



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE

MÉXICO F. E. S. ZARAGOZA.

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN
DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE FLUJO CRUZADO
MULTIETAPAS (REM-CL) PARA LA INCINERACIÓN
ELECTROQUÍMICA DE UN EFLUENTE TEXTIL QUE CONTIENE
AZUL ÍNDIGO

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
EDGAR JESÚS BUTRÓN VARGAS

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA

MÉXICO, D. F.

Agosto-2007.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Dios quiere salvar a los hombres, pero para salvar a los
hombres tiene que haber hombres primero; hombres
comprometidos, dispuestos a luchar por su familia,
por su país, por su tierra y por su casa.**

**El hombre no puede desarrollar su personalidad si no tiene
algo que cuidar, que defender, algo por que luchar.**

Arnoldo de la Rocha y Navarrete.

AGRADECIMIENTOS.

A mis padres el Sr. Jesús Butrón y la Sra. Imelda Vargas, por todo el apoyo, el cariño y la confianza que me brindaron para la realización y el cumplimiento de este objetivo **"Mil Gracias Papas"**.

A mis hermanos Alma Delia, Jairo y Brando, por el apoyo y el cariño que siempre me han brindado y por todos aquellos momentos que a su lado he vivido.

Al Dr. José Luís Nava, por asesorarme y por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo y por compartirme parte de su conocimiento.

A todos los miembros del jurado por el tiempo que le dedicaron a la revisión de este trabajo, así como por sus valiosas aportaciones para el mejoramiento del mismo.

A mis amigos, por todos aquellos momentos que compartimos y que vivimos dentro y fuera de la universidad: Lucia, Juan Fortanel (el coma), Omar, Fernando, Raúl, Luís Raúl, Rodrigo, Heriberto, David, Oscar, Ricardo, Enrique (la Keta), Juan Carlos (Raíz), Chucho, Granjas, Ruth, Azalio y por aquellos que no menciono pero que forman parte de esta historia.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de electroquímica aplicada de la UAM-I por el apoyo recibido y las vivencias compartidas: Fernando, Bayardo, Dorita, Lizeth, Marlene, Mylli, Víctor, Ricardo, Oscar, el otro Ricardo, Luís Gerardo, Alejandro Recendiz, Rosita.

A mi cuate Rogelio Gómez, quien no tiene nada que ver con la Ingeniería Química, mas sin embargo a formado parte de mi historia **"Gracias Carnalito"**.

Al Dr. Ignacio Gonzáles, por todo el apoyo y la confianza brindada, además de brindarme su amistad **"Gracias Nacho"**.

A mi familia: tíos, primos, sobrinos, etc., por el cariño recibido para poder cumplir este objetivo.

A mis padrinos Jesús y Angelina y a mis primos: Wendy, Sindy, Gerson, por todo el apoyo recibido para poder cumplir este objetivo **"Gracias"**.

A la vida por darme la oportunidad de poder cumplir este sueño que alguna vez tuve y que el día de hoy podré concluir, además, por darme la oportunidad de conocer personas tan valiosas a lo largo de mi corta vida.

"No son los golpes ni las caídas las que hacen fracasar al hombre; sino su falta de voluntad para levantarse y seguir adelante."

Anónimo.

CONTENIDO.	
ÍNDICE DE TABLAS.	I
ÍNDICE DE FIGURAS.	I
RESUMEN.	VI
INTRODUCCIÓN.	i
JUSTIFICACIÓN.	iii
HIPÓTESIS DE TRABAJO.	iii
OBJETIVO GENERAL.	iii
OBJETIVOS PARTICULARES.	iv
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.	
1.1.- Generalidades y problemática de la industria textil en México.	2
1.2.-Tecnología tradicional empleada en el tratamiento de efluentes textiles.	3
1.3.-Incineración electroquímica de materia orgánica difícil de degradar por métodos convencionales.	5
1.4. Descripción de un proceso electroquímico de electroincineración.	6
1.4.1.-Formación de OH [•] sobre electrodos de diamante dopados con boro (BDD).	9
1.5.-Reactores electroquímicos empleados en la incineración de materia orgánica recalcitrante.	12
1.5.1- Propuesta tecnológica para la mineralización del colorante índigo mediante el uso del reactor electroquímico multi-etapas tipo filtro prensa (REM-CL), empleando electrodos BDD.	15
1.6.- Desviaciones de la idealidad del fluido.	17
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
2.1.- Soluciones empleadas en el estudio electroquímico.	20

2.2.- Equipos y materiales.	21
2.2.1.- Equipo y dispositivo empleado en los estudios de microelectrólisis.	21
2.2.2.- REM-CL empleado en los estudios de macroelectrólisis.	22
2.2.3.- Equipo empleado para el seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO).	26
2.3.- Metodología empleada para el estudio de la distribución de tiempos de residencia (DTR).	27
2.3.1.- Estudios de DTR.	27
2.4.- Metodología empleada en el estudio de la electrólisis en una solución modelo que simula un efluente real que contiene índigo.	29
2.4.1.- Caracterización de la interfase BDD/electrolito/índigo (estudios de microelectrólisis).	29
2.4.2.- Caracterización de la cinética global de electroincineración de índigo en el REM-CL (estudios de macroelectrólisis).	30
2.5.- Aplicación del REM-CL en la mineralización de un efluente real de la industria textil que contiene colorante índigo.	31

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LA NO IDEALIDAD DE FLUIDO EN EL REM-CL.

