

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE NAFTALENO Y FENANTRENO MEDIANTE ELECTROOXIDACIÓN

Influence of the operating parameters in the degradation of naphthalene and phenanthrene by electrooxidation

José de Jesús TREVIÑO-RESÉNDEZ^{1*}, Petia MIJAYLOVA NACHEVA² y
Josué Daniel GARCÍA-ESPINOZA¹

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, campus Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauahua 8532, Col. Progreso, 62550 Jiutepec, Morelos, México

² Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauahua 8532, Col. Progreso, 62550 Jiutepec, Morelos, México

*Autor para correspondencia: jtrevinoresendez@gmail.com

(Recibido: abril 2018; aceptado: junio 2019)

Palabras clave: oxidación avanzada, hidrocarburos aromáticos policíclicos, diseño factorial

RESUMEN

El naftaleno y el fenantreno son hidrocarburos aromáticos policíclicos típicamente presentes en el ambiente. Estos compuestos persistentes resisten la degradación biológica y provocan efectos tóxicos para la salud humana, organismos acuáticos y el ambiente, por lo que es importante desarrollar tecnologías que permitan degradarlos de manera eficiente. El objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia de los parámetros de operación en la electrooxidación de naftaleno, fenantreno y materia orgánica presentes en agua residual sintética utilizando un reactor discontinuo con recirculación constituido por un ánodo Ti/IrO₂ y un cátodo de acero inoxidable. Mediante un diseño factorial 2⁴ con dos puntos centrales, se determinaron los factores más significativos en la degradación de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno. Posteriormente, se determinó la influencia de las condiciones de operación en la degradación de dichos compuestos aplicando un diseño experimental 2³ con una repetición. Se obtuvieron eficiencias de degradación de naftaleno y fenantreno de 91 ± 4 y 95 ± 4.2 %, respectivamente, a una densidad de corriente de 50 mA/cm², tiempo de electrólisis de 60 min, pH de 2 y caudal de recirculación de 4 L/min.

Key words: advanced oxidation, polycyclic aromatic hydrocarbons, factorial design

ABSTRACT

Naphthalene and phenanthrene are polycyclic aromatic hydrocarbons typically found in the environment. Due to their bio-persistence and toxicity for humans and the environment, their removal has become an important issue. The aim of this work was to evaluate the influence of operating parameters in the electrochemical oxidation of naphthalene, phenanthrene and organic matter in synthetic wastewater using a batch recirculation reactor constituted by a Ti/IrO₂ anode and a stainless-steel cathode. By using a factorial design 2⁴ with two central points, the most significant factors for the organic matter removal measured as chemical oxygen demand (COD) were determined. Then, the influence of the operating conditions for the degradation of the studied compounds with an experimental design 2³ with one repetition was determined. The highest removal efficiencies for naphthalene and phenanthrene were 91 ± 4 and 95 ± 4.2 %, respectively, at a current density of 50 mA/cm², electrolysis time of 60 min, pH of 2 and recirculation flow rate of 4 L/min.

INTRODUCCIÓN

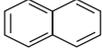
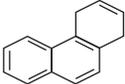
Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos químicos orgánicos con dos o más anillos aromáticos generados tanto por fuentes naturales como antrópicas. Se reconoce que la principal fuente de emisión de los HAP en el ambiente es la combustión de materiales orgánicos (Thiele y Brümmer 2002, Cram et al. 2004). Los HAP se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (EPA, por sus siglas en inglés), ya que algunos son carcinogénicos y mutagénicos (Keith y Telliard 1979). Estos compuestos son persistentes en el ambiente debido a su baja biodegradabilidad y estabilidad química. Se ha reportado su degradación mediante métodos físicos, químicos y biológicos (Jacobs et al. 2008, Fatone et al. 2011, Manariotis et al. 2011). Por tratamientos físicos, la volatilización y la adsorción son los principales mecanismos de degradación. Sin embargo, dichos procesos no resuelven el problema de contaminación por HAP debido a que no tienen la capacidad de degradarlos. Ya que estos compuestos son biorrecalcitrantes y poco solubles en agua, su degradación en sistemas biológicos es limitada (Manoli y Samara 2008, Fatone et al. 2011); por lo tanto, los procesos basados en oxidación química, como los procesos de oxidación avanzada (POA), pueden ser eficientes para su degradación.

El naftaleno y el fenantreno son HAP típicos. El naftaleno, un derivado del petróleo crudo y del alquitrán (ATSDR 2005), está formado por dos anillos bencénicos. El fenantreno es un compuesto cuya molécula está constituida por tres anillos bencénicos; la EPA lo ha clasificado como contaminante prioritario y es el HAP que se encuentra en mayor proporción en el ambiente (WHO 1983). El fenantreno puede usarse para fabricar colorantes, explosivos y medicamentos, y para la síntesis de fenantrenoquinona (Sax y Lewis

1987). Burmistrz y Burmistrz (2013) reportaron la presencia de 16 HAP en aguas residuales de una planta de coque en Zdzieszowice, Polonia, donde el naftaleno presentó la mayor concentración con un promedio de 118.282 µg/L. Adicionalmente, se ha reportado que a altas concentraciones de HAP (500-1000 mg/L), se inhibe el crecimiento del hipocótilo de las plántulas de *Lactuca sativa*, con el siguiente orden de toxicidad: naftaleno > fenantreno > pireno > aromáticos > crudo extrapesado > saturados (Pernía et al. 2018). También se ha comprobado la presencia de HAP como el fenantreno en partículas suspendidas totales y ≤ 10 µm en la Ciudad de México, donde produce efectos mutagénicos en la cepa TA98 de *Salmonella typhimurium* al exponerse a materia orgánica asociada a dichas partículas (Amador-Muñoz et al. 2001). En el **cuadro I** se presentan las principales características fisicoquímicas de los compuestos en estudio.

