

**Degradación de
anhídrido ftálico y
bisfenol-A empleando
especies de cloro activo
electrogeneradas sobre
un ánodo
dimensionalmente
estable**

Tesis que presenta

**Mónica Esperanza
Velásquez Torres**

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)

Agradecimientos

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa



Casa abierta al tiempo

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Proyecto de grado

**DEGRADACIÓN DE ANHÍDRIDO FTÁLICO Y BISFENOL-A
EMPLEANDO ESPECIES DE CLORO ACTIVO ELECTROGENERADAS
SOBRE UN ÁNODO DIMENSIONALMENTE ESTABLE**

*River de E. Pulm G.
(Pulm G.)*

Ing. Mónica Esperanza Velásquez Torres

Maestría en Ciencias (Energía Medio Ambiente)

Ariadna Morales Pérez

Comité

(Dra. Judith Cardoso Martínez & Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

Ciudad de México, México, 2018

Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. 597968 para el desarrollo de esta tesis.

Esta tesis fue desarrollada gracias al apoyo recibido del proyecto SECITI-CDMX México (No. 071-2016/095/2017) titulado “Planta piloto sustentable operada con energía solar para el tratamiento de agua pluvial de la CDMX”, y del proyecto de CONACYT “Diseño de resinas macroporosas para eliminar oximetales de efluentes industriales por electrodeionización” con No. de apoyo CB2013/220232.

Agradecimientos personales

A la Universidad Autónoma Metropolitana y al Posgrado en Energía y Medio por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente y personalmente.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez y al Dr. Jorge Vázquez Arenas por sus aportaciones, sugerencias, consejos y principalmente por guiarme en este camino académico.

Al Dr. Ricardo Palma Goyes por su experiencia, motivación y recomendaciones a lo largo de este proceso.

A la Dra. Ariadna Morales Pérez y al Dr. Roberto Olayo Valles por sus sugerencias, correcciones y aportaciones a este trabajo.

A Dios, por ofrecerme esperanza, protección y fuerza en todo momento.

A mi padre Francisco Javier y a mi madre Elsa por su confianza y apoyo incondicional.

Al grupo de trabajo de electroquímica (W-003) y al grupo de Polímeros (T-125) por permitirme ser un integrante.

A todos mis amigas, compañeros y demás personas que me apoyaron en este trayecto.

Comité tutorial

Director 1:

Dra. Judith Cardoso Martínez. Departamento de Física. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana.

Director 2:

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas. Departamento de Química. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana.

El jurado designado por
la

**Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio
Ambiente** de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó

MÓNICA ESPERANZA VELÁSQUEZ TORRES

El día **13** de **abril** del **2018**

Miembros del Jurado

Dr. Roberto Olayo Valles

Presidente

**Dra. Ariadna Alicia Morales
Pérez**

Secretario

Dr. Ricardo Palma Goyes

Vocal

Índice general

Resumen	3
Abstract	4
Introducción	5
1. Antecedentes	13
1.1. Características fisicoquímicas del anhídrido ftálico	13
1.2. Características fisicoquímicas del bisfenol-A.....	15
1.3. Métodos empleados para la degradación del anhídrido ftálico y bisfenol-A	16
1.3.1. Métodos biológicos.....	16
1.3.2. Métodos fisicoquímicos y de oxidación avanzada.....	17
1.4 Oxidación por especies de cloro activo	20
2. Pregunta de investigación	22
3. Objetivos	23
3.1 Objetivo General.....	23
3.2 Objetivos Específicos	23
4. Metodología	24
4.1 Métodos experimentales.....	24
4.1.1. Método de preparación del DSA: Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅	24
4.1.2 Estudio del comportamiento electroquímico de las especies	26
4.1.3. Método para la selección de la corriente de trabajo	27

4.2 Técnicas experimentales	27
4.2.1. Técnica de UV-Vis para seguir la degradación de los contaminantes	27
4.2.2. Técnica para la determinación de especies oxidantes	28
4.2.3. Demanda química de oxígeno (grado de oxidación)	28
4.2.4. Carbono orgánico total (mineralización)	29
5. Resultados	30
5.1 Estudios electroquímicos	30
5.1.1 Evaluación de la formación de cloro activo sobre el catalizador empleando voltamperometría cíclica	30
5.1.2 Cronoamperometría y curvas de corriente muestreada	36
5.2 Generación de especies oxidantes	40
5.3. Degradación de los contaminantes orgánicos	42
Conclusiones	49
Recomendaciones y/o Perspectivas	51
Referencias	52
Apéndice	60
Apéndice A	60
Apéndice B	66
Apéndice C	67
Apéndice D	68
Apéndice E	72

Índice de figuras

Figura 1. Distribución de compuestos disruptores endocrinos en el medio ambiente (Liu et al., 2009).	7
Figura 2. Efectos de los compuestos disruptores endocrinos en los humanos (Wee & Aris, 2017).	9
Figura 3. Estructura química del anhídrido ftálico.....	13
Figura 4. Estructura química del bisfenol A (4,4 dihidroxi - 2,2 – difenilpropano).	15
Figura 5. Sand blasting sobre la placa de Titanio (2 cm x 2 cm).	24
Figura 6. Celda de tres electrodos empleada para la caracterización electroquímica: a) electrodo de referencia de Ag/AgCl, b) contraelectrodo (barra de grafito) y c) electrodo de trabajo (DSA de Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅).....	26
Figura 7. Evaluación de la formación de cloro activo sobre el material Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅ , empleando voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en los siguientes medios: a) 0.05 M Na ₂ SO ₄ y b) 0.05 M NaCl.	32
Figura 8. Voltamperometrías cíclicas obtenidas sobre el material Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅ en un medio de 0.05 M NaCl (electrolito), empleando una velocidad de barrido de 10 mV/s y diferentes potenciales de inversión.	33
Figura 9. Voltamperometría cíclica de 0.05M NaCl en ausencia y presencia de 0.6mM de anhídrido ftálico para evaluar el consumo de las especies de cloro activo en presencia de este contaminante.	34

Figura 10. Voltamperometría cíclica de 0.05M NaCl en ausencia y presencia de 118 μ M de bisfenol-A para evaluar el consumo de las especies de cloro activo en presencia de este contaminante.....	36
Figura 11. Cronopotenciometrías en presencia de 0.6 mM de anhídrido ftálico para determinar las curvas de corriente muestreada (J vs E).	37
Figura 12. Cronopotenciometrías en presencia de 118 μ M de bisfenol-A para determinar la curva de corriente muestreada (J vs E).....	37
Figura 13. Curva de corriente muestreada (J vs E) para determinar la densidad de corriente a aplicar en la celda durante el proceso de degradación de 0.6 mM de anhídrido ftálico.....	38
Figura 14. Curva de corriente muestreada (J vs E) para determinar la densidad de corriente a aplicar en la celda durante el proceso de degradación de 118 μ M de bisfenol-A.....	39
Figura 15. Incremento en las concentraciones de oxidantes en ausencia de contaminantes (anhídrido ftálico ó bisfenol-A) con respecto al tiempo, al aplicar 6.5 mA/cm ² , 5 mA/cm ² y 2.5 mA/cm ² de densidad de corriente.....	40
Figura 16. Incremento en las concentraciones de oxidantes en presencia de 0.6mM anhídrido ftálico con respecto al tiempo, al aplicar 6.5 mA/cm ² y 5 mA/cm ² de densidad de corriente.	41
Figura 17. Incremento en las concentraciones de oxidantes en presencia de 118 μ M bisfenol-A con respecto al tiempo, al aplicar 5 mA/cm ² y 2.5 mA/cm ² de densidad de corriente.	42
Figura 18. Espectros de la degradación de 0.6 mM de anhídrido ftálico, al aplicar 5 mA/cm ² durante 2 horas.	43
Figura 19. Efecto de la densidad de corriente en la degradación del anhídrido ftálico a 282 nm: a) 5 mA/cm ² y b) 6.5 mA/cm ²	45

Figura 20. Degradación y mineralización del anhídrido ftálico.	45
Figura 21. Espectros de la degradación de 118 μ M bisfenol-A, al aplicar 2.5 mA/cm ² durante 2 horas.	46
Figura 22. Efecto de la densidad de corriente en la degradación del bisfenol-A a 284 nm: a) 2.5 mA/cm ² y b) 5 mA/cm ²	47
Figura 23. Degradación y mineralización del bisfenol-A.	48

Índice de tablas

Tabla 1. Máxima concentración individual detectada de bisfenol-A en suministros de agua potable a nivel mundial (Wee & Aris, 2017).....	8
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del anhídrido ftálico (SIDS, 2005).....	13
Tabla 3. El uso del anhídrido ftálico como intermediario para productos químicos (SIDS, 2005).	14
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del bisfenol-A (Pubchem).	15
Tabla 5. Métodos biológicos y de oxidación avanzada empleados para la degradación y/o mineralización del anhídrido ftálico.....	18
Tabla 6. Métodos biológicos, fisicoquímicos y de oxidación avanzada empleados para la remoción o mineralización del bisfenol-A.	19
Tabla 7. Densidad de corriente (A/cm^2) a diferentes potenciales del electrodo de trabajo (Ewe/V vs. Ag/AgCl) en las voltamperometrías cíclicas de 0.05M NaCl.	34

Resumen

El agua puede llegar a ser contaminada por diversos compuestos generados a partir de diversas actividades industriales, agrícolas y comerciales, con lo que disminuye su calidad, afectando así la salud de los seres humanos y organismos acuáticos. El anhídrido ftálico y el bisfenol-A son químicos utilizados ampliamente en la industria del plástico y sus derivados. Concentraciones de estos compuestos se han identificado en cuerpos de agua y lixiviados de basurero, lo cual es preocupante para profesionales de la salud y científicos debido a que se ha reportado en la literatura varios estudios sobre los daños perjudiciales del anhídrido ftálico y bisfenol-A a los sistemas endocrino, nervioso central, respiratorio y reproductivo en los seres humanos. En este sentido, aprovechando el hecho de que las aguas residuales y el agua potable contienen cloruros, se propuso la oxidación de estos contaminantes (anhídrido ftálico y bisfenol-A) empleando especies de cloro activo (HClO , ClO^- y Cl_2), las cuales son producidas en una celda electroquímica en medio de cloruros (0.05 M NaCl) con un ánodo dimensionalmente estable ($\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5) sintetizado por pechini. Para tal fin, el seguimiento y monitoreo de la oxidación se realizó con las siguientes técnicas: voltamperometría cíclica, crotenciometría, yodometría en ausencia y presencia de los contaminantes, cronoamperometrías, demanda química de oxígeno y carbono orgánico total. Mediante la degradación de 0.6 mM anhídrido ftálico se logró un grado de oxidación del 24% y mineralización del 3% al aplicar una densidad corriente de 6.5 mA/cm^2 por 2 horas. Asimismo, para $118 \text{ }\mu\text{M}$ bisfenol-A, se alcanzó un grado de oxidación del 49% y una mineralización del 17% al aplicar una densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2 por 2 horas.

Abstract

Water can be contaminated by various compounds stemmed due to the increase of industrial, agricultural and commercial activities, which decrease its quality thus affecting the human and aquatic organism healths. Phthalic anhydride and bisphenol-A are chemicals widely used in the plastics industry and its derivatives. Concentrations of these compounds have been identified in water bodies and leachate from landfill, a major concern for health professionals and scientists because of their harmful damages to the endocrine, central nervous, respiratory and reproductive systems in humans. Accordingly, the oxidation of these contaminants (phthalic anhydride and bisphenol-A) was proposed using active chlorine species (HClO , ClO^- and Cl_2) due to the fact that wastewater and drinking water contain chlorides. Active chlorine was produced in an electrochemical cell using a dimensionally stable anode (Ti / RuO_2 - ZrO_2 doped with Sb_2O_5) synthesized by the pechini method in chloride medium (0.05 M NaCl). For this purpose, monitoring of oxidation was carried out with the following techniques: cyclic voltammetry, cronopotentiometry, iodometry in the absence and presence of contaminants, chronoamperometry, chemical oxygen demand and total organic carbon. Through the degradation of 0.6 mM phthalic anhydride, 24 % oxidation degree and 3 % mineralization were achieved by applying a current density of 6.5 mA/cm² for 2 hours. On its turn, 49 % oxidation degree and 17 % mineralization were achieved for 118 μM bisphenol-A by applying a current density of 2.5 mA/cm² for 2 hours.

Introducción

El agua es un elemento necesario para la vida, por lo tanto es indispensable su buena calidad (sin agentes infecciosos y contaminantes) para que no afecte la salud de humanos y organismos acuáticos y terrestres. En la actualidad, 844.000.000 de personas carecen de servicio básico de agua potable en el mundo (WHO, 2017) mientras que se estima que en el 2030 habrá un 40% de desabastecimiento según la demanda prevista y el suministro de agua disponible (World Bank, 2017). Por otro lado, las fuentes hidrológicas de latinoamérica han sido afectadas por las malas prácticas agrícolas, la industrialización y un manejo inadecuado en las PTARs (Plantas de Tratamiento de aguas residuales), y como si fuera poco, el suministro de agua presenta pérdidas superiores al 50 % por fugas en los sistemas de abastecimiento en las grandes ciudades (Barlow & Clarke, 2014). Además, como caso particular, la Ciudad de México extrae el agua subterránea 80 veces más rápido que su capacidad de infiltración, lo cual ha producido la sobreexplotación de los acuíferos (Barlow & Clarke, 2014; Guerrero *et al.*, 2009).

Debido a la escasez y contaminación del agua, es necesario fomentar el desarrollo de procesos que impliquen el tratamiento de aguas residuales tales como los métodos convencionales (sedimentación, flotación, filtración, coagulación y floculación) o procesos más apropiados para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos como el tratamiento biológico, la oxidación avanzada, la utilización de membranas y tratamientos electroquímicos (Mook *et al.*, 2014).

Además de la problemática del agua, los sitios contaminados se generan principalmente por las actividades antropogénicas tanto en el pasado como en el presente (Panagiotakis & Dermatas, 2015). En este sentido, los contaminantes más difíciles de degradar son los compuestos recalcitrantes, los cuales no pueden ser tratados por métodos convencionales debido a que están formados por estructuras muy estables (anillos bencénicos). Entre los compuestos recalcitrantes más comunes se encuentran los pesticidas, surfactantes, colorantes, fármacos y compuestos disruptores endocrinos (Stasinakis, 2008).

Asimismo, existe una preocupación actual sobre la exposición de los aditivos en el plástico (ftalatos, bisfenol-A o difenil éteres polibromados) y el daño a la salud humana y de organismos acuáticos (Meeker *et al.*, 2009). Dos compuestos de interés que se utilizan en la industria del plástico son el anhídrido ftálico y el bisfenol-A, los cuales han sido detectados en diversos cuerpos de agua debido a la incorporación de estos compuestos en las descargas de aguas residuales industriales con o sin tratamiento alguno.

Los ésteres del ácido ftálico y el bisfenol-A son compuestos disruptores endocrinos (EDC, por sus siglas en inglés), los cuales, son sustancias químicas exógenas que producen cambios en las actividades normales de las hormonas (Chen *et al.*, 2006). Entre los grupos y productos químicos que son considerados como compuestos disruptores endocrinos pertenecen (Laganà *et al.*, 2004): los pesticidas, los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los plastificantes de ftalatos, ciertos bifenilos policlorados, dioxinas, furanos, alquilfenoles y esteroides. Los compuestos disruptores endocrinos se encuentran en cuerpos receptores de agua y suelo, principalmente por descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales (Liu *et al.*, 2009), tal como se presenta en la Figura 1.

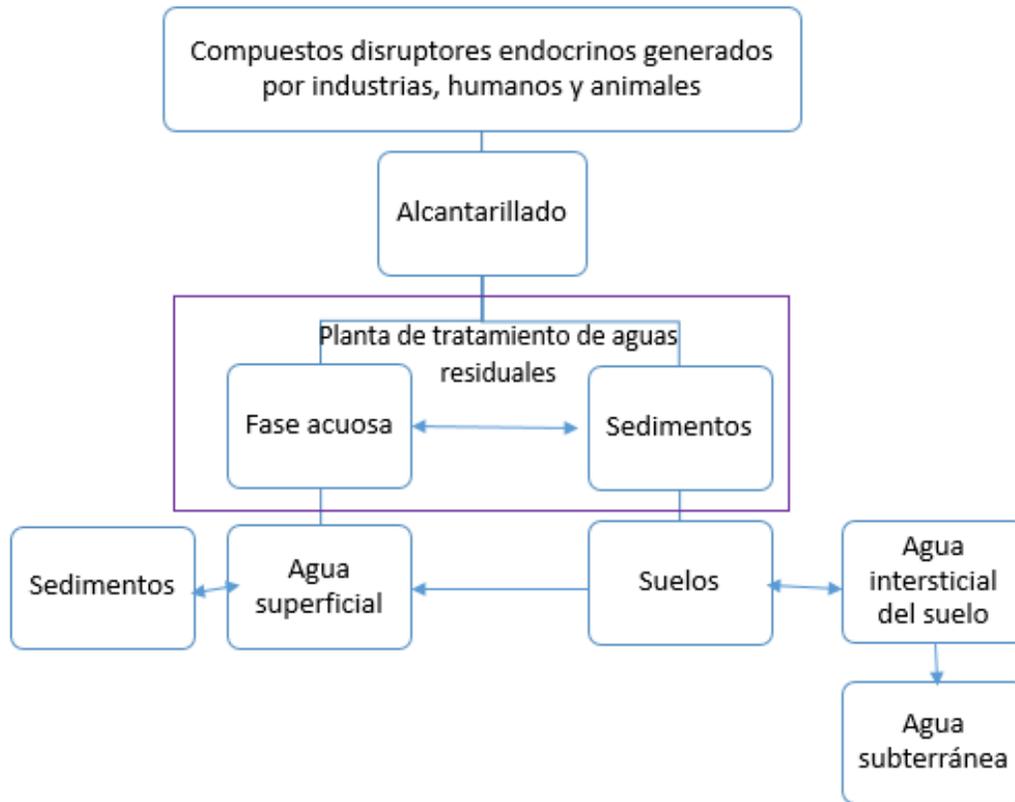


Figura 1. Distribución de compuestos disruptores endocrinos en el medio ambiente (Liu *et al.*, 2009).

Presencia en el ambiente del anhídrido ftálico y bisfenol-A

Los compuestos disruptores endocrinos son clasificados como contaminantes emergentes debido a que no están regulados o están en proceso de regulación (Esplugas *et al.*, 2007).

De acuerdo al inventario de emisiones tóxicas de los Estados Unidos, en 1992, aproximadamente 2 toneladas de anhídrido ftálico fueron introducidas a cuerpos de agua (SIDS, 2005). Además, se estimó la presencia de anhídrido ftálico en 15 ríos de los Estados Unidos con un máximo aproximado de 1 µg/L y una media de 0.7 µg/L (SIDS, 2005). Asimismo, en el 2004, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) identificó anhídrido ftálico en el

agua potable de Estados Unidos, aunque no determinó su concentración en este medio (SIDS, 2005).