3.1.- Determinación de la distribución del tiempo de residencia (DTR) mediante la técnica estímulo-respuesta.	34
3.2.- Análisis del fluido en términos del módulo de dispersión.	35

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LA INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA EN EL REM-CL EMPLEANDO UNA SOLUCIÓN MODELO QUE SIMULA UN EFLUENTE TEXTIL QUE CONTIENE AZUL ÍNDIGO.

4.1.- Caracterización de la interfase BDD/electrolito/índigo (estudios de microelectrólisis).	40
4.2.- Caracterización de la cinética global de electroincineración de índigo en el REM-CL (estudios de macroelectrólisis).	45

CAPÍTULO 5. APLICACIÓN DEL REM-CL PARA LA INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN EFLUENTE REAL GENERADO POR UNA INDUSTRIA DEL TEÑIDO DE LA MEZCLILLA.

5.1.- Incineración electroquímica de un efluente real en el REM-CL.	
5.2.- Estimado preliminar de costos de operación y de construcción del reactor electroquímico multi-etapas de flujo cruzado en la incineración electroquímica de un efluente real de la industria textil a escala industrial (REM-CI).	52
	58
CONCLUSIONES GENERALES.	63
RECOMENDACIONES.	66
ANEXO A. METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQO.	68
REFERENCIAS.	73

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Potenciales estándar de distintos oxidantes.	6
Tabla 2.1. Composición de un efluente real generado por una industria textil y de una solución modelo preparada en el laboratorio.	19
Tabla 2.2. Dimensiones del REM-CL mostrado en la Figura 2.2.	22
Tabla 3.1. Varianza y módulos de dispersión obtenidos en función del número de Reynolds, de las curvas referidas en la Figura 3.1.	37
Tabla 5.1. Dimensiones del REM-CL y del REM-CI.	59
Tabla 5.2. Estimado de costos del REM-CI.	59
Tabla A.1. Curva de calibración para la determinación de la DQO.	71

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Proceso textil tradicional.	2
Figura 1.2. Proceso tradicional empleado para el tratamiento de efluentes textiles.	4
Figura 1.3. Esquema de una celda electroquímica.	8
Figura 1.4. Curva de polarización.	9
Figura 1.5. Esquema del mecanismo de oxidación del agua en electrodos BDD [Michaud <i>et al.</i> , 2003].	10
Figura 1.6. Esquema del sistema acoplado: (1) celda electroquímica en dos compartimentos separados por una membrana de Nafion [®] , (2) tanque regulador del analito, (3) tanque regulador del catolito, (4) analizador de gas, (5) bombas [Cañizares <i>et al.</i> , 2006].	13

Figura 1.7. (a) Esquema del sistema acoplado a la ECO 75 ELCHEM, (b) arreglo de electrodos dentro de la celda. [Gutiérrez <i>et al.</i> , 2001].	13
Figura 1.8. (a) Esquema del sistema acoplado a la celda Dia Cell [®] , (b) imagen de la celda Dia Cell [®] .	14
Figura 1.9. Esquema de la celda FM01-LC [Bengoia <i>et al.</i> , 2000].	15
Figura 1.10. Esquema dentro del REM-CL.	16
Figura 1.11. Desviaciones de flujo que pudieran presentarse en el sistema tipo filtro prensa multietapas: a) recirculaciones de fluido, b) zonas estancadas en el reactor, c) canalizaciones de flujo.	17
Figura 2.0. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	20
Figura 2.1. Celda típica de tres electrodos empleada para estudios de microelectrólisis: (a) electrodo de trabajo (BDD), (b) contra-electrodo de grafito, (c) electrodo de referencia (SSE).	22
Figura 2.2. Componentes de la celda de flujo cruzado tipo filtro prensa multietapas de laboratorio (REM-CL): (1) placa frontal, (2) empaque, (3) cátodo, (4) ánodo, (5) entrada de fluido.	24
Figura 2.3. (a) electrodo BDD, (b) contra-electrodo Pt/Ti empleados en la parte interna del reactor, (c) contra-electrodo Pt/Ti empleados en la parte externa del REM-CL.	25
Figura 2.4. Sistema hidráulico empleado para la mineralización del colorante índigo en la celda tipo filtro prensa, (a) tanque de almacenamiento, (b) rotámetro, (c) bomba, (d) REM-CL.	25

