degradación oxidativa del carmín índigo con H₂O₂ combinado con el complejo metálico Cu⁺², Co⁺² y Ni⁺², mostró un comportamiento de primer orden y una fuerte dependencia del pH del medio y la adición de tensioactivos aniónicos y catiónicos (Terres *et al.*, 2014).

Es importante resaltar que el exceso en la aplicación del peróxido de hidrogeno y altas concentraciones de radicales [•]OH origina reacciones competitivas que producen efectos inhibitorios en la degradación de los compuestos.

A pesar de la ventaja de no producir sales residuales, precipitados, gases, etc, el peróxido de hidrógeno se utiliza relativamente poco como agente oxidante en la industria química orgánica debido principalmente a que resulta bastante caro. Sin embargo, el perfeccionamiento de los procesos de fabricación aumenta la producción, bajan los precios y su empleo va haciéndose cada vez mayor.

1.6.2.2 Ácido peracético (PAA)

El ácido peracético, también conocido como ácido peroxiacético, es un compuesto orgánico con la fórmula $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Este peróxido orgánico es un líquido incoloro con un olor acre característico que recuerda al del ácido acético. Surge a partir del tratamiento de ácido acético con peróxido de hidrógeno [8]. Su principal uso es para la síntesis industrial de epóxidos, también es un agente antimicrobiano ideal debido a su alto potencial oxidante y puede ser utilizado como agente blanqueador, especialmente para el papel de estraza.



Ha recibido una creciente atención como agente antimicrobiano fuerte con un amplio espectro de actividad microbiana, es especialmente impresionante su eficaz desinfección a temperatura ambiente y su sencilla técnica de preparación (Chen and Chou, 2004). También se ha utilizado como agente activante para mejorar el desempeño del peróxido de hidrógeno en degradación oxidativa de quitosano, obteniendo resultados favorables comparados con otros agentes como el reactivo de Fenton (González et al., 2015). Se ha utilizado también para la oxidación de diferentes sustancias obteniendo resultados favorables (*Tabla 3*).

La oxidación de los compuestos orgánicos por el ácido peracético tiene lugar a través de la formación de radicales $\cdot\text{OH}$. El radical orgánico producido, a su vez, reaccionará aún más con otros componentes. El ácido peracético en sí mismo se degrada en agua y ácido acético, siendo este último altamente biodegradable (Appels et al., 2011). Con la presencia de un catalizador como el ácido peracético, con su alto potencial oxidante, no sólo se busca incrementar el grado de conversión de los contaminantes en el tratamiento y mejorar el balance económico del proceso, sino también conducir a que el proceso de oxidación transcurra a través de determinados mecanismos de reacción, permitiendo controlar los compuestos intermediarios que se forman (Vallet Sánchez, 2013).

Tabla 3. Estudios que se han realizado utilizando PAA (Fuente: Elaboración Propia).

Autor	Año de publicación	Uso	Concentración PAA	Muestra tratada	Dosis	Resultados observados
Veschetti, <i>et. al.</i>	2003	Desinfección		agua	0.5-4 mg/L	El ácido peracético y el hipoclorito de sodio tienen similar poder bactericida contra cinco (<i>coliformes totales, coliformes fecales, E. coli, Salmonella sp. y Pseudomonas sp.</i>)
Koivunen, <i>et. al.</i>	2005	Desinfección	15%	agua	2-7 mg/L	La eficiencia de la desinfección con PAA se mantiene relativamente constante en los efluentes secundarios, logrando la reducción de coliformes, <i>enterococcus</i> y colifagos y terciarios, pero disminuye en los terciarios que contienen cantidades mucho más altas de microbios entéricos, materia orgánica y sólidos suspendidos.
Appels, <i>et. al.</i>	2011	Pre-tratamiento	15%	lodo	15-100 g PAA/kg	Se logró un aumento en la producción de biogás en un 21% mediante un pretratamiento con 25 g PAA/kg. Para dosis superiores a 40 g PAA/kg, se produjo menos biogás en comparación con la muestra no tratada (en blanco).
Rothbart, <i>et. al.</i>	2011	Degradación oxidativa	39%	solución	diluido al 25%	La alta tasa de degradación del sustrato en presencia de PAA puede ser atribuida a la eficiente formación de un intermediario mas que a la oxidación por el propio PAA.
Shah, <i>et. al.</i>	2014	Oxidación de sales	32%	solución	1 mM	En aguas negras (con altos niveles de bromo) tratadas con PAA se forman bromoformo, ácido bromoacético, ácido dibromoacético y ácido tribromoacético.
Du, <i>et. al.</i>	2018	Oxidación de aminoácidos	39%	solución	10 mM	Los resultados combinados de cálculos teóricos y experimentales muestra que el PAA es propenso a atacar aminoácidos con fuerte nucleoficidad, entregando [O] a los sitios ricos en electrones.

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

CAPITULO II. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICACIÓN

Se estima que del 10 al 15% de los colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido de telas (García Morales, 2014), este tipo de situaciones lleva a daños en el ecosistema; en los cuales se pueden llegar a suprimir procesos fotosintéticos de los microorganismos, alteraciones a nivel estético por la fuerte coloración que imparten en el agua aun en pequeñas concentraciones, y alta toxicidad debido a las características estructurales de sus componentes. Sus características químicas hacen que este tipo de compuestos sean muy resistentes a la luz, temperatura, ataques microbianos y agentes químicos oxidantes; por consiguiente, son compuestos altamente recalcitrantes.

Para reducir problemas causados por el color de las aguas de los efluentes textiles, éstas deberían someterse a un proceso de eliminación del color antes de ser descargadas (Vilaseca Vallvé, 2015), sin embargo, por la naturaleza de las aguas residuales provenientes de la industria textil la eficiencia de los procesos de tratamiento de agua se ve disminuida.

Las aguas residuales procedentes de la industria textil se caracterizan por una alta presencia de iones, los cuales son utilizados como mordientes o fijadores del tinte en las fibras de tela (generalmente sulfatos y cloruros, entre otros). Estos iones proporcionan un excelente medio conductor de la electricidad, haciendo viable el uso de técnicas electroquímicas en el tratamiento, remoción y degradación de efluentes textiles (Palma Goyes, 2013).

Los métodos electroquímicos presentan numerosas ventajas entre las cuales se destacan la fácil automatización y el uso de un reactivo limpio y amigable con el ambiente como es el electrón, sumado a ello esta técnica permite llevar gran parte de la materia orgánica hasta CO₂ o productos fácilmente biodegradables. En este tipo de tecnologías es importante reducir tiempos de tratamiento y optimizar condiciones de operación para procurar que sea un tratamiento simple y de bajo costo, por lo que se propone su acoplamiento con otras tecnologías.

Un agente oxidante como el ácido peracético o el peróxido de hidrógeno puede favorecer la degradación de los contaminantes, mejorando el tiempo de reacción. El objetivo de este trabajo es desarrollar una tecnología verde rentable, permitiendo reducir el consumo de energía eléctrica sin sacrificar la eficiencia del proceso. Para este propósito, se evaluó la activación de agentes oxidantes utilizando como catalizador un metal de transición (cobre) y su acoplamiento en la electrooxidación utilizando un ánodo de DDB.

2.2 HIPÓTESIS

La eficiencia de la degradación por oxidación electroquímica del índigo carmín se incrementa utilizando ácido peracético y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo general

Encontrar las mejores condiciones de operación para la degradación electroquímica de índigo carmín utilizando ácido peracético y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes.

2.3.2 Objetivos específicos

Caracterizar la solución de índigo carmín con pruebas fisicoquímicas (DQO, COT, UV-vis, turbidez, color) antes del tratamiento.

Identificar el valor óptimo de la densidad de corriente y pH, mediante una serie de experimentos de electrooxidación modificando el valor de cada una de las variables en sistema Batch.

Con las condiciones identificadas, evaluar la efectividad del ácido peracético y peróxido de hidrógeno en el proceso de degradación, utilizando electrodos de DDB y acero inoxidable.

Realizar el tratamiento con ácido peracético y peróxido de hidrógeno para evaluar su comportamiento en solitario.

Evaluar el proceso con ácido peracético y peróxido de hidrógeno utilizando electrodos de cobre como catalizador y modificando el pH.

Caracterizar el agua tratada con pruebas fisicoquímicas (DQO, COT, UV-vis, turbidez, color) y comparar los resultados.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

CAPITULO III. METODOLOGÍA

En este apartado se resume, por medio de un diagrama (*Figura 2*), la metodología general que se siguió en el apartado experimental, el cual se llevó a cabo tomando en cuenta cuatro etapas principales: Identificación inicial de índigo carmín, tratamiento electroquímico, tratamiento con agentes oxidantes y evaluación de los tratamientos. Más adelante se encuentra una descripción detallada de los materiales y métodos utilizados en cada una de las etapas.

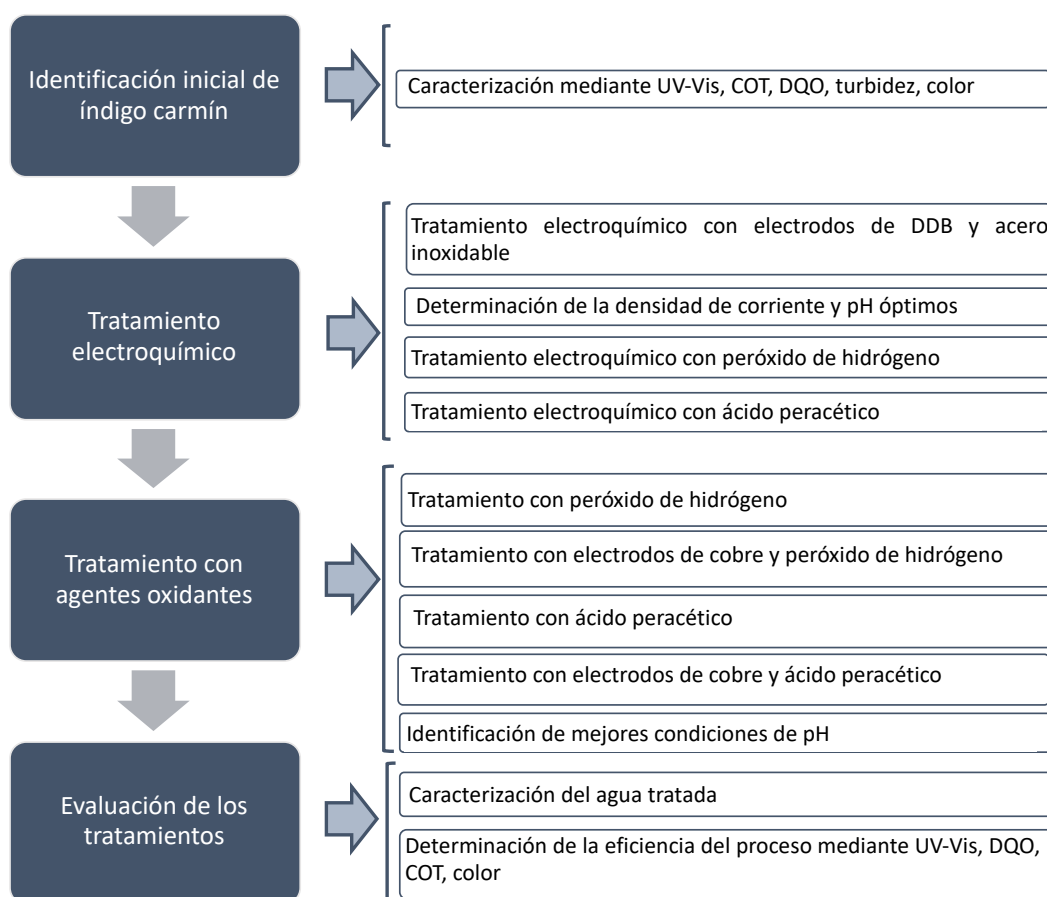


Figura 2. Metodología general (Fuente: elaboración propia).

Tipo de estudio

El presente trabajo de investigación es de tipo experimental, transversal y cuantitativo.

Tabla 4. Variables de operación (Fuente: elaboración propia).

Variable	Descripción conceptual	Definición operativa	Tipo de variable	Escala de medición
pH	Concentración de iones hidrógeno [H ⁺] presentes en la solución.	Es la medida de la intensidad ácida o básica de una solución. Valores propuestos: 3, 6 y 9.	Cuantitativa Continua	pH
Densidad de corriente eléctrica	Magnitud que mide el movimiento promedio de las cargas en un material.	Es el cociente entre la intensidad de corriente aplicada y el área del electrodo. Valores propuestos: 20, 30 y 40.	Cuantitativa Continua	mA/cm ²
Concentración	Es la medida de cantidad de soluto en una cantidad dada de solvente o disolución.	Cantidad de compuesto por unidad de volumen de solución.	Cuantitativa Continua	mg/L
DQO	Cantidad de oxígeno disuelto necesario para la degradación química de los contaminantes orgánicos que contiene el agua.	Es la estimación de la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente presente en el agua.	Cuantitativa Continua	mg/L
Intensidad de corriente	Cantidad de electricidad que circula por un conductor en unidad de tiempo.	Corriente eléctrica aplicada al sistema. Valores propuestos: 10, 20 y 30.	Cuantitativa Continua	mA
Absorbancia	Cantidad de luz absorbida cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido.	Representan cambios en la concentración de la especie oxidante y reductora en función del potencial aplicado. Se medirá a través de un espectrofotómetro.	Cuantitativa Continua	Absorbancia

3.1 Reactivos

Se utilizó índigo carmín de marca Hycl de México, S.A. de C.V y para el electrolito soporte Na₂SO₄ reactivo analítico anhidro REASOL. Los principales productos de degradación, isatín 5-sulfónico y ácido oxámico grado reactivo se adquirieron de Sigma-Aldrich. Se prepararon soluciones 0.1 M de H₂SO₄ y NaOH para ajustar el pH de las soluciones. El índigo carmín (sal comercial) se adquirió de Hycl de México. El ácido peracético se preparó añadiendo peróxido de hidrógeno (30%) a ácido acético en presencia de una cantidad catalítica de ácido sulfúrico. El contenido de ácido peracético se determinó mediante un método yodométrico (Greenspan, F. and MacKellar, D., 1948). El peróxido de hidrógeno al 30%, el ácido sulfúrico y el ácido acético fueron de grado analítico de Fermont.