Los POA se caracterizan por la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de mineralizar o degradar parcialmente los contaminantes orgánicos. Estos procesos son útiles como pretratamiento de un proceso biológico para oxidar contaminantes tóxicos y difícilmente biodegradables o como postratamiento con el fin de degradar las sustancias que no fueron tratadas en las etapas anteriores (Scott y Ollis 1995). Dentro de los POA se encuentra la electrooxidación, que ha ganado interés en los últimos años para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con HAP (Muff y Sogaard 2010, Souza et al. 2011, Santos et al. 2013). En este proceso, los compuestos orgánicos son oxidados por transferencia directa de electrones o por generación de radicales hidroxilo (*OH) en la superficie del ánodo e indirectamente por la generación de mediadores tales como HClO, HBrO, H₂O₂, H₂S₂O₈, entre otros (Rajeshwar e Ibanez 1997). De acuerdo con el mecanismo de oxidación propuesto por Cominellis

CUADRO I. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL NAFTALENO Y FENANTRENO

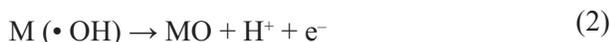
Compuesto	Fórmula molecular	Estructura química	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad en agua (mg/L)	Log K _{ow}	Presión de vapor (mm Hg)	Constante de Henry (atm m ³ /mol)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈		129.2	31-34 ⁽¹⁾	3.30 ⁽²⁾	0.08 ⁽³⁾	1.5 × 10 ⁻³⁽⁴⁾
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀		178.22	1.0-1.2 ⁽⁵⁾	4.45 ⁽⁶⁾	9.6 × 10 ⁻⁴⁽⁶⁾	3.5 × 10 ⁻⁵⁽⁷⁾

⁽¹⁾Verschueren 1996, ⁽²⁾Sangster 1989, ⁽³⁾Hornsby et al. 1996, ⁽⁴⁾Lyman et al. 1990, ⁽⁵⁾Budavari et al. 1989, ⁽⁶⁾USEPA 1987, ⁽⁷⁾Schwarzenbach et al. 2003

(1994), los materiales de los ánodos se han clasificado en dos grupos: activos y no activos (Martínez-Huitle et al. 2004, Martínez-Huitle y Ferro 2006). Un ánodo activo (como Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ o Ti/Pt) puede transformar a los contaminantes a productos intermediarios (oxidación parcial). Sin embargo, el uso de ánodos no activos, como los de Ti/PbO₂, Ti/SnO₂ o diamante dopado con boro (DDB) pueden promover la oxidación completa de los contaminantes orgánicos a CO₂. La primera reacción que ocurre en la oxidación anódica con ambos tipos de ánodos es la electrólisis de las moléculas de agua (ecuación 1) lo cual permite la formación de ([•]OH) en la superficie del ánodo (M).



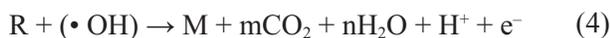
La superficie de un ánodo activo interactúa fuertemente con el radical [•]OH, formando el complejo MO (ecuación 2).



La pareja redox *MO/M* actúa como mediador en la oxidación de compuestos orgánicos (R) (ecuación 3).



En contraste, la superficie de un ánodo no activo interactúa débilmente con el [•]OH permitiendo la oxidación directa de los compuestos orgánicos hasta su mineralización (ecuación 4).



Respecto de los parámetros de operación en la electrooxidación de contaminantes orgánicos, la densidad de corriente controla la velocidad de reacción (Cominellis y Chen 2010). No obstante, un aumento en la densidad de corriente no necesariamente incrementa la eficiencia o velocidad de oxidación; por ello el efecto de la densidad de corriente para un tipo de ánodo en específico depende principalmente de las características del agua a tratar (Anglada et al. 2009). El pH de la disolución es otro parámetro importante que controla la eficiencia del proceso electroquímico. Sin embargo, algunos autores han reportado que el proceso se ve favorecido tanto con pH ácido como alcalino (Panizza y Cerisola 2008, Rabaaoui y Allagui 2012). En algunos estudios también se ha evaluado el efecto del tipo y concentración de electrolito soporte, así como la concentración inicial del contaminante en estudio (GilPavas et al. 2009, Muff y Sogaard

2010). En esta investigación se estudió el efecto de la densidad de corriente, pH de la disolución, tiempo de electrólisis y caudal de recirculación en la degradación simultánea de naftaleno, fenantreno y materia orgánica por el proceso de electrooxidación en agua residual sintética.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se utilizaron reactivos de naftaleno y fenantreno de la marca Sigma-Aldrich. Las sales para simular la composición del agua residual (cloruro de amonio, NH₄Cl y fosfato monoácido de potasio [K₂HPO₄]), así como metanol y Na₂SO₄, fueron de grado analítico de la marca J.T. Baker. Los disolventes para la extracción en fase sólida y la cuantificación de los compuestos en estudio por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) fueron de la marca Burdick and Jackson.

Agua residual sintética

Las concentraciones iniciales de naftaleno y fenantreno en el agua residual sintética fueron de 4977 ± 744 y 241 ± 77 µg/L, respectivamente. Debido a la baja solubilidad en agua de dichos compuestos, se utilizó metanol como cosolvente a una concentración de 560 mg/L, el cual también constituyó la fracción orgánica del agua residual en estudio. Para simular la composición de un agua residual, se adicionaron NH₄Cl y K₂HPO₄ a una relación C:N:P de 100:5:1. Asimismo, se adicionaron micronutrientes con base en las relaciones reportadas por Eckenfelder y Musterman (1995). Además, fue necesario agregar Na₂SO₄ como electrolito soporte a una concentración de 2 g/L para aumentar la conductividad eléctrica del agua. El agua residual sintética presentó las siguientes características físicas y químicas: demanda química de oxígeno (DQO), 865 mg/L; N-NH₄⁺, 29 mg/L; Cl⁻, 75 mg/L; sólidos disueltos totales, 1724 mg/L; conductividad eléctrica, 3355 µS/cm, y temperatura promedio, 25 °C.

Instalación experimental

Se utilizó un reactor electroquímico rectangular elaborado de acrílico, con un volumen efectivo de 2.3 L. El ánodo de Ti/IrO₂ (Sistemas Automatizados e Industriales División Electroquímica, México) se colocó verticalmente frente a una placa de acero inoxidable (316 L) utilizada como cátodo con una separación interelectrodos de 1.3 cm. Ambos electrodos tenían un área superficial de 110 cm² (10 × 11 cm).

Para suministrar la energía eléctrica, el sistema contaba con una fuente de energía de corriente directa modelo DLM40-15 (40 V-15 A) de la marca Sorensen. Como promotor de turbulencia se utilizó un ciclo de recirculación utilizando una bomba peristáltica de la marca Masterflex modelo I/P digital. En la **figura 1** se presenta un esquema del sistema experimental a nivel laboratorio.