Figura 2.5. Circuito eléctrico del REM-CL, donde (a) es el cable principal que conecta todos los ánodos y (c) el que conectan a todos los cátodos.	26
Figura 2.6. Esquema de la técnica estímulo-respuesta empleada para la determinación de la DTR.	27
Figura 2.7. (a) curva ϵ vs t , (b) curva ϵ vs θ .	28
Figura 2.8. Esquematización de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada: (a) Perturbación de potencial en el electrodo BDD, (b) respuesta cronoamperométrica a diferentes pulsos y (c) curva I-E.	30
Figura 3.1. Distribución de tiempos de residencia en el REM-CL a diferentes Reynolds (Re) mostrados dentro de la Figura.	34
Figura 3.3. Variación del módulo de dispersión con el número de Reynolds.	37
Figura 4.1. Cronoamperogramas obtenidos sobre electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl en ausencia de colorante. Estos fueron obtenidos a diferentes pulsos de potencial, mostrados dentro de la Figura, durante un tiempo $t = 10$ s. Todos los cronoamperogramas fueron obtenidos sin agitación del electrolito.	41
Figura 4.2. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl en ausencia de colorante, a diferentes tiempos de muestreo, mostrados dentro de la Figura.	42
Figura 4.3. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl y 340 ppm de colorante índigo (536 ppm DQO), a diferentes tiempos de muestreo mostrados dentro de la Figura.	43

Figura 4.4 Curva E vs. log j construida a partir de los cronoamperogramas, sobre electrodos BDD en: (a) 3000 ppm NaCl, (b) 3000 ppm NaCl y 340 ppm de colorante índigo (536 ppm DQO). 44

Figura 4.5. Mineralización de colorante índigo de la solución modelo en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds (mostrados dentro de la Figura), a una $j= 7 \text{ mA cm}^{-2}$, con un área de BDD $A=148 \text{ cm}^2$, un $V_R=93.3 \text{ cm}^3$ y un volumen de solución a tratar $V_S=1000 \text{ cm}^3$. 46

Figura 4.6. Valores de velocidad de reacción global (k) en la mineralización del índigo como función del Reynolds, evaluados a partir de las electrólisis mostradas en la Figura 4.5 en el REM-CL. 48

Figura 4.7. Eficiencia integral de corriente de mineralización en función del % de mineralización del colorante índigo en el REM-CL a diferentes condiciones hidrodinámicas mostradas dentro de la Figura, evaluadas a partir de las electrólisis mostradas en la Figura 4.5. 49

Figura 5.1. Decaimiento de la mineralización normalizada de un efluente acuoso textil real en función del tiempo de electrólisis a un $Re= 366$, aplicando una $j= 7 \text{ mA cm}^{-2}$, con un área de electrodo $A= 148 \text{ cm}^2$ y un volumen de reactor $V_R= 93.3 \text{ cm}^3$, con un $V_S= 1000 \text{ cm}^3$. 53

Figura 5.2 Eficiencia integral de corriente de mineralización en función del % de mineralización de un efluente real (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl^- , pH de 7.26, conductividad 5.12 mS) en el REM-CL a una $j= 7 \text{ mA cm}^{-2}$ y un $Re= 366$, evaluada a partir de la electrólisis mostrada en la Figura 5.1. 54

Figura 5.3 Consumo de energía por metro cúbico de efluente tratado en el REM-CL, para la electrólisis mostrada en la Figura 5.1. 55

Figura 5.4 Costo de energía de electrólisis por metro cúbico de efluente real tratado en el REM-CL, para la electrólisis mostrada en la Figura 5.1. 57

Figura 5.5 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el REM-CI con electrodos BDD, en la incineración de un efluente textil. Base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$. 61

Figura A-1 curva de calibración de colorante índigo a diferentes concentraciones. 71

RESUMEN.

En los últimos años, el problema de la contaminación del agua generada por la industria textil, constituye un problema muy grave, por la cantidad y complejidad de los efluentes que descarga día con día. El tratamiento de este tipo de efluentes por métodos fisicoquímicos y biológicos ha mostrado ser poco eficiente, debido a que algunos compuestos son recalcitrantes, es decir difíciles de degradar. Recientemente, el desarrollo de los electrodos de diamante dopados con boro (BDD, por sus siglas en inglés), ha permitido el tratamiento de compuestos recalcitrantes como los colorantes, sin embargo, los estudios en reactores es muy escaso.

En este trabajo, se propone el diseño y la construcción de un novedoso reactor electroquímico multietapas de flujo cruzado a escala laboratorio (REM-CL), que permite incrementar el número de celdas n-veces de acuerdo a las características del efluente a tratar. Este reactor está equipado con ánodos BDD y cátodos de Pt/Ti, que permiten la mineralización de este tipo de compuestos hasta CO_2 .