Asimismo, debido a su producción industrial, el bisfenol-A se encuentra en el ambiente principalmente en aire y también en agua y suelo (Markey *et al.*, 2001). Se ha detectado 0.14–12.0 µg/L en ríos de Estados Unidos y más de 10 mg/L en vertederos de residuos en Japón (Chen *et al.*, 2006). Además, en el río Tiber se detectaron concentraciones de 15–29 ng/L de bisfenol-A (Laganà *et al.*, 2004). Asimismo, se han medido concentraciones de este compuesto en aguas residuales (0.1-1.7 mg/L) y en pozos de agua potable (20-44 ng/L) (Markey *et al.*, 2001). Además, se ha detectado la presencia de bisfenol-A en el suministro de agua potable en Estados Unidos, Canadá, Brasil, España, Francia, Alemania, Malasia, China y Taiwán (ver Tabla 1). Asimismo, este contaminante se ha encontrado en alimentos, organismos acuáticos y en los humanos (Huang *et al.*, 2012).

Tabla 1. Máxima concentración individual detectada de bisfenol-A en suministros de agua potable a nivel mundial (Wee & Aris, 2017).

País	Máxima concentración individual media (ng/L)
Estados Unidos	44
Canadá	99
Brasil	160
España	50
Francia	17
Alemania	2
Malasia	60
China	317
Taiwán	740

Afectaciones de los compuestos disruptores endocrinos en la salud

Actualmente, los compuestos disruptores endocrinos han generado la atención a las agencias regulatorias y científicos debido a su alto nivel de producción y su amplio uso, así como las afectaciones que estos compuestos generan al medio ambiente y a la salud de los seres humanos (Chen *et al.*, 2006; Pham *et al.*, 2011). Los compuestos disruptores endocrinos han sido implicados en una serie de efectos en los seres humanos: cambios neurológicos y de comportamiento, hipotiroidismo, hiperinsulinemia, resistencia a la insulina, secreción alterada de glucagón, retraso del crecimiento intrauterino, reducción de la fertilidad, trastornos ovulatorios y de lactancia, cáncer y pubertad temprana (Figura 2).

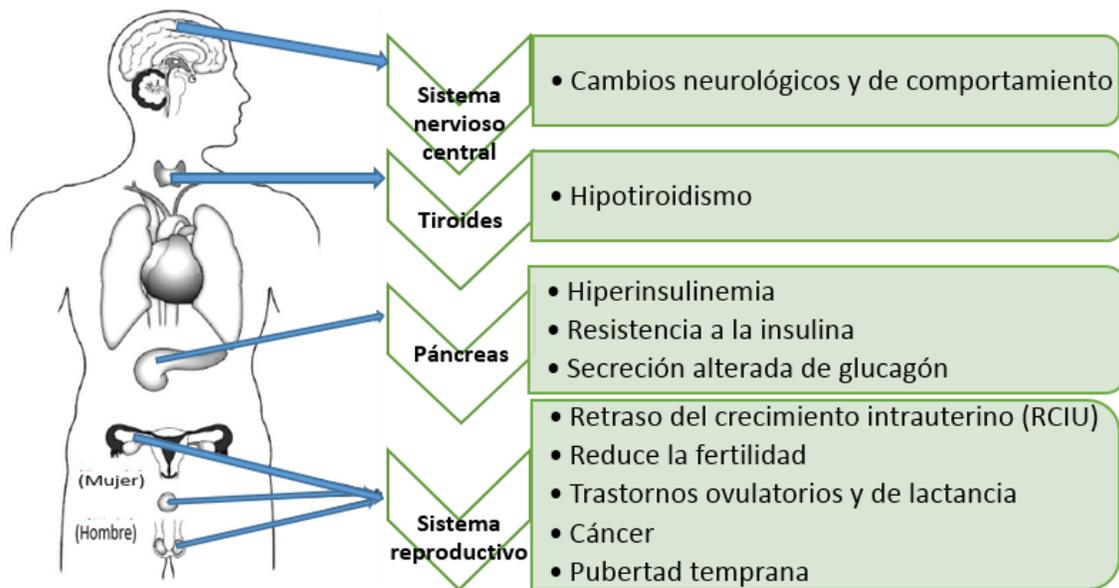


Figura 2. Efectos de los compuestos disruptores endocrinos en los humanos (Wee & Aris, 2017).

Estos compuestos producen anomalías reproductivas y sexuales observadas tanto en los humanos como en la vida silvestre (Rosenfeldt *et al.*, 2004). En este sentido, algunas las afectaciones en los seres humanos son (Esplugas *et al.*, 2007): la reducción de la cantidad de espermatozoides e incremento en la incidencia de endometriosis y cáncer en los senos, testículos y próstata. Asimismo, los compuestos disruptores endocrinos pueden afectar también el control hormonal de desarrollo en organismos

acuáticos y fauna silvestre en general (Esplugas *et al.*, 2007): reducción de la rotura de huevos de aves, peces y tortugas, feminización de los peces machos, algunos problemas en los sistemas reproductivos en peces, reptiles, aves y mamíferos y, cambios en el sistema inmunológico de mamíferos acuáticos.

Por lo tanto, debido a la importancia de los impactos producidos por los compuestos disruptores endocrinos, es importante removerlos de los efluentes de agua, lo cual se puede realizar mediante tres métodos diferentes: remoción física, biodegradación y oxidación química (Liu *et al.*, 2009).

Afectaciones del anhídrido ftálico en la salud

La exposición al anhídrido ftálico produce irritación en ojos, piel y el tracto respiratorio tanto en humanos como en los seres vivos (Chellammal *et al.*, 2012). Se ha reportado que la exposición del anhídrido ftálico en los ojos produce (SIDS, 2005): conjuntivitis, lagrimeo, ulceración corneal, necrosis y fotofobia. Además, la urticaria y síntomas de hipersensibilidad alérgica son presentados por exposición en la piel (SIDS, 2005). Asimismo, la exposición por vías respiratorias produce (SIDS, 2005): tos, estornudos, sensaciones de ardor en la nariz y la garganta, y una mayor secreción de moco. Además de los síntomas mencionados anteriormente, otras afectaciones han sido reportadas por trabajadores que han tenido contacto con polvo y vapores del anhídrido ftálico (SIDS, 2005): dolor de cabeza, mareos, náuseas, ardor epigástrico y sensación de sofocación. Adicionalmente, la exposición continua con el anhídrido ftálico produce (SIDS, 2005): inflamación del tracto respiratorio, ulceración y hemorragia nasal, atrofia de las membranas mucosas, pérdida del olfato, bronquitis y asma.

Por otra parte, el anhídrido ftálico es hidrolizado rápidamente en agua y produce el ácido ftálico, el cual ha sido encontrado en la orina de trabajadores expuestos por vía respiratoria (SIDS, 2005).

Además, se ha reportado que la dosis letal media (DL₅₀) del anhídrido ftálico en ratas es de 1530 mg/kg (SIDS, 2005). Asimismo, no hay evidencia de cáncer debido

a la exposición de anhídrido ftálico en ratas (1000 mg/kg/día) y en ratones machos (mg/kg/día 4670) y hembras (3430 mg/kg/día) (SIDS, 2005).

Por otro lado, en organismos acuáticos este compuesto se convierte en ácido ftálico y en otros compuestos no identificados (Lu *et al.*, 1975). Además, se han reportado los siguientes índices de biodegradabilidad en estos ecosistemas (Lu *et al.*, 1975): 1.779 en alga, 2.411 en larva de mosquito, 4.869 en caracol, 11.844 en peces, y 15.488 en *daphnia*.

Afectaciones del bisfenol-A en la salud

En este sentido, el bisfenol-A es considerado un importante contaminante orgánico, el cual ha llamado la atención de la comunidad científica por su actividad estrogénica (Amiridou *et al.*, 2011). Asimismo, otros efectos adversos del bisfenol-A sobre los seres vivos son: carcinogenicidad, reducción del conteo de espermatozoides y genotoxicidad (Huang *et al.*, 2012). Por lo tanto, el bisfenol-A deteriora la salud, especialmente en exposición postnatal temprana (Huang *et al.*, 2012). Debido a esto, la Unión Europea ha establecido un límite de migración específico de 3 mg/kg para bisfenol-A (Markey *et al.*, 2001). No obstante, el Comité Europeo de Alimentación ha estimado una ingesta diaria de bisfenol-A de 0.05 mg/kg de peso corporal (Markey *et al.*, 2001).

Existen diversas vías de exposición del bisfenol-A en humanos (Markey *et al.*, 2001): inhalación y contacto con la piel en trabajadores que manufacturan este compuesto, exposición en hogares por manipulación de resinas epoxi y algunos utensilios que lo contienen y además se presenta una alta exposición en personal que se encarga de la preparación y aplicación de materiales dentales.

Se han reportado estudios en ratas Fischer embarazadas con dosis oral, en donde se encontró que después de 40 minutos, la concentración de bisfenol-A fue más alta en el feto que en la sangre materna y que a los 20 minutos se alcanzaba una concentración máxima dentro de los órganos fetales (Markey *et al.*, 2001).

Asimismo, se ha reportado que existe bajo potencial para bioacumularse el bisfenol-A en microorganismos, algas, invertebrados y peces de agua dulce y marinos (Markey *et al.*, 2001). Sin embargo, el bisfenol-A puede inducir la feminización de anfibios neonatales, la actividad proliferativa en el útero y las glándulas mamarias, alteraciones en el eje neuroendocrino y comprometer la fertilidad (Markey *et al.*, 2001).

Además, se ha reportado que la dosis letal media (DL₅₀) del bisfenol-A en la larva *Chironomus tentans* es de 3.3 mg/L (Rodríguez *et al.*, 2010).

Capítulo 1

1. Antecedentes

1.1. Características fisicoquímicas del anhídrido ftálico

El anhídrido ftálico (Figura 3) se obtiene por la oxidación catalítica del orto-xileno y naftaleno. La fórmula empírica es $C_8H_4O_3$, con un peso molecular de 148.117 g/mol y punto de ebullición de 284.5 °C. La solubilidad en el agua es de 6000 mg/L. El resumen de las propiedades fisicoquímicas del anhídrido ftálico se presenta en la Tabla 2.

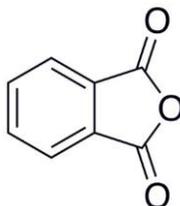


Figura 3. Estructura química del anhídrido ftálico.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del anhídrido ftálico (SIDS, 2005).

Propiedad	Valor
Tipo de sustancia	Orgánica
Aspecto físico	escamas blancas y agujas
Punto de fusión	131.6 °C
Punto de ebullición	284.5 °C
Densidad relativa	1.527 g/cm ³ a 20 °C
Presión de vapor	0.0006 hPa a 26.6 °C
Solubilidad del agua	6000 mg/L

En la industria química, el anhídrido ftálico es un importante intermediario para: plastificantes (56%), resinas de poliéster insaturado (17%), resinas alquídicas (17%) y otros usos (10%), tal como se presenta en la Tabla 3 (SIDS, 2005).

Tabla 3. El uso del anhídrido ftálico como intermediario para productos químicos (SIDS, 2005).

Grupos	Características
Plastificantes (56%)	Reactivo para la producción de ésteres de ftalatos como ftalato de dioctilo, ftalato de diisodecilo, ftalato di-isononil y ftalato de butilbencilo
Resinas de poliéster insaturado (17%)	Formado por policondensación con ácido dicarboxílico insaturado, dioles y ácido dicarboxílico aromático
Resinas alquídicas (17%)	Reacción de ácidos polibásicos o anhídridos (por ejemplo, anhídrido ftálico), alcoholes polihídricos y aceites o ácidos grasos
Otros usos (10%)	Intermediarios para la producción de: polioles de poliéster, anhídrido isatoico, pigmentos, colorantes y retardantes de llama para polioles de poliéster

Los diésteres del ácido ftálico (ftalatos) son usados como plastificantes de polímeros orgánicos, tales como el tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés) que se utiliza en la fabricación de botellas para almacenar agua purificada, y para la síntesis de resinas alquídicas, resinas de poliésteres insaturados y agentes de curado (Nielsen *et al.*, 1991; Pfüffli, 1986).

Asimismo, el anhídrido ftálico se utiliza ampliamente para la fabricación de plastificantes de polímeros y solventes en diversas industrias de: pinturas, adhesivos, cosméticos, y de productos químicos (Pfüffli, 1986).

Además, los materiales que contienen anhídrido ftálico se utilizan en aplicaciones de revestimientos para electrodomésticos, automóviles, dispositivos médicos y muebles (SIDS, 2005).

1.2. Características fisicoquímicas del bisfenol-A

El bisfenol-A es soluble en compuestos orgánicos y contiene 2 grupos de fenoles como se presenta en la Figura 4. La fórmula empírica es $C_{15}H_{16}O_2$, con un peso molecular de 228.291 g/mol y punto de ebullición es de 361 °C. La solubilidad en el agua es de 300 mg/L. El resumen de las propiedades fisicoquímicas del bisfenol-A se presenta en la Tabla 4.

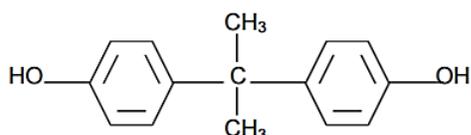


Figura 4. Estructura química del bisfenol A (4,4 dihidroxi - 2,2 – difenilpropano).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del bisfenol-A (Pubchem).

Propiedad	Valor
Tipo de sustancia	Orgánica
Aspecto físico	Polvo blanco
Punto de fusión	153 °C
Punto de ebullición	361 °C
Densidad relativa	1.195 g/cm ³ a 25 °C
Presión de vapor	4.0X10-8 mm Hg a 25 °C
Solubilidad del agua	300 mg/L

El bisfenol-A (4,4 dihidroxi - 2,2 – difenilpropano) está presente en diversos productos como botellas de agua, equipo de deportes, dispositivos médicos y dentales, selladores dentales y equipos electrónicos (Vandentorren *et al.*, 2011). Además, se ha utilizado ampliamente como un compuesto intermediario para la

producción de policarbonato, resinas epoxi y de polisulfona (Rodríguez *et al.*, 2010). El policarbonato se utiliza para fabricar recipientes de almacenamiento de alimentos y bebidas mientras que las resinas epoxi se emplean para recubrir el interior de las latas de alimentos, tuberías y contenedores de agua (Amiridou, 2011). En este sentido, se ha reportado que estos compuestos pueden migrar a alimentos y bebidas cuando se presenta exposición a altas temperaturas (Amiridou, 2011).

1.3. Métodos empleados para la degradación del anhídrido ftálico y bisfenol-A

1.3.1. Métodos biológicos

Los efluentes de las Plantas de Tratamientos de Aguas Residuales (PTARs) son una de las mayores rutas de descargas de los compuestos disruptores endocrinos a los cuerpos de agua (Laganà *et al.*, 2004). Sin embargo, aunque las PTARs convencionales no están diseñadas para eliminar compuestos disruptores endocrinos (Drewes *et al.*, 2005), se ha reportado la degradación de anhídrido ftálico y bisfenol-A por este medio. Asimismo, una de las ventajas de emplear métodos biológicos para la degradación de contaminantes son la mineralización y bajos costos (ver Apéndice A).

Varios estudios han demostrado la biodegradabilidad de los ésteres del anhídrido ftálico bajo condiciones aeróbicas en matrices como suelos, aguas naturales y residuales (Shelton *et al.*, 1984). En este sentido, se ha reportado en la literatura el mecanismo de degradación de los ésteres del anhídrido ftálico bajo la siguiente ruta (Shelton *et al.*, 1984): ftalatos dialquílicos → ftalatos monoalquílicos → ácido ftálico → ácido protocatecuico → mineralización (ver Apéndice B). Además, como caso particular, se ha reportado la degradación de 65 mg/L de anhídrido ftálico en una planta de tratamiento de aguas residuales con lodos activados durante un tiempo de retención hidráulico de 14 horas y con una eficiencia del 88 % de COT en 24 horas (SIDS, 2005). Asimismo, se ha reportado la degradación de 84.2 % de anhídrido ftálico durante 14 días empleando lodos activados (SIDS, 2005).

Se ha reportado la eliminación del bisfenol-A en fase acuosa de algunos efluentes a las salidas de Plantas de Tratamientos de Aguas Residuales (PTARs) con lodos activados con eficiencias de remoción de 90 %, 92 % y del 83%.

1.3.2. Métodos fisicoquímicos y de oxidación avanzada

En la literatura, diversos procesos se han utilizado para la degradación y mineralización del anhídrido ftálico tales como foto-Fenton y la oxidación anódica empleando ánodos de BDD y Ti recubierto con $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$, como se presenta en la Tabla 5.

Empleando oxidación anódica con BDD, Louhichi y colegas lograron mineralizar 5 mM de anhídrido ftálico, usando 6.66 Ah/L y una densidad de corriente de 22.2 mA/cm² (Louhichi *et al.*, 2006).

Trabelsi y colegas generaron radicales hidroxilos mediante el proceso de foto-Fenton para mineralizar 97% de 0.2 mM de anhídrido ftálico en 8 horas, a pH 3, a una concentración 0.2 mM Fe^{3+} y aplicando una corriente de 300 mA (Trabelsi *et al.*, 2009). Asimismo, Trabelsi y colegas estudiaron el proceso de foto-Fenton con irradiación UV y lograron mineralizar 98.7% de 0.2 mM de anhídrido ftálico en 2 horas bajo las siguientes condiciones de operación óptimas (Trabelsi-Souissi *et al.*, 2011): pH 3, 0.1 mM Fe^{3+} y $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}] = 40$.

Además, Chellammal y colaboradores emplearon un ánodo de Titanio recubierto con $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ para remover 88% DQO de 2 g/L de anhídrido ftálico a pH 3 y adicionando 10 g/L NaCl en 0.2 mol/dm³ Na_2SO_4 a 5 A/dm² (Chellammal *et al.*, 2012).

En la Tabla 5 se presenta los procesos biológicos y de oxidación avanzada (OA) reportados para la remoción, degradación y/o mineralización del anhídrido ftálico.

Tabla 5. Métodos biológicos y de oxidación avanzada empleados para la degradación y/o mineralización del anhídrido ftálico.

Proceso	Autor	Método	Tiempo	Concentración	Eficiencia		
					% Remoción	% Degradación	% Mineralización
Biológico	SIDS, 2005	Lodos activados	24 h	65 mg/L	-	33	88
			14 días	-	-	84.2	-
Oxidación Avanzada (OA)	Louhichi <i>et al.</i> , 2006	OA usando ánodo BDD	6 h	5 mM	-	-	100
	Trabelsi <i>et al.</i> , 2009	Proceso Foto-Fentón	8 h	0.2 mM	-	-	97
	Trabelsi-Souissi <i>et al.</i> , 2011	Proceso Foto-Fentón	2 h	0.2 mM	-	-	99
	Chellammal <i>et al.</i> , 2012.	OA con un ánodo de Ti recubierto con RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -TiO ₂	4 h	2 g/L	-	88	-

Se ha reportado la degradación de bisfenol-A ha sido degradado en agua mediante procesos biológicos, de oxidación química y de oxidación avanzada (Rodríguez *et al.*, 2010). Se ha reportado en la literatura la mineralización total de este compuesto en 2 horas, en presencia de partículas de un catalizador comercial (TiO₂ Degussa P25), a pH 3 y bajo iluminación UV (Rodríguez *et al.*, 2010). Asimismo, se ha reportado con una proporción de 90:9:1 H₂O₂: Fe(II): BPA, que el 90 % de 10 mg/L de bisfenol-A se convirtió en CO₂ bajo irradiación UV (Rodríguez *et al.*, 2010). Además, se ha reportado el uso de ozono para la degradación completa de este compuesto durante 2 horas, desde una concentración de 100 nmol/L (Liu *et al.*, 2009). Por otra parte, se ha reportado la remoción por completo de una concentración de 118 μmol/L de bisfenol-A utilizando ultrasonido durante 90 minutos (Liu *et al.*, 2009).