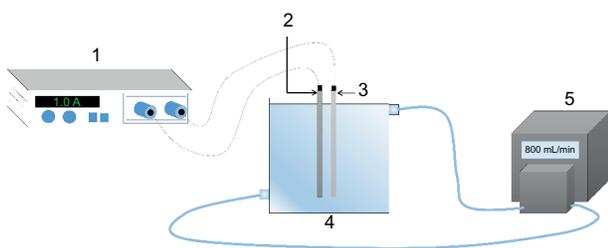


Fig. 1. Esquema del sistema experimental. (1) Fuente de energía, (2) ánodo, (3) cátodo, (4) reactor electroquímico, (5) bomba peristáltica

Métodos analíticos

El pH, la temperatura, la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales de las muestras se midieron con un multiparámetros marca Hach modelo SensION 156. La DQO se determinó por el método espectrofotométrico/reflujo cerrado Hach (método 10212). El N-NH_4^+ se determinó por el método de Nessler Hach (método 8038). Los Cl^- se determinaron por el método de nitrato mercúrico Hach (método 8206). La determinación de naftaleno y fenantreno se llevó a cabo mediante CG modelo Varian CP-3800, con una columna HP-5ms (0.25 mm de diámetro, 30 m de largo y 0.25 μm de espesor), acoplado a un EM Saturno 2200, con base al estándar 8270 de la EPA. La temperatura inicial de la columna fue de 90 °C por 2 min, la cual aumentó hasta 140 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y posteriormente hasta 250 °C a 20 °C/min, para finalmente alcanzar 300 °C a 20 °C/min. La temperatura de inyección se mantuvo a 260 °C. El gas de arrastre era helio y el flujo de inyección fue de 1 mL/min.

Procedimiento experimental

En el método de experimentación tradicional se investiga el efecto de cierta variable de manera independiente, manteniendo a las demás en un valor constante. Sin embargo, esta metodología no es recomendable si se quieren evaluar las inte-

racciones entre las variables y obtener las condiciones óptimas (Wu et al. 2012). Para solucionar estos problemas, se pueden utilizar los diseños factoriales (DF). Se recomienda el uso de DF en experimentos que involucran varios factores y es necesario conocer su efecto en la variable de respuesta. Del DF es posible determinar la contribución de cada factor y de sus interacciones. Dado que en los DF 2^k solo se investigan dos niveles, la respuesta experimental es lineal en el intervalo de estudio (Montgomery 2004). Las variables k se establecen en dos niveles: mínimo y máximo, denominados (-1) y (+1), respectivamente. La respuesta experimental para un DF 2^4 se representa por un modelo lineal polinomial con interacciones conforme a la ecuación 5:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_j \sum_{i=1}^k b_{ij} X_{ij} + e_i \quad (5)$$

donde Y representa la respuesta experimental, b_0 el valor promedio de las respuestas después de los 16 experimentos, X_i y X_j son las variables codificadas (-1 o +1) y b_{ij} representa el efecto de la interacción entre el factor i y el factor j .

Se determinó el efecto de cuatro variables continuas: densidad de corriente (J), tiempo de electrólisis ($t_{\text{electrólisis}}$), el pH de la disolución y el caudal de recirculación (Q_r). La primera parte experimental se realizó con el fin de ponderar la influencia de las variables elegidas en la degradación de materia orgánica medida como DQO, mediante un DF 2^4 con dos puntos al centro (18 experimentos realizados de manera aleatoria). Posteriormente, se descartó el factor con menor efecto en la degradación de la DQO para el estudio de la degradación simultánea del naftaleno y fenantreno aplicando un DF 2^3 con 1 repetición (16 experimentos de manera aleatoria). El análisis estadístico se realizó por medio del software estadístico Statgraphics Centurion XV.II. Los niveles de tratamiento y valores codificados de las variables independientes evaluadas en la oxidación de materia orgánica se muestran en el **cuadro II**.

RESULTADOS

Efecto de las variables y sus interacciones en la degradación de la DQO

Los resultados de degradación de materia orgánica medida como DQO de los 18 experimentos se presentan en el **cuadro III**.

La relación empírica entre la respuesta y las variables se expresa en la siguiente ecuación polinomial:

CUADRO II. INTERVALO EXPERIMENTAL Y VALORES CODIFICADOS DE LOS FACTORES EVALUADOS

Factor	Descripción	Intervalo experimental		
		Valor mínimo (-1)	Valor medio (0)	Valor máximo (+1)
A	pH	2	5	8
B	Tiempo (min)	20	40	60
C	j (mA/cm ²)	10	30	50
D	Qr (L/min)	2	3	4

pH: potencial de hidrógeno, j : densidad de corriente, Qr : caudal de recirculación

$$Y_{DQO} = 5.71 - 0.85A + 2.46B + 1.40C + 0.082D + 0.73AB - 0.42AC - 0.41AD + 1.80BC - 0.69BD + 1.17BD \quad (6)$$

donde el coeficiente independiente indica la degradación promedio de la DQO después de los 18 experimentos (5.71 %). La ecuación 6 se obtuvo de los resultados obtenidos de manera empírica y a partir de ella se puede obtener una respuesta teórica para cada condición experimental (**cuadro III**). El bajo

rendimiento en la degradación de la DQO (hasta 17.03 %) se debe a la limitada eficiencia de la electrooxidación en compuestos orgánicos formados por un solo carbono (C_1), como metanol y ácido fórmico, entre otros (Comninellis y Chen 2010). Resultados similares de la baja eficiencia del proceso electroquímico en cuanto a la disminución de la DQO fueron obtenidos por García-Espinoza et al. (2016), quienes trataron una disolución sintética del fármaco carbamazepina con metanol usando un electrodo de Ti/PbO₂. Estos autores lograron una eficiencia del 32.07 % en la disminución de la DQO después de 40 min de electrólisis a 3.0 A. Por otro lado, Daghri et al. (2014) removieron hasta el 78 % de la DQO de agua residual doméstica usando un ánodo de Ti/DDB durante 2 h a 26.53 mA/cm², y Guitaya et al. (2015) lograron un 70 % en 90 min a 3.0 A utilizando agua residual municipal. En otra investigación, evaluando un proceso de coagulación química acoplada a reacción Fenton y sonólisis (ultrasonido/UV/H₂O₂/Fe⁺²), Gilpavas et al. 2018 reportaron una degradación de hasta el 95 % de la DQO al tratar un efluente de la industria textil. Por lo tanto, la disminución de la DQO está relacionada con el tipo de compuesto orgánico y las condiciones de operación, además de la afinidad e interacción de los contaminantes con las especies oxidantes.