Para la caracterización del REM-CL, se empleó la siguiente metodología. En una primera parte se realizaron estudios de distribución de tiempo de residencia (DTR) con la finalidad de observar desviaciones importantes de la idealidad para su uso posterior en las electrólisis. Posteriormente, se realizaron estudios de microelectrólisis empleando una solución modelo que simula un efluente real, de una lavandería textil del estado de Tlaxcala. Estos estudios de microelectrólisis permitieron acotar el dominio de densidad de corriente (j) donde se generan grandes cantidades de $\text{BDD}(\text{OH}^\bullet)$, que son los responsables de la mineralización de los colorantes. Posteriormente, se caracterizó el REM-CL, empleando la solución modelo, que simula un efluente textil que contiene azul índigo, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de Reynolds (Re) y de densidad de corriente (j), para su posterior aplicación al tratamiento de un efluente real de la industria textil.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de Reynolds (Re) y de densidad de corriente (j), se aplicó el REM-CL al tratamiento de un efluente real que contiene colorante azul índigo (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl^- , pH 7.26, conductividad 5.12 mS). Es importante mencionar que la empresa donde se llevó a cabo el muestreo cuenta con un sistema de tratamiento primario, donde en una primera etapa, emplean un sistema de filtración con la finalidad de separar los remanentes de tela provenientes de las distintas etapas del proceso textil, posteriormente, el efluente pasa a un tanque de sedimentación para eliminar las partículas sedimentables. Cabe resaltar que la muestra se tomó del tanque de sedimentación y a partir del análisis de esta muestra, se modeló la solución empleada para los estudios de caracterización.

Los resultados obtenidos en los estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR) a Reynolds (Re) entre $366 \leq Re \leq 1830$, indicaron que no se presentan estancamientos de flujo, cortos circuitos, recirculaciones apreciables o cualquier otro factor que contribuya a tener una desviación importante en la idealidad del flujo dentro del REM-CL. Del análisis de los estudios de DTR, se obtuvieron valores del módulo de dispersión (D/UL) comprendidos entre $0.0021 < D/UL < 0.0098$, indicando que el comportamiento del fluido se asemeja a un flujo pistón.

Los estudios de microelectrólisis en la interfase BDD/electrolito/índigo, indicaron que en el intervalo de densidad de corriente comprendido entre $1.60 \leq j \leq 11.60 \text{ mA cm}^{-2}$, se favorece la generación de los BDD(OH^\bullet).

De los estudios de caracterización del proceso de electroincineración en el REM-CL a un Reynolds (Re) comprendido entre $366 \leq Re \leq 1830$, se observó que no existe una relación entre la mineralización del colorante índigo como función del Re , debido a que la oxidación del colorante índigo, no sólo está siendo inducida por los BDD(OH^\bullet), si no que se tiene una oxidación más compleja, debido a la formación de sub-productos con propiedades oxidantes que auto-catalizan la oxidación de la materia orgánica. A partir de estos

estudios de caracterización, se determinaron las condiciones óptimas a un $Re=366$ y $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$, donde se alcanzó el 100% de mineralización en la solución modelo.

La aplicación del REM-CL a un efluente real (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl^- , pH 7.26, conductividad 5.12 mS.), se llevo acabo aplicando una $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$ a un $Re=366$. La mineralización alcanzada fue del 83.5% en un tiempo de electrolisis de 180 minutos, sin embargo, esta mineralización pudo haber sido total a tiempo mayores de electrólisis. Cabe resaltar, que esto último no pudo llevarse a cabo por las limitaciones en la cantidad de muestra del efluente real. Por otra parte, es importante destacar que se decoloró el agua en su totalidad al final del tratamiento.

Finalmente, se llevó a cabo un estimado preeliminar de los costos de operación y de construcción del reactor electroquímico para la implementación de la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo, a escala industrial, indicando que los costos de operación por electrólisis son de $\$ 0.7 \text{ USD m}^{-3}$, mientras que los costos del reactor están determinados por el valor de los electrodos BDD.

Del estudio llevado a cabo en este trabajo, se mostró la conveniencia de emplear el reactor electroquímico multietapas con ánodos BDD y cátodos Pt/Ti, para la incineración electroquímica de un efluente proveniente del proceso de teñido de la mezclilla.

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales fundamentales e indispensables para la vida humana y uno de los cuatro recursos básicos en que se apoya el desarrollo de un país junto con el aire, la tierra y la energía.

En los últimos años, el problema de contaminación del agua es un tema que cada día llama más la atención de científicos, tecnólogos, políticos y de la sociedad en general, debido al deterioro en cuanto a su calidad, como resultado de la cantidad de contaminantes que llegan a ella.

Una de las tantas formas de contaminación del agua y que será abordada en este trabajo, es la generada por la industria textil, que es una de las industrias más contaminantes en términos de volumen, color y complejidad de los efluentes que descarga, conteniendo colorantes y productos químicos auxiliares que incluyen álcalis, ácidos, sales, así como agentes humectantes e igualantes. Los colorantes y humectantes son recalcitrantes, es decir poco susceptibles de ser oxidados, generando un fuerte impacto ambiental.

El tratamiento de estos contaminantes puede ser llevado a cabo por tratamientos fisicoquímicos y/o biológicos, sin embargo, en la mayoría de los casos estos tratamientos suelen ser poco efectivos debido a que ciertos compuestos orgánicos, sólo pueden ser oxidados parcialmente generando sustancias más tóxicas que los contaminantes originales [Mansilla *et al.*, 1997].