En la Tabla 6 se presenta los procesos biológicos, fisicoquímicos y de oxidación avanzada (OA) reportados para la remoción o mineralización del bisfenol-A.

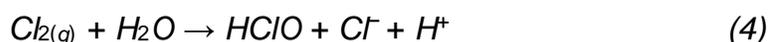
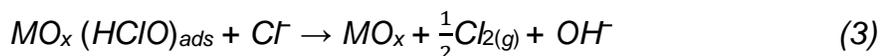
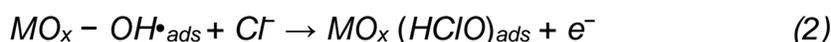
Tabla 6. Métodos biológicos, fisicoquímicos y de oxidación avanzada empleados para la remoción o mineralización del bisfenol-A.

Proceso	Autor	Método	Tiempo	Concentración	Eficiencia		
					% Remoción	% Degradación	% Mineralización
Biológico	Liu <i>et al.</i> , 2009	Lodos activados	-	332 -339 ng/L	90	-	-
			-	250 - 5620 ng/L	92	-	-
			-	720 ng/L	83	-	-
Fisicoquímico	Rodríguez <i>et al.</i> , 2009	Fotocatálisis con iluminación UV	2 h	20 ppm	-	-	100
	Liu <i>et al.</i> , 2009	Ozonificación	2 h	100 nmol/L	-	-	100
	Liu <i>et al.</i> , 2009	Ultrasonido	90 min	118 µmol/L	-	-	100
Oxidación Avanzada (OA)	Rodríguez <i>et al.</i> , 2009	Proceso Foto-Fenton con iluminación	36 h	10 ppm	-	-	90

En este sentido, aprovechando el hecho de que las aguas residuales y el agua potable contiene cloruros, se propuso la oxidación del anhídrido ftálico y bisfenol-A empleando especies de cloro activo (HClO, ClO⁻ y Cl₂), las cuales son producidas en una celda electroquímica en medio de cloruros (0.05 M NaCl) con un ánodo dimensionalmente estable (Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) sintetizado por *sand blasting*, decapado químico y pechini.

1.4 Oxidación por especies de cloro activo

Debido a la presencia de iones cloruros en aguas residuales y de cloruro de sodio en el agua potable, es factible la oxidación por especies de cloro activo (HClO , ClO^- y Cl_2) para degradar contaminantes mediante ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés). Los DSA están por lo general hechos de sustratos de titanio, estaño o tántalo recubiertos con óxidos de metales nobles electrocatalíticos (ejemplo RuO_2), los cuales presentan las siguientes propiedades: alta área superficial, alta actividad catalítica y alta estabilidad a la corrosión anódica (Palma-Goyes *et al.*, 2016; Shan *et al.*, 2015). El mecanismo para la formación de especies de cloro activo es el siguiente (Palma-Goyes *et al.*, 2016):



En donde MO_x y $\text{MO}_x - \text{OH}^{\bullet}_{\text{ads}}$ son los sitios de superficie sin oxidar y oxidados, respectivamente. En la ecuación 1 se presenta la reacción de oxidación de los sitios de superficie del ánodo mientras que la formación de ácido hipocloroso adsorbido se lleva a cabo en la ecuación 2. Asimismo, se forma cloro en la solución a partir de la interacción del ion cloruro con ácido hipocloroso adsorbido (ecuación 3). Además, se forma el ácido hipocloroso debido a que el cloro electro-generado reacciona con el agua (ecuación 4). Por otro lado, se forma el ion hipoclorito en la solución a partir del ácido hipocloroso (ecuación 5).

Palma y colaboradores han determinado el aumento en la formación de las especies de cloro activo cuando se incrementa el contenido ZrO_2 en un DSA de Ti/RuO_2-ZrO_2 dopado con Sb_2O_5 (Palma-Goyes *et al.*, 2016), aunque las especies de cloro activo son limitadas por la evolución de oxígeno.

Por otro lado, Rodríguez y colaboradores decoloraron 0.5 mM índigo carmín y 0.5 mM negro reactivo 5 en medios de cloruros (0.05 M NaCl) a los 40 minutos y 2 horas con un DSA de Ti/RuO_2 y Ti/RuO_2-ZrO_2 dopado con Sb_2O_5 , respectivamente (Rodríguez *et al.*, 2014).

Asimismo, Palma y colaboradores evaluaron la remoción de 0.64 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl usando un reactor filtro prensa (FM01-LC), con una disminución de 90 % de la demanda química de oxígeno (DQO) y la eliminación del 22 % del carbono orgánico total (TOC) (Palma-Goyes *et al.*, 2015).

Además, Palma y colaboradores reportaron la eliminación de 83 % y 45 % de la actividad antibiótica de la ciprofloxacina al usar un DSA de Ti/RuO_2-ZrO_2 dopado con Sb_2O_5 y un DSA de Ti/RuO_2 , respectivamente, al emplear especies de cloro activo (Palma-Goyes *et al.*, 2016b).

Capítulo 2

2. Pregunta de investigación

¿Es posible degradar el anhídrido ftálico y el bisfenol-A en presencia de cloruros, a través de electrocatálisis empleando un ánodo dimensionalmente estable de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅?

Capítulo 3

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Estudiar la degradación del anhídrido ftálico y bisfenol-A por medio de un proceso de oxidación electroquímico empleando un ánodo de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ en presencia de cloruros

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar la formación de cloro activo en función de la concentración de cloruros, por medio de voltamperometría cíclica.
- Determinar la corriente de trabajo para la degradación del anhídrido ftálico y bisfenol-A.
- Determinar la producción de cloro activo mediante iodometría.
- Evaluar el proceso de degradación de anhídrido ftálico y bisfenol-A por medio de oxidación electroquímica, empleando un espectrofotómetro UV-Vis, la Demanda Química de Oxígeno (DQO), el Carbono Orgánico Total (COT) y la caracterización de los productos generados.

Capítulo 4

4. Metodología

4.1 Métodos experimentales

4.1.1. Método de preparación del DSA: Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅

El electrodo de trabajo (DSA de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) es una placa de TiO₂ con un área de (2cm x 2cm), en la cual se aplicaron 3 técnicas: *sand blasting*, decapado químico y *pechini*.

La técnica de *sand blasting* o también conocida como decapado físico (Figura 5), consistió en impactar granalla de acero sobre la superficie del electrodo para aumentar su área superficial.



Figura 5. *Sand blasting* sobre la placa de Titanio (2 cm x 2 cm).

El decapado químico consistió en la remoción de óxidos de hierro y otras impurezas presentes en el electrodo mediante la inmersión durante 30 minutos en 0.1 M ácido oxálico a una temperatura de 70 °C con agitación constante.

El método del *pechini* consistió en recubrir el electrodo con tres metales precursores:

- $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza 99.98%)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza 99.99%)
- SbCl_3 (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99.0\%$)

Los precursores metálicos se encuentran en una relación molar de 1:1:0.004 de Ru:Zr:Sb, con 0.12 M ácido cítrico como agente quelante y 16 M etilenglicol como disolvente, como lo indica Palma y colaboradores (Palma-Goyes *et al.*, 2016). La mezcla polimérica anterior fue depositada en el electrodo de trabajo, se secó por 5 minutos a 180 °C, se depositaron otras 6 capas de la mezcla polimérica y se secaron a la misma temperatura y tiempo. Posteriormente, en la octava capa de la mezcla polimérica se realizó una calcinación a 550 °C durante 1 hora. Se realiza otros 7 ciclos de los procedimientos anteriormente mencionados.

El resultado de aplicar el *sand blasting*, decapado químico y el *pechini* es la obtención de la síntesis de un DSA de $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 .

Asimismo, el DSA se empleó en una celda de tres electrodos para llevar a cabo las técnicas electroquímicas (Figura 6). Los electrodos de la celda se conectaron a un potencióstato/galvanostato *Biologic science instrument*[®] (VMP₃).

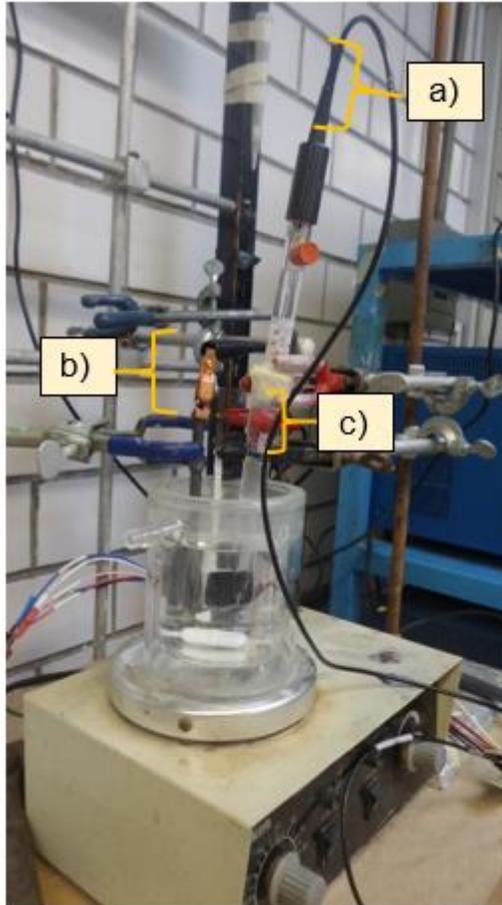


Figura 6. Celda de tres electrodos empleada para la caracterización electroquímica: a) electrodo de referencia de Ag/AgCl, b) contraelectrodo (barra de grafito) y c) electrodo de trabajo (DSA de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅).

4.1.2 Estudio del comportamiento electroquímico de las especies

La voltamperometría cíclica permite estudiar el comportamiento electroquímico de las especies reaccionando sobre la superficie del electrodo. Particularmente, esta técnica se utiliza para la evaluación rápida de los procesos, en función del potencial donde ocurren y el valor de densidad de corriente (velocidad de reacción), al cual se llevan a cabo.

Por tal razón, se empleó 60 mL de medio en ausencia (0.05 M Na₂SO₄) y presencia (0.05 M NaCl) de cloruros en una celda de tres electrodos (DSA de Ti/RuO₂-ZrO₂

dopado con Sb_2O_5 , electodo de referencia de Ag/AgCl y una barra de grafito como contraelectrodo) para comprobar la formación de especies de cloro activo. Asimismo, se realizaron voltamperometrías cíclicas en presencia y ausencia de contaminantes en una solución de 0.05 M NaCl para evaluar el consumo de estas especies de cloro activo, de parte de los contaminantes anhídrido ftálico y bisfenol-A.

4.1.3. Método para la selección de la corriente de trabajo

Para determinar las corrientes de trabajo para degradar los contaminantes 0.6 mM anhídrido ftálico (88 mg/L) y 118 μM bisfenol-A (27 mg/L) se midieron por cronopotenciometrías. Las concentraciones de los contaminantes se seleccionaron para asegurar la degradación de estos compuestos debido a que en el ambiente están presentes en menor concentración (1 $\mu\text{g}/\text{L}$ de anhídrido ftálico y 12 $\mu\text{g}/\text{L}$ de bisfenol-A en ríos de Estados Unidos).

La técnica de cronopotenciometría consiste en variar el potencial de la celda con respecto al tiempo y mantener la corriente constante. De esta manera, se obtuvieron curvas de corriente muestreada (J vs E), con las cuales se seleccionaron las densidades de corriente de operación para cada contaminante sin involucrar demasiado la oxidación del agua (reacción parasita).

4.2 Técnicas experimentales

4.2.1. Técnica de UV-Vis para seguir la degradación de los contaminantes

La técnica espectroscópica de UV-Vis se fundamenta en las interacciones de la materia con la radiación ultravioleta y visible, con las cuales se promocionan electrones a un estado excitado para correlacionar con diferentes tipos de enlaces. La región ultravioleta se encuentra desde 190 nm a 380 nm mientras que la región visible se encuentra entre 380 nm y 750 nm.

Se estudiaron las degradaciones de los contaminantes orgánicos mediante la técnica de UV-Vis. Para tal fin, se aplicaron las densidades de corriente de operación seleccionadas para cada contaminante y se obtuvieron alícuotas de 2 mL en los siguientes tiempos: 0, 30, 60, 90 y 120 minutos. Para evitar que las alícuotas obtenidas se siguieran oxidando por la presencia de especies de cloro activo, se adicionó 20 μ L de 0.1 M bisulfito de sodio para detener posibles reacciones. Las absorbancias de la degradación de 0.6 mM de anhídrido ftálico se midieron a 282 nm mientras que las absorbancias de la degradación de 118 μ M de bisfenol-A se midieron a 284 nm mediante un espectrofotómetro *Cary 8454 UV-Vis* de *Agilent Technologies*[®]. Las curvas de curvas de calibración del anhídrido ftálico y bisfenol-A se presentan en el apéndice C.

4.2.2. Técnica para la determinación de especies oxidantes

En la yodometría, el ión yoduro se reduce a yodo en presencia de un oxidante fuerte (Christian, 2013). En esta técnica se colocaron en una celda de cuarzo 500 μ L de agua, 1.375 mL de 0.1 M de yoduro de potasio, 50 μ L de muestra, 50 μ L de 0.01 M de heptamolibdato de amonio y 20 μ L de 0.1 M bisulfito de sodio para determinar la presencia de oxidantes (especies de cloro activo: Cl_2/Cl^- $E = 1.36$ V vs SHE, HClO/Cl^- $E = 1.49$ V vs SHE and ClO^-/Cl^- $E = 0.89$ V vs SHE), tal como lo indica Palma y colaboradores (Palma-Goyes *et al.*, 2015, Palma-Goyes *et al.*, 2016). En esta técnica se midieron las absorbancias a 350 nm en un espectrofotómetro *Cary 8454 UV-Vis* de *Agilent Technologies*[®].

4.2.3. Demanda química de oxígeno (grado de oxidación)

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de materia que es susceptible de oxidarse químicamente en presencia de una cantidad conocida de dicromato de potasio (oxidante fuerte). Este parámetro se midió como lo indica la Norma Oficial Mexicana: NMX-AA-030/1-SCFI-2012 Análisis de agua - medición de

la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba - parte 1 - método de reflujo abierto. En esta técnica se utilizó un Termorreactor TR 420 Spectroquant.

4.2.4. Carbono orgánico total (mineralización)

El Carbono Orgánico Total (COT) determina la oxidación de la materia orgánica con la medición de la producción de dióxido de carbono (CO₂). Para determinar este parámetro, se resta el Carbono Inorgánico Total (CIT) del carbono Total (CT), tal como se presenta en la Ecuación 6. En esta técnica se utilizó el equipo analizador TOC-L Shimadzu.

$$\begin{aligned} & \textit{Carbono Orgánico Total (COT)} \\ & = \textit{Carbono Total (CT)} - \textit{Carbono Inorgánico Total (CIT)} \end{aligned}$$

(6)

Capítulo 5

5. Resultados

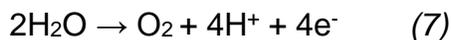
El electrodo de trabajo (DSA de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) se sintetizó mediante la técnica de *pechini*, y previamente se aplicó el método de *sand blasting* y decapado químico como pre-tratamiento para acondicionar la superficie de Ti. Cabe destacar que el electrodo de trabajo ha sido caracterizado por SEM, DRX, TEM y XPS, dentro del grupo de investigación, por lo cual esta caracterización química y textural no se abordó dentro de este trabajo de investigación, pero se puede consultar en cualquiera de las siguientes referencias (Palma-Goyes *et al.*, 2016; Palma-Goyes *et al.*, 2018).

5.1 Estudios electroquímicos

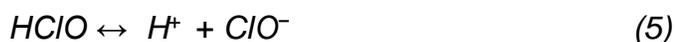
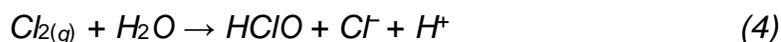
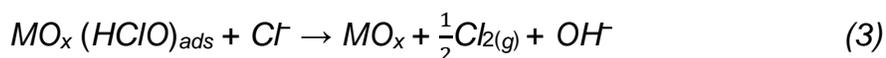
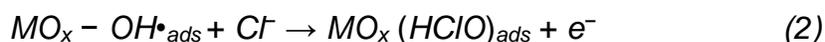
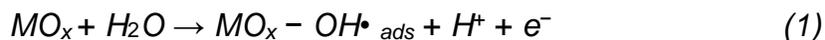
5.1.1 Evaluación de la formación de cloro activo sobre el catalizador empleando voltamperometría cíclica

En el presente estudio, se empleó el electro-catalizador de Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ para evaluar la oxidación de cloruros a diferentes condiciones experimentales (concentración de cloruros, potencial de inversión), y para evaluar la actividad del ánodo en competencia con reacciones parásitas como la oxidación del agua. En la Figura 7a se muestra un voltamperograma cíclico del ánodo en medio de sulfato de sodio (0.05 M Na₂SO₄), donde se grafica la densidad de corriente en función del potencial impuesto. La dirección de barrido se inició en el sentido anódico, empleando una velocidad de barrido de 10 mV/s. Como se

observa, existe un aumento de corriente aproximadamente a potenciales de 1.1 V vs. Ag/AgCl, lo cual indica la oxidación del agua (ecuación 7) debido a que no se encuentra en la solución alguna otra especie electroactiva en este intervalo de potencial.



Cuando el potencial se invierte en valores de 1.6 V, hacia la dirección catódica, se percibe que no hay ningún incremento de corriente hasta llegar al límite impuesto de -0.4 V, sugiriendo que el material no es catalítico para reducir las especies que se formaron en el sentido directo (O_2). Como se ha reportado en la literatura, si el barrido continúa hacia valores más negativos, se espera que se lleve a cabo la evolución de hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Por otra parte, cuando el electrolito contiene cloruros (0.05 M NaCl, Figura 7b), los procesos de oxidación comienzan a potenciales (~ 0.1 V) ligeramente más negativos en comparación con la oxidación del agua en la Fig. 7a, denotando la existencia de un proceso adicional a la descrita en la ecuación 7, probablemente asociado a la oxidación de cloruros. Con anterioridad, se ha reportado que la oxidación de cloruros sobre un catalizador similar puede producir HClO, ClO^- y Cl_2 (Palma-Goyes *et al.*, 2016), de acuerdo a las siguientes reacciones:



A diferencia del experimento descrito en la Fig. 7a, se forma un pico alrededor de 1.05 V en el barrido inverso en presencia de cloruros. Lo anterior indica que alguna especie (por ej.: HClO, ClO^- y Cl_2) proveniente de la oxidación de cloruro se está reduciendo, debido a que los compuestos que se generan a partir de la oxidación del agua, no se reducen en este intervalo de potencial. De igual forma, se

comprueba que el material Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, es catalítico para llevar a cabo la oxidación de cloruros.