3.2 Soluciones estándar

Se preparó una solución de electrolito soporte Na_2SO_4 0.05 M con agua destilada. La solución madre de índigo carmín 1000 mg/L, así como sus diluciones a la concentración de trabajo (50 mg/L) fueron aforadas con la solución de electrolito. Se prepararon soluciones de H_2SO_4 y NaOH 0.1 M para ajustar el pH.

3.3 Dispositivos

El pH se determinó con un pH-metro MeterLab® PHM210 con un error en las lecturas de ± 0.2 . Para suministrar la corriente se utilizó una fuente de poder GW Instek GPR-180HD (*prueba a*). La intensidad de corriente fue monitoreada con un multímetro digital KPS-MT30. La solución tratada fue agitada con una barra magnética a 500 rpm.

3.4 Identificación inicial de índigo carmín

Para validar el método es preciso realizar pruebas de identificación iniciales, en este caso:

- Se caracterizó la molécula de índigo carmín en solución acuosa mediante espectrofotometría UV-Vis a diferentes valores de pH (3, 6 y 9) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25 con celdas de cuarzo con 1 cm de trayectoria óptica en un rango de longitud de onda de 200-700 nm. Se escanearon soluciones de concentraciones conocidas y mediante los espectros se identificaron las longitudes de onda características del índigo carmín (287 y 611 nm) con las que se generaron las curvas de calibración.
- Se analizaron las muestras iniciales de la solución de índigo carmín 50 mg/L (IC), la solución de electrolito soporte (BE), la solución de PAA y de HP, y se determinó el Carbono total (TOC [mg/L]), Nitrógeno total (TN), color, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y la turbidez para la posterior comparación con los resultados obtenidos después de los tratamientos.

El color se midió según el método estándar NMX-AA-045-SCFI-2001 y la turbidez según NMX-AA-038-SCFI-2001. El pH de la solución se midió con un potenciómetro MeterLab® PHM210. La DQO se midió utilizando un espectrofotómetro Hach DR5000 y el COT con un analizador TOC-L marca Shimadzu diluyendo las muestras 1:10 con agua destilada.

La identificación de subproductos (acetatos) se llevó a cabo en el equipo de cromatografía iónica Thermo Scientific Modelo DIONEX Aquion®, Automostreador AS- DV con detector de conductividad. El método se realizó con un volumen de inyección de 125 µl, NaOH 30mM como fase móvil y un flujo de 1.5 mL/min, empleando una columna AS11-HC de 250 mm x 4 mm a 30°C y el tiempo de corrida fue de 20 minutos. Supresor Aniónico AERS500 de 4 mm x 4.8mm x 12.1 cm con un amperaje máximo de 500 mA y el software Chomeleon 7.

3.5 Tratamiento Electroquímico

3.5.1 Determinación de densidad de corriente y pH óptimos

3.5.1.1 Celda electroquímica

El tratamiento electroquímico se llevó a cabo a temperatura ambiente en un reactor de vidrio cilíndrico con capacidad de 200 mL. Se utilizó un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) y uno de acero inoxidable, como ánodo y cátodo respectivamente.

3.5.1.2 Diseño de experimentos

Un diseño de experimentos es esencialmente una estrategia para la planificación de experimentos de manera tal que las conclusiones relevantes sean alcanzadas en forma eficiente y económica. Los experimentos factoriales proporcionan una metodología para estudiar las interrelaciones entre los factores múltiples de interés para el experimentador (Napolitano, 2010). Para el estudio de las condiciones óptimas de degradación de índigo carmín se utilizó un diseño factorial modificando las variables (densidad de corriente y pH), este se muestra en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Condiciones experimentales para el tratamiento electroquímico (Fuente: elaboración propia).

		(b) Densidad de corriente (mA/cm²)		
		<i>b1</i>	<i>b2</i>	<i>b3</i>
pH (a)		20	30	40
<i>a1</i>	3	<i>a1b1</i>	<i>a1b2</i>	<i>a1b3</i>
<i>a2</i>	6	<i>a2b1</i>	<i>a2b2</i>	<i>a2b3</i>
<i>a3</i>	9	<i>a3b1</i>	<i>a3b2</i>	<i>a3b3</i>

Para determinar el pH óptimo se realiza un estudio cinético a diferentes valores de pH (3, 6 y 9), consiste en colocar la muestra en la celda electroquímica, fijando la densidad de corriente y se mide la concentración de la índigo carmín con respecto al tiempo mediante espectrofotometría UV-Vis.

Una vez que se ha determinado el pH óptimo se realiza un experimento posterior que consiste en estudiar el efecto de la densidad de la corriente eléctrica en la remoción de la materia orgánica, en éste se varía la intensidad de corriente y se mide el avance de reacción mediante el seguimiento *in situ* de la concentración de índigo carmín por medio de espectrofotometría UV-Vis. Se trazan curvas a diferentes intensidades de corriente y se realiza un gráfico de la concentración en función del tiempo (t). Para esta evaluación se debe mantener un valor fijo de pH.

3.5.2 Tratamiento electroquímico con electrodos de DDB y acero inoxidable

3.5.2.1 Celda electroquímica y método experimental

Prueba a. Electrooxidación con BDD

La configuración experimental utilizada para los estudios de degradación se esquematiza en la *Figura 3*. Todas las pruebas se llevaron a cabo en un sistema discontinuo en un reactor de vidrio de borosilicato cilíndrico que contenía 1 L de solución de colorante (50 mg/L) agitada a una velocidad de 500 rpm con una barra magnética. Durante el tratamiento se monitorizaron

la temperatura y el pH de la solución. Las reacciones fueron seguidas por espectroscopia UV-Vis *in situ*. Todas las pruebas duraron 60 minutos y se realizaron por triplicado.

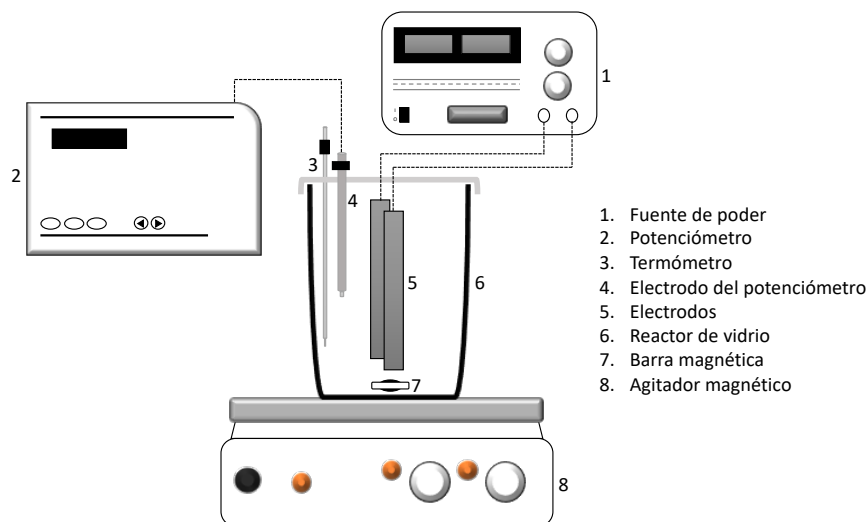


Figura 3. Diagrama de la configuración experimental.

Los experimentos de oxidación electroquímica se efectuaron manteniendo una corriente constante (correspondiente a 40 mA/cm^2) con una fuente de alimentación regulada de Extech Instruments. Se utilizaron un ánodo DDB (película de diamante dopado con boro soportado sobre un sustrato de niobio) y una placa de acero inoxidable como cátodo; ambos electrodos eran rectangulares con una superficie de 53.3 cm^2 ($20.5 \times 2.6 \text{ cm}$). La distancia entre el ánodo y el cátodo fue de 1 cm. Los experimentos se ejecutaron durante 60 min. El electrodo DDB se sometió a un pretratamiento mediante polarización anódica con el electrolito soporte (Na_2SO_4 0.05 M) a una densidad de corriente de 40 mA/cm^2 durante 30 minutos y el electrodo de acero inoxidable se lijó para eliminar la aspereza y se lavó con detergente y agua corriente, enjugando con agua destilada. Las pruebas se realizaron sin cambiar el pH inicial. Para todos los ensayos, se tomaron alícuotas a intervalos de 5 min.

3.5.3 Tratamiento electroquímico con agentes oxidantes

Ya que se realizó el tratamiento electroquímico sin agregar agentes externos, se llevaron a cabo una serie de pruebas añadiendo los agentes oxidantes (ácido peracético y peróxido de

hidrógeno) para determinar si éste mejora, posteriormente se evaluó el proceso haciendo una comparación con el proceso sin la adición de agentes oxidantes.

Prueba a1. Electrooxidación con BDD + PAA

Se mantuvieron las mismas condiciones que en la *Prueba a*, pero se agregaron 1000 µL de PAA antes de comenzar el tratamiento, se inició la agitación y se aplicó la corriente.

Prueba a2. Electrooxidación BDD + HP

Con la solución de índigo carmín (50 mg/L) en el reactor en el reactor, se añadieron 580 µL de HP (30%), luego se inició la agitación y el tratamiento electroquímico. Las condiciones experimentales son las mismas que en la *Prueba a*.

3.6 Tratamiento con agentes oxidantes catalizados con cobre

Prueba b. Oxidación con electrodos de cobre (CP)

Antes de validar la efectividad de los electrodos de cobre para catalizar los agentes oxidantes se realizaron pruebas de control, en las que se emplearon los electrodos de cobre sin agregados. Los experimentos se realizaron en el mismo reactor. Se usaron electrodos de cobre como ánodo y cátodo; cada uno era rectangular con un área de superficie de 53.3 cm² (20.5 x 2.6 cm). La distancia entre electrodos fue de 1 cm. Los electrodos de cobre se limpiaron manualmente por abrasión con papel de lija, y se trataron con HNO₃ al 5% para su limpieza, seguido del enjuague con agua destilada antes de su uso. Cuando la solución estuvo lista en el reactor, los electrodos se introdujeron para hacer contacto. En esta prueba no se aplicó corriente eléctrica. Las pruebas se realizaron con diferentes valores de pH iniciales (3.5, 6 y 9.5) y se tomaron alícuotas cada 5 minutos durante una hora.

Prueba b1. Oxidación con electrodos de cobre + PAA

Se mantienen las mismas condiciones que en la *Prueba b*, sin embargo, se agregaron 1000 µL de PAA y se ajustó el pH (3.5, 6 y 9.5) agregando H₂SO₄ y NaOH respectivamente, antes de

introducir los electrodos. El tiempo de prueba comienza en el momento en que los electrodos hacen contacto con la solución de IC. En estos ensayos no se utilizó corriente eléctrica.

Prueba b2. Oxidación con electrodos de cobre + HP

Ya con la solución de IC (50 mg/L) en el reactor, se añadieron 580 µL de HP (30%), comenzó la agitación y los electrodos se sumergieron. Las condiciones son las mismas que en la *Prueba b*. Las pruebas se realizaron también a diferentes pH iniciales (3.5, 6 y 9.5) y sin suministrar corriente eléctrica.

Prueba c

Se realizaron pruebas control con los agentes oxidantes (PAA y HP) empleando el mismo reactor. No se utilizaron electrodos ni corriente eléctrica. En el desarrollo experimental, se añadieron 1000 µL de PAA y 580 µL de HP (30%) a la solución de IC, respectivamente, y se agitó vigorosamente durante una hora. Como en las pruebas anteriores, se realizaron diferentes evaluaciones modificando el pH inicial (3.5, 6 y 9.5) y se realizó un muestreo cada 5 minutos.

3.7 Evaluación de los tratamientos

Para la caracterización se tomaron alícuotas cada 5 minutos durante una hora en cada tratamiento y se evaluaron los espectros UV-Vis respecto a la muestra de referencia inicial. Cada una de las muestras se evaluó en un espectrofotómetro. Al finalizar el tratamiento se realizaron análisis de COT, DQO, color y turbidez.

La eficacia del proceso se evaluó monitoreando la degradación y decoloración del colorante a la longitud de onda de absorción máxima (λ_{\max}) de 611 nm utilizando un espectrofotómetro Hach DR5000. El porcentaje de degradación se calculó con la ecuación [9].

$$\text{degradación IC (\%)} = \frac{aAt_0 - aAt_t}{aAt_0} \quad [9]$$

Donde aAt_0 and aAt_t son el promedio de las absorbancias (ya que todas las pruebas se ejecutaron por triplicado) antes y después de la electrólisis respectivamente a la λ_{\max} determinada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se evaluó el tratamiento electroquímico, mediante la electrooxidación con ánodo de DDB y la adición de ácido peracético/peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes para la degradación de índigo carmín. Se determinó también la efectividad de los agentes oxidantes para la degradación del contaminante, en solitario y de al ser catalizados con electrodos de cobre. Las técnicas analíticas empleadas durante el proceso para la determinación del índigo carmín fueron: Espectrofotometría UV-Vis, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT), color y turbidez, de acuerdo con lo descrito en la sección de metodología.