Una alternativa que ha llamado la atención para tratar este tipo de efluentes es por electro-incineración empleando electrodos de diamante dopados con boro (BDD, por su siglas en inglés), que permiten oxidar diversos compuestos orgánicos hasta CO_2 , incluyendo a los colorantes. La mineralización del colorante, se lleva a cabo por oxidación indirecta, a través del radical hidroxilo (OH^\bullet) formado in-situ durante la oxidación del agua en la superficie del BDD. Este OH^\bullet tiene propiedades únicas que permiten oxidar compuestos orgánicos hasta CO_2 [Zhi *et al.*, 2003; Gandini *et al.*, 2000; Montilla *et al.*, 2002]. Sin embargo, y a pesar de que la electro-incineración ha mostrado ser

una buena alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes, su aplicación a problemas reales es muy escasa, y lo poco que se encuentra en la bibliografía ha sido conducido en celdas que operan de manera poco eficiente.

Por esto último, en este trabajo se propone el diseño y la construcción de un novedoso reactor electroquímico multietapas de flujo cruzado a escala laboratorio (REM-CL), que permite incrementar el número de celdas n -veces de acuerdo a las características del efluente a tratar. Este reactor está equipado con electrodos BDD, que permiten la mineralización de este tipo de compuestos hasta CO_2 .

JUSTIFICACIÓN

Es bien sabido que los procesos biotecnológicos y/o fisicoquímicos, son poco eficientes en el tratamiento de los efluentes generados por la industria textil, debido a que su degradación parcial puede generar productos secundarios más tóxicos que los contaminantes originales [Mansilla *et al.*, 1997].

Por lo antes mencionado, y considerando las ventajas que la incineración electroquímica presenta, en este trabajo, se propone una alternativa electroquímica que consiste en la aplicación de un novedoso reactor electroquímico multietapas tipo filtro prensa a nivel laboratorio (REM-CL), para oxidar toda la materia orgánica contenida en efluentes generados por la industria textil que contenga azul de índigo.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo de esta investigación se enfoca en el diseño, construcción y caracterización de un reactor electroquímico de flujo cruzado multietapas (REM-CL), empleando electrodos BDD, para la incineración electroquímica de la materia orgánica contenida en el agua residual generada por una industria textil que contenga azul de índigo, hasta CO_2 .

OBJETIVOS PARTICULARES

- ⇒ Diseñar un reactor electroquímico multietapas a escala laboratorio (REM-CL) (que contenga electrodos BDD y contra-electrodos platinizados de titanio), para ser aplicado a la incineración electroquímica de colorantes.
- ⇒ Construir el REM-CL a nivel de laboratorio.
- ⇒ Caracterizar las desviaciones de la idealidad del fluido dentro de la celda.
- ⇒ Caracterizar la interfase BDD/medio a través de estudios de micro-electrólisis que permitan determinar los límites de potencial (E) y densidad de corriente (j) que favorecen la formación de radicales hidroxilo (OH^*) en la superficie del BDD.
- ⇒ Caracterizar el REM-CL durante la incineración electroquímica de la solución modelo (que contiene azul de índigo).
- ⇒ Determinar las condiciones óptimas en términos de la hidrodinámica (Re) y de la densidad de corriente (j) a aplicar al REM-CL.

⇒ Aplicar el REM-CL para electroincinerar un efluente real generado por una industria textil.

⇒ Estimar los costos de operación y de construcción del reactor electroquímico para la implementación de la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo para su futura aplicación.

Capítulo 1

Antecedentes

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

1.1.- Generalidades y problemática de la industria textil en México.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste de un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas, (ver Fig. 1.1), que utilizan diversas materias primas, como algodón, lana, fibras sintéticas, o mezclas de ellas. Es importante mencionar que el impacto ambiental de los efluentes líquidos es muy variado, ya que se pueden encontrar sales, almidón, peróxidos, tenso-activos, colorantes, y otros compuestos orgánicos de variada estructura.