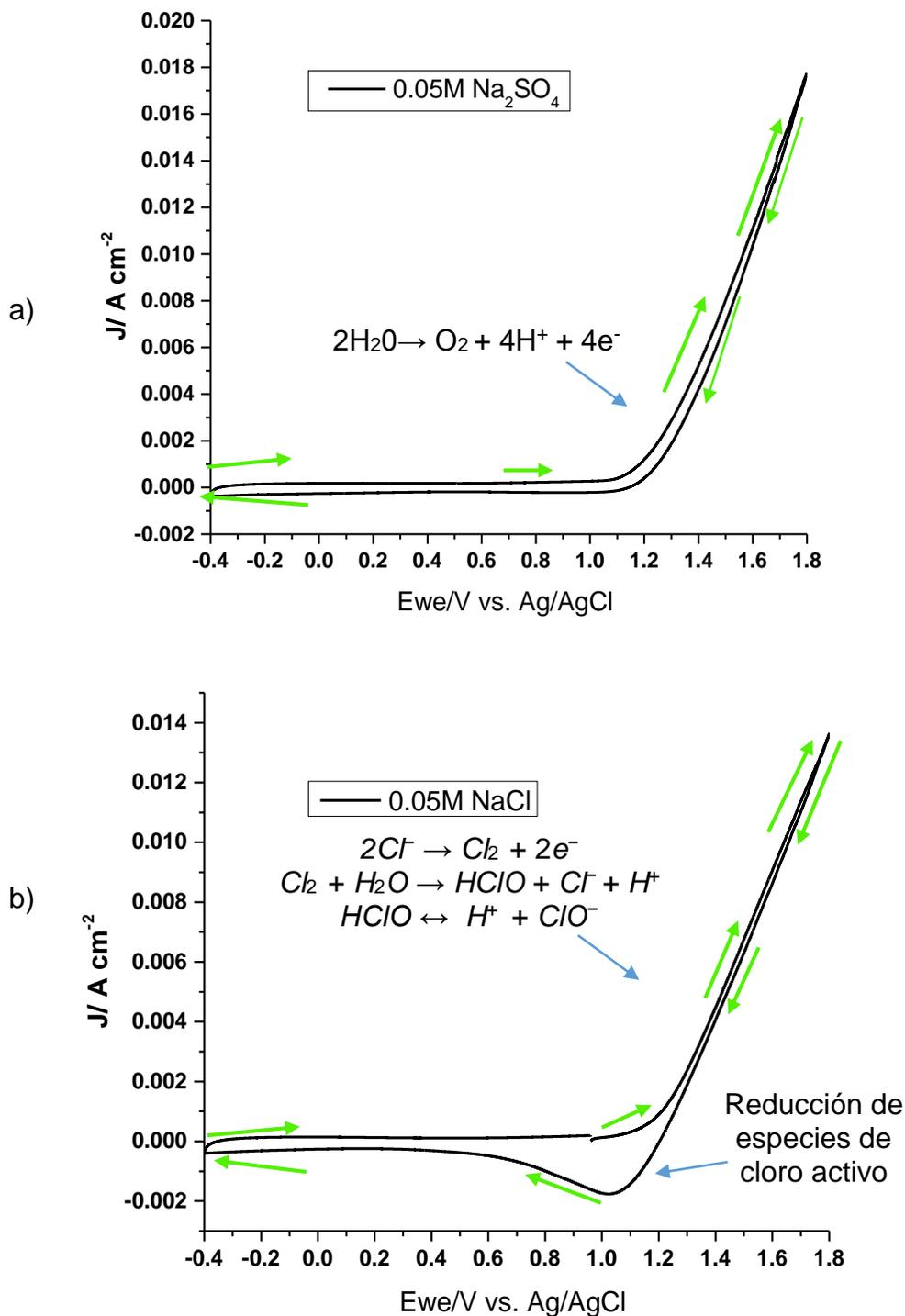


Figura 7. Evaluación de la formación de cloro activo sobre el material Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, empleando voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en los siguientes medios: a) 0.05 M Na₂SO₄ y b) 0.05 M NaCl.

Con la finalidad de profundizar en la detección de las especies que se formaron a partir de la oxidación de cloruros en función del potencial barrido, se llevaron a cabo experimentos a diferentes potenciales de inversión anódicos, manteniendo el mismo valor límite de potencial catódico. La Figura 8 muestra los voltamperogramas obtenidos a potenciales de inversión iguales a: 1.4, 1.6 y 1.8 V. Es evidente que conforme el potencial de inversión se hace más positivo, existe una mayor generación de especies de cloro activo, debido a que se está aplicando una mayor energía (voltaje) para llevar a cabo el mecanismo descrito por las ecuaciones 1 a 5 y ecuación 8. Lo anterior se confirma por el hecho de que cuando el barrido se invierte, la corriente de pico (ver Tabla 7) que se obtiene se incrementa en función del potencial de inversión anódico, indicando que se está reduciendo una mayor cantidad de especies en la interfase catalizador/electrolito. Note que el potencial de pico es similar en los tres casos, indicando que el par redox involucrado en este proceso es similar.

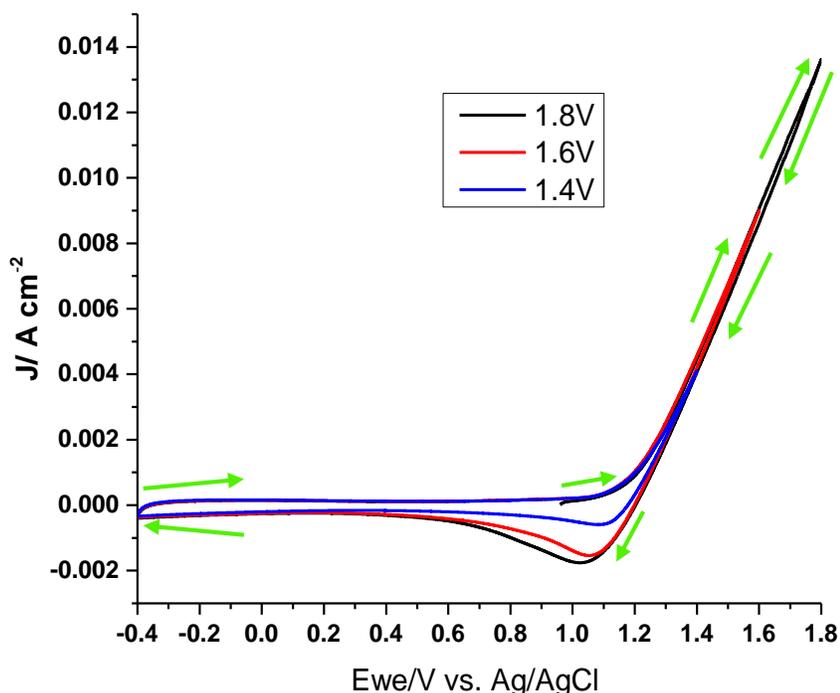


Figura 8. Voltamperometrías cíclicas obtenidas sobre el material $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 en un medio de 0.05 M NaCl (electrolito), empleando una velocidad de barrido de 10 mV/s y diferentes potenciales de inversión.

Tabla 7. Densidad de corriente (A/cm^2) a diferentes potenciales del electrodo de trabajo (E_{we}/V vs. $Ag/AgCl$) en las voltamperometrías cíclicas de $0.05M$ $NaCl$.

Potencial de inversión, E_{λ} (E/V vs. $Ag/AgCl$)	Corriente de pico, J_p (A/cm^2)
1.4	0.004
1.6	0.009
1.8	0.014

Con el objetivo de evaluar el consumo de especies de cloro activo, de parte de los contaminantes anhídrido ftálico y bisfenol-A. Se realizaron voltamperometrías cíclicas en presencia y ausencia de estos contaminantes en una solución de $NaCl$. Como se observa en la Figura 9 para una concentración de 0.6 mM de anhídrido ftálico, los procesos son similares a aquellos descritos anteriormente en la Figura 8; sin embargo, es claro que la corriente de pico obtenido en el barrido inverso es mayor para el caso donde el contaminante está ausente.

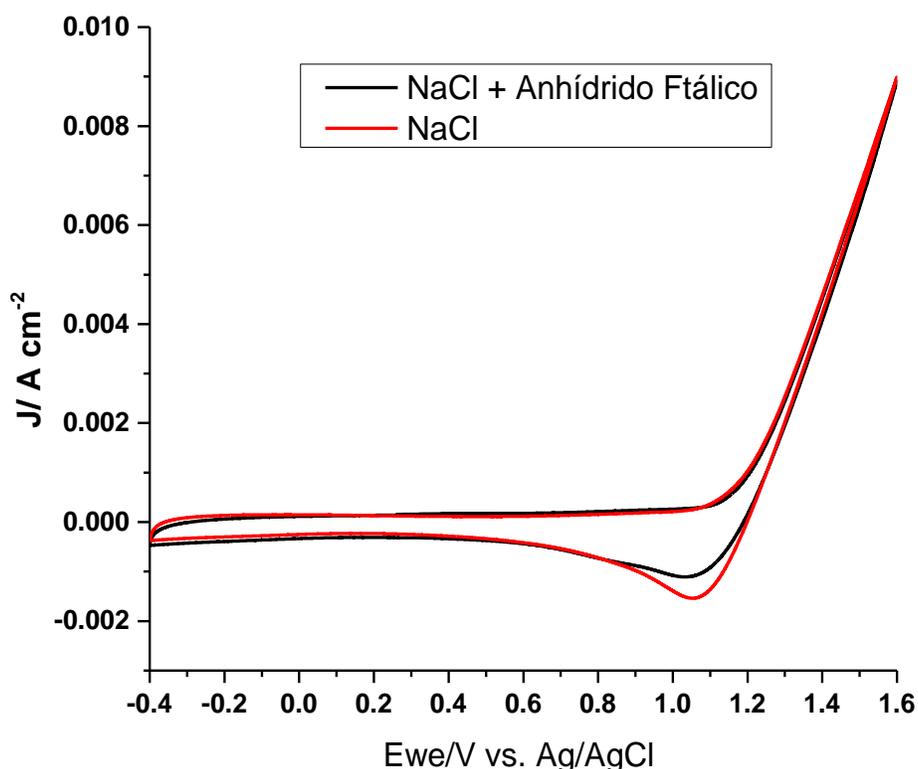


Figura 9. Voltamperometría cíclica de $0.05M$ $NaCl$ en ausencia y presencia de $0.6mM$ de anhídrido ftálico para evaluar el consumo de las especies de cloro activo en presencia de este contaminante.

Este comportamiento indica que parte de las especies de cloro activo son consumidas durante el barrido directo (en sentido anódico) por parte del anhídrido ftálico, por lo cual ya no pueden ser detectadas en el barrido inverso, disminuyendo así la corriente de pico.

Por otra parte, la Figura 10 describe los voltamperogramas obtenidos en presencia y ausencia de bisfenol-A sobre el mismo catalizador y en un medio de cloruros. Como se puede observar, el cambio de pendientes durante los procesos anódicos indica un consumo significativo de las especies de cloro activo por parte de este contaminante, lo cual puede corroborarse en una disminución importante de la corriente de pico del proceso obtenido en el barrido inverso (reducción de las especies de cloro activo), en comparación con el proceso ocurriendo en ausencia del compuesto orgánico. Una comparación entre los voltamperogramas llevados a cabo en presencia de los contaminantes, revela que la corriente de pico disminuye más en presencia de bisfenol-A, lo cual sugiere que el electro-catalizador Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, produce especies de cloro activo que son mucho más activas para el proceso de degradación de este contaminante en comparación con el anhídrido ftálico. Esto pudiera no ser sorprendente, debido a que la estructura del bisfenol-A es menos estable debido a la presencia de dos anillos fenólicos separados, mientras que el anhídrido ftálico presenta un anillo bencénico junto con el grupo de anhídrido maleico, que le confieren mayor estabilidad.

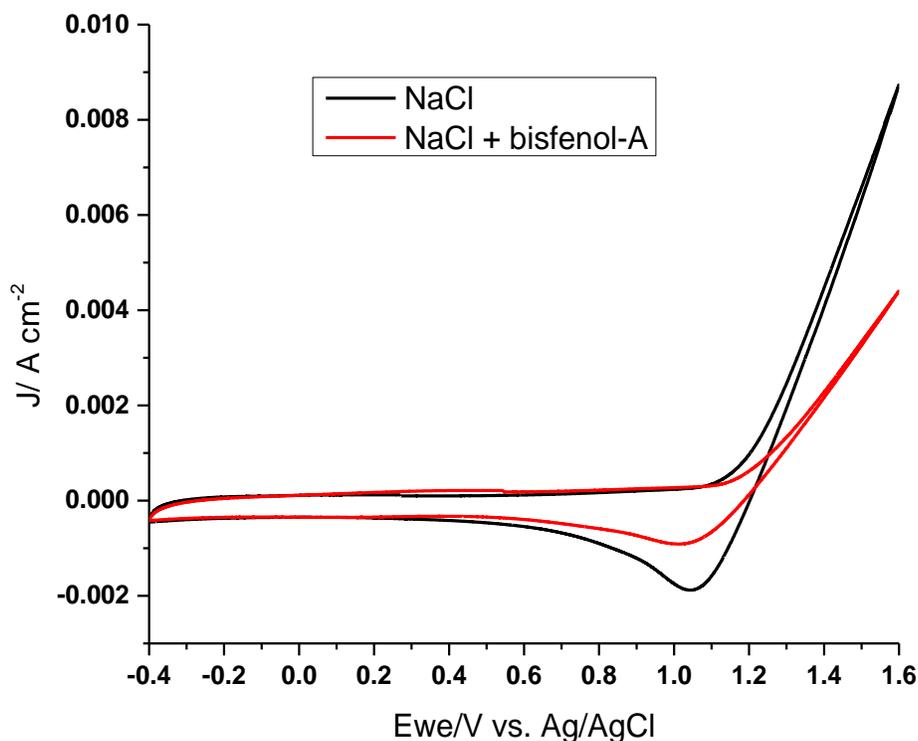


Figura 10. Voltamperometría cíclica de 0.05M NaCl en ausencia y presencia de 118 μM de bisfenol-A para evaluar el consumo de las especies de cloro activo en presencia de este contaminante.

5.1.2 Cronoamperometría y curvas de corriente muestreada

Con la finalidad de determinar la densidad de corriente a aplicar en la celda durante el proceso de degradación de los contaminantes, se llevó a cabo la obtención de curvas de corriente muestreada (J vs E), a partir de diversos experimentos de cronoamperometrías. Note que a nivel macroscópico no es posible aplicar potencial, debido al costo elevado para controlar potencial, y comúnmente se emplean valores de corriente. Las curvas de corriente J vs E son más exactas que los voltamperogramas, ya que no tienen una contribución directa en la capacitancia del sistema (doble capa), ni es afectado por la variación en la velocidad de barrido, la cual desplaza los procesos en una dirección determinada. Las cronopotenciometrías obtenidas en presencia de 0.6 mM de anhídrido ftálico se muestran en la Figura 11, mientras que los colectados para bisfenol-A con concentración de 118 μM se describen en la Figura 12.

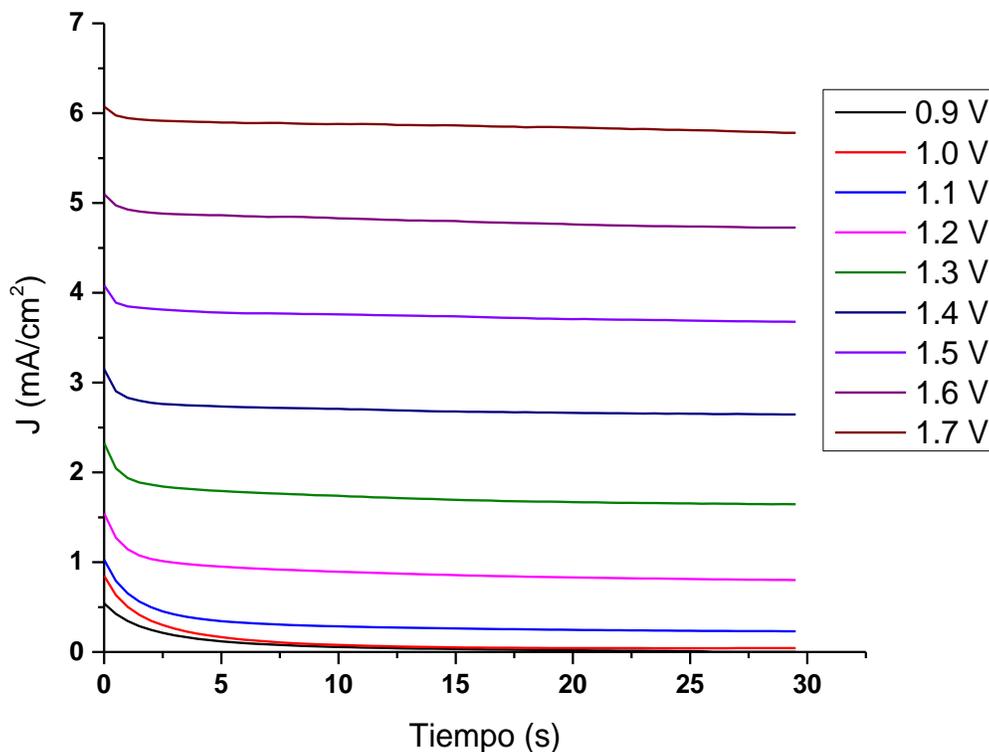


Figura 11. Cronopotenciometría en presencia de 0.6 mM de anhidrido ftálico para determinar las curvas de corriente muestreada (J vs E).