Se estudiaron también los valores iniciales de pH con la finalidad de comprobar la influencia que este parámetro tiene sobre la efectividad el tratamiento y así conseguir una optimización de este que nos permita comparar las otras técnicas que se proponen en este trabajo, así como con otras tecnologías que han sido empleadas para la degradación del índigo carmín.

4.1 Identificación inicial de índigo carmín

Se realizaron análisis de las muestras iniciales de la solución de índigo carmín 50 mg/L (IC), la solución de electrolito soporte (BE), la solución de PAA y de HP para comparar con los resultados obtenidos después de los tratamientos, los resultados se muestran en la *Tabla 6*, de igual manera se evaluó el espectro de absorción de la solución inicial (*Figura 4*). Todos los resultados mostrados son los promedios de los triplicados que se realizaron.

Tabla 6. Características de la solución de IC (50 mg/L), electrolito soporte (BE), solución de ácido peracético (PAA) y solución de peróxido de hidrógeno (HP), antes del tratamiento (blancos).

Solución	TOC [mg/L]	TN [mg/L]	Color [Pt/Co]	DQO [mg/L O ₂]	Turbidez [FAU]
BE	8.99	2.21	n.a.	17.50	n.a.
IC	21.44	4.54	308	56.63	212.83
PAA	149.2	2.97	n.a.	467.5	0.33
HP	9.41	1.91	3.0	108	n.a.

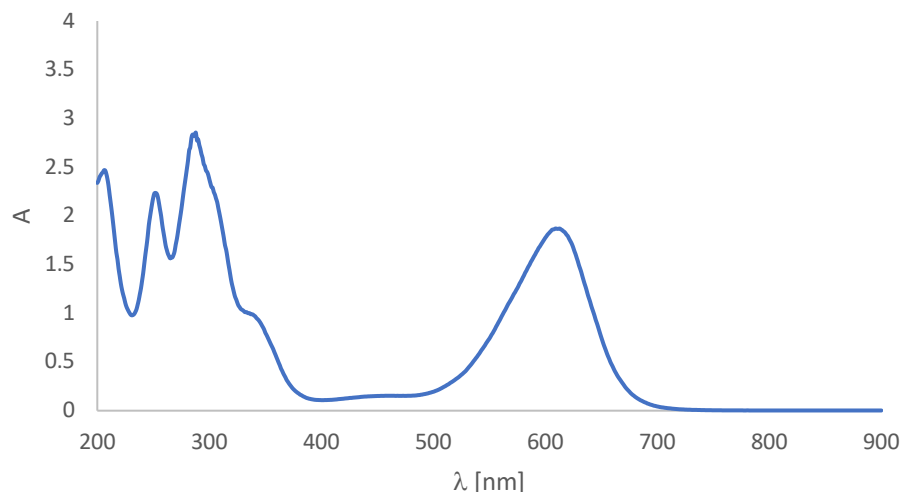


Figura 4. Espectro de absorción UV-Vis de la solución inicial de IC (50 mg/L).

Como se puede observar en el espectro de absorción UV-Vis (*Figura 4*) los picos característicos de índigo carmín son 611 nm y 237 nm. En la región visible la longitud de onda máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) 611 nm, se asocia al centro cróforo de la molécula, que consiste en un doble enlace $C = C$ sustituido por dos grupos NH donantes y dos grupos CO aceptores. (Wang, Lu and Feng, 2017).

Se llevó a cabo un análisis de diferentes concentraciones de índigo carmín (0-50 mg/L), a diferentes valores de pH, en un espectrofotómetro UV-Vis. El barrido de longitud de onda se realizó de 900 a 200 nm. A partir de las absorbancias obtenidas a los 611 nm se construyeron las curvas de calibración del IC mostradas en las *Figuras 5, 6 y 7* obteniendo un coeficiente de correlación (R^2) de 0.99, a partir de las cuales se determinó la concentración del colorante en las soluciones.

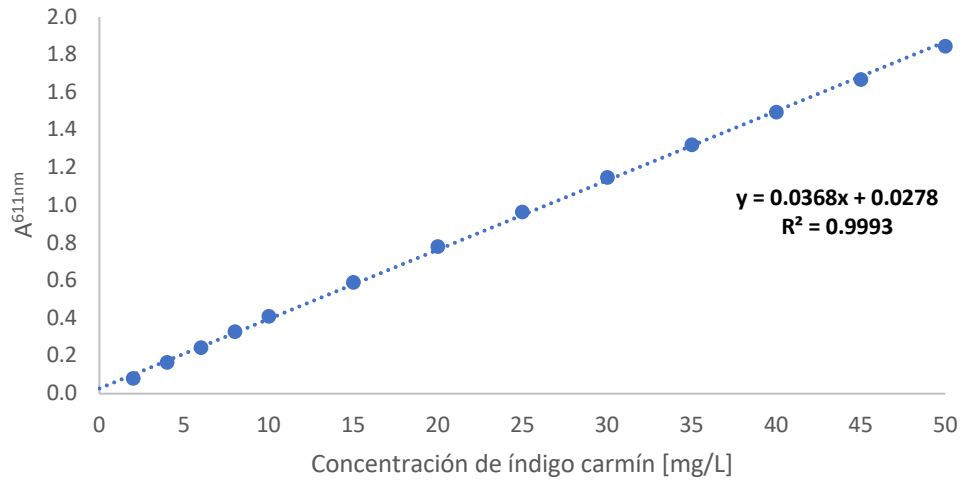


Figura 5. Curva de calibración de índigo carmín pH 3.

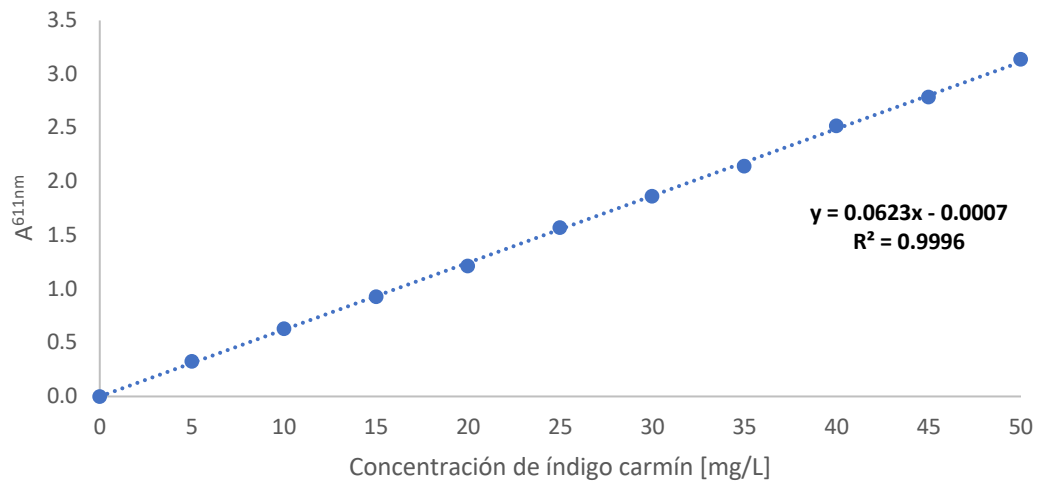


Figura 6. Curva de calibración de índigo carmín pH 6.

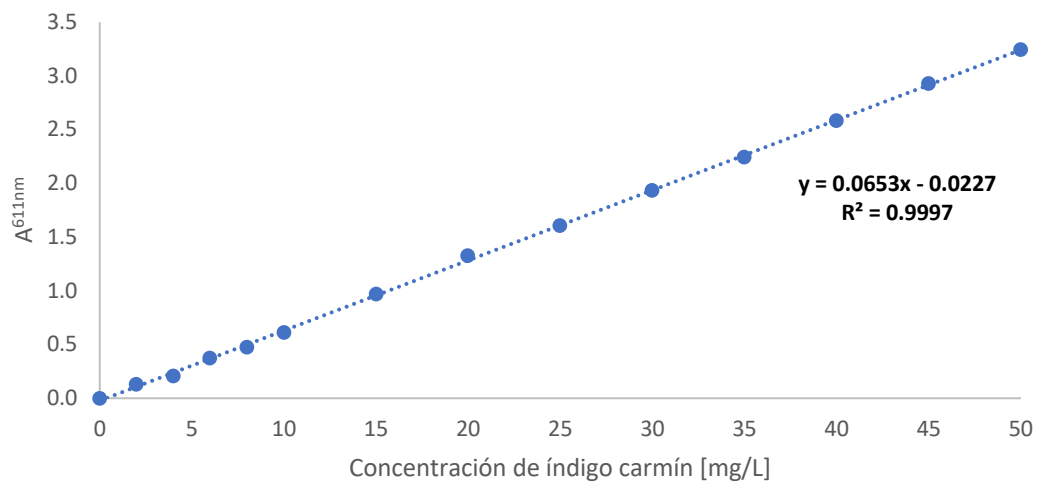


Figura 7. Curva de calibración de índigo carmín pH 9.

4.2 Determinación de densidad de corriente (J) y pH óptimos

La concentración inicial de la solución de índigo carmín es de un color azul intenso, a esta se le aplicó el tratamiento electroquímico con ánodo de DDB modificando las condiciones experimentales de acuerdo con el diseño de experimentos que se estableció anteriormente (*Tabla 5*) para estudiar el efecto del pH y la densidad de corriente (J) en la degradación del colorante. Mediante espectrofotometría UV-Vis (a 611 nm) se obtuvieron los espectros de absorción del índigo carmín durante el tratamiento (*Figura 8*), a partir de éstos se determinó el tiempo en el que, de acuerdo con las curvas de calibración, la concentración se redujo a cero y el color desapareció por completo. En la *Tabla 7* se puede resumir los resultados.

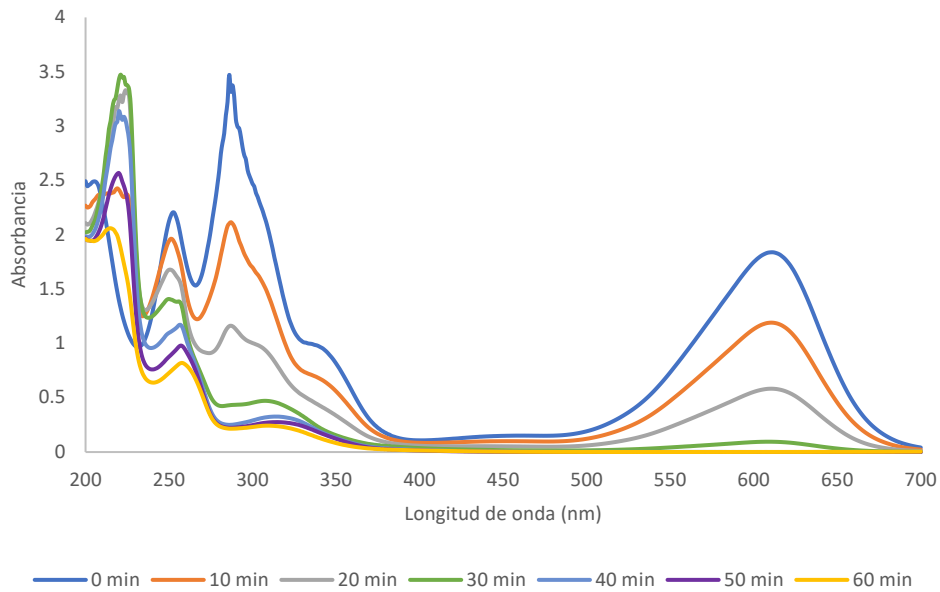


Figura 8. Espectro de absorción UV-Vis de IC durante el tratamiento electroquímico $J=40 \text{ mA/cm}^2$ y $\text{pH}=6$.

Tabla 7. Tiempo en el que se logra una degradación total del índigo carmín por medio de oxidación electroquímica.

		(b) Densidad de corriente (mA/cm²)		
		<i>b1</i>	<i>b2</i>	<i>b3</i>
pH (a)		20	30	40
<i>a1</i>	3	64 min	41 min	33 min
<i>a2</i>	6	68 min	49 min	33 min
<i>a3</i>	9	77 min	48 min	34 min

Al utilizar esta técnica electroquímica, los contaminantes son destruidos en su mayoría por la acción del radical hidroxilo formado en la superficie del ánodo por la oxidación del agua. Gracias a que el radical $\cdot\text{OH}$ es no-selectivo, es capaz de reaccionar con la mayoría de los compuestos orgánicos hasta su total mineralización. Se requiere una densidad de corriente conveniente para desencadenar de manera eficiente las reacciones electroquímicas de degradación (oxidación de agua y contaminantes), sin embargo, las densidades de corriente muy altas no se recomiendan por el consumo energético (Barrera et al., 2019). En la *Figura 9* se puede observar el efecto de modificar la densidad de corriente en el tiempo de respuesta del tratamiento. Se comprueba que la eficiencia de la eliminación del colorante mejora al aumentar la densidad de corriente, siendo consistente con resultados que se han reportado anteriormente (Ammar et al., 2006). También es consistente con las publicaciones que exponen que las soluciones ácidas favorecen el proceso de electrooxidación incrementando el poder de los oxidantes que son producidos durante el tratamiento (Stergiopoulos et al., 2014).