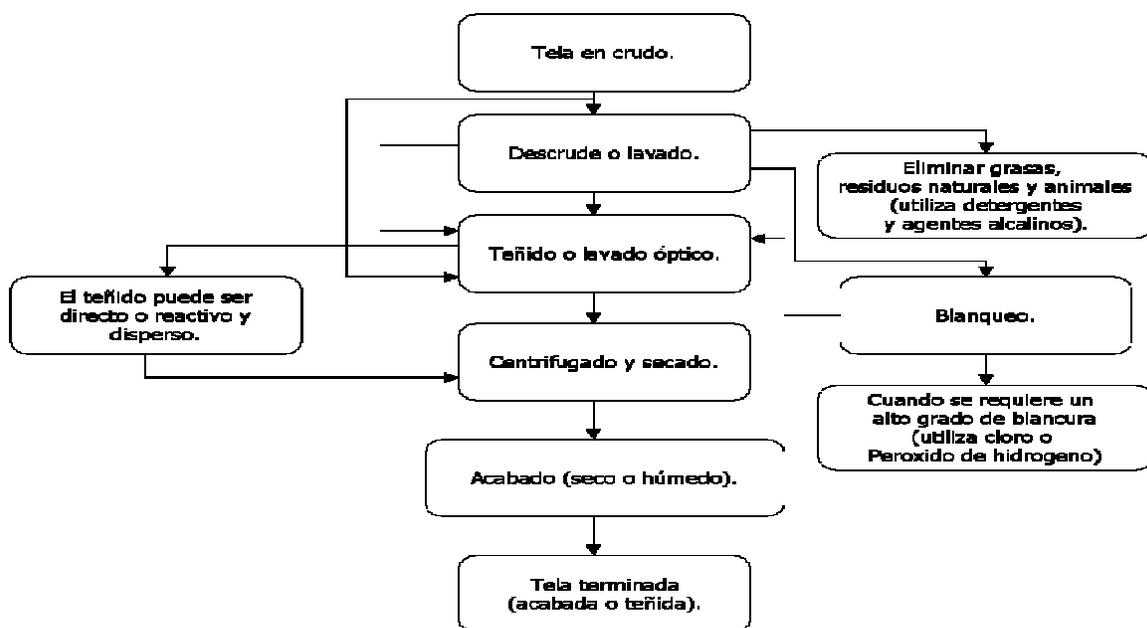


Figura 1.1 Proceso textil tradicional.

Las corrientes de agua de descarga provienen principalmente del desengomado (15 %), descrude y macerado (20 %) y del blanqueo, teñido y lavado (65 %). En promedio se han reportado entre 125 y 170 m³ de agua por ton de producto [Mansilla *et al.*, 1997]. Cabe resaltar, que los efluentes acuosos contienen colorantes, que presentan una gran persistencia en el ambiente.

Es importante mencionar que los efluentes generados por la industria textil son poco a nada biodegradables con los procesos biotecnológicos, además, de que oxidaciones parciales de los colorantes producen sustancias más tóxicas que los contaminantes originales [Mansilla *et al.*, 1997].

A continuación, se describe la tecnología empleada en el tratamiento de los efluentes de la industria textil.

1.2.- Tecnología tradicional empleada en el tratamiento de efluentes textiles.

El tratamiento de los efluentes de la industria textil emplea un proceso híbrido que acopla tratamientos físicos, químicos y biológicos, (ver fig. 1.2). El tratamiento consiste en agregar un coagulante químico al efluente, para eliminar la mayor cantidad de colorante, seguida de una etapa de ozonización. Posteriormente, se emplea la adsorción con carbón activado, seguido de un reactor biológico y finalmente el agua pasa por una columna de carbón activado granular.

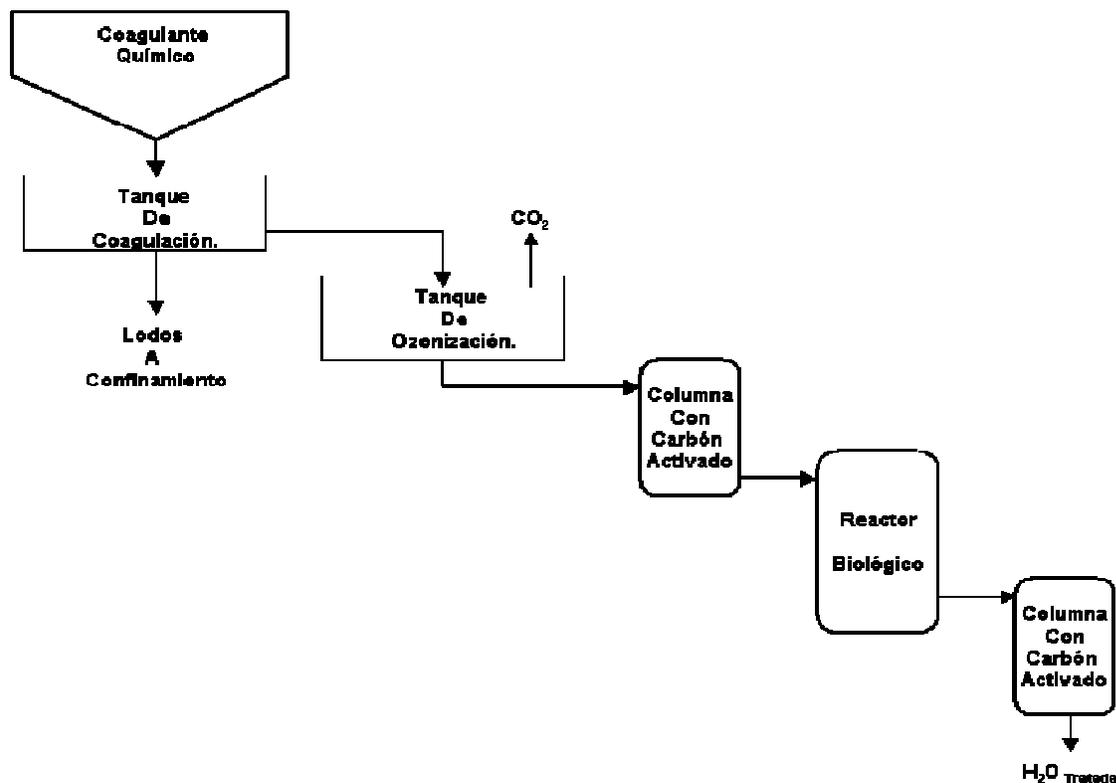


Fig. 1.2 Proceso tradicional empleado para el tratamiento de efluentes textiles.