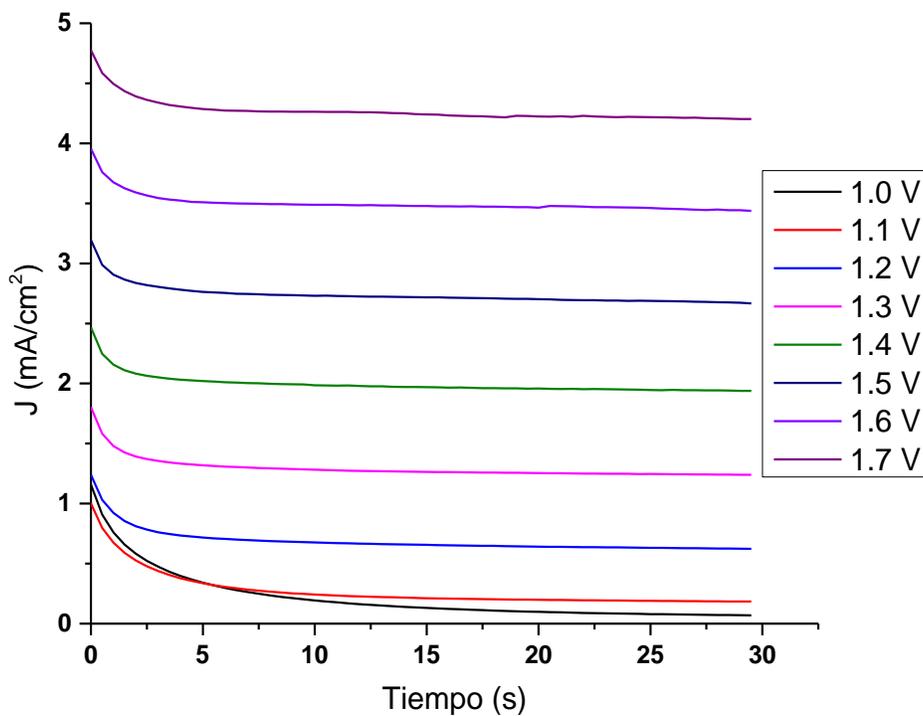


Figura 12. Cronopotenciometría en presencia de 118 μ M de bisfenol-A para determinar la curva de corriente muestreada (J vs E).

Para ambos casos, el valor de densidad de corriente se incrementa conforme el potencial de oxidación se hace más positivo. Note que el valor de corriente en estos experimentos se vuelve estacionaria después de 5 segundos. Cuando se obtienen las curvas J vs. E en el caso del anhídrido ftálico (Figura 13), solo se puede observar un incremento en la corriente después de aproximadamente 1.0 V; sin embargo, no es posible distinguir cambios significativos en la pendiente, sugiriendo que no es posible diferenciar de cuando empieza la oxidación del cloruro y cuando la oxidación del agua. Una situación similar ocurre con el bisfenol-A (Figura 14), pero su corriente alcanzada a un potencial determinado (1.5 V – 3 mA/cm²) es menor en comparación con la del anhídrido ftálico (1.5 V – 3.75 mA/cm²). Lo anterior indica que el bisfenol-A cinéticamente consume más rápido las especies de cloro activo, en comparación con el anhídrido ftálico, lo cual se confirma en las gráficas presentadas en las Figs. 13 y 14.

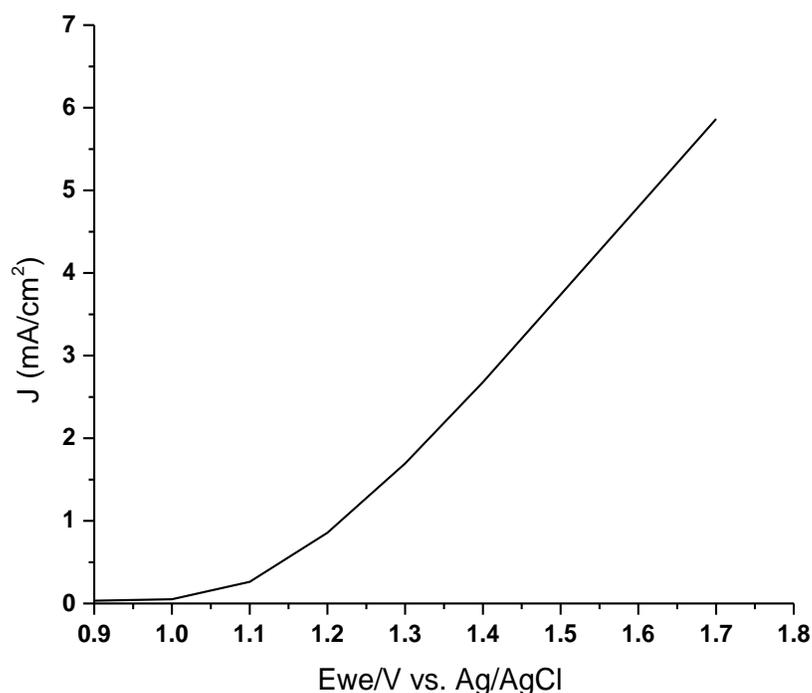


Figura 13. Curva de corriente muestreada (J vs E) para determinar la densidad de corriente a aplicar en la celda durante el proceso de degradación de 0.6 mM de anhídrido ftálico.

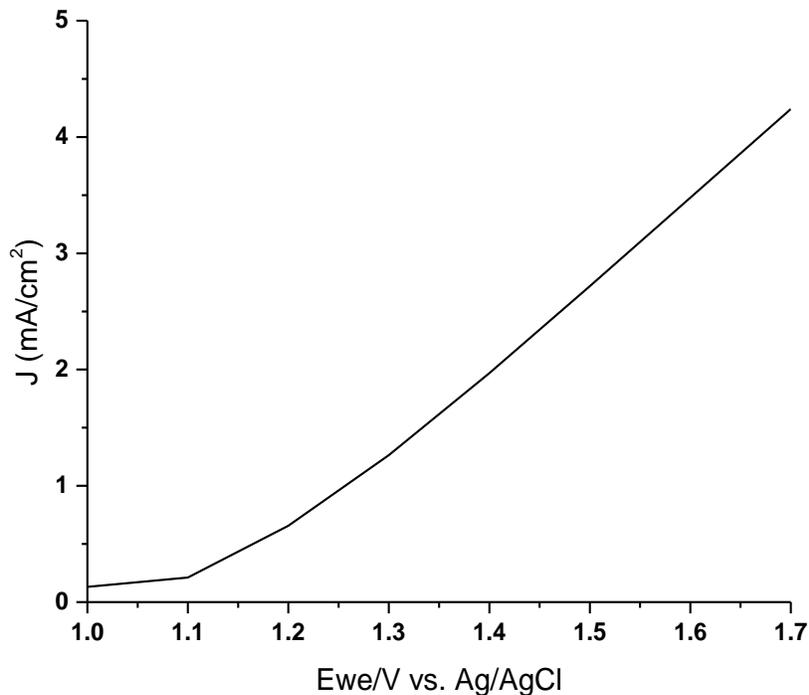


Figura 14. Curva de corriente muestreada (J vs E) para determinar la densidad de corriente a aplicar en la celda durante el proceso de degradación de 118 μM de bisfenol-A.

Debido a que la celda electroquímica puede operar con valores más positivos en presencia de 0.6 mM de anhídrido ftálico (Fig. 13) que en presencia de 118 μM bisfenol-A (Fig.14), se seleccionó una densidad de corriente de 6.5 mA/cm^2 para el anhídrido ftálico y una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 para el bisfenol-A. En este sentido, se emplea un valor de corriente lo más positivo posible, sin involucrar demasiado la oxidación del agua (reacción parasita).

Asimismo, para comparar la eficiencia del proceso de degradación de cada contaminante con respecto al consumo energético, se propuso estudiar una menor densidad de corriente para cada compuesto: 5 mA/cm^2 para 0.6 mM de anhídrido ftálico y 2.5 mA/cm^2 para 118 μM bisfenol-A.

5.2 Generación de especies oxidantes

La prueba de yodometría permite determinar la concentración de las especies oxidantes de cloro activo en función del tiempo, generadas en la superficie del catalizador por la oxidación de los cloruros contenidos en el electrolito (0.05 M NaCl). La Figura 15 muestra la generación de especies oxidantes realizadas a tres diferentes densidades de corriente en ausencia de contaminantes (0.6 mM anhídrido ftálico ó 118 μ M bisfenol-A). Se observa una tendencia lineal en el incremento progresivo de las concentraciones de oxidantes con respecto al tiempo para 6.5 mA/cm² y 5 mA/cm². Por el contrario, para 2.5 mA/cm², las concentraciones de oxidantes aumentan progresivamente hasta los 30 minutos, mientras que se mantiene tendencia constante entre los 30 minutos y 60 minutos. En general, la concentración de oxidantes aumenta con el incremento de la densidad de corriente aplicada, con lo cual produce más probabilidades para degradar contaminantes (anhídrido ftálico y bisfenol-A).

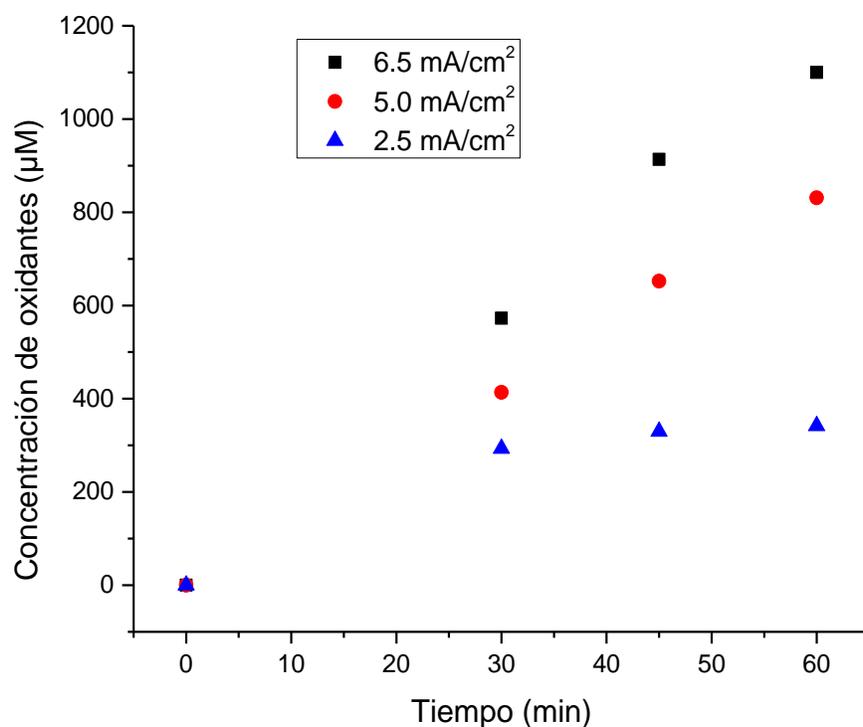


Figura 15. Incremento en las concentraciones de oxidantes en ausencia de contaminantes (anhídrido ftálico ó bisfenol-A) con respecto al tiempo, al aplicar 6.5 mA/cm², 5 mA/cm² y 2.5 mA/cm² de densidad de corriente.

La Figura 16 muestra la generación de oxidantes realizadas a dos diferentes corrientes en la presencia de 0.6 mM anhídrido ftálico. Es importante recalcar que existe una tendencia lineal en el incremento progresivo de las concentraciones de oxidantes con respecto al tiempo en ambas corrientes. Con la diferencia que a una mayor corriente (6.5 mA/cm^2), se produce una mayor cantidad de oxidantes, que potencialmente pueden generar una mayor degradación del anhídrido ftálico.

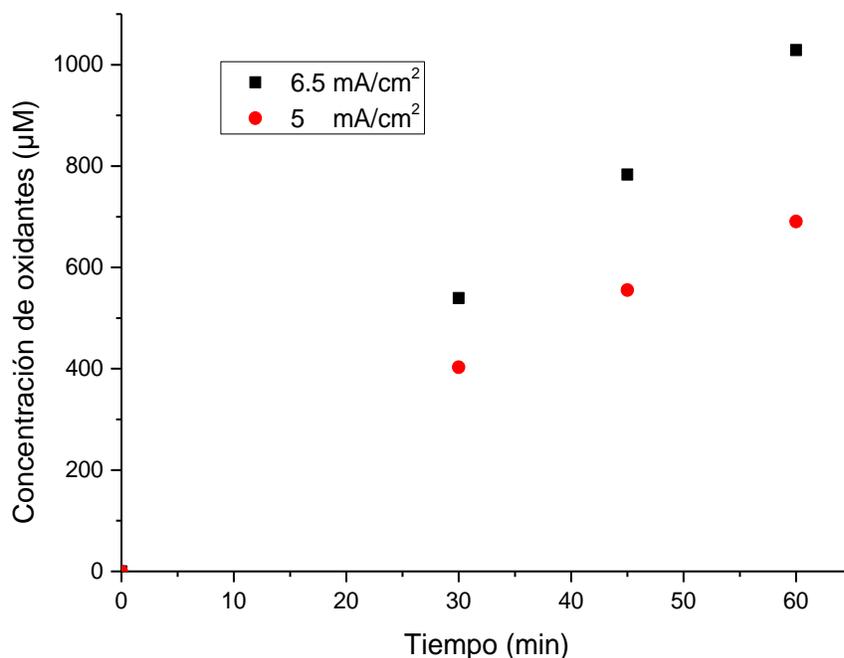


Figura 16. Incremento en las concentraciones de oxidantes en presencia de 0.6mM anhídrido ftálico con respecto al tiempo, al aplicar 6.5 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 de densidad de corriente.

La Figura 17 muestra la generación de oxidantes realizada a dos diferentes corrientes en la presencia de $118 \mu\text{M}$ bisfenol-A. Se puede observar una tendencia lineal en el incremento progresivo de las concentraciones de oxidantes con respecto al tiempo al aplicar 5 mA/cm^2 . Asimismo, el incremento de oxidantes aumenta con el tiempo para la densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2 en presencia de bisfenol-A, se puede observar que a los 60 minutos la concentración de oxidantes es muy similar a la que se presenta al aplicar una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . De lo anterior, se podría inferir que las reacciones parásitas (evolución de oxígeno) limitan la formación de oxidantes y por lo tanto, en algunos casos en particular en el

bisfenol-A, resulta más favorable seleccionar un valor de densidad de corriente moderadamente bajo, por cuestiones de eficiencia y economía energética.

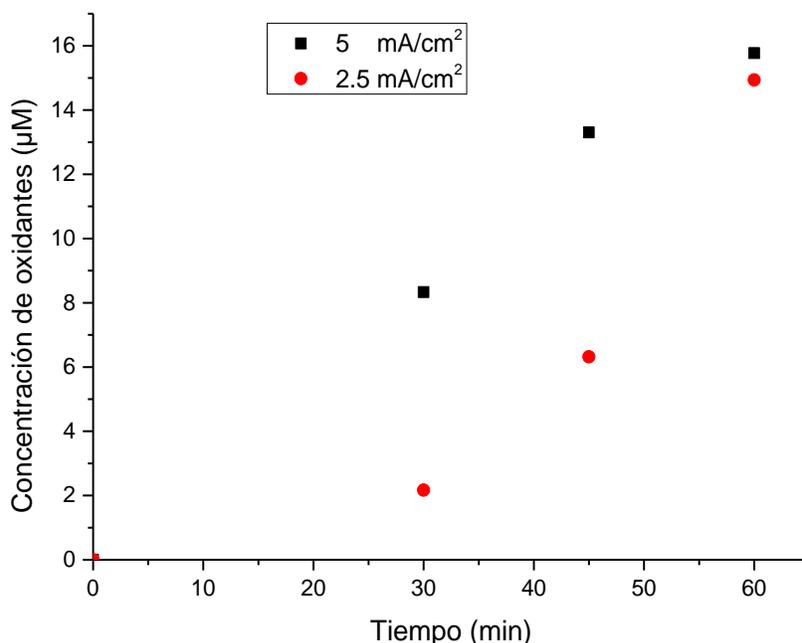


Figura 17. Incremento en las concentraciones de oxidantes en presencia de 118µM bisfenol-A con respecto al tiempo, al aplicar 5 mA/cm² y 2.5 mA/cm² de densidad de corriente.

Es importante recalcar que las concentraciones de oxidantes en ausencia de contaminantes (Fig. 15) son mayores que en presencia de anhídrido ftálico (Fig. 16) y bisfenol-A (Fig. 17); es de esperarse este comportamiento debido a que existe un consumo de oxidantes para la degradación de los compuestos de interés (anhídrido ftálico y bisfenol-A).

5.3. Degradación de los contaminantes orgánicos

El proceso de degradación de los contaminantes se monitoreo a diferentes tiempos (0, 30, 60, 90 y 120 minutos) en un electrolito de 0.05M NaCl (pH= 6.5), y 0.6mM anhídrido ftálico ó 118µM bisfenol-A. Estas pruebas se llevaron a cabo aplicando diferentes corrientes de 5 mA/cm² y 6.5 mA/cm² para el caso del anhídrido ftálico, y de 2.5 mA/cm² y 5 mA/cm² para el bisfenol-A. Estos valores se seleccionaron de acuerdo a las curvas de corriente muestreada (J vs E) (Fig. 13 para el anhídrido

ftálico y Fig. 14 para el bisfenol-A), se seleccionó el valor de densidad de corriente más positivo posible sin involucrar reacciones parásitas (evolución de oxígeno) y una menor densidad de corriente para estudiar su efecto en la degradación de los contaminantes.

Para analizar la oxidación del contaminante por especies de cloro activo, se empleó espectrometría de UV-Vis. Como se observa en la Figura 18, donde se aplicó una corriente de 5 mA/cm² en la solución de anhídrido ftálico, existe una banda aproximadamente a 282 nm a un tiempo igual a cero. En la literatura, se ha reportado que este pico es correspondiente al anhídrido ftálico (LD₅₀ en ratas: 4 g/kg) (Louhichi *et al.*, 2006). Este pico disminuye progresivamente conforme se incrementa el tiempo, resultado del proceso de oxidación por las especies de cloro activo al aplicar la corriente.

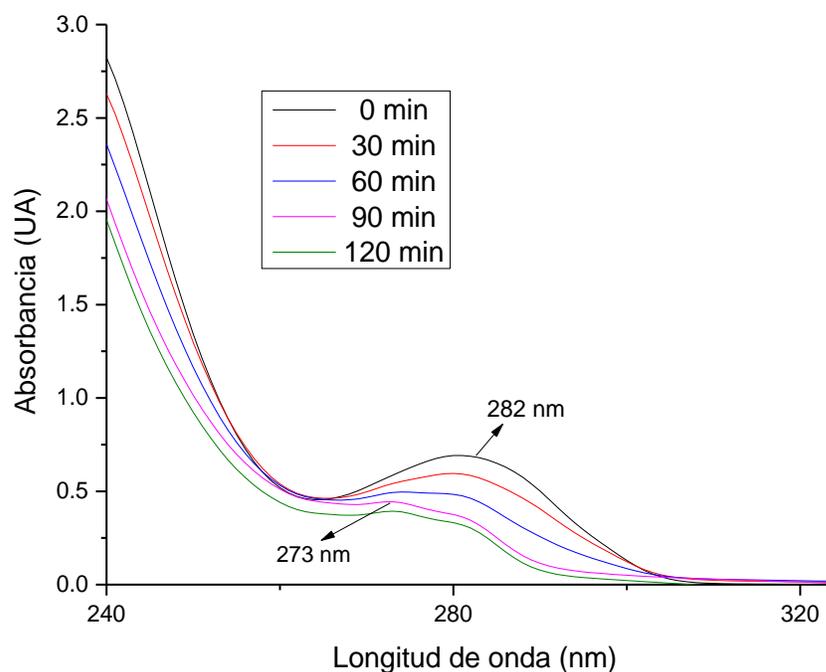


Figura 18. Espectros de la degradación de 0.6 mM de anhídrido ftálico, al aplicar 5 mA/cm² durante 2 horas.