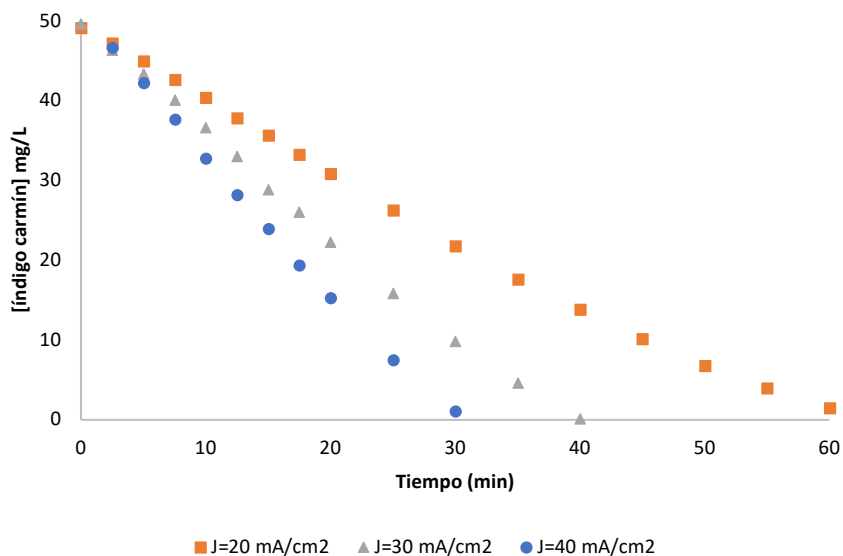


Figura 9. Efecto de la densidad de corriente (J) en la concentración respecto al tiempo durante la electrooxidación del IC (pH=3).

La *Figura 10* muestra la relación entre las variables. En la densidad de corriente más baja, el pH es una variable significativa, el tiempo de degradación es 17% menos con el tratamiento a pH 3 que con el tratamiento a pH 6. Sin embargo, a medida que aumenta la densidad de corriente, esa diferencia disminuye, 11% a 30 mA/cm² y 0.1% con 40 mA/cm².

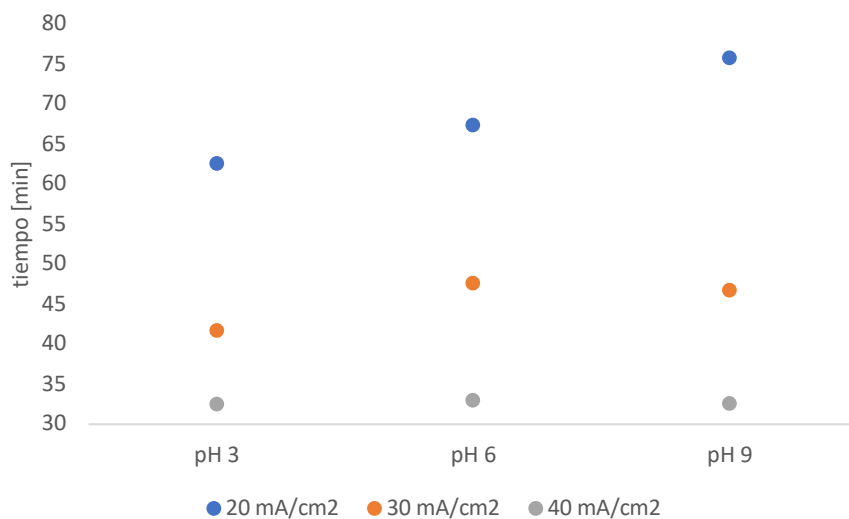


Figura 10. Efecto de la densidad de corriente (J) y el pH sobre el tiempo de degradación total del índigo carmín por oxidación electroquímica.

Al analizar la cinética de velocidad del tratamiento modificando las variables, se encontró que corresponden a una cinética de primer orden a partir de la absorbancia obtenida a 611 nm, el cual corresponde a la velocidad de reacción $r = k$. Se comprueba que la tasa de degradación aumenta a medida que se aumenta la J.

Tabla 8. Cinéticas de degradación de orden cero de degradación de índigo carmín por medio de oxidación electroquímica a diferentes valores de pH y densidad de corriente.

Tratamiento	pH	J (mA/cm ²)	k ([A]min ⁻¹)	R ²
Electroquímico DDB	3	20	0.0301	0.9930
Electroquímico DDB	3	30	0.0467	0.9957
Electroquímico DDB	3	40	0.0614	0.9975
Electroquímico DDB	6	20	0.0277	0.9917
Electroquímico DDB	6	30	0.0401	0.9950
Electroquímico DDB	6	40	0.0591	0.9966
Electroquímico DDB	9	20	0.0273	0.9959
Electroquímico DDB	9	30	0.0416	0.9978
Electroquímico DDB	9	40	0.0612	0.9978

La principal razón en el cambio en la velocidad de reacción es la cantidad de $\bullet\text{OH}$ que se produce en el ánodo [10], siendo probable también que se generen agentes oxidantes secundarios, tal como persulfatos y O_3 .



Se ha comprobado que si se incrementa demasiado la densidad de corriente se produce una proporción más lenta de $\bullet\text{OH}$ en la superficie de DDB debido a la generación más rápida de O_2 y otros oxidantes más débiles como O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y H_2O_2 (Ammar et al., 2006).

A lo largo del tratamiento se aprecia la aparición de nuevas especies (Figura 11). Se identifica una banda de absorción característica de dos de los productos de degradación esperados: isatín 5-sulfónico (ISA) y ácido oxámico (AO), esta se ajustó a 312 nm debido a un desfase provocado por otros productos de degradación.

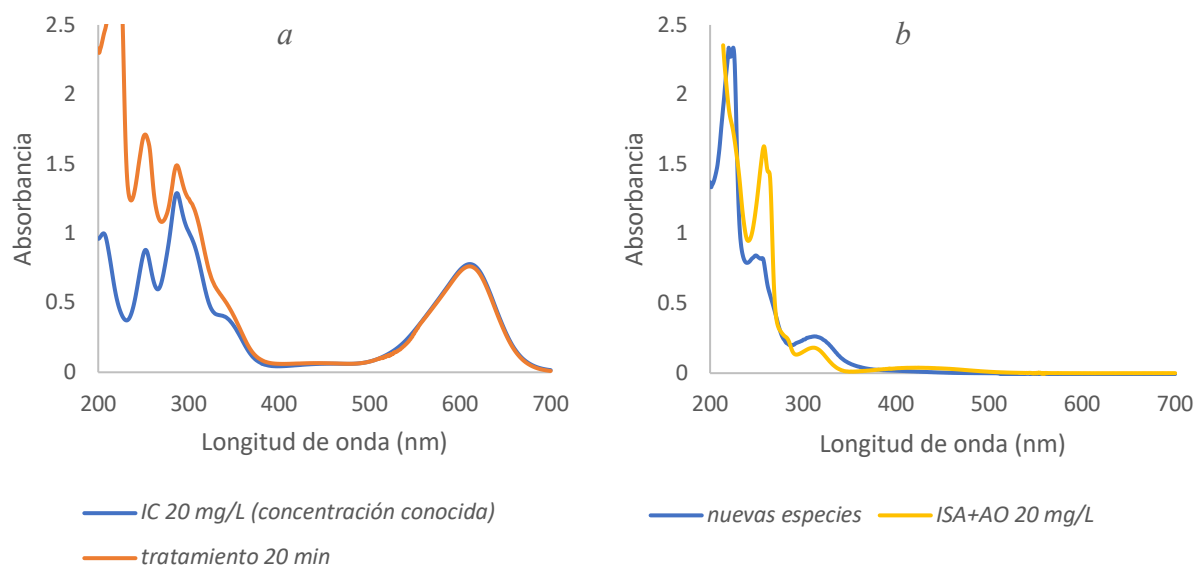


Figura 11. a) Espectro de absorción de concentración conocida de IC comparado con espectro de absorción después de 20 min de tratamiento electroquímico. b) Especies que se generan después de 20 min de tratamiento comparadas con el espectro de: isatín 5-sulfónico (ISA) y ácido oxámico (AO).

Los resultados antes mencionados confirman que la oxidación anódica con un electrodo DDB es una técnica útil para la destrucción general del índigo carmín en aguas residuales ácidas y alcalinas. La capacidad de oxidación del sistema aumenta al aumentar la corriente aplicada.

Se puede afirmar que las mejores condiciones para la decoloración y degradación del índigo carmín, mediante electrooxidación electroquímica anódica con electrodos de DDB y acero inoxidable, es trabajando a pH 9 y aplicando una densidad de corriente (J) de 40 mA/cm². Sin embargo, la influencia mínima del pH a esta densidad de corriente indica que no será necesario modificar el pH inicial de la solución si se trabaja en estas condiciones.

4.3 Degradación por electrooxidación con ánodo de DDB (EO)

Las pruebas se realizaron utilizando el sistema electroquímico con el ánodo DDB y el cátodo de acero inoxidable. Se eligió una densidad de corriente de 40 mA/cm² de acuerdo con los experimentos previos. La solución se decoloró totalmente a los 36 minutos, sin embargo, el tratamiento continuó hasta los 60 minutos (*Figura 12*).

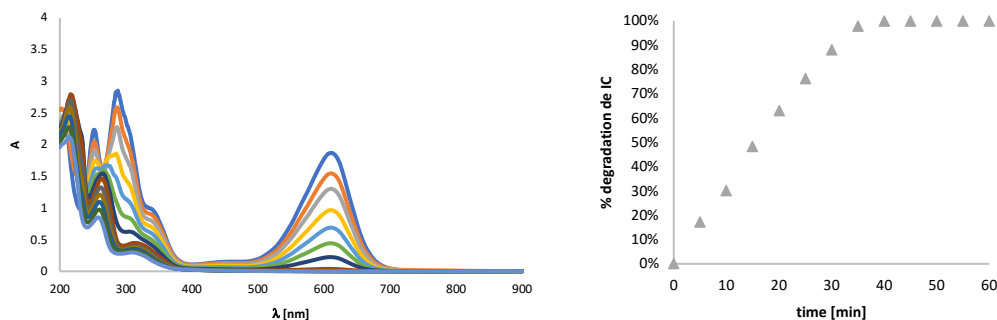


Figura 12. Espectro de absorción del índigo carmín durante el tratamiento electroquímico y degradación en función del tiempo (prueba a).

El tratamiento con ánodo de DDB es eficiente para la degradación de índigo carmín, mostrando una decoloración completa en poco tiempo. Con este precedente, se realizan pruebas con agentes oxidantes como un tratamiento alternativo para comprobar si éstos pueden mejorar los tiempos del proceso.

4.4 Degradación con agentes oxidantes (AO)

Se realizaron pruebas sin utilizar electrodos para verificar el comportamiento propio de los agentes oxidantes, sin energía eléctrica y sin modificar el pH. Se puede ver en la *Figura 13* que el PAA logra una degradación del 14% en 60 minutos, mientras que el HP permanece en 0% después del mismo tiempo de tratamiento.

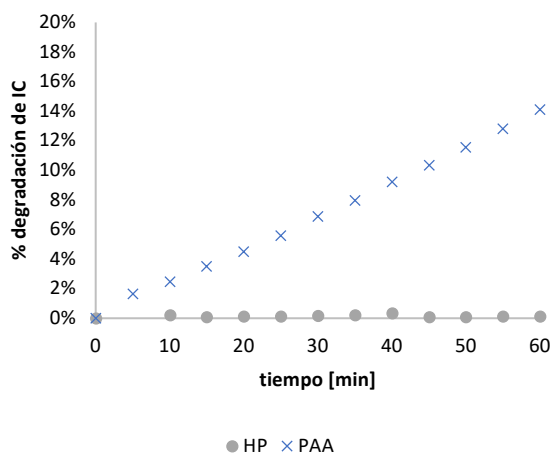
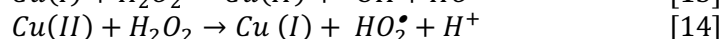
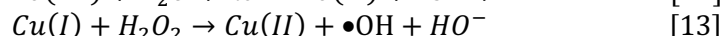
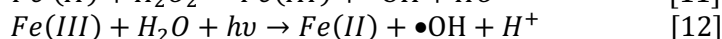
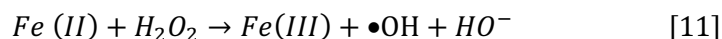


Figura 13. Degradación de IC durante el tratamiento con agentes oxidantes (prueba c).

El comportamiento de los agentes oxidantes puede deberse al hecho de que estos requieren un ion metálico para catalizar la generación de radicales como Fe^{+2} (Fenton [11]), Cu^{+2} (Fenton like [13-14]), o radiación UV (Foto Fenton [12]).



Los agentes oxidantes (PAA y HP) por sí mismos no representan una técnica prometedora para la degradación del índigo carmín, por lo que se combinan con otras técnicas para aumentar su rendimiento.

4.5 Tratamiento electroquímico acoplado con agentes oxidantes (EO+PAA/HP)

La degradación del índigo carmín fue seguida durante el tratamiento por espectrofotometría UV-Visible (*Figura 14*). Los espectros UV demuestran cómo disminuye su concentración en función de su longitud de onda característica (611 nm). La *Figura 15* muestra que peróxido de hidrógeno mejora el tiempo de degradación, logrando una decoloración completa en 26 minutos, mientras que la *Prueba α y $\alpha 1$* tomaron 40 y 56 minutos respectivamente.

La presencia de una concentración adecuada de peróxido de hidrógeno promueve una mayor producción de radicales hidroxilo que, sumados a los generados en el electrodo BDD, degradan la molécula más rápido (Rodríguez-Peña et al., 2019). Se esperaría un comportamiento similar en la prueba *$\alpha 1$* (EO+PAA), sin embargo, debido principalmente a la presencia de ácido acético, que es un producto persistente en las técnicas avanzadas de oxidación (Criquet and Leitner, 2009; Stöffler and Luft, 1999), la velocidad de reacción disminuye y el TOC y la DQO aumentan. En cuanto a la velocidad de reacción en el caso de la prueba *α y $\alpha 1$* (EO y EO + HP), es una cinética de orden cero, mientras que para la prueba *$\alpha 2$* (EO+HP) es una cinética de primer orden. En la *Figura 16* es posible observar en el espectro que las bandas características del índigo carmín desaparecen, y algunas otras aparecen en la región UV, en el caso de la prueba *$\alpha 1$* es evidente un pico a 219 nm que se atribuye a la presencia de ácido peracético y sus subproductos.