CUADRO III. MATRIZ DEL DISEÑO EXPERIMENTAL, RESPUESTA TEÓRICA Y RESPUESTA EXPERIMENTAL OBTENIDA

Experimento	A	B	C	D	Degradación DQO (%)	
	pH	Tiempo (min)	j (mA/cm ²)	Qr (L/min)	Respuesta experimental	Respuesta predicha
1	2	20	10	2	6.28	4.71
2	8	20	10	2	4.15	6.14
3	2	60	10	2	4.91	6.12
4	8	60	10	2	6.25	4.61
5	2	20	50	2	1.98	2.42
6	8	20	50	2	3.02	2.16
7	2	60	50	2	11.11	11.02
8	8	60	50	2	7.31	7.82
9	2	20	10	4	1.83	1.98
10	8	20	10	4	2.35	1.77
11	2	60	10	4	5.95	6.15
12	8	60	10	4	2.78	3.00
13	2	20	50	4	3.39	4.36
14	8	20	50	4	3.01	2.46
15	2	60	50	4	17.03	15.71
16	8	60	50	4	9.98	10.88
17	5	40	30	3	5.43	6.04
18	5	40	30	3	6.65	6.04

pH: potencial de hidrógeno, j : densidad de corriente, Qr : caudal de recirculación, DQO: demanda química de oxígeno

Con el fin de representar de manera más clara las contribuciones de cada factor y de las interacciones para la degradación de la DQO, se calcularon los porcentajes de contribución por medio de la ecuación (7):

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^k b_i^2} \right) 100 \quad (i \neq 0) \quad (7)$$

Donde b_i representa la estimación del efecto del factor i . La contribución de los factores independientes en la degradación de la DQO fueron 41.17, 13.28, 4.95 y 0.04 % para tiempo de reacción, j , pH y Q_r ,

respectivamente. La contribución de las interacciones fue de 22.02 % para tiempo- j , 9.28 para $j-Q_r$, 3.66 % para pH-tiempo, 3.22 % para tiempo- Q_r , 1.21 % para pH- j y 1.13 para pH- Q_r (**figura 2a**). En la **figura 2b** se muestra el diagrama de Pareto, que también se obtuvo con el software estadístico. El diagrama de Pareto compara el valor absoluto de los efectos estandarizados contra el valor crítico de tablas de distribución T de Student ($t_{\alpha/2, G.I.}$) con G.I. (grados de libertad) asociados al error. En la figura se puede observar la influencia (positiva o negativa) de cada factor y sus interacciones, por lo cual un incremento en las variables con efecto positivo (barras de color

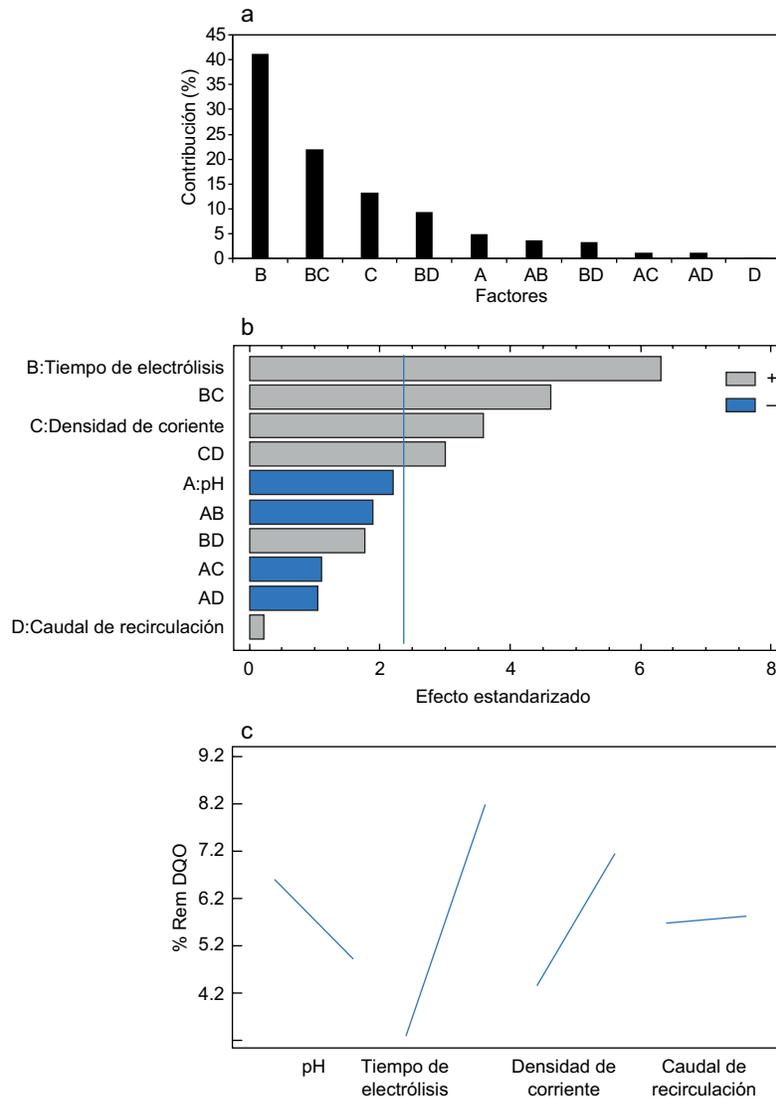


Fig. 2. (a) Contribución de los factores (A = pH, B = tiempo, C = densidad de corriente, D = caudal de recirculación), (b) diagrama de Pareto estandarizado, (c) efectos principales para la remoción de la demanda química de oxígeno

gris) aumentaría el porcentaje de degradación de DQO. Además, en la **figura 2c** se presenta el gráfico que ilustra los efectos principales. Se puede observar que el nivel menor de pH (2) tuvo mayor efecto en la degradación de DQO, para el tiempo de electrólisis el nivel mayor (60 min), para la densidad de corriente el nivel mayor (50 mA/cm²) y para el caudal de recirculación también el nivel mayor (4 L/min). Sin embargo, se puede notar que no hubo un efecto importante por el caudal de recirculación en ambos niveles. Los mecanismos de transporte de masa en los sistemas electroquímicos pueden ser por migración, convección y difusión (Comninellis y Chen 2010). Ya que el caudal de recirculación mostró un efecto despreciable en la degradación de DQO (0.04 %), se puede afirmar que la convección es el mecanismo que rige el transporte de masa incluso a un flujo de 2 L/min. Por lo dicho anteriormente, se puede concluir que estadísticamente, los factores más significativos en la degradación de materia orgánica medida como DQO fueron el tiempo de electrólisis y la densidad de corriente.