De forma adicional, desde los 60 hasta 120 minutos de degradación, se presenta una banda en 273 nm, lo cual indica la formación de un intermediario, el ácido oxálico (LD₅₀ en ratas: 7.5 g/kg). Los resultados obtenidos son similares a los encontrados en la literatura, en donde la oxidación del anhídrido ftálico genera la formación de intermediarios aromáticos, seguido de intermediarios quinónicos, los cuales pueden ser degradados a ácidos carboxílicos alifáticos (ácidos oxálico y maleico) (Louhichi *et al.*, 2006).

Como se puede notar de la Figura 19, donde se ha graficado la relación de concentración/concentración(t=0) (C/C_0) colectada en el pico de 282 nm en función del tiempo de degradación del anhídrido ftálico empleado en el proceso, la relación de C/C_0 decae hasta un valor de 0.44 al emplear una densidad de corriente de 5 mA/cm² y a un valor de 0.38 al emplear una densidad de corriente de 6.5 mA/cm². Cuando la densidad de corriente se incrementa a 6.5 mA/cm², es evidente que la relación C/C_0 decae de forma más significativa, con lo cual se presenta una mayor degradación del compuesto que al aplicar 5 mA/cm². Sin embargo, debido a la presencia de la banda en 282 nm a los 120 minutos de la degradación (Fig. 18) y que la relación C/C_0 no decae hasta cero (Fig. 19) se infiere que el anhídrido ftálico presente en la solución no se oxida por completo e indica que aún pudiera haber remanentes del compuesto original, tal como lo comprueba en la Figura 20, en donde se presenta la prueba de grado de oxidación (24 %) y el grado de mineralización (3 %) después de 2 horas de aplicación de una corriente de 6.5 mA/cm² (ver apéndice D).

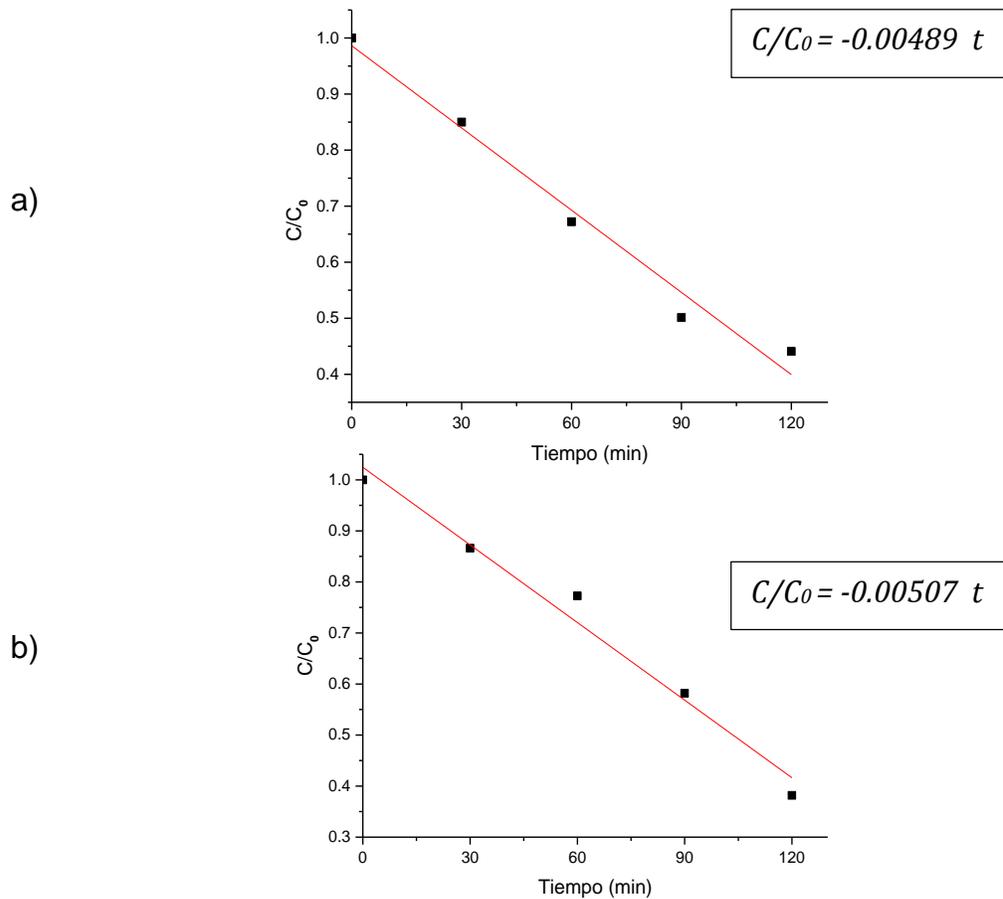


Figura 19. Efecto de la densidad de corriente en la degradación del anhídrido ftálico a 282 nm: a) 5 mA/cm² y b) 6.5 mA/cm².

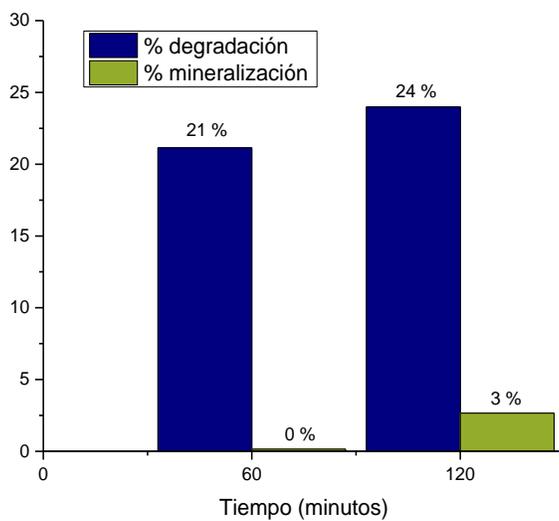


Figura 20. Degradación y mineralización del anhídrido ftálico.

Por otro lado, se obtuvieron los espectros de la degradación de 118 μM bisfenol-A en el espectrómetro UV-VIS al aplicar diferentes corrientes: 2.5 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2 . En la Figura 21, se observa el espectro inicial del bisfenol-A, en el cual se presenta bandas a 205 nm, 276 nm y 284 nm, con un hombro a 225 nm. En la literatura se ha reportado que las bandas características del bisfenol-A se presentan a 225 nm y 280 nm (Babu *et al.*, 2015). Además, también se ha reportado que la absorción de bandas desde 220 nm a 250 nm es debido a la presencia de anillos aromáticos mientras que los picos entre 270 nm y 440 nm corresponden a grupos carboxílicos e hidroxílicos (Louhichi *et al.*, 2006). Existe una disminución en la intensidad de la banda a 205 nm conforme transcurre el tiempo de degradación mientras que el pico a 225 nm se elimina a los 30 minutos de aplicar corriente constante (Fig. 21). Asimismo, se observa la disminución total en la banda a 284 nm, lo que indica la oxidación del bisfenol-A.

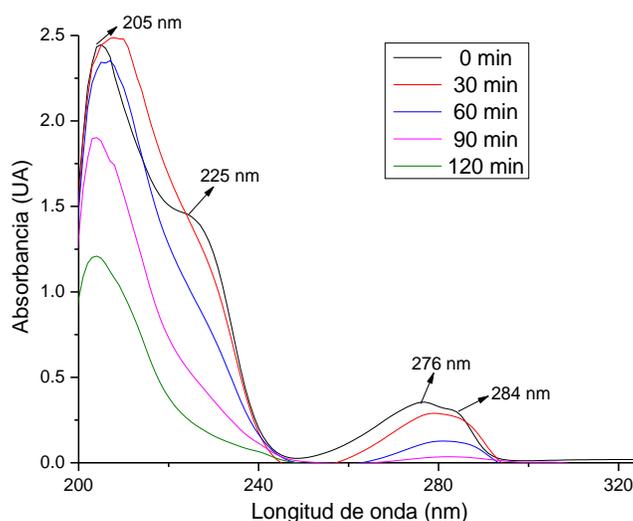


Figura 21. Espectros de la degradación de 118 μM bisfenol-A, al aplicar 2.5 mA/cm^2 durante 2 horas.

Asimismo, se ha reportado en la literatura que la degradación del bisfenol-A por especies de cloro activo produce la formación de los siguientes intermediarios (Hu *et al.*, 2002): monocloro-bisfenol A, dicloro-bisfenol-A, tricloro-bisfenol A y tetracloro-bisfenol-A, clorofenol, diclorofenol, triclorofenol y otros compuestos (ver apéndice E). En la Figura 22, se ha graficado la relación de concentración/concentración($t=0$)

(C/C_0) colectada en el pico de 284 nm en función del tiempo de degradación del bisfenol-A empleado en el proceso, la relación de C/C_0 decae hasta un valor de 0 al emplear una densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2 y a un valor de 0.1 al emplear una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 . Por consiguiente, debido a que la relación C/C_0 decae hasta 0 y 0.1 para ambas densidades de corriente aplicadas (2.5 mA/cm^2 y 5 mA/cm^2), indica que notablemente el grado de degradación por especies de cloro activo es mayor y más significativo en el bisfenol-A en comparación con el anhídrido ftálico, comprobado por la prueba de grado de oxidación (47 %) y el grado de mineralización (17 %) de la degradación del bisfenol-A (Fig. 23), las cuales se lleva a cabo por los procesos de oxidación en 2 horas de aplicación de una corriente de 2.5 mA/cm^2 (ver apéndice D).

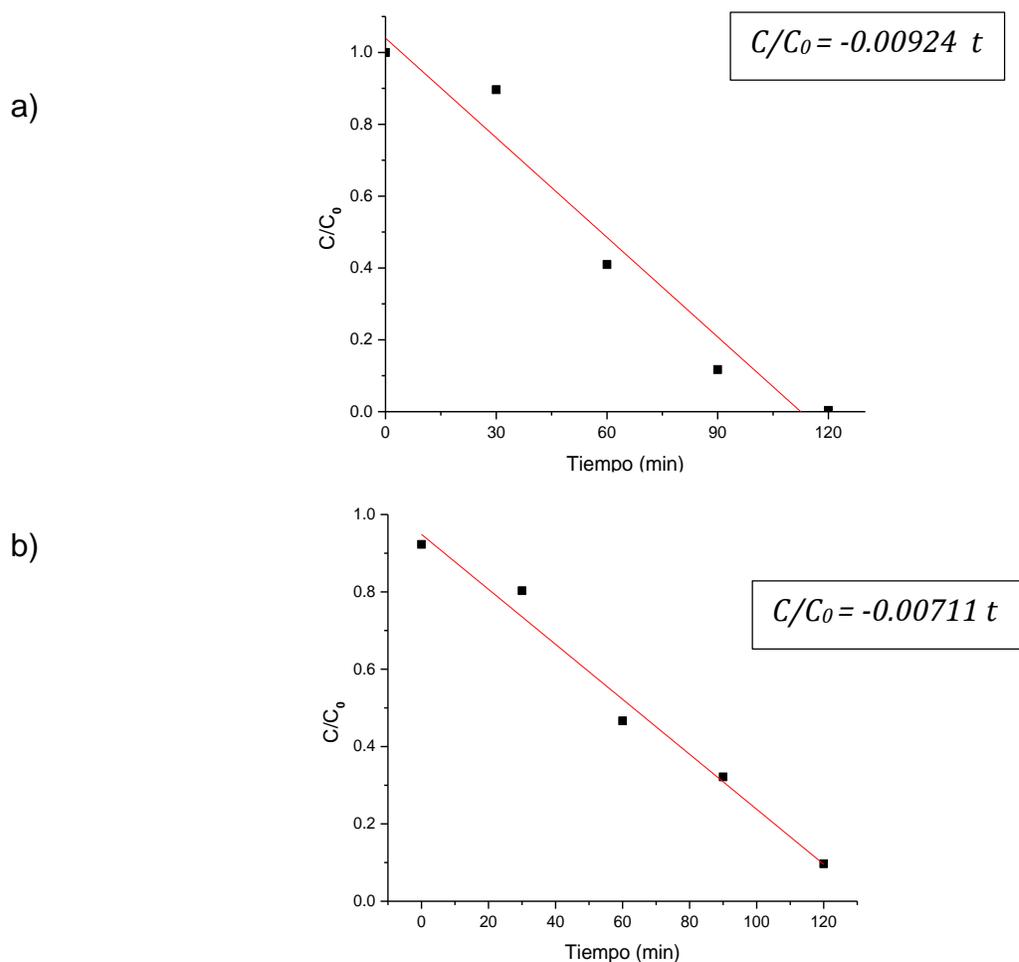


Figura 22. Efecto de la densidad de corriente en la degradación del bisfenol-A a 284 nm: a) 2.5 mA/cm^2 y b) 5 mA/cm^2 .

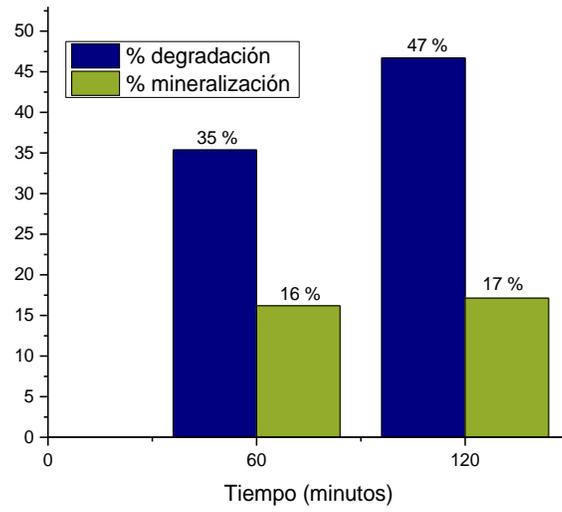


Figura 23. Degradación y mineralización del bisfenol-A.

Conclusiones

Se comprobó que el material Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, es catalítico para llevar a cabo la formación de especies de cloro activo (HClO, ClO⁻ y Cl₂) en medio de cloruros mediante voltamperogramas cíclicos del material en ausencia (0.05 M Na₂SO₄) y presencia de cloruros (0.05 M NaCl).

Se determinó la densidad de corriente para operar en la celda para 0.6 mM de anhídrido ftálico (6.5 mA/cm²) ó 118 µM bisfenol-A (2.5 mA/cm²) a partir de las cronopotenciometrías realizadas y de las curvas de corriente (J vs E).

Existe una tendencia lineal en el incremento progresivo de las concentraciones de oxidantes en presencia de 0.6 mM anhídrido ftálico ó 118 µM bisfenol-A con respecto al tiempo. Asimismo, en ausencia de contaminantes, las concentraciones de oxidantes presentan tendencia lineal y tienen mayores valores con respecto a la presencia de anhídrido ftálico ó bisfenol-A, lo cual indica consumo de oxidantes para la degradación de estos contaminantes.

La oxidación de 0.6 mM anhídrido ftálico se comprueba por el decrecimiento de un pico inicial a los 282 nm y por la formación de una especie a los 273 nm (ácido oxálico), con la aplicación de densidad de corriente constante (5 mA/cm² ó 6.5 mA/cm²) durante 2 horas. Asimismo, la oxidación de 118µM de bisfenol-A se comprueba por la disminución en absorbancia de un pico inicial a los 284 nm, con la aplicación de densidad de corriente constante (2.5 mA/cm² ó 5 mA/cm²) durante 2 horas.

El grado de oxidación es del 24 % para 0.6 mM anhídrido ftálico al aplicar una densidad de corriente de 6.5 mA/cm². Asimismo, se alcanzó un grado de oxidación del 47 % para 118 µM bisfenol-A al aplicar una densidad de corriente de 2.5 mA/cm². En este sentido, el grado de oxidación del bisfenol-A con la aplicación de densidad de corriente constante sugiere una oxidación a intermediarios cíclicos en

la primera hora mientras que entre los 60 minutos y 120 minutos se forman posibles intermediarios alifáticos originados por la fisión de anillos.

Se obtuvo 3 % de mineralización del anhídrido ftálico y sus intermediarios al aplicar una densidad de corriente constante de 6.5 mA/cm². Por el contrario, se logró una mineralización de 17 % del bisfenol-A y sus intermediarios, alcanzada en 2 horas de aplicación de una densidad de corriente constante de 2.5 .5 mA/cm².

Recomendaciones y/o Perspectivas

- Identificación de los subproductos de la degradación del anhídrido ftálico y bisfenol-A (empleando especies de cloro activo) mediante la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés).
- Evaluación de la biodegradabilidad de los subproductos de la degradación mediante la medición de la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) y su relación con la DQO ó toxicidad *Vibrio Fischeri*.
- Planteamiento de un tren de tratamiento tecnológico para aumentar la eficiencia de la remoción de DQO y la disminución del TOC.

Referencias

Alonso-Vante, N. (2003). Electroquímica y electrocatálisis (pp 20). Buenos Aires, Argentina: E-libro.net. Consultado el 30 de Octubre de 2017.

Amiridou, D., & Voutsas, D. (2011). Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 281-286.

Babu, S., Uppu, S. N., Martin, B., Agu, O. A., & Uppu, R. M. (2015). Unusually high levels of bisphenol A (BPA) in thermal paper cash register receipts (CRs): development and application of a robust LC-UV method to quantify BPA in CRs. *Toxicology mechanisms and methods*, 25(5), 410-416.

Barlow, M., & Clarke, T. (2004). The struggle for Latin America's water. *NACLA Report on the Americas*, 38(1), 15-43.

Chang, R. (6ta Ed). (1999). *Química* (pp 761). México D.F., México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A de C.V.

Chellammal, S., Kalaiselvi, P., Ganapathy, P., & Subramanian, G. (2012). Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ coated on Ti anode. *Arabian Journal of Chemistry*.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1), 11-41.

Chen, P. J., Linden, K. G., Hinton, D. E., Kashiwada, S., Rosenfeldt, E. J., & Kullman, S. W. (2006). Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, 65(7), 1094-1102.

Christian, G. D. (2013). *Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 6 ed., pp. 426.

Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste management*, 27(3), 380-388.

Drewes, J. E., Hemming, J., Ladenburger, S. J., Schauer, J., & Sonzogni, W. (2005). An assessment of endocrine disrupting activity changes during wastewater treatment through the use of bioassays and chemical measurements. *Water Environment Research*, 77(1), 12-23.

Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., & Dezotti, M. (2007). Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 631-642.

Feng, Y., Yang, L., Liu, J., & Logan, B. E. (2016). Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. *Environmental Science: Water Research & Technology*.

Gaskatel. (2017). FlexCell – Test Cell for Electrochemistry, Voltammetry, Corrosion. Kassel, Alemania. <https://www.testcell.info/fundamentals/>

Grimm, J., Bessarabov, D., & Sanderson, R. (1998). Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285-294.

Guerrero, T., Rives, C., Rodríguez, A., Saldívar, Y., & Cervantes, V. (2009). El agua en la ciudad de México. *Ciencias*, 94(094).

Hu, J. Y., Aizawa, T., & Ookubo, S. (2002). Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environmental science & technology*, 36(9), 1980-1987.

Huang, R., Fang, Z., Yan, X., & Cheng, W. (2012). Heterogeneous sono-Fenton catalytic degradation of bisphenol A by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles under neutral condition. *Chemical Engineering Journal*, 197, 242-249.