Es claro que el peróxido de hidrógeno mejora el tiempo de degradación del índigo carmín mediante un tratamiento acoplado de EO+HP, por lo que se propone utilizarlo posteriormente con electrodos de cobre para comparar el proceso.

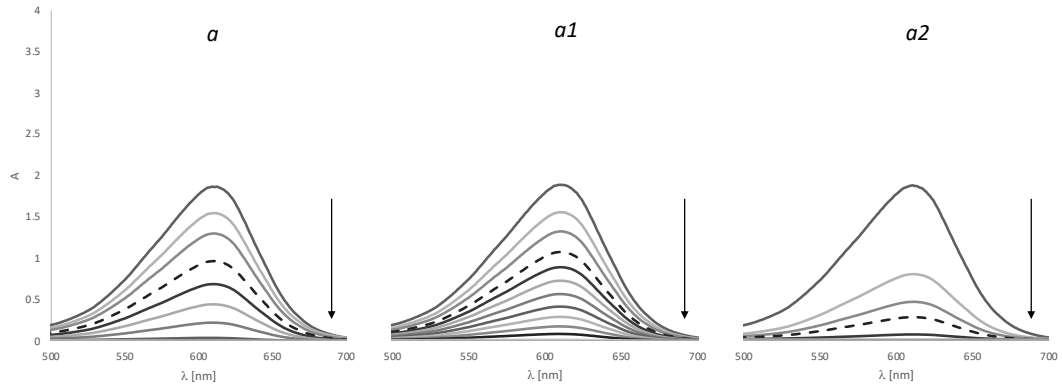


Figura 14. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV-Vis. Espectro de absorción de la solución de IC durante el tratamiento electroquímico. Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA y Prueba a2: EO+HP.

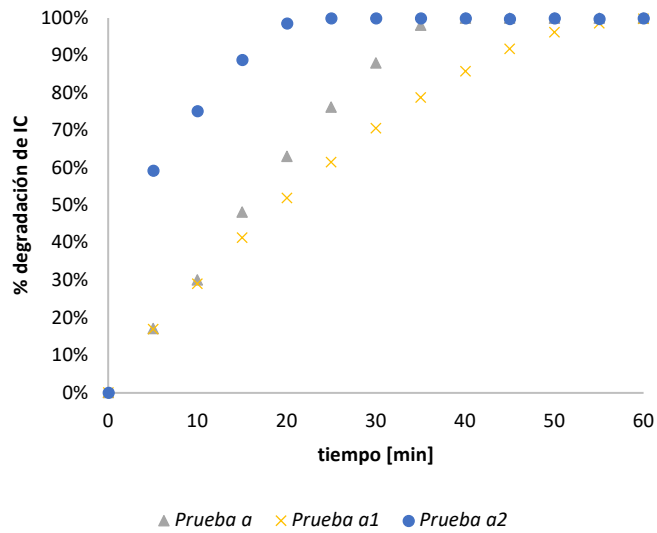
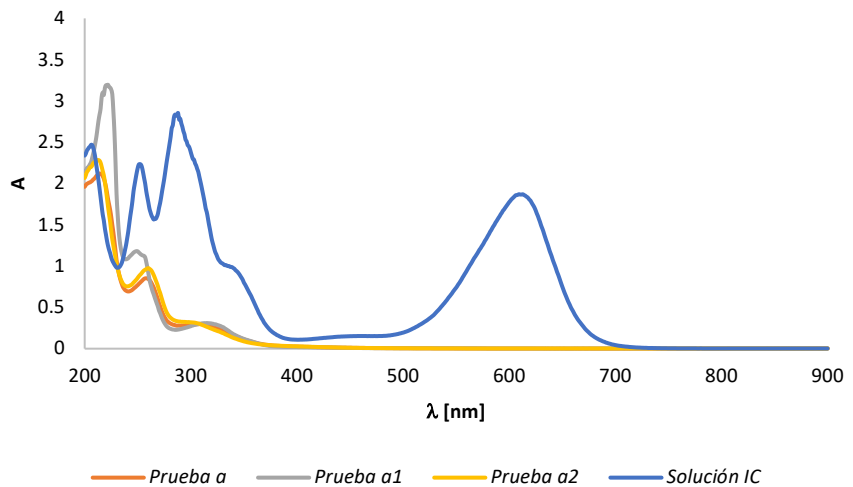


Figura 15. Degradación de indigo carmín en función del tiempo por oxidación electroquímica. Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA and Prueba a2: EO+HP.

Figura 16. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV/Vis. Solución IC: solución inicial de IC 50 mg/L. Prueba a: EO, Prueba a1: EO+PAA, Prueba a2: EO+HP después de 60 minutos de tratamiento.



En cuanto al color, con los tres tratamientos se obtiene una decoloración total después de una hora. La turbidez es menor en el tratamiento con PAA (*Prueba a1*) mientras que la DQO y la TC son significativamente más altas (259 mg/L O₂) en el mismo tratamiento, esto debido al ácido acético que contiene (*Figura 17*). Para comprobar la presencia de acetatos las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de iones (*Figuras 18 y 19*), mediante la cual se identificó la presencia de acetato [C₂H₃O₂]⁻ atribuido principalmente al PAA; encontrándose como se esperaba una mayor concentración de este en la *prueba a1* que en la *a2*.

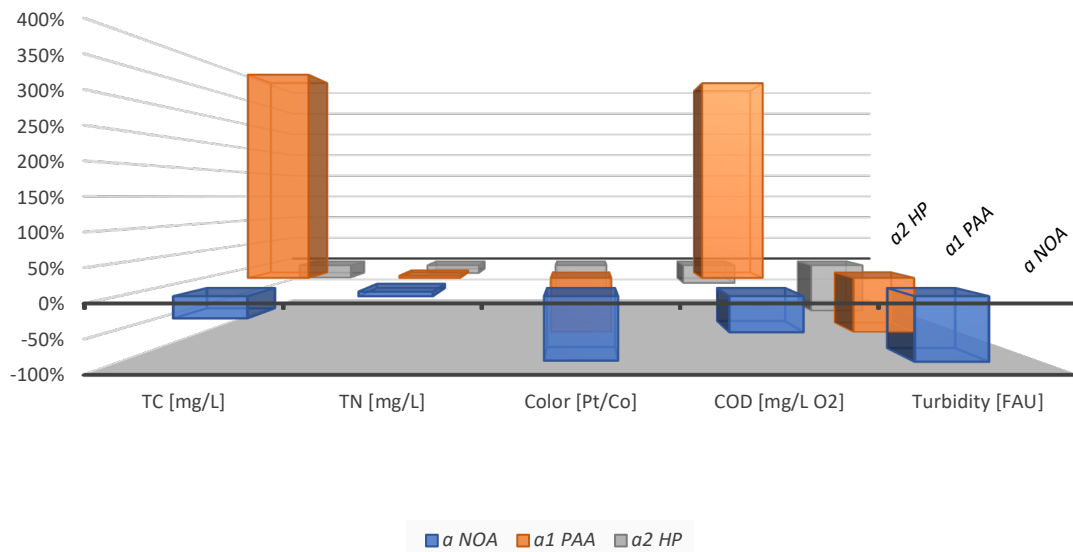


Figura 17. Efecto del pH y de los agentes oxidantes en el tratamiento de oxidación electroquímica, porcentaje de aumento o disminución de cada una de las características de la solución después de la prueba a.

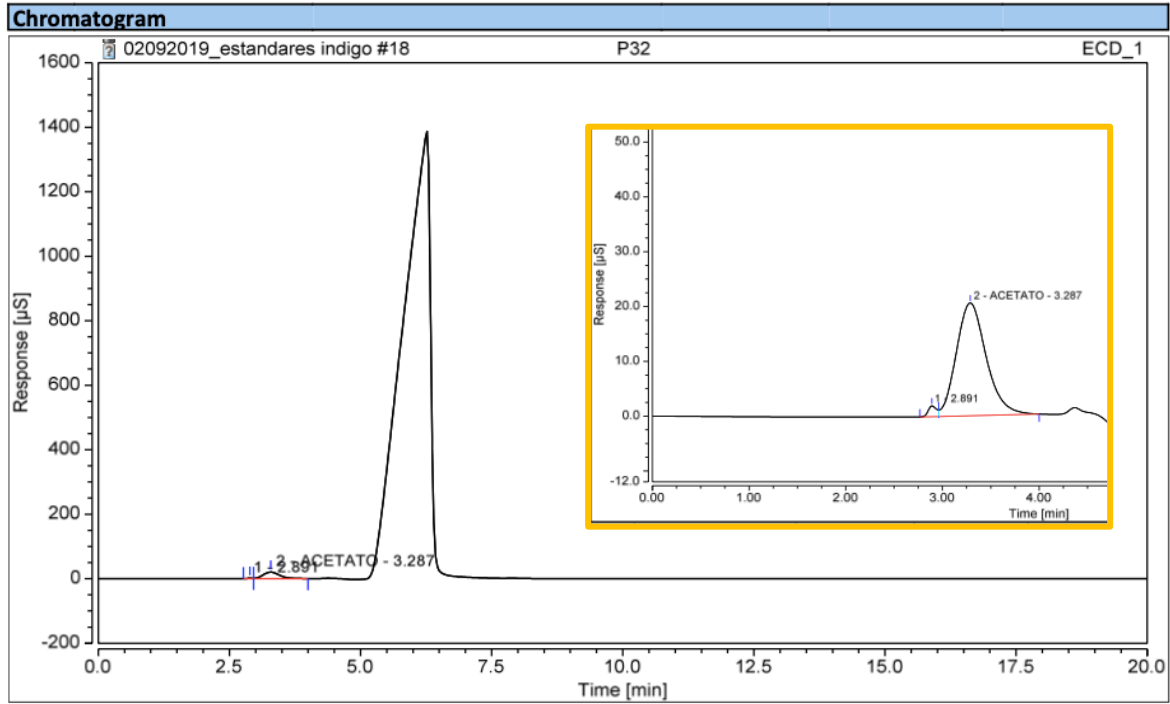


Figura 18. Cromatograma de iones después de 60 min de tratamiento electroquímico DDB+PAA a pH=6 (Prueba a1).

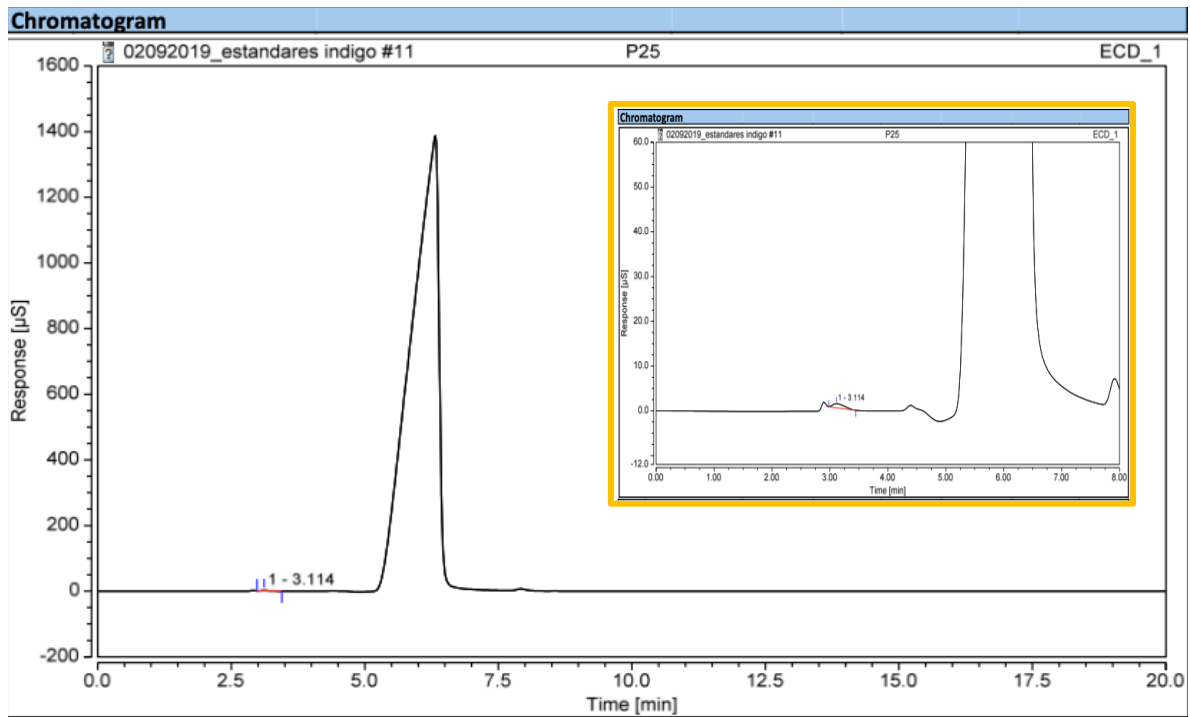
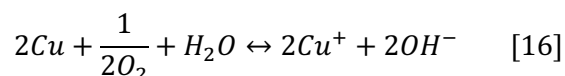
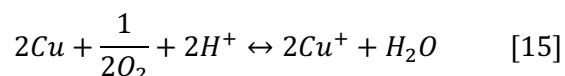


Figura 19. Cromatograma de iones después de 60 min de tratamiento electroquímico DDB+HP a pH=6 (Prueba a2).