El análisis de varianza del diseño factorial 2⁴ se muestra en el **cuadro IV**, donde se puede comparar el valor-p de cada factor y de sus interacciones con el valor del nivel de significancia prefijado para el análisis ($\alpha = 0.05$). Si el valor-p es menor a 0.05, se concluye que el efecto correspondiente es estadísticamente diferente de cero, es decir, tal efecto influye de manera significativa sobre la respuesta (porcentaje de degradación de DQO). Además, mientras más pequeño sea el valor-p de un efecto, este último es más importante. Los valores de R² y R²_{aj} permiten comparar la variabilidad explicada por el modelo

frente a la variación total y cuantifican el porcentaje de variabilidad presente en los datos, y que es explicado por el modelo; por ello, son deseables valores próximos a 100. En general, para fines de predicción se recomienda que el coeficiente de correlación ajustado (R²_{aj}) sea de al menos 70 % (Gutiérrez y de la Vara 2012). Para el DF desarrollado, los valores de R² y R²_{aj} fueron de 0.932 y 0.836, respectivamente.

Efecto de las variables y sus interacciones en la degradación de naftaleno y fenantreno

Con base en los resultados del diseño 2⁴, se realizó un diseño factorial 2³ con una repetición (16 experimentos) para determinar el efecto del pH, tiempo de electrólisis y densidad de corriente en la degradación del naftaleno y fenantreno, manteniendo un caudal de recirculación constante de 4 L/min. Los resultados de los experimentos se presentan en el **cuadro V**.

La relación empírica entre la respuesta y las variables para cada uno de los HAP se expresa en las ecuaciones polinomiales 8 y 9:

$$Y_{Naft.} = 77.75 - 7.88A + 6.00B - 3.88C + 1.38AB - 3.75AC + 2.13BC \tag{8}$$

$$Y_{Fenant.} = 82.25 - 5.75A + 3.88B + 3.25C - 2.63AB + 1.75AC + 2.62BC \tag{9}$$

Estas ecuaciones se obtuvieron de los resultados alcanzados de manera empírica al realizar por duplicado cada una de las ocho condiciones experimentales, de las cuales se puede obtener una respuesta teórica predicha para cada condición experimental (**Cuadro IV**). Los coeficientes independientes de las ecuaciones anteriores indican la degradación

CUADRO IV. ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO FACTORIAL 2⁴ CON DOS PUNTOS AL CENTRO. EN NEGRITAS SE MUESTRAN LOS VALORES CON DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	11.611	1	11.611	4.8	0.0646
B: Tiempo	96.580	1	96.580	39.92	0.0004
C: <i>j</i>	31.164	1	31.164	12.88	0.0089
D: <i>Qr</i>	0.10726	1	0.10726	0.04	0.8392
AB	8.5996	1	8.5996	3.55	0.1014
AC	2.8480	1	2.8478	1.18	0.3139
AD	2.6650	1	2.6650	1.1	0.3288
BC	51.660	1	51.660	21.35	0.0024
BD	7.5763	1	7.5763	3.13	0.1201
/CD	21.786	1	21.786	9	0.0199
Error total	16.936	7	2.4195		R ² = 0.932
Total	251.53	17			R ² _{aj} = 0.836

pH: potencial de hidrógeno, *j*: densidad de corriente, *Qr*: caudal de recirculación, R²: coeficiente de determinación, R²_{aj}: coeficiente de determinación ajustado

CUADRO V. MATRIZ DEL DISEÑO EXPERIMENTAL 2³ CON UNA REPETICIÓN

Experimento	A pH	B Tiempo (min)	C <i>j</i> (mA/cm ²)	Degradación naftaleno (%)			Degradación fenantreno (%)		
				Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta predicha	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta predicha
1	2	20	10	86	78	83.25	80	78	82.62
2	8	20	10	70	77	72.25	78	75	72.87
3	2	60	10	90	89	88.25	93	95	90.37
4	8	60	10	85	78	82.75	65	68	70.12
5	2	20	50	82	78	78.75	88	80	80.37
6	8	20	50	56	47	52.75	71	77	77.62
7	2	60	50	94	88	92.25	98	92	98.62
8	8	60	50	70	76	71.75	88	90	85.37

pH: potencial de hidrógeno, *j*: densidad de corriente

promedio de cada uno de los HAP (77.75 y 82.25 % para naftaleno y fenantreno, respectivamente). Con base en la ecuación 7 se obtuvo la contribución de cada uno de los factores en la degradación de los contaminantes (**Fig. 3**). Para ambos compuestos, el pH fue la variable con mayor efecto (46.5 y 43.8 % para naftaleno y fenantreno, respectivamente), seguido del tiempo de reacción (26.96 y 19.89 % para naftaleno y fenantreno, respectivamente) y de la densidad de corriente (11.24 y 13.99 % para naftaleno y fenantreno, respectivamente). La contribución de las interacciones de los factores fue: 1.41, 10.53 y 3.38 % para pH-tiempo, pH-*j* y tiempo-*j* para el naftaleno y de 9.12, 4.05 y 9.12 % para el fenantreno.

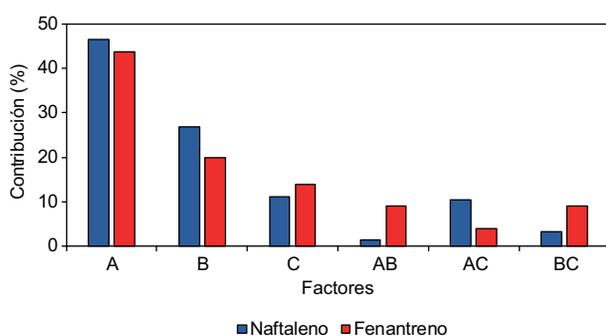
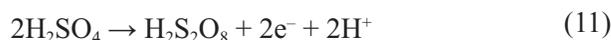


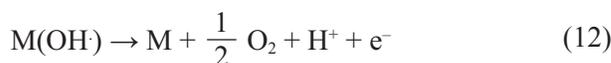
Fig. 3. Contribución de los factores (A = pH, B = tiempo, C = densidad de corriente) en la degradación simultánea del naftaleno y del fenantreno