Cabe mencionar que en una revisión sobre este tipo de tratamientos, se demostró que la mayoría del color, no muestra una biodegradación significativa y que la desaparición del color del efluente se atribuye principalmente a la adsorción del colorante en el lodo, requiriendo un tratamiento posterior de estos [Pagga *et al.*, 1986].

1.3.- Incineración electroquímica de materia orgánica difícil de degradar por métodos convencionales.

La incineración electroquímica de materia orgánica recalcitrante, es una alternativa que ha llamado la atención para tratar efluentes generados por la industria textil.

La degradación de la materia orgánica puede llevarse a cabo, de manera directa, es decir, en la superficie del electrodo, o bien de manera indirecta a través de la generación de agentes oxidantes formados sobre la superficie del electrodo, que son los responsables de oxidar la materia orgánica hasta CO_2 .

En los trabajos reportados en la bibliografía, sobre incineración electroquímica de diversos compuestos orgánicos, se encuentra reportado que los electrodos más empleados son: IrO_2 , PbO_2 , SnO_2 , RuO_2 , los cuales permiten la oxidación del agua a H_2O_2 , O_3 y O_2 , quienes posteriormente, degradan la materia orgánica presente en el efluente. Sin embargo, el potencial de oxidación de estos oxidantes, al ser inferior, al reportado para el radical hidroxilo (OH^\bullet) (ver Tabla 1.1), en ocasiones solamente degradan de manera parcial a los compuestos orgánicos. Por otro lado, cabe mencionar que estos electrodos presentan una rápida pérdida de actividad debido a la corrosión de la superficie, lo que trae como consecuencia un tiempo de vida media corto [Comninellis *et al.*, 1994; Correa *et al.*, 1997; Lissens *et al.*, 2003; Rajkumar *et al.*, 2003; Rajkumar *et al.*, 2005].

En los últimos años, la aplicación de los electrodos sintéticos BDD, han sido empleados en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, ya que este tipo de electrodos a diferencia de los electrodos de Pt, IrO_2 , PbO_2 , SnO_2 y RuO_2 , favorecen la formación del OH^\bullet que permite la oxidación total de la materia

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.

orgánica presente en la solución, hasta CO₂. Por otro lado, su estabilidad química y mecánica, permite ser empleado en ambientes químicos corrosivos [Comninellis *et al.*, 1994; Comninellis *et al.*, 1996].

Tabla 1.1 potenciales estándar de distintos oxidantes [X. Doménech y colaboradores. Capítulo 1]

Especie	E₀(V, 25° C)
Flúor	3.03
Radicales hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peroxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

A continuación se da una breve descripción de un proceso electroquímico de electroincineración.

1.4. Descripción de un proceso electroquímico de electroincineración.

La ingeniería electroquímica es una disciplina que desde finales de los 70`s surge como una necesidad debido al mayor auge que comenzaron a tener los procesos electroquímicos.

En los últimos años, un campo de la electroquímica que se está desarrollando con fuerza, es el relacionado con el tratamiento de efluentes líquidos industriales, que se fundamenta en procesos electródicos. En el caso de la degradación de materia orgánica, estas reacciones de oxidación se promueven mediante reacciones anódicas (indirectas y/o directas). La electrólisis directa anódica produce la oxidación de los compuestos orgánicos directamente con una transferencia de electrones en la superficie del electrodo, y en el caso de la electrólisis anódica indirecta, se genera un agente oxidante "in-situ" quien es el responsable de oxidar la materia presente en el efluente.

Es importante destacar, que las reacciones electroquímicas son de naturaleza heterogénea, es decir se llevan a cabo en la interfase entre el conductor electrónico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito). Un aspecto importante es que las reacciones electroquímicas se llevan a cabo a distancias moleculares de la superficie del electrodo, por lo que es importante considerar el transporte de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo, que actúa como fuente o receptor de electrones. Por otra parte, cabe resaltar que la electroquímica utiliza como materia prima del proceso un reactivo limpio como lo es el electrón.

En la Figura 1.3, se muestra el esquema de una celda electroquímica donde, en el ánodo los electrones son cedidos por la especie electroactiva y pasan al electrodo; en esta reacción la especie electroactiva se oxida; al mismo tiempo, en el cátodo los electrones pasan del electrodo a la especie electroactiva que se reduce.

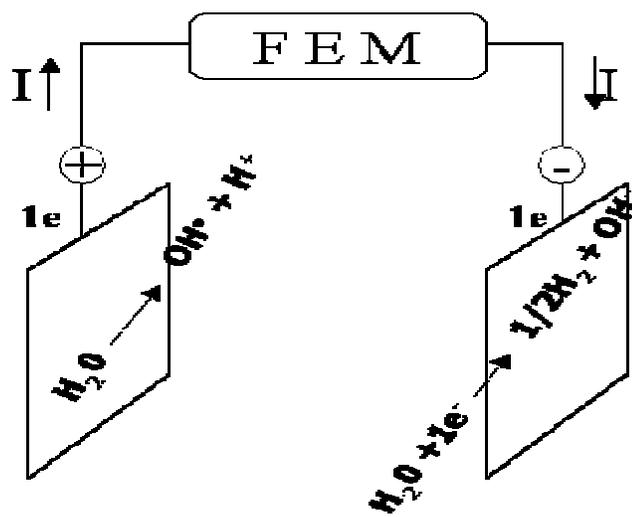


Figura 1.3.- Esquema de una celda electroquímica.