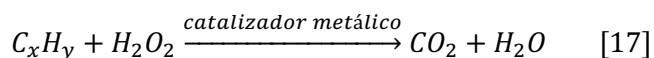
4.5 Tratamiento con electrodos de cobre (CP)

En esta prueba se evaluó si los electrodos de cobre podrían degradar la molécula por sí mismos. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y sin añadir energía eléctrica. Después de una hora de tratamiento, se obtiene una degradación del 1% a pH 3.5, mientras que a pH 6 obtiene 2% y con pH 9.5 aumenta a 12% (Figura 22). Esto se atribuye principalmente a la corrosión del cobre que reacciona de manera diferente en soluciones ácidas [15] que en soluciones neutrales [16] y básicas (Fazal, Haseeb and Masjuki, 2013). Los electrodos de cobre en sí mismas no son capaces de degradar la molécula, por lo que las pruebas se llevan a cabo al acoplándolas con los agentes oxidantes.



4.6 Tratamiento acoplado con electrodos de cobre y agentes oxidantes

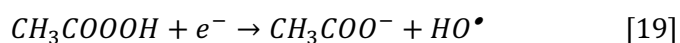
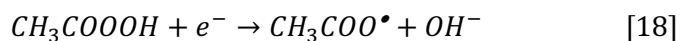
Cuando se introducen electrodos de cobre en el reactor, la decoloración de la solución es significativamente mayor, en comparación con el tratamiento con agentes oxidantes solos. En un intento por comprender lo que está sucediendo en este proceso, se revisó el posible mecanismo para este proceso. Las especies metálicas descomponen el peróxido de hidrógeno mediante la formación de radicales libres, hidroxilo y perhidroxilo (*OH y *O₂H), que atacan la molécula orgánica hasta que se oxida.



Sin embargo, se ha demostrado que en algunos casos la descomposición del peróxido de hidrógeno puede desarrollarse de manera no radical. Bajo ciertas condiciones (soluciones alcalinas), el H₂O₂ se puede disociar formando las especies iónicas H⁺ y HO₂⁻, y en algunas ocasiones se puede producir oxígeno y agua sin la formación de radicales hidroxilo y perhidroxilo como intermedios. Es por eso que el tratamiento se llevó a cabo en condiciones

ácidas (pH 3.5), sin modificar (pH 6) y en condiciones alcalinas (pH 9). Los resultados de las pruebas *b1* y *b2* se muestran con respecto al pH con la finalidad de comprobar su influencia en el tratamiento.

Al someter los electrodos de cobre en la solución de índigo carmín no se percibe ningun cambio, sin embargo, cuando se colocan agentes oxidantes, se observa una mejora significativa. En el caso de HP, puede deberse a reacciones de Fenton like [13-14]. En presencia de PAA, se produce una reacción de reducción similar que comienza con la división del enlace O-O, que provoca la formación del ion acetato y el radical $\cdot\text{OH}$ [18-19] (Awad, Denggerile and Ohsaka, 2004). Se puede suponer que se favorece la formación del ion acetato [R10] porque la afinidad electrónica del radical acetato (3.3 eV) (Wentworth, Chen and Steelhammer, 1968) es mayor que la del radical hidroxilo (1.8 eV) (Webbook.nist.gov, 2020).



En la *Figura 20* se puede observar el desempeño de cada uno de los experimentos a diferentes valores de pH. A pH=3.5 se obtuvo un porcentaje de degradación mucho más alto con PAA (97% en 60 min), mientras que con HP solo 16% de degradación en el mismo tiempo. A pH=6 se obtienen resultados muy similares; ambos logran una degradación del 99% en 55 minutos. Se puede ver que en los primeros minutos el PAA promueve que la molécula del índigo carmín esté más disponible, haciendo que la degradación sea más rápida, sin embargo, a los 20 minutos, los dos agentes oxidantes alcanzan el mismo porcentaje de degradación. A pH=9, se encontraron los mejores resultados con respecto al tiempo de degradación, alcanzando el 100% en 25 minutos con PAA (*prueba a2*) y en 30 minutos con HP (*prueba b2*).

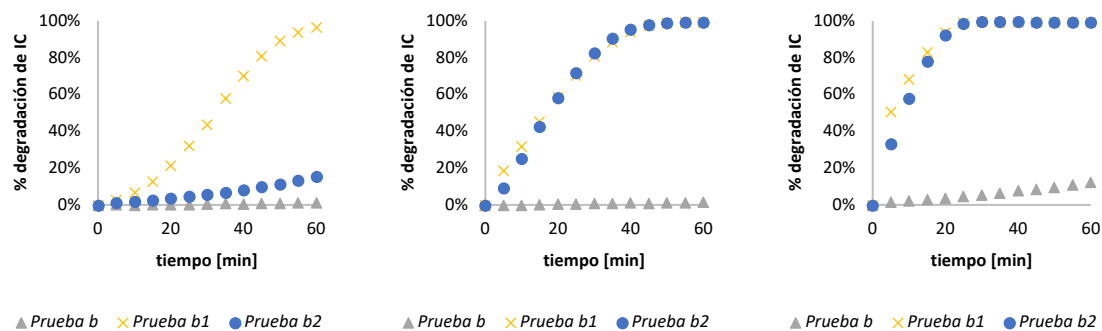


Figura 20. De izquierda a derecha. Degradación de índigo carmín a pH=3.5, pH=6 y pH=9 con agentes oxidantes catalizados con cobre.

Prueba b: sin agentes oxidantes, prueba b1: con PAA y prueba b2: con HP.

La Figura 21 muestra el efecto del pH sobre el tipo de tratamiento después de 60 min. Se puede ver en los espectros de absorción que a pH=3.5 los tratamientos no fueron muy efectivos, solo en el caso de la *prueba b1* se logró una decoloración del 97% en una hora. A pH=6 se puede observar en los espectros de absorción que en la *prueba b1* y *b2* el color desaparece por completo, sin embargo, en la *prueba b1* (con PAA) se detectó un pico característico del isatín, que es un subproducto no deseado por su toxicidad, Por lo tanto, en este caso, sería conveniente continuar esta prueba durante más tiempo para determinar si esta molécula puede degradarse aún más. A pH 9.5, en el caso de la *prueba b1* (con PAA) se observó la presencia del isatín, mientras que en el caso de la *prueba b2* se percibió un pico a 245 nm que podría atribuirse a algún compuesto aromático. En todos los tratamientos se observa que se generaron nuevas especies, asociadas con el ácido acético encontrado en los tratamientos *b1* y a los complejos que se pueden generar con cobre (Pham et al., 2013). Dado que $pK_a=12.2$ para el índigo carmín, se espera que su especie electroactiva sea su forma protonada (con dos grupos amino protonados) a pH 3.0 y su forma no protonada a pH 10.0, que es más fácilmente oxidable, este cambio de especies electroactivas explica su eliminación más rápida en medio alcalino que en medio ácido (Ammar et al., 2006).

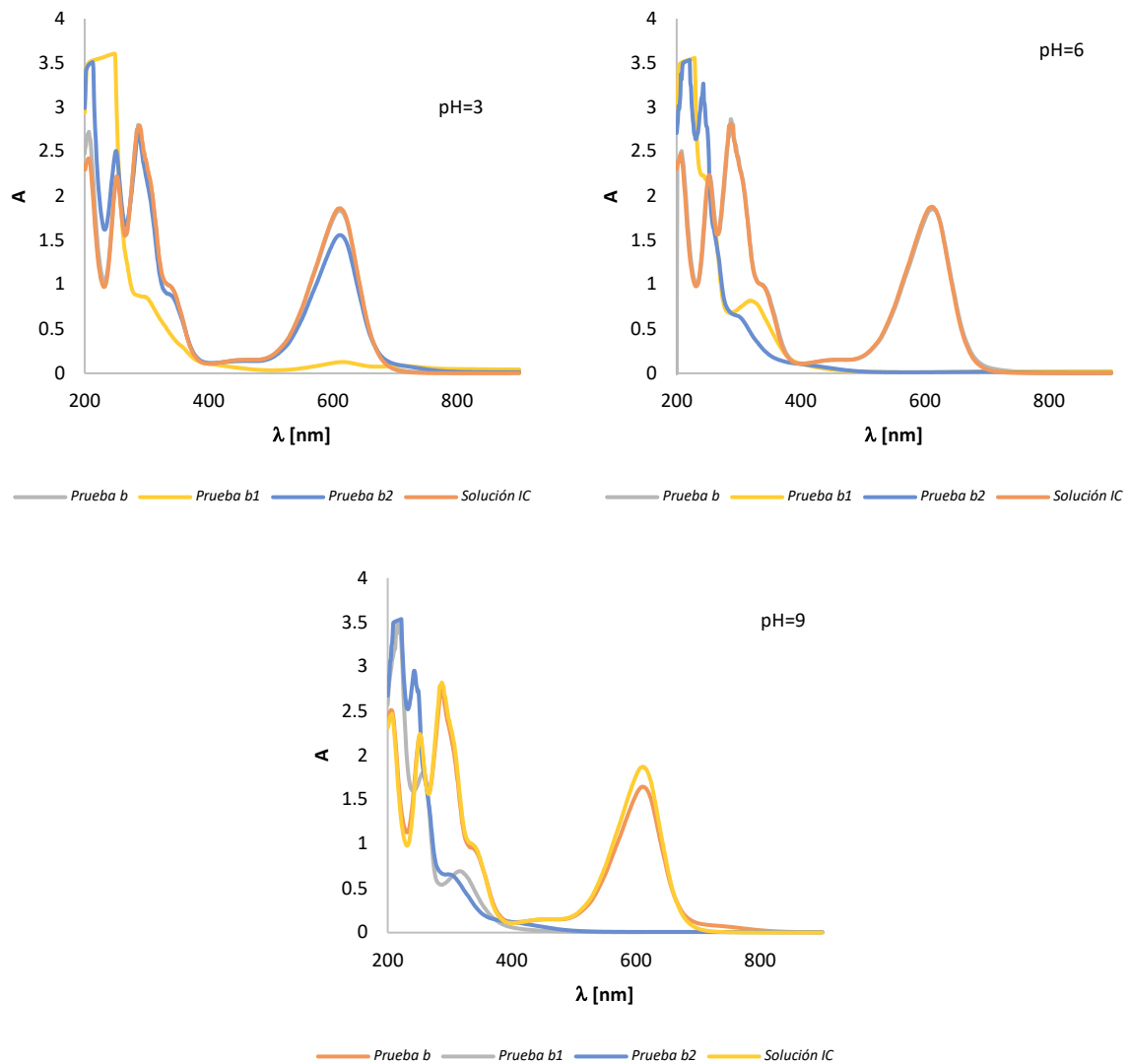


Figura 21. Efecto del tipo de tratamiento analizado por UV-Vis. El pH de la muestra se ajustó a 3,5, 6 y 9,5 respectivamente. Solución IC: solución inicial de 50 mg/L IC. Prueba b: con electrodos de cobre, prueba b1: prueba electrodos de cobre + PAA, prueba b2: con electrodos de cobre + HP después de 60 minutos de tratamiento.

4.7 Evaluación de los tratamientos

Tanto en el proceso de electrooxidación como en el proceso acoplado con agentes oxidantes y en el proceso de catalizado con cobre, se logra una decoloración del índigo carmín al 100%, sin embargo, los tiempos para lograrlo varían significativamente (*Tabla 9*). Los mejores resultados respecto a tiempo de decoloración total los comparten el tratamiento electroquímico con DDB+HP y el tratamiento PAA+CP, logrando una degradación en sólo 25 min. Este tiempo se considera competitivo, ya que se ha reportado que los tratamientos

biológicos pueden tardar incluso días en decolorar el índigo carmín (Quintero, 2009). También se han reportado tiempos de 25 min en la remoción total de color mediante la electrocoagulación, sin embargo, durante este proceso el índigo carmín no es destruido. La molécula es absorbida y recolocada como un todo en el precipitado que se produce (Stergiopoulos et al., 2014).

Tabla 9. Tiempo de decoloración total del IC y % de TOC después de 60 min de tratamiento con cada uno de los tratamientos. Prueba a: Electrooxidación con DDB, Prueba a1: Electrooxidación con DDB + PAA, Prueba a2: Electrooxidación con DDB + HP, prueba b: con electrodos de cobre, prueba b1: con electrodos de cobre + PAA, prueba b2: con electrodos de cobre + HP, prueba c: con agentes oxidantes (PAA y HP).

Prueba	Tratamiento	Tiempo decoloración total	% remoción COT
a	EO DDB	36 min	33%
a1	EO DDB+PAA	55 min	-
a2	EO DDB+HP	25 min	26%
b (pH=3.5)	CP	<60 min	-
b1 (pH=3.5)	CP+PAA	<60 min	-
b2 (pH=3.5)	CP+HP	<60 min	-
b (pH=6)	CP	<60 min	-
b1 (pH=6)	CP+PAA	50 min	-
b2 (pH=6)	CP+HP	50 min	44%
b (pH=9.5)	CP	<60 min	-
b1 (pH=9.5)	CP+PAA	25 min	-
b2 (pH=9.5)	CP+HP	30 min	35%
c	PAA	<60 min	-
c	HP	<60 min	-

En las Figuras 22, 23 y 24 se puede observar el efecto de TOC, DQO y turbidez con respecto a cada tratamiento propuesto en este trabajo. Las características de las soluciones iniciales se presentan en las primeras tres columnas, mientras que las siguientes se muestran después de 60 minutos de tratamiento. Además, en cada uno de ellos se señaló la aportación de los agentes oxidantes en el resultado final. El proceso de electrooxidación con DDB mejora la degradación de la materia orgánica, lo que reduce considerablemente el TC y la DQO, mientras que el proceso acoplado de EO+PAA aumenta la materia orgánica, principalmente por presencia de ácido acético. En el caso de la DQO, no hay una disminución significativa en los tratamientos con peróxido de hidrógeno, esto puede deberse al hecho de que el HP ejerce interferencia en la medición del parámetro (Rodríguez-Peña et al., 2019).