La mayor eficiencia de degradación de los compuestos a pH 2, en comparación con el pH básico se puede atribuir a la generación de cloro (Cl₂) debido a la oxidación anódica de los iones cloruro (Cl⁻) presentes en el agua sintética (ecuación 10). Además,

este desempeño se puede relacionar con el H₂SO₄ que se agregó para disminuir el pH y que puede actuar como electrolito soporte. Cuando los iones sulfatos se encuentran disueltos en la disolución electrolítica, pueden ser oxidados en la superficie del ánodo y generar ácido peroxodisulfúrico (H₂S₂O₈), un oxidante (S₂O₈²⁻/SO₄²⁻, E° = 2.08 V) capaz de modificar las estructuras de las moléculas orgánicas. Los iones S₂O₈²⁻ se generan a partir de la oxidación del SO₄²⁻ de acuerdo con la siguiente reacción (Panizza 2010):



Por lo tanto, la participación de todos los oxidantes (•OH, oxidación directa en el ánodo, Cl₂, S₂O₈²⁻) crea un sinergismo y por ello un aumento en la eficiencia de degradación de los HAP. Goel et al. (2003) reportaron una eficiencia de degradación de naftaleno del 98 % utilizando un ánodo de titanio recubierto con una mezcla de óxidos (Tipo EC-600) a pH de 4 y concentración de cloruros de 35 mg/L. Respecto de la densidad de corriente, la degradación de fenantreno se vio favorecida a una densidad de corriente de 50 mA/cm². No obstante, la degradación de naftaleno fue menor a este valor, ya que posiblemente se estaba induciendo la formación de reacciones indeseables como la generación de oxígeno (ecuación 12), lo cual disminuye la eficiencia del proceso electroquímico.



Un comportamiento parecido fue reportado por Tran et al. (2009) en la oxidación de HAP de una agua residual sintética de la industria de la madera,

donde operaron a densidades de corriente de cuatro hasta 23 mA/cm², determinando que no hubo una diferencia notable en el porcentaje de degradación de HAP a valores mayores a 15 mA/cm². A pesar de que la intensidad de corriente y el tiempo de reacción son factores relacionados con la cantidad de electrones que entran al sistema, lo cual determina el número de eventos de oxidación, el pH fue el factor preponderante en este caso, por lo cual la degradación de los HAP se puede atribuir al mecanismo de oxidación indirecta. El **cuadro VI** muestra el análisis de varianza de los parámetros; en él se puede observar que el pH y el tiempo de electrólisis fueron los factores más significativos en la degradación de naftaleno y fenantreno. Para el caso del naftaleno, la densidad de corriente y la interacción densidad de corriente-pH también fueron significativas.

Adicionalmente, los valores de los coeficientes de determinación ($R^2_{\text{Naft.}} = 0.949$ y $R^2_{\text{Fenant.}} = 0.808$) indican que el modelo empírico no puede explicar únicamente el 5.1 y el 19.13 % de la variación total en la degradación de cada compuesto. Asimismo, en la **figura 4a, b** se muestra el ajuste prácticamente lineal entre los valores experimentales y los predichos por los modelos. Por lo tanto, se puede afirmar que el modelo describe de manera satisfactoria al proceso en el intervalo estudiado de las variables. Las condiciones óptimas con base en el modelo de primer orden, se obtuvieron con el fin de conseguir el mayor porcentaje de degradación simultánea de los HAP en todo el intervalo experimental estudiado; dichas condiciones fueron: pH 2, $j = 50$ mA/cm² y 60 min de electrólisis. La **figura 4c, d** muestra las gráficas de superficie de respuesta; ahí puede observarse que manteniendo una intensidad de corriente de 50 mA/cm², la eficiencia de degradación de los HAP aumenta al incrementar el tiempo de reacción y al disminuir el pH a través del intervalo estudiado (**Fig. 4c, d**).

CONCLUSIONES

Se desarrollaron diseños factoriales con el fin de evaluar la contribución de las variables tiempo de electrólisis, densidad de corriente, pH de la disolución y caudal de recirculación en la degradación de la DQO y la degradación simultánea de naftaleno y fenantreno mediante el proceso de electrooxidación. La aplicación de un diseño factorial 2⁴ con dos puntos al centro indicó que el tiempo de electrólisis y la densidad de corriente tienen un efecto positivo en la degradación de materia orgánica medida

CUADRO VI. ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL NAFTALENO Y EL FENANTRENO. EN NEGRITAS SE MUESTRAN LOS VALORES CON DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS

Factor	Suma de cuadrados		Grados de libertad		Cuadrado medio		Razón-F		Valor-P	
	Naftaleno	Fenantreno	Naftaleno	Fenantreno	Naftaleno	Fenantreno	Naftaleno	Fenantreno	Naftaleno	Fenantreno
A: j	240.25	169	1	1	240.25	169	16.19	4.71	0.0038	0.0618
B: tiempo	576	240.25	1	1	576	240.25	38.8	6.7	0.0003	0.0322
C: pH	992.25	529	1	1	992.25	529	66.85	14.75	0.0049	0.0049
AB	72.25	110.25	1	1	72.25	110.25	4.87	3.07	0.0584	0.1177
AC	225	49	1	1	225	49	15.16	1.37	0.0046	0.2762
BC	30.25	110.25	1	1	30.25	110.25	2.04	3.07	0.1913	0.1177
Bloques	72.25	6.25	1	1	72.25	6.25	4.87	0.17	0.0584	0.6874
Error total	118.75	287	8	8	14.8438	35.875			$R^2 = 94.90$	$R^2 = 80.87$
Total	2327	1501	15	15					$R^2_{\text{aj}} = 91.49$	$R^2_{\text{aj}} = 68.13$

j: densidad de corriente, pH; potencial de hidrógeno, $R^2 =$ coeficiente de determinación, $R^2_{\text{aj}} =$ coeficiente de determinación ajustado

como DQO de un agua residual sintética constituida principalmente por metanol. La recirculación del electrolito como promotor de turbulencia no tuvo un efecto importante en este parámetro de respuesta. El