Es importante recordar que el movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo constituyen una parte esencial en los procesos electroquímicos.

En la figura 1.4, se muestra una curva de polarización, donde en la zona (I), la reacción está controlada por el transporte de carga, es decir, la reacción está limitada por una barrera de energía de activación en la superficie del electrodo. Por otra parte en la zona (II), se tiene un control mixto, es decir, por la transferencia de electrones y por el transporte de masa y en la zona (III) el proceso está controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir por el transporte de masa. Con la curva de polarización, se seleccionan los dominios de potencial dónde se desea llevar a cabo la electrólisis. Es importante mencionar que para la incineración electroquímica se requiere trabajar en la zona I, debido a que se pretende graduar la producción del OH^* , ya que el radical hidroxilo en exceso puede recombinarse y generar peróxido de hidrógeno. A continuación, se describe el mecanismo de oxidación del agua, sobre electrodos BDD.

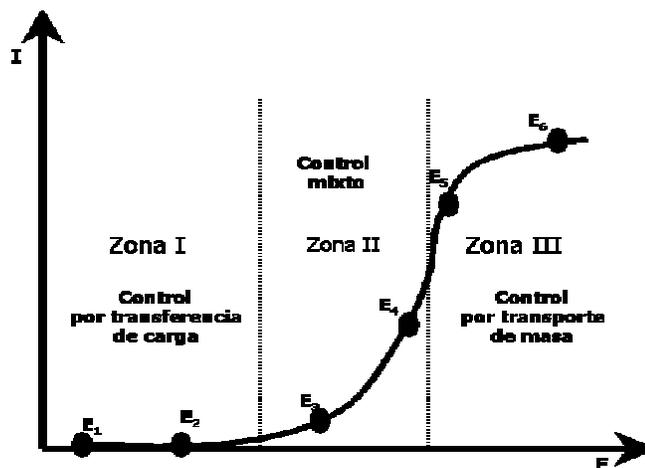


Figura 1.4.- Curva de polarización anódica.

1.4.1.- Formación de OH^\bullet sobre electrodos de diamante dopado con boro (BDD).

En la Fig. 1.5 se muestra el mecanismo de oxidación del agua en electrodos BDD, propuesto por Comninellis [Michaud *et al.*, 2003]. En este esquema, se observa la formación de los radicales OH^\bullet sobre los electrodos BDD, sin embargo, esta oxidación puede ser llevada hasta especies de oxígeno o bien peróxido de hidrógeno, si no se controlan los potenciales del electrodo o las densidades de corriente [Nava *et al.*, 2007].

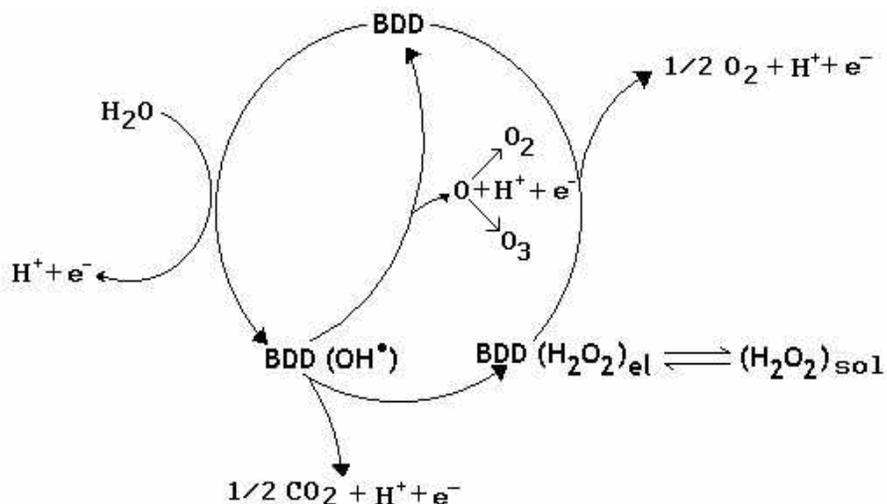
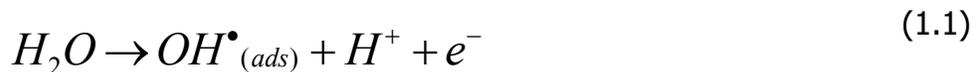


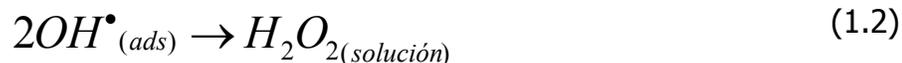
Figura 1.5 Esquema del mecanismo de oxidación del agua en electrodos BDD [Michaud *et al.*, 2003].

Reacciones de