Los procesos que demostraron una mayor eliminación de la materia orgánica (COT) fueron la electrooxidación con ánodo de DDB (prueba a) que removió un 33%, la prueba de electrooxidación + HP (prueba a2) que alcanzó una remoción el 26% y la pruebas con

electrodos de cobre + HP (*prueba b2*) removiendo el 44% y el 35% a valores de pH 6 y 9.5 respectivamente después de una hora de tratamiento.

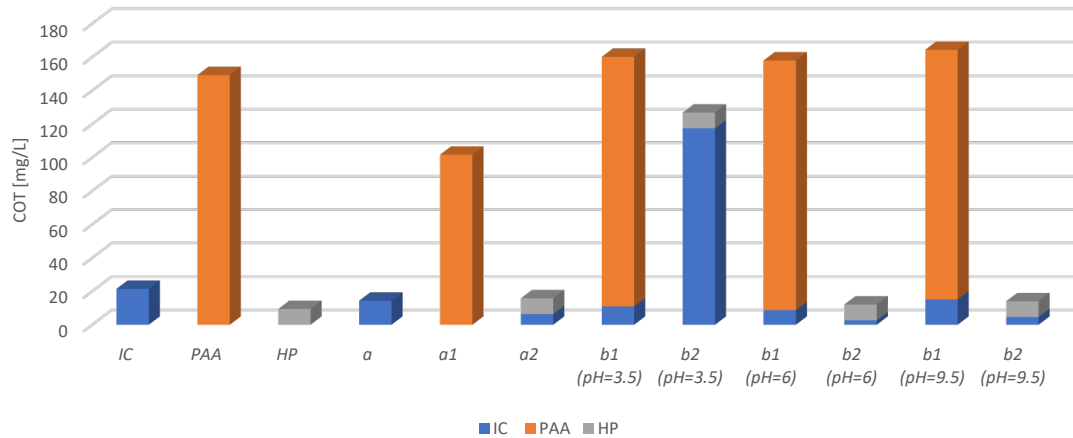


Figura 22. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a COT. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.

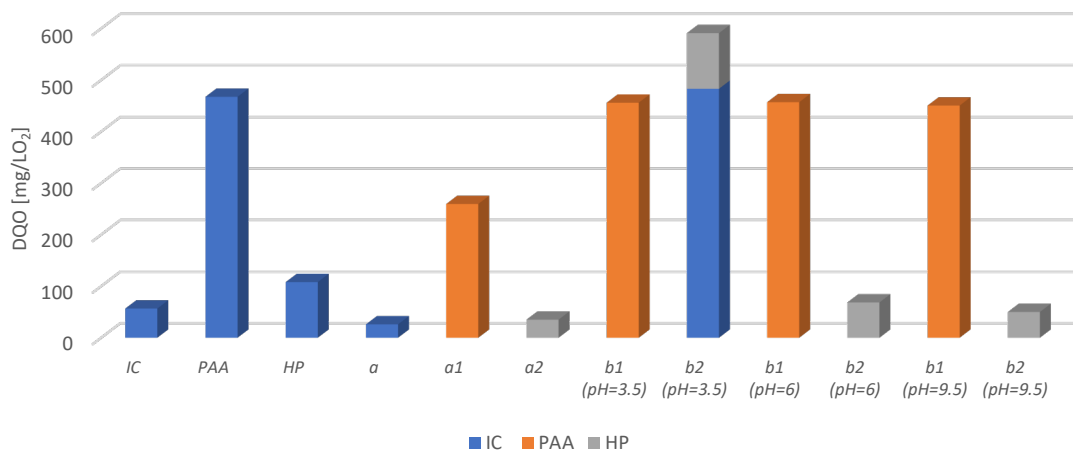


Figura 23. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a DQO. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.

La turbidez del agua es una propiedad óptica que provoca que la luz se disperse y absorba, en lugar de ser transmitida, esta dispersión es provocada principalmente por los sólidos suspendidos. Es uno de los parámetros más importantes utilizados para determinar la calidad del agua potable y brinda información general sobre el grado de contaminación de una muestra de agua. En la *Figura 10* se puede ver que, después de 60 minutos de los tratamientos *b* (con agentes oxidantes y electrodos de cobre) hay una mayor turbidez que en los

tratamientos de electrooxidación, esto se puede atribuir a los sólidos suspendidos de cobre que no se perciben a simple vista pero que están presentes en el agua.

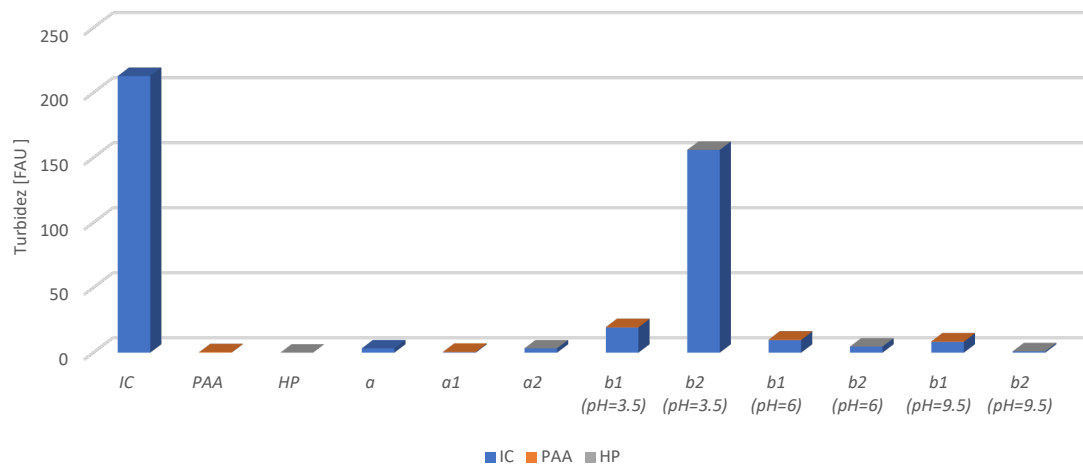


Figura 24. Efecto del cada uno de los tratamientos con respecto a Turbidez. Prueba a: EO, Prueba a1: EO + PAA, Prueba a2: EO + H, Prueba b: CP, Prueba b1: CP + PAA, Prueba b2: CP + HP.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

CAPITULO V. CONCLUSIONES

Las mejores condiciones de operación para el tratamiento de oxidación electroquímica con ánodo de DDB y cátodo de acero inoxidable fueron 40 mA/cm² de densidad de corriente y pH=3, a medida de que se aumenta la densidad de corriente aumenta la velocidad de reacción. Sin embargo no se recomienda utilizar densidades de corriente muy altas ya que se ha comprobado que si se incrementa demasiado se favorece la generación de otros oxidantes más débiles, además del consumo de energía superior. A densidades de corriente bajas el tratamiento es favorecido a pH ácidos al incrementar el poder de los oxidantes que se forman.

Al adicionar una concentración adecuada de peróxido de hidrógeno al proceso electroquímico se promueve una mayor generación de radicales [•]OH, sumado a los generados en el electrodo de DDB provoca que la molécula sea degradada más rápidamente.

El ácido peracético y el peróxido de hidrógeno por si solos no representan una técnica prometedora para la degradación de índigo carmín.

Utilizando un pH=9.5 y el proceso acoplado de agentes oxidantes catalizados con cobre (Prueba b1 y b2), la desaparición completa del color se logra más rápidamente, en comparación con los de la electrooxidación BDD (36, 25 y 30 min respectivamente), adicionalmente en el tratamiento CP + HP (b2) logra una remoción del TOC mayor que la de la electrooxidación pura (35% y 33% respectivamente) después de una hora de tratamiento. Dado que este tratamiento utiliza materiales mucho más accesibles, baratos y no requiere energía eléctrica ni métodos de operación complejos se podría considerar como una técnica prometedora para el tratamiento de aguas residuales coloreadas.

Al utilizar ácido peracético como agente oxidante con electrodos de cobre se logra una decoloración total de la molécula, sin embargo el COT y la DQO se ven afectados debido a la cantidad presente de ácido acético.

FINANCIAMIENTO

Esta investigación se realizó con el soporte económico de:

Proyecto UAEMéx

Clave 4986/2020/CIB

ANEXOS

ANEXOS

A. Productos

- a. Se escribió un artículo titulado "Degradation of indigo carmine dye by advanced oxidation processes enhanced with oxidizing agents" y se envió al *Journal of Environmental Chemical Engineering*, la carta de envío se muestra a continuación.

Journal of Environmental Chemical Engineering 

Entrada - Google ayer, 23:07



Submission Confirmation

Para: Paola Bucio,

Responder a: Journal of Environmental Chemical Engineering

*** Automated email sent by the system ***

Ms. Ref. No.:

Title: DEGRADATION OF INDIGO CARMINE DYE BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES ENHANCED WITH OXIDIZING AGENTS

Journal of Environmental Chemical Engineering

Research Paper

Dear Miss Paola Bucio-Rodríguez,

We have received your article "DEGRADATION OF INDIGO CARMINE DYE BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES ENHANCED WITH OXIDIZING AGENTS" for consideration for publication in Journal of Environmental Chemical Engineering.

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

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://ees.elsevier.com/jece/>
2. Log in as an Author
3. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System
Journal of Environmental Chemical Engineering

Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. For more information about the submission-to-publication lifecycle, click here: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/p/7923/a_id/160

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

- b. Durante la estancia de investigación se trabajo en un artículo titulado “Strategies for powering electrokinetic soil remediation: a way to optimize performance of the environmental technology” que actualmente se encuentra en revisión en el *Journal of Environmental Management*, la carta de envío se muestra a continuación.

Journal of Environmental Management 

Entrada - Google 12 de enero de 2020, 1:59



Track your recent Co-Authored submission to JEMA

Para: Paola Bucio,

Responder a: Journal of Environmental Management

*** Automated email sent by the system ***

Dear Dr. Paola Bucio-Rodríguez,

You have been listed as a Co-Author of the following submission:

Journal: Journal of Environmental Management

Title: Strategies for powering electrokinetic soil remediation: a way to optimize performance of the environmental technology

Corresponding Author: Manuel Andres Rodrigo

Co-Authors: Maria Millan; Paola Y Bucio-Rodríguez; Justo Lobato; Carmen María Fernandez-Marchante; Gabriela Roa-Morales; Carlos E Barrera Diaz;

To be kept informed of the status of your submission, register or log in (if you already have an Elsevier profile).

Register here: <https://ees.elsevier.com/jema/default.asp?acw=&pg=preRegistration.asp&user=coauthor&fname=Paola&lname=Bucio-Rodríguez&email=yamith.bucio@gmail.com>

Or log in: <https://ees.elsevier.com/jema/default.asp?acw=&pg=login.asp&email=yamith.bucio@gmail.com>

If you did not co-author this submission, please do not follow the above link but instead contact the Corresponding Author of this submission at manuel.rodrido@uclm.es; mandres.rodrido@gmail.com.

Thank you,

Journal of Environmental Management

- c. Se participó en el congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica llevado a cabo en la ciudad de Querétaro del 2 al 6 de junio de 2019.



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

otorga el presente:

RECONOCIMIENTO

a

Paola Yamith Bucio Rodríguez, Gabriela Roa Morales, Carlos Eduardo Barrera Díaz

por su destacada participación en la modalidad de póster, con el trabajo **“Degradación de índigo carmín por medio de oxidación electroquímica”**

En el marco de celebración del XXXIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 12th Meeting of the Mexican Selection of Electrochemical Society del 2 al 6 de junio / 2019, en la ciudad de Querétaro, MÉXICO.



Dr. Ricardo Orozco Cruz
Presidente
Sociedad Mexicana de Electroquímica
2017-2019



Dra. Julieta Torres González
Directora General
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Ammar, S., Abdelhedi, R., Flox, C., Arias, C. and Brillas, E. (2006). Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environmental Chemistry Letters*, 4(4), pp.229-233.
- Appels, L., Assche, A., Willems, K., Degrève, J., Impe, J. and Dewil, R. (2011). Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), pp.4124-4130.
- de Andrade, F., de Lima, G., Augusti, R., Coelho, M., Ardisson, J. and Romero, O. (2012). A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. *Chemical Engineering Journal*, 180, pp.25-31.
- Armijos, K. (2016). *Estudio de la degradación electroquímica del nonilfenol etoxilato proveniente de la industria farmacéutica utilizando una celda diacell con electrodos de diamante dopados con boro (BDD)*. Licenciatura. Escuela Politécnica Nacional, Ecuador.
- Armijos-Alcocer, K., Espinoza-Montero, P., Frontana-Uribe, B., Barrera-Díaz, C., Nevárez-Martínez, M. and Fierro-Naranjo, G. (2017). Electrochemical Degradation of Nonylphenol Ethoxylate-7 (NP7EO) Using a DiaClean® Cell Equipped with Boron-Doped Diamond Electrodes (BDD). *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8).
- Awad, M., Denggerile, A. and Ohsaka, T. (2004). Electroreduction of Peroxyacetic Acid at Gold Electrode in Aqueous Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12), pp. E358-E363.
- Barrera, H., Roa-Morales, G., Balderas-Hernández, P., Barrera-Díaz, C. and Frontana-Uribe, B. (2019). Catalytic Effect of Hydrogen Peroxide in the Electrochemical Treatment of Phenolic Pollutants using a BDD Anode. *ChemElectroChem*, 6(8), pp.2264-2272.
- Barrera Díaz, C. (2014). *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. 1st ed. México, D.F.: Reverté Ediciones, pp.213-224.