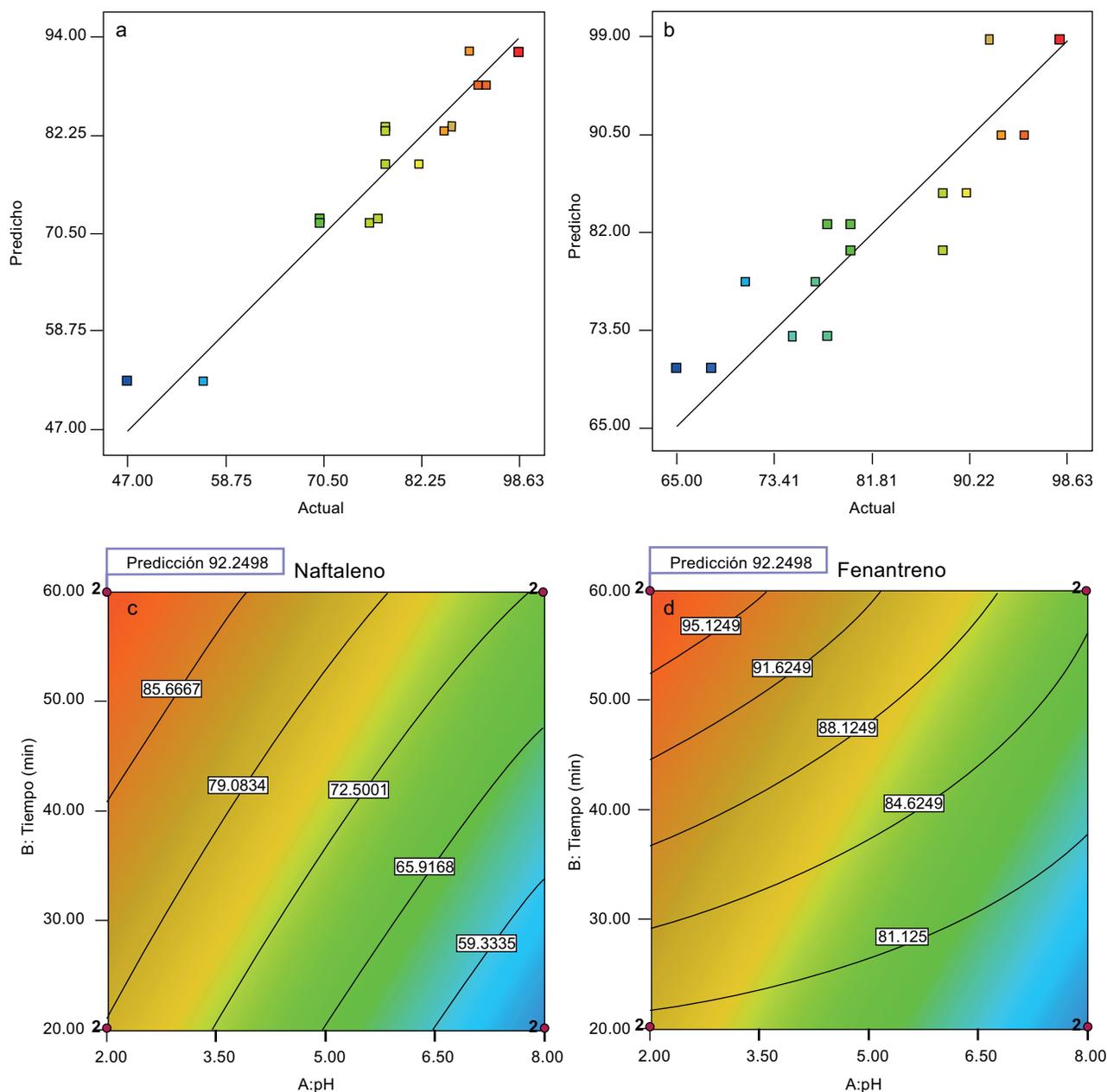


Fig. 4. Comparación de los resultados experimentalmente obtenidos con la respuesta predicha del modelo: (a) naftaleno, (b) fenantreno. Gráficas bidimensionales de superficie de respuesta obtenidas del diseño factorial de la degradación del (c) naftaleno y (d) fenantreno

análisis de varianza 2^3 con una repetición permitió determinar la influencia de los parámetros de operación en la electrooxidación de naftaleno y fenantreno, concluyendo que el pH y el tiempo de electrólisis son los factores más significativos en la degradación de ambos contaminantes. La densidad de corriente fue el parámetro con menor efecto en la degradación. Las condiciones de mejor desempeño se obtuvieron a pH 2, $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ y 60 min de electrólisis, con

las cuales se degradaron 91 ± 4 y 95 ± 4.2 % del naftaleno y fenantreno, respectivamente. El proceso de electrooxidación con ánodo Ti/IrO₂ demostró ser eficiente en la degradación de los HAP en estudio presentes en agua residual sintética, por lo que es una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de HAP, como los residuos líquidos provenientes de las industrias petrolera y del tratamiento de la madera.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo brindado para desarrollar este proyecto de investigación. El primer autor agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) la beca otorgada para la realización de sus estudios de maestría.