Khan, M. H., & Jung, J. Y. (2008). Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*, 72(4), 690-696.

Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., & Marino, A. (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 501(1), 79-88.

Liu, Z. H., Kanjo, Y., & Mizutani, S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *Science of the Total Environment*, 407(2), 731-748.

Liu, C., Zhang, A. Y., Pei, D. N., & Yu, H. Q. (2016). Efficient electrochemical reduction of nitrobenzene by defect-engineered TiO_{2-x} single crystals. *Environmental science & technology*, 50(10), 5234-5242.

Louhichi, B., Bensalash, N., & Gadri, A. (2006). Electrochemical oxidation of benzoic acid derivatives on boron doped diamond: Voltammetric study and galvanostatic electrolyses. *Chemical engineering & technology*, 29(8), 944-950.

Lu, P. Y., & Metcalf, R. L. (1975). Environmental fate and biodegradability of benzene derivatives as studied in a model aquatic ecosystem. *Environmental health perspectives*, 10, 269.

Markey, C. M., Michaelson, C. L., Sonnenschein, C., & Soto, A. M. (2001). Alkylphenols and bisphenol A as environmental estrogens. In *Endocrine Disruptors—Part I*, 129-153. Springer, Berlin, Heidelberg.

Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., & Swan, S. H. (2009). Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2097-2113.

Mook, W. T., Aroua, M. K., & Issabayeva, G. (2014). Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 36-46.

Neto, S. A., & De Andrade, A. R. (2009). Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA® anodes in chloride medium: an AOX formation study. *Journal of applied electrochemistry*, 39(10), 1863.

Nielsen, J., Bensryd, I., Almquist, H., Dahlqvist, M., Welinder, H., Alexandersson, R., & Skerfving, S. (1991). Serum IgE and lung function in workers exposed to phthalic anhydride. *International archives of occupational and environmental health*, 63(3), 199-204.

Norma Oficial Mexicana NMX-AA-030/1-SCFI-2012 Análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- método de prueba - parte 1 - método de reflujo abierto. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 21 de mayo del 2013.

Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Torres-Palma, R. A., Ostos, C., Ferraro, F., & González, I. (2015). The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ anodes in a filter-press FM01-LC reactor. *Electrochimica Acta*, 174, 735-744.

Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Ostos, C., Torres-Palma, R. A., & González, I. (2016). The Effects of ZrO₂ on the Electrocatalysis to Yield Active Chlorine Species on Sb₂O₅-Doped Ti/RuO₂ Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9), H818-H825.

Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Ostos, C., Ferraro, F., Torres-Palma, R. A., & Gonzalez, I. (2016 b). Microstructural and electrochemical analysis of Sb₂O₅ doped-Ti/RuO₂-ZrO₂ to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation. *Electrochimica Acta*, 213, 740-751.

Palma-Goyes R. E., Vazquez-Arenas J., Ostos C., Manzo-Robledo A., Romero-Ibarra I. & González I. (2018). In search of the active chlorine species on Sb-doped Ti/ZrO₂-RuO₂ anodes using differential electrochemical mass spectroscopy. Sometido a *Electrochimica Acta*.

Panagiotakis, I., & Dermatas, D. (2015). Remediation of Contaminated Sites.

Pfüffli, P. (1986). Phthalic acid excretion as an indicator of exposure to phthalic anhydride in the work atmosphere. *International archives of occupational and environmental health*, 58(3), 209-216.

Pham, T. T. H., Tyagi, R. D., Brar, S. K., & Surampalli, R. Y. (2011). Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. *Chemosphere*, 82(6), 923-928.

Providenti, M. A., Lee, H., & Trevors, J. T. (1993). Selected factors limiting the microbial degradation of recalcitrant compounds. *Journal of industrial Microbiology*, 12(6), 379-395.

Pubchem. Bisphenol A. Maryland, EU: Pubchem Open Chemistry Database. Recuperado de: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol_A-#section=Top

Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.

Rodríguez, E. M., Fernández, G., Klammerth, N., Maldonado, M. I., Álvarez, P. M., & Malato, S. (2010). Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3), 228-237.

Rodríguez, F. A., Rivero, E. P., Lartundo-Rojas, L., & González, I. (2014). Preparation and characterization of Sb 2 O 5-doped Ti/RuO 2-ZrO 2 for dye decolorization by means of active chlorine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(11), 3153-3162.

Rosenfeldt, E. J., & Linden, K. G. (2004). Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5476-5483.

Shan, R., Zhang, Z., Kan, M., Zhang, T., Zan, Q., & Zhao, Y. (2015). A novel highly active nanostructured IrO₂/Ti anode for water oxidation. *international journal of hydrogen energy*, 40(41), 14279-14283.

Shelton, D. R., Boyd, S. A., & Tiedje, J. M. (1984). Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Environmental science & technology*, 18(2), 93-97.

SIDS (Screening Information Dataset). (2005). Phthalic Anhydride CAS N: 85-44-9.

Silva, R. G. D., & Andrade, A. R. D. (2016). Degradation of the Dye Reactive Blue 4 by Coupled Photoassisted Electrochemistry at DSA®-Type Electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(5), 857-865.

Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST journal*, 10(3), 376-385.

Sunasee, S., Leong, K. H., Wong, K. T., Lee, G., Pichiah, S., Nah, I., & Jang, M. (2017). Sonophotocatalytic degradation of bisphenol A and its intermediates with graphitic carbon nitride. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12.

Trabelsi, S., Oturan, N., Bellakhal, N., & Oturan, M. A. (2009). Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-Fenton process. *Journal of Environmental Engineering & Management*, 19(5), 291-297.

Trabelsi-Souissi, S., Oturan, N., Bellakhal, N., & Oturan, M. A. (2011). Application of the photo-Fenton process to the mineralization of phthalic anhydride in aqueous medium. *Desalination and Water Treatment*, 25(1-3), 210-215.

Vandentorren, S., Zeman, F., Morin, L., Sarter, H., Bidondo, M. L., Oleko, A., & Leridon, H. (2011). Bisphenol-A and phthalates contamination of urine samples by catheters in the Elfe pilot study: implications for large-scale biomonitoring studies. *Environmental research*, 111(6), 761-764.

Von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7), 1443-1467.

Wee, S. Y., & Aris, A. Z. (2017). Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environment international*, 106, 207-233.

WHO. (2017). Fact sheet: Drinking-water. Ginebra, Suiza. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/>

World Bank. (2017). Water. Washington, Estados Unidos: <http://www.worldbank.org/en/topic/water/overview>

Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455-467.

Apéndice

Apéndice A

I. Métodos biológicos para la degradación de contaminantes en el agua

Los métodos biológicos para la degradación de contaminantes tóxicos son considerados eficientes y más baratos que los métodos químicos y físicos, debido a la transformación de estos contaminantes a compuestos no tóxicos o al lograr una completa mineralización a minerales inorgánicos, agua y CO₂ (vía degradación aeróbica) o a CH₄ (vía degradación anaeróbica) (Providenti *et al.*, 1993).

No obstante, los compuestos disruptores endocrinos (ésteres del anhídrido ftálico y bisfenol-A) no son eficientemente eliminados y degradados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), las cuales emplean métodos biológicos, por lo que se convierten en un medio para que las concentraciones de estos compuestos se descarguen a los cuerpos de agua (Drewes *et al.*, 2005). Lo anterior se debe principalmente a la falta de entendimiento de la degradación de estos compuestos y la relación con diversos aspectos en las PTARs como: eficiencias de procesos unitarios o de secuencias de procesos, parámetros operacionales (por ejemplo la carga orgánica total), el tiempo de retención hidráulico y el tiempo de retención de sólidos (Drewes *et al.*, 2005). No obstante, algunos estudios reportados han sugerido una relación directa entre la eficiencia de remoción de los compuestos disruptores endocrinos y el incremento en el tiempo de retención hidráulico y el tiempo de retención de sólidos (Drewes *et al.*, 2005).

Sin embargo, algunas desventajas que presentan los métodos biológicos para el tratamiento de aguas residuales son: la producción de grandes cantidades de lodos, requerimientos altos de consumo energético y la generación de subproductos (Mook *et al.*, 2014).

II. Métodos electroquímicos y fisicoquímicos para la degradación de contaminantes en el agua

La electroquímica es una rama de la química que estudia la transferencia de carga de una interface entre un material conductor eléctrico o semiconductor eléctrico y un conductor iónico (Grimm *et al.*, 1998).

Por definición, la celda electroquímica es un sistema que se forma por dos electrodos (cátodo y ánodo) separados por una fase electrolítica (Alonso-Vante, 2003). El cátodo es el electrodo en el que se lleva a cabo la reducción mientras que el que el ánodo se lleva a cabo la oxidación (Chang, 1999). Sin embargo, para monitorear el potencial y la corriente en el sistema es necesario utilizar un electrodo de referencia, por lo cual, se denomina celda de tres electrodos (Figura a). Uno de los objetivos de emplear una celda de tres electrodos es estudiar las interacciones entre el electrolito y la interfaz de un electrodo.

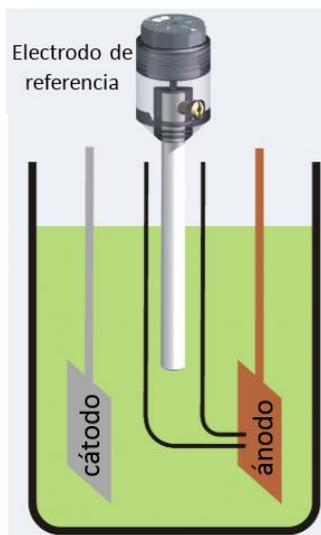


Figura a. Celda electroquímica de tres electrodos: cátodo, ánodo y electrodo de referencia (Gaskatel, 2017).

Las ventajas de utilizar tratamientos electroquímicos para eliminar y degradar contaminantes en el agua son (Mook *et al.*, 2014; Neto & De Andrade, 2009): alta eficiencia de remoción, fácil operación, versatilidad, conversión de energía limpia que no produce emisiones contaminantes y bajos costos. Las tecnologías electroquímicas han sido empleadas durante las dos últimas décadas en el

tratamiento de aguas residuales debido a su versatilidad, sustentabilidad ambientalmente y la alta eficiencia en la disminución de compuestos bio-refractorios (contaminantes con poca biodegradabilidad) (Zhang *et al.*, 2014). La electrocoagulación, electroflotación, electrooxidación y la electroreducción son tecnologías electroquímicas (Mook *et al.*, 2014). En este sentido, las tecnologías electroquímicas pueden utilizarse en el tratamiento y potabilización del agua, ya sea como un pre-tratamiento para incrementar la biodegradabilidad de los contaminantes o como un método de tratamiento avanzado para reducir la Demanda Química de Oxígeno (DQO) o el color del efluente (Feng *et al.*, 2016). Sin embargo, algunos métodos electroquímicos para el tratamiento y potabilización del agua presentan desventajas (Zhang *et al.*, 2014): la corta vida útil de los materiales de los electrodos, la limitación de transferencia de masa, la baja relación área-volumen y la baja conductividad del agua. Debido a lo anterior, existe la necesidad de materiales electrocatalizadores de larga vida útil (como por ejemplo los ánodos dimensionalmente estables) y emplear soluciones iónicas (conductoras). En este sentido, la presencia de cloruros en el agua produce una buena eficiencia para emplear metodologías electroquímicas.

Electrocoagulación

En la electrocoagulación, se generan iones metálicos a partir de un ánodo de hierro o aluminio cuando se le aplica corriente eléctrica (Mook *et al.*, 2014). Asimismo, los iones metálicos producen hidróxidos, compuestos polihídricos y polihidroxi-metálicos, los cuales son afines a iones opuestos, con lo cual se forman flóculos que adsorben compuestos orgánicos y coloides (Mook *et al.*, 2014). Posteriormente, los flóculos son removidos por procesos de sedimentación o flotación (Mook *et al.*, 2014).

Electroflotación

En la electroflotación, las burbujas de oxígeno o de hidrógeno son producidas en la superficie de los electrodos, cuando se aplica corriente eléctrica (Mook *et al.*, 2014).

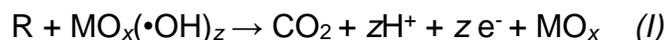
En este sentido, el tamaño y la distribución de las burbujas está relacionado con el material del electrodo y el pH (Mook *et al.*, 2014).

Electro-oxidación

La electro-oxidación es el proceso de oxidar contaminantes al aplicar corriente eléctrica, la cual se divide en dos clases (Mook *et al.*, 2014): oxidación anódica directa y oxidación anódica indirecta.

Oxidación anódica directa

La adsorción física sobre la superficie del ánodo de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) o la quimisorción de “oxígeno activo” (MO_{x+1}) pertenece a las formas de oxidación anódica directa (Mook *et al.*, 2014). En este sentido, los radicales hidroxilo permite la oxidación completa de los contaminantes orgánicos (R) debido a que reaccionan rápidamente con los electrones de los compuestos orgánicos, tal como se presenta en la ecuación I (Mook *et al.*, 2014). Asimismo, en Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA) de RuO_2 y IrO_2 , el “oxígeno activo” reacciona con los contaminantes, tal como se presenta en la ecuación II (Mook *et al.*, 2014).



Sin embargo, la evolución de oxígeno (ecuación III) se podría presentar en el ánodo. En este sentido, para que la oxidación anódica directa (ecuación I y II) se lleve a cabo eficientemente, se requiere altos sobrepotenciales para la evolución de oxígeno (Chen, 2004).

No obstante, en comparación de otras técnicas, las ventajas de emplear la oxidación anódica directa son (Louhichi *et al.*, 2006): la alta eficiencia de oxidación, la velocidad de reacción rápida y la fácil operación.

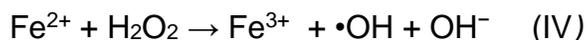
Oxidación anódica indirecta

En el proceso de oxidación anódica indirecta se generan oxidantes en el ánodo para degradar los contaminantes orgánicos e inorgánicos (Deng & Englehardt, 2007). Los agentes oxidantes que se utilizan en este proceso son: el cloro, el hipoclorito, peróxido de hidrógeno y ozono (Deng & Englehardt, 2007).

Proceso Electro-Fenton

Los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) reaccionan con los contaminantes para degradarlos y formar derivados aromáticos y ácido carboxílico, e inclusive pueden mineralizar los contaminantes (transformación total en dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos) (Trabelsi *et al.*, 2009).

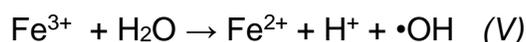
A partir del reactivo de Fenton, una mezcla de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e iones ferrosos (Fe^{2+}) producen los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Trabelsi-Souissi *et al.*, 2011), tal como se presenta en la ecuación IV.



Asimismo, en el proceso Electro-Fenton, el reactivo de Fenton se alimenta a un reactor que contiene electrodos inertes como material anódico y se agrega H_2O_2 mientras que los iones de Fe^{2+} se generan a través de la oxidación del ánodo de hierro (Mook *et al.*, 2014).

Proceso Foto-Fenton

En el proceso Foto-Fenton, a partir de la fotoreducción de iones férricos (Fe^{3+}) se regenera fotoquímicamente los iones ferrosos (Fe^{2+}) (ecuación V) (Stasinakis, 2008), los cuales reaccionan con H_2O_2 para generar los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (ecuación IV), con lo cual el ciclo continua.



Ozonización

La ozonización es muy utilizado en el tratamiento de agua potable, debido a que es empleada para desinfectar y oxidar contaminantes (Von Gunten, 2003). Son posibles dos vías de degradación de contaminantes durante la ozonización: reacciones directas con ozono (O_3) y reacciones indirectas con radicales hidroxilo (Ribeiro *et al.*, 2015). Sin embargo, una desventaja de emplear la ozonización en el agua potable es la formación de subproductos, como por ejemplo el bromato (Von Gunten, 2003).

Electro-reducción

La electro-reducción es un método eficiente para la degradación de contaminantes ambientales, con presencia de aniones ($-NO_2$ and $-SO_3$) principalmente (Liu *et al.*, 2016). Este método se divide en dos grupos dependiendo del mecanismo que se emplee: procesos de reducción directa e indirecta. Un ejemplo notable de cada grupo es la reducción del nitrato (reducción directa) y el tratamiento de aguas residuales con colorantes (reducción indirecta) (Mook *et al.*, 2014).

Apéndice B

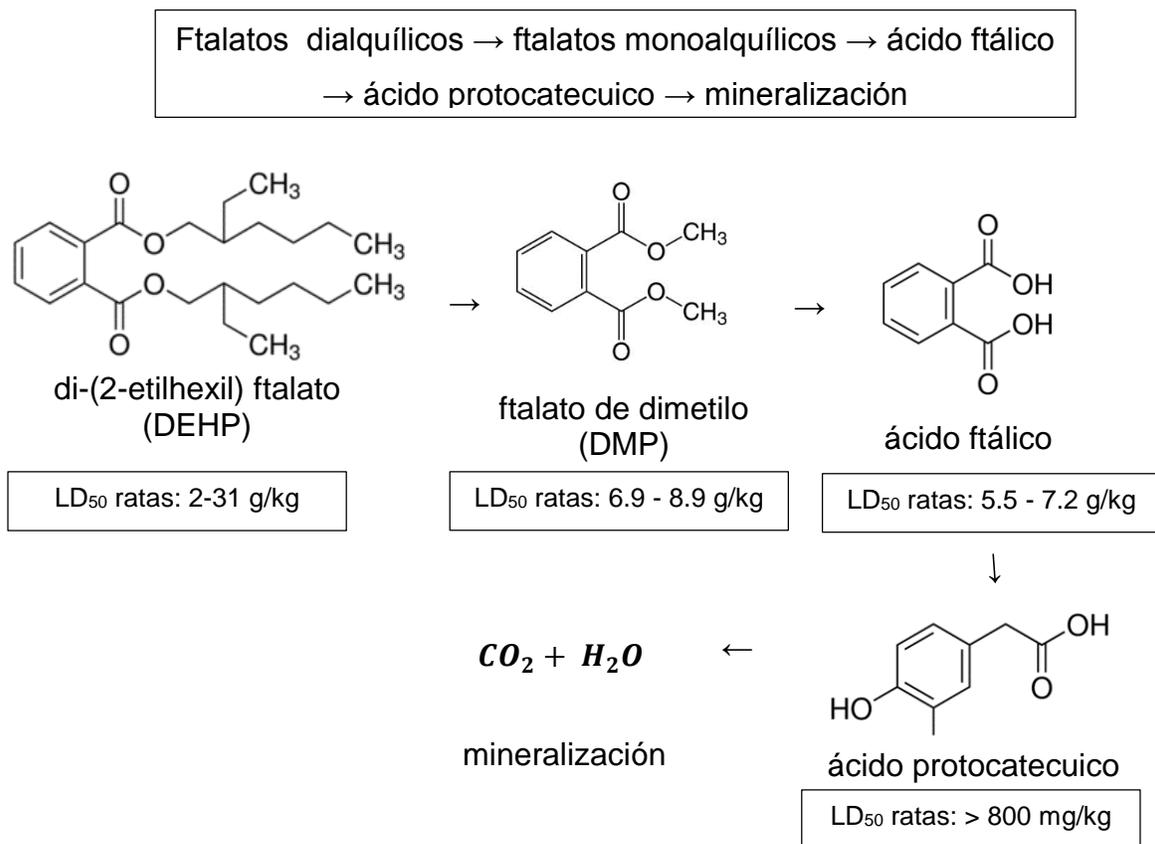


Figura b. Mecanismo de degradación de los ésteres del anhídrido ftálico (Shelton *et al.*, 1984).