- Bell, K. and Wylie, V. (2016). *The Age Of Peracetic Acid — A Solution To Increasingly Challenging Regulations*. [online] Wateronline.com. Available at: <https://www.wateronline.com/doc/the-age-of-peracetic-acid-a-solution-to-increasingly-challenging-regulations-0001> [Accessed 8 Jun. 2017].
- Bernal, M., Romero, R., Roa, G., Barrera-Díaz, C., Torres-Blancas, T. and Natividad, R. (2013). Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay. *International Journal of Photoenergy*, 2013, pp.1-7.
- Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34, 2253–2262.
- Carneiro, P., Umbuzeiro, G., Oliveira, D. and Zanoni, M. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp.694-699.
- Charan Kumar, H., Shilpa, R., RaviShankar Rai, V. and Ananda, S. (2017). Electrochemical degradation of indigo carmine dye at Ru/graphite modified electrode in aqueous solution. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 10(12), pp.47-61.
- Chen, C. and Chou, T. (2004). Acetic Acid Sensor Using Diamond-Like Carbon as Working Electrode for Disinfection and Sterilization Industry. *Proceedings - Electrochemical Society*, 8, pp.272-274.
- Chianca de Moura, D., Quiroz, M., Ribeiro da Silva, D., Salazar, R. and Martínez-Huitle, C. (2016). Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂ -nanotubes decorated with PbO₂ as anode. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, pp.13-20.
- Ciríaco, L., Anjo, C., Correia, J., Pacheco, M. and Lopes, A. (2008). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(5), pp.1464-1472.

- Cuervo Blanco, T., Sierra, C. and Zea, H. (2016). Nanostructured MnO₂ catalyst in *E. crassipes* (water hyacinth) for indigo carmine degradation. *Revista Colombiana de Química*, 45(2), pp.30-38.
- Criquet, J. and Leitner, N. (2009). Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere*, 77(2), pp.194-200.
- De Keijzer, M., van Bommel, M., Keijzer, R., Knaller, R. and Oberhumer, E. (2012). Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*, 57(sup1), pp. S87-S95.
- El-Ashtoukhy, E. (2013). Removal of Indigo Carmine Dye from Synthetic Wastewater by Electrochemical Oxidation in a New Cell with Horizontally Oriented Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, pp.846-858.
- El Gaini, L., Lakraimi, M., Sebbar, E., Meghea, A. and Bakasse, M. (2009). Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), pp.627-632.
- Faouzi, A., Nasr, B. and Abdellatif, G. (2007). Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond. *Dyes and Pigments*, 73(1), pp.86-89.
- Fazal, M., Haseeb, A. and Masjuki, H. (2013). Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corrosion Science*, 67, pp.50-59.
- Fedler, C., Francis, R., Parekh, D. and Blanchet, S. (2012). *Review of Potential Onsite Wastewater Disinfection Technologies*. Texas Onsite Wastewater Treatment Research Council. Lubbock, TX, p.16.
- Gabino, J. (2016). Síntesis, caracterización y evaluación de un material carbonos con nanopartículas de Fe-Cu para la adsorción de índigo carmín en solución. Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México.

- Gadhi, T., Hernández-Gordillo, A., Bizarro, M., Jagdale, P., Tagliaferro, A. and Rodil, S. (2016). Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceramics International*, 42(11), pp.13065-13073.
- G. da Silva, R., Aquino Neto, S. and R. de Andrade, A. (2011). Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA® compositions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(1), pp.126-133.
- García Morales, M. (2014). *Evaluación de tratamientos terciarios de agua proveniente de efluentes industriales*. Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Gomez-Ruiz, B., Gómez-Lavín, S., Diban, N., Boiteux, V., Colin, A., Dauchy, X. and Urtiaga, A. (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal*, 322, pp.196-204.
- González, C., Valvuenza, A., Celis, B., Perentena, L. and Colina, M. (2015). Degradación oxidativa de quitosano con peróxido de hidrógeno. *Revista iberoamericana de polímeros*, 16(1), pp.43-68.
- Greenspan, F. and MacKellar, D. (1948). Analysis of Aliphatic Per Acids. *Analytical Chemistry*, 20(11), pp.1061-1063.
- Gutiérrez Díaz, M. (2014). *Fotodecoloración de Azul Reactivo 69 como contaminante modelo en soluciones acuosas empleando materiales mesoporosos de titania impregnados con hierro (TiO₂/Fe) o con manganeso (TiO₂/Mn) sintetizados en el laboratorio*. Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Hu, Y., Chen, X., Liu, Z., Wang, G. and Liao, S. (2016). Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine. *Journal of Environmental Management*, 166, pp.512-518.

Hernández, M. F. 2011, Tratamiento de aguas residuales empleando oxidación electroquímica, ozonación y cloración para mejorar su calidad y disminuir la toxicidad. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Toluca, México.

Klages, F. (1968). *Tratado de química orgánica*. 1st ed. Barcelona: Reverté.

Jiwalak, N., Rattanaphani, S., Bremner, J. and Rattanaphani, V. (2010). Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. *Fibers and Polymers*, 11(4), pp.572-579.

Juárez, G. P. C. 2009, Tratamiento de aguas residuales por medio de oxidación electroquímica empleando electrodos de diamante dopados con boro. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Toluca, México.

Liu, L., Zhao, G., Wu, M., Lei, Y. and Geng, R. (2009). Electrochemical degradation of chlorobenzene on boron-doped diamond and platinum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), pp.179-186.

López, A. 2013, Degradación electroquímica de un colorante artificial en un reactor tipo BATCH. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Toluca, México.

Machado Freitas, J., da Costa Oliveira, T., Abarza Munoz, R. and Richter, E. (2019). Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. *Frontiers in Chemistry*, 7.

Maldonado Rogel, A. and Molina Ayala, R. (2011). *Estudio para la reducción de colorantes de las aguas residuales de la industria textil a través de procesos electroquímicos*. Licenciatura. Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca.

Montero Guadarrama, I. (2019). *Tratamiento electroquímico (celda Diaclean) acoplado con ozono, para la degradación de rojo de fenol en solución acuosa*. Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México.

Montilla Jiménez, F., Gamero-Quijano, A. and Morallón, E. (2014). Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment. *Boletín del Grupo Español del*

Carbón, [online] 31, pp.8-12. Available at:
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/revista?codigo=18807> [Accessed 5 Jan. 2018].

Murugananthan, M., Yoshihara, S., Rakuma, T., Uehara, N. and Shirakashi, T. (2007). Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochimica Acta*, 52(9), pp.3242-3249.

Napolitano, H. (2010). Diseño de experimentos. *Industria & Química*, 354, pp.62-78.

Olvera, V.H. 2011, Caracterización espectroscópica y electroquímica del índigo carmín para evaluar el proceso de degradación por peroxidación electroquímica: cinética, mecanismo de reacción y productos finales. Tesis de maestría, Facultad de Química, Toluca, México.

Ortiz, E., Gómez-Chávez, V., Cortés-Romero, C., Solís, H., Ruiz-Ramos, R. and Loera-Serna, S. (2016). Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. *Journal of Environmental Protection*, 07(12), pp.1693-1706.

Palma Goyes, R., Macías Uribe, J., González, I. and Torres Palma, R. (2013). Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil mediante oxidación electroquímica. *Revista Colombiana de Materiales*, 4, pp.93-108.

Panakoulias, T., Kalatzis, P., Kalderis, D. and Katsaounis, A. (2010). Electrochemical degradation of Reactive Red 120 using DSA and BDD anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(10), pp.1759-1765.

Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R. and Cerisola, G. (2007). Electrochemical degradation of methylene blue. *Separation and Purification Technology*, 54(3), pp.382-387.

Pham, A., Xing, G., Miller, C. and Waite, T. (2013). Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production. *Journal of Catalysis*, 301, pp.54-64.

Polcaro, A., Mascia, M., Palmas, S. and Vacca, A. (2004). Electrochemical degradation of diuron

- and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, 49(4), pp.649-656.
- Quintero, L. and Cardona, S. (2010). Technologies for the Decolorization of Dyes: Indigo and Indigo Carmine. *Dyna*, 162, pp.371-386.
- Ramesh, T. and Pavagada Sreenivasa, V. (2015). Removal of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution Using Magnesium Hydroxide as an Adsorbent. *Journal of Materials*, 2015, p.10.
- Roberts, E., Burguieres, S. and Warner, I. (1998). Spectroscopic Studies of Indigo Carmine Dye in Organized Media. *Applied Spectroscopy*, 52(10), pp.1305-1313.
- Rodríguez, T., Botelho, D. and Cleto, E. (2008). Treatment of industrial effluents of recalcitrant nature using ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Antioquia*, 46, pp.24-38.
- Rodríguez-Peña, M., Barrera-Díaz, C., Fontana Uribe, B. and Roa Morales, G. (2019). Nonylphenol Degradation by Simultaneous Electrooxidation on BDD Anode and Oxidation by H₂O₂ in a Continuous Flow Electrochemical Reactor. *International Journal of Electrochemical Science*, pp.4409-4419.
- Rubí-Juárez, H., Cotillas, S., Sáez, C., Cañizares, P., Barrera-Díaz, C. and Rodrigo, M. (2016). Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, pp.305-312.
- S. Deshpande, S. (2002). Handbook of Food Toxicology. 1st ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc., p.238.
- Särkkä, H., Kolari, M., Pulliainen, M. and Sillanpää, M. (2012). Potential Generation of Oxidizing Radicals in Synthetic Paper Mill Water By Electrochemical Treatment Combined with Biocides. *Current Organic Chemistry*, 16, pp.2054-2059.
- Savel, J., Kosin, P. and Broz, A. (2015). Indigo carmine degradation in the presence of maltose and ethanol. *Journal of the Institute of Brewing*, 121(4), pp.548-552.

- Secula, M., Zaleschi, L., Stan, C. and Mămăligă, I. (2013). Effects of electric current type and electrode configuration on the removal of Indigo Carmine from aqueous solutions by electrocoagulation in a batch reactor. *Desalination and Water Treatment*, 52(31-33), pp.6135-6144.
- Shilpa, R., Charan Kumar, H., Ravishankar, R. and Ananda, S. (2017). Electrochemical Degradation of indigo carmine Dye at Pd/graphite Modified Electrode in Aqueous Solution. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 10(7), pp.01-10.
- Stergiopoulos, D., Dermentzis, K., Giannakoudakis, P. and Sotiropoulos, S. (2014). Electrochemical Decolorization and Removal of Indigo Carmine Textile Dye from Wastewater. *Global NES Journal*, 16(X), p.XX.
- Stöffler, B. and Luft, G. (1999). Oxidative degradation of p-toluenesulfonic acid using hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 38(5), pp.1035-1047.
- Subramani, A., Byrappa, K., Ananda, S., Lokanatha Rai, K., Ranganathaiah, C. and Yoshimura, M. (2007). Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon. *Bulletin of Materials Science*, 30(1), pp.37-41.
- Systems, P. (2017). *Product Information Peracetic Acid Systems Peracetic Acid Applications Peracetic Acid Equipment Peracetic Acid Disinfection*. [online] Peraceticacidsystems.com. Available at: <http://www.peraceticacidsystems.com/paaproductinfo.html> [Accessed 8 Jun. 2017].
- Terres, J., Battisti, R., Andreus, J. and de Jesus, P. (2014). Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase. *Biocatalysis and Biotransformation*, 32(1), pp.64-73.
- Vallet Sánchez, A. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*. Doctorado. Universidad Complutense de Madrid.

- Vasco, A. and Betancur, M. (2014). Kinetic studies for the adsorptive of indigo carmine by abrasive pellets. *Revista Investigaciones Aplicadas*, [online] (Vol. 8, No. 2), pp.131-139.
- Vilaseca Vallvé, M. (2015). *Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos*. Doctorado. Universidad Politécnica de Catalunya.
- Wang, J., Lu, L. and Feng, F. (2017). Improving the Indigo Carmine Decolorization Ability of a *Bacillus amyloliquefaciens* Laccase by Site-Directed Mutagenesis. *Catalysts*, 7(9), p.275.
- Wentworth, W., Chen, E. and Steelhammer, J. (1968). Determination of electron affinities of radicals and bond dissociation energies by electron-attachment studies at thermal energies-electron affinity of acetate radical. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(7), pp.2671-2675.
- Webbook.nist.gov. (2020). NIST Chemistry WebBook. [online] Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> [Accessed 02 Jan. 2020].
- Xu, R., Jia, M., Li, F., Wang, H., Zhang, B. and Qiao, J. (2011). Preparation of mesoporous poly (acrylic acid)/SiO₂ composite nanofiber membranes having adsorption capacity for indigo carmine dye. *Applied Physics A*, 106(3), pp.747-755.
- Yano, T., Shimomura, N., Uchiyama, I., Fukawa, F., Teranishi, K. and Akiyama, H. (2009). Decolorization of indigo carmine solution using nanosecond pulsed power. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16(4), pp.1081-1087.
- Yao, M., Kuratani, K., Kojima, T., Takaichi, N., Senoh, H. and Kiyobayashi, T. (2014). Indigo carmine: An organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries. *Scientific Reports*, 4(3650).
- Zakaria El-Ashtouky, E. (2013). Removal of Indigo Carmine Dye from Synthetic Wastewater by Electrochemical Oxidation in a New Cell with Horizontally Oriented Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, pp.846-858.

Zhou, M., Särkkä, H. and Sillanpää, M. (2011). A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78(3), pp.290-297.