REFERENCIAS

- ATSDR (2005). Toxicology profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2-methylnaphthalene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, EUA, 347 pp.
- Amador-Muñoz O., Delgado-Rodríguez A., Villalobos-Pietrini R., Munive-Colín Z., Ortiz-Marttelo R., Díaz-González G., Bravo-Cabrera J.L. y Gómez-Arroyo S. (2001). Partículas suspendidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos y mutagenicidad en el suroeste de la Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 17 (4), 193-204.
- Anglada Á., Urtiaga A. y Ortiz I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and reviews applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1747-1755. DOI: 10.1002/jctb.2214
- Budavari S., O'Neil M.J. y Smith A. (1989). The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. Merck, Nueva Jersey, EUA, 1143-1144.
- Burmistrz P. y Burmistrz M. (2013). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coke plant wastewater. *Water Sci. Technol.* 68, 2414-2420. DOI: 10.2166/wst.2013.506
- Comninellis C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochim. Acta* 39 (11-12), 1857-1862. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1
- Comninellis C. y Chen G.H. (2010). *Electrochemistry for the environment*. Springer Science, Nueva York, EUA, 563 pp. DOI: 10.1007/978-0-387-68318-8
- Cram S., Ortiz R. y Páez R. (2004). Hidrocarburos aromáticos policíclicos. En: *Las sustancias tóxicas persistentes* (Fernández A., Yarto M. y Castro J., Eds.). Instituto Nacional de Ecología-Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Ciudad de México, México, 173-199.
- Daghrir R., Drogui P., Tshibangu J., Delegan N. y El Khakani M.A. (2014). Electrochemical treatment of domestic wastewater using boron-doped diamond and nanostructured amorphous carbon electrodes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (10), 6578-6589. DOI: 10.1007/s11356-014-2558-8
- Eckenfelder W.W. y Musterman J.L. (1995). *Activated sludge treatment for industrial wastewater*. Technomic Publishing, Lancaster, EUA, 281 pp.
- Fatone F., Di Fabio S., Bolzonella D. y Cecchi F. (2011). Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASPs) and membrane bioreactors (MBRs). *Water Res.* 45, 93-104. DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.011
- García-Espinoza J.D., Gortáres-Moroyoqui P., Orta-Ledesma M.T., Drogui P. y Mijaylova-Nacheva P. (2016). Electrochemical removal of carbamazepine in water with Ti/PbO₂ cylindrical mesh anode. *Wat. Sci. Technol.* 73 (5), 1155-1165. DOI: 10.2166/wst.2015.591
- GilPavas E., Betancourt A., Ángulo M., Dobrosz-Gómez I. y Gómez-García M.A. (2009). The Box-Benken experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewater with high concentrations of phenol and organic matter. *Wat. Sci. Technol.* 60, 2809-2818. DOI: 10.2166/wst.2009.705
- GilPavas E., Arbeláez-Castaño P.E., Medina-Arroyave J.D. y Gómez-Atehortua C.M. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos Fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 34 (1), 157-167. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.14
- Goel R.K., Flora J.R. y Ferry J. (2003). Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res.* 37, 891-901. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00376-7
- Guitaya L., Drogui P. y Blais J.F. (2015). In situ reactive oxygen species production for tertiary wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (9), 7025-7036. DOI: 10.1007/s11356-014-3907-3
- Gutiérrez H. y de la Vara R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. 3a ed. McGraw Hill, Ciudad de México, México, 489 pp.
- Hornsby A.G., Wauchope R.D. y Herner A. (1996). *Pesticide properties in the environment*. Springer-Verlag, Nueva York, EUA, 227 pp.
- Jacobs L.E., Weavers L.K. y Chin Y.P. (2008). Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (8), 1643-1648. DOI: 10.1897/07-478
- Keith L. y Telliard W.A. (1979). ES and T special report-priority pollutants: I-a perspective view. *Environ. Sci. Technol.* 13 (4), 416-423. DOI: 10.1021/es60152a601

- Lyman W.J., Reehl W.F. y Rosenblatt D.H. (1990). Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behaviour of organic compounds. American Chemical Society, Washington, DC, EUA, 960 pp.
- Manariotis I.D., Karapanagioti H.K. y Chrysikopoulos C.V. (2011). Degradation of PAHs by high frequency ultrasound. *Water Res.* 45, 2587-2594. DOI: 10.1016/j.watres.2011.02.009
- Manoli E. y Samara C. (2008). The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. *Environ. Pollut.* 151 (3), 477-485. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.04.009
- Martínez-Huitle C., Quiroz M., Comninellis C., Ferro S. y De Battisti A. (2004). Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochim. Acta* 50, 949-956. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.07.035
- Martínez-Huitle C. y Ferro S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324-1340. DOI: 10.1039/b517632h
- Montgomery D.C. (2004). Diseño y análisis de experimentos. 2a ed. Limusa Wiley, Ciudad de México, México, 682 pp.
- Muff J. y Sogaard E. (2010). Electrochemical degradation of PAH compounds in process water: A kinetic study on model solutions and a proof of concept study on runoff water from harbor sediment purification. *Water Sci. Technol.* 61, 2043-2051. DOI: 10.2166/wst.2010.129
- Panizza M. y Cerisola G. (2008). Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 153, 83-88. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.023
- Pannizza M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. En: *Electrochemistry for the environment* (Comninellis C. y Guohua C., Eds.). Springer Science, Nueva York, EUA, 25-54. DOI: 10.1007/978-0-387-68318-8
- Pernía B., Rojas-Tortolero D., Sena L., De Sisto A., Inojosa Y. y Naranjo L. (2018). Fitotoxicidad de HAP, crudos extra pesados y sus fracciones en *Lactuca sativa*: una interpretación integral utilizando un índice de toxicidad modificado. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 34 (1), 79-91. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.07
- Rabaoui N. y Allagui M.S. (2012). Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: Variable effects and mechanisms degradation. *J. Hazard. Mater.* 243, 187-192. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.016
- Rajeshwar K. e Ibanez J.G. (1997). Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, San Diego, EUA, 776 pp.
- Santos I.D., Dezotti M. y Dutra A.J.B. (2013). Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode. *Chem. Eng J.* 226, 293-299. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.080
- Sangster J. (1989). Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds. *Phys. Chem. Ref. Data* 18 (3), 1111-1227. DOI: 10.1063/1.555833
- Sax N.I. y Lewis R.J. (1987). Hawley's condensed chemical dictionary. 11a ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, EUA, 1288 pp.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M. y Imboden D. (2003). Environmental organic chemistry. 2a ed. John Wiley and Sons, Hoboken, Nueva Jersey, EUA, 1313 pp. DOI:10.1002/0471649643
- Scott J.P. y Ollis D.F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 14, 88-103. DOI: 10.1002/ep.670140212
- Souza J., Martínez-Huitle C. y Ribeiro D. (2011). Electrochemical treatment for removing petroleum polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from synthetic produced water using DSA- type anode: Preliminary results. *Sustain. Environ. Res.* 21 (5), 329-335.
- Thiele S. y Brümmer G.W. (2002). Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biol. Biochem.* 34 (12), 733-735. DOI: 10.1016/s0038-0717(02)00128-1
- Tran L.H., Drogui P., Mercier G. y Blais J.F. (2009). Electrolytic oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons from creosote solution using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular mesh electrodes, *J. Environ. Eng.* 135 (10), 1051-1062. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000064
- USEPA (1987). EPA/600/X-87/392. Health and environmental effects profile for phenanthrene. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, EUA, 78 pp.
- Verschueren K. (1996). Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold Nueva York, EUA, 2391 pp.
- WHO (1983). International agency for research on cancer (IARC) monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Polynuclear aromatic compounds. Part 1: Chemical, environmental and experimental data. Vol. 32, World Health Organization- Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, Reino Unido, 477 pp.
- Wu J., Zhang H., Oturan N., Wang Y., Chen L. y Oturan M.A. (2012). Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere* 87 (6), 614-620. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.036