Apéndice C

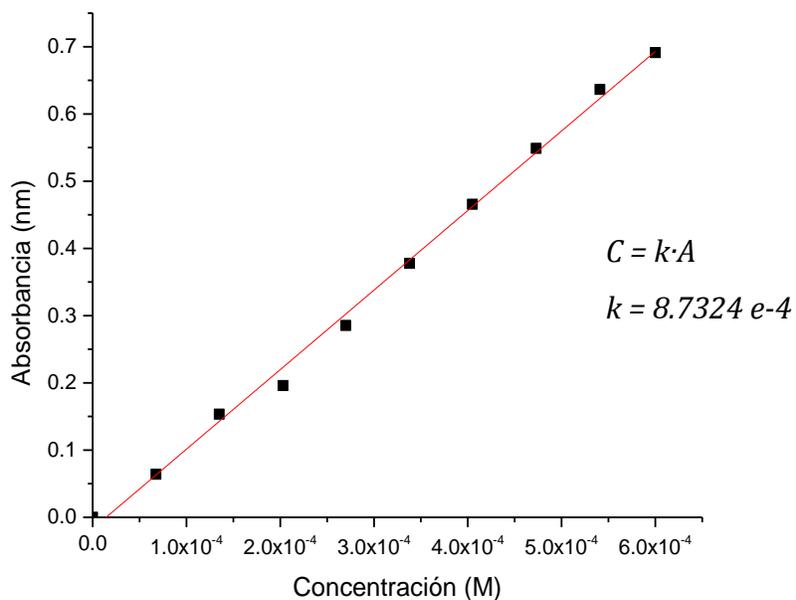


Figura c1. Curva de calibración del anhídrido ftálico.

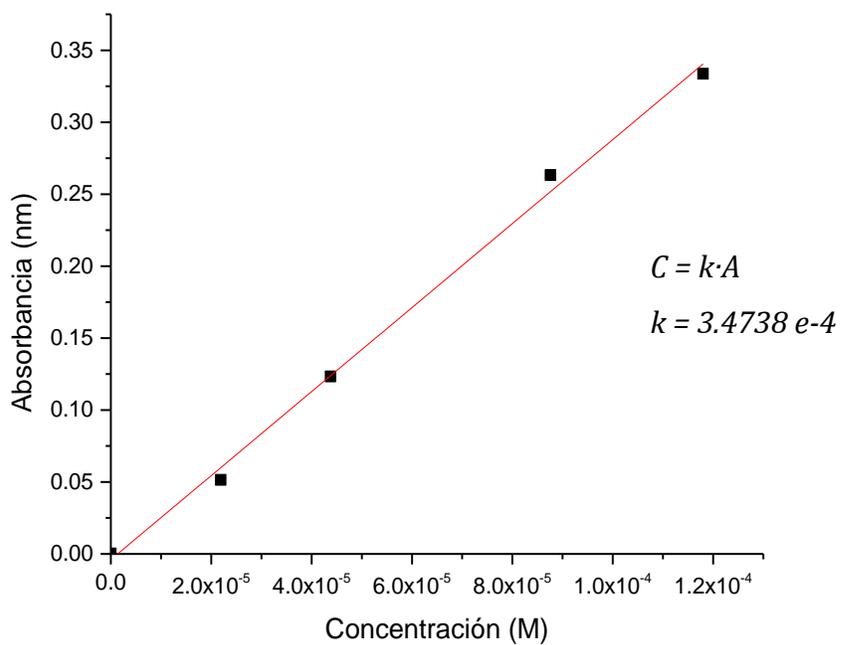


Figura c2. Curva de calibración del bisfenol-A

Apéndice D

Grado de oxidación

La demanda química de oxígeno se emplea para determinar el grado de oxidación por medios químicos de contaminantes en medio líquido, ejemplo, la cantidad de materia orgánica oxidable por métodos químicos. En las Figuras d1 y d2 se presenta la remoción de la demanda química de oxígeno a diferentes tiempos (0 min, 60 min y 120 min) al aplicar 6.5 mA/cm^2 para 0.6 mM anhídrido ftálico y 2.5 mA/cm^2 para $118 \text{ }\mu\text{M}$ bisfenol-A, respectivamente. Se observa que el comportamiento de la demanda química de oxígeno decrece de forma exponencial con respecto al tiempo de electrolisis para ambos compuestos (anhídrido ftálico y bisfenol-A). En la Figura d1 se presenta la demanda química de oxígeno del anhídrido ftálico y de sus intermediarios de degradación, la cual disminuyó 24 % en 2 horas de aplicación de una corriente de 6.5 mA/cm^2 , lo cual indica que la oxidación de este contaminante con las especies de cloro activo es baja.

En la Figura d2 se presenta la remoción de 47 % de la demanda química de oxígeno del bisfenol-A y de sus intermediarios de degradación, en 2 horas de aplicación de una corriente de 2.5 mA/cm^2 , lo cual posiblemente indicaría la oxidación de este contaminante con las especies de cloro activo. Se puede observar una rápida disminución de la DQO en los primeros 60 minutos, mientras que ocurre una lenta remoción de la DQO entre los 60 minutos y 120 minutos de electrolisis. Según la literatura (Louhichi *et al.*, 2006), este comportamiento de velocidad de remoción de DQO se debe principalmente a que los intermediarios cíclicos son más fáciles de oxidar que los intermedios alifáticos originados por la fisión de anillos. De las Figuras d1 y d2, se puede observar que el bisfenol-A y sus intermediarios de degradación son más susceptibles a la oxidación por especies de cloro activo que el anhídrido ftálico.

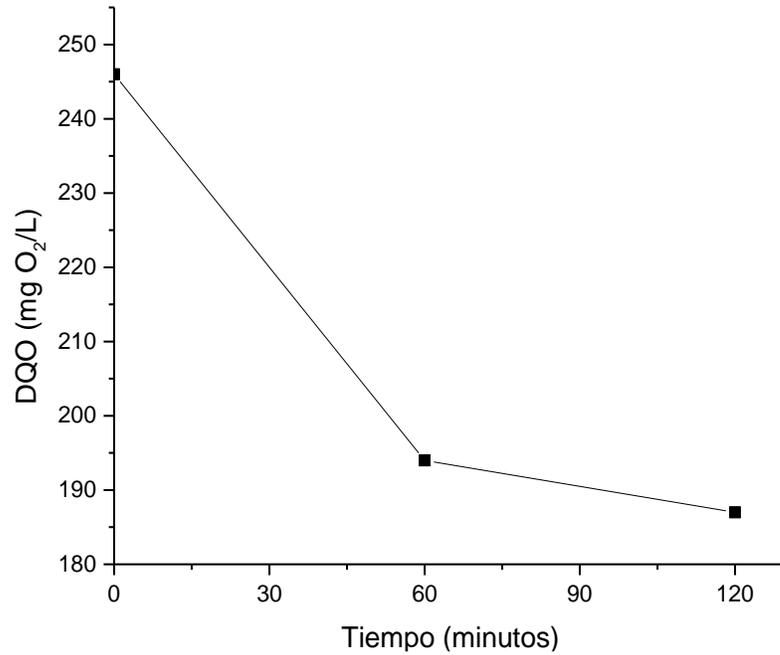


Figura d1. Remoción de la demanda química de oxígeno del anhídrido ftálico y de sus intermediarios de degradación en 2 horas de aplicación de una densidad de corriente de 6.5 mA/cm².

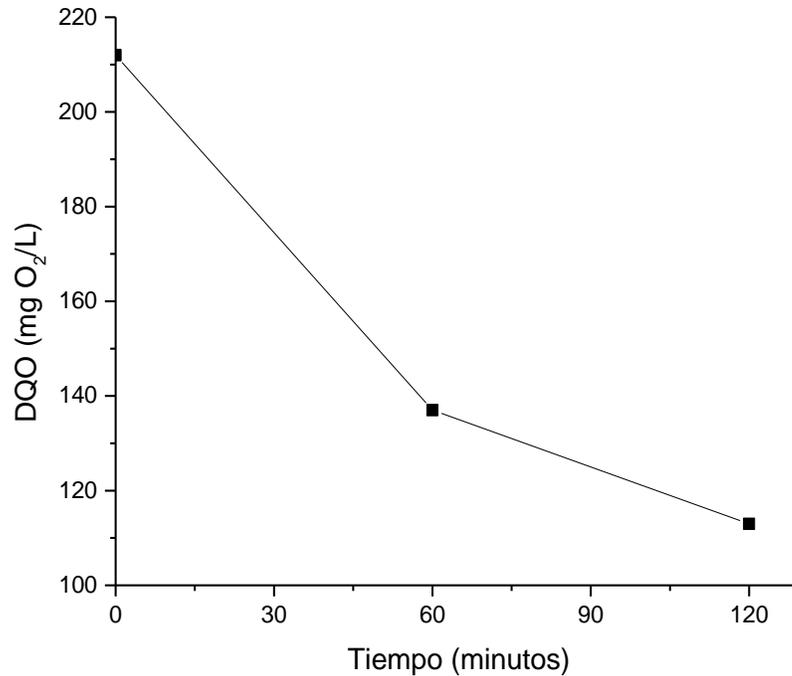


Figura d2. Remoción de la demanda química de oxígeno de bisfenol-A y de sus intermediarios de degradación en 2 horas de aplicación de una densidad de corriente de 2.5 mA/cm².

Carbono Orgánico Total (COT)

El carbono orgánico total se emplea para determinar la presencia de contaminantes orgánicos en cuerpos de agua y para determinar el grado de mineralización de compuestos al aplicar metodologías para la degradación y eliminación de contaminantes en agua. En las Figuras d3 y d4 se presenta el carbono orgánico total a diferentes tiempos (0 min, 60 min y 120 min) al aplicar 6.5 mA/cm² para 0.6 mM anhídrido ftálico y 2.5 mA/cm² para 118 μM bisfenol-A, respectivamente. En la Figura d3 se presenta la remoción del COT para el anhídrido ftálico y sus intermediarios; sin embargo, se puede observar que la velocidad de remoción del COT es mayor entre los 60 minutos y 120 minutos. Por el contrario, en la Figura d4 se observa remoción de 17 % de COT del bisfenol-A y sus intermediarios, alcanzada en 2 horas de microelectrolisis. Se observa que la velocidad de remoción de COT es mayor dentro de los primeros 60 minutos, lo que indica que los intermediarios formados en ese tiempo son más susceptibles a la mineralización que los que se producen después de los 60 minutos.

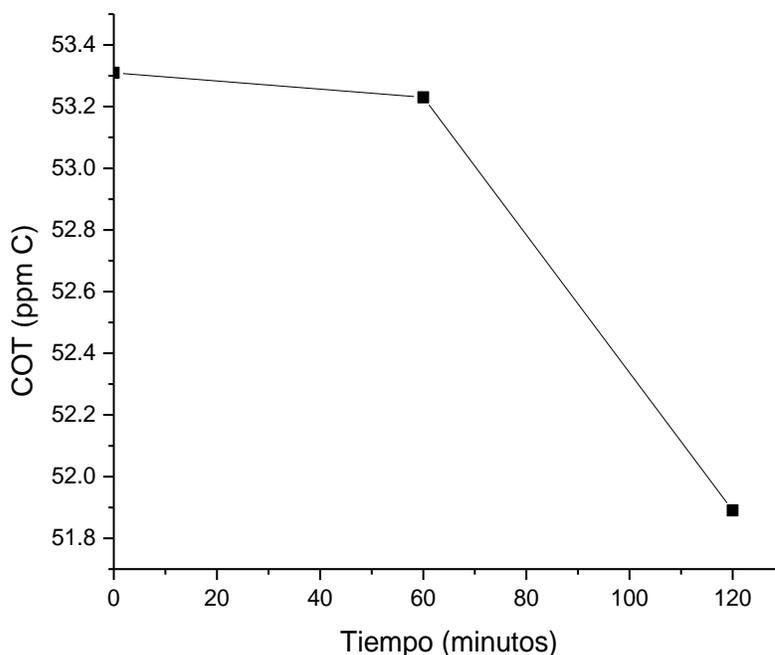


Figura d3. Remoción del carbono orgánico total de la degradación de 0.6mM anhídrido ftálico de sus intermediarios de degradación en 2 horas de aplicación de una densidad de corriente de 6.5 mA/cm².

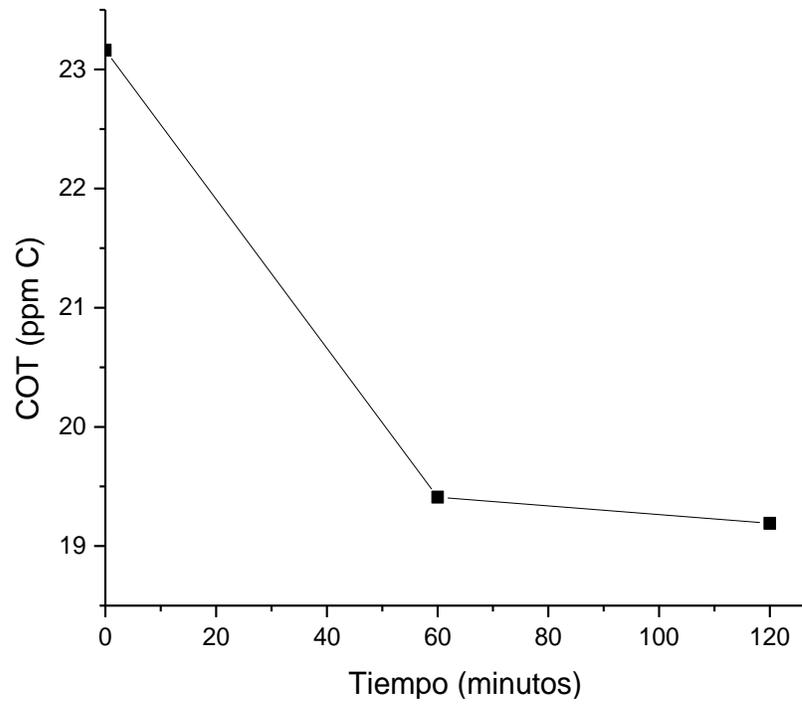


Figura d4. Remoción del 17 % del carbono orgánico total del bisfenol-A y de sus intermediarios de degradación en 2 horas de aplicación de una corriente de 2.5 mA/cm².

Apéndice E

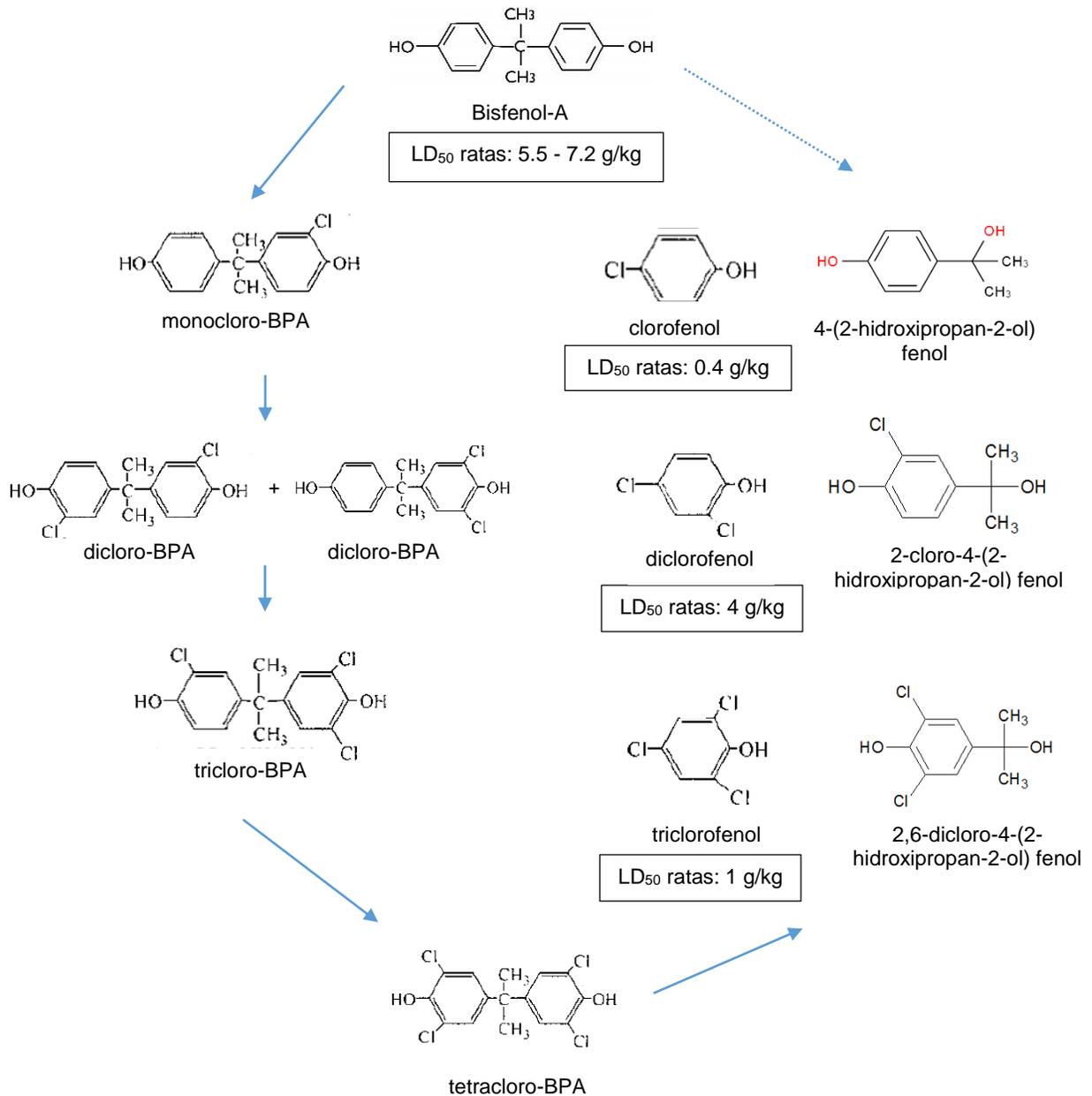


Figura e. Mecanismo de degradación del bisfenol-A por especies de cloro activo (Hu *et al.*, 2002).



Degradación de anhídrido
ftálico y bisfenol-A
empleando especies de cloro
activo electrogeneradas
sobre un ánodo
dimensionalmente estable

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 13 del mes de abril del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ROBERTO OLAYO VALLES
DR. RICARDO PALMA GOYES
DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ



MONICA ESPERANZA VELASQUEZ TORRES

ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: MONICA ESPERANZA VELASQUEZ TORRES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. ROBERTO OLAYO VALLES

VOCAL

DR. RICARDO PALMA GOYES

SECRETARIA

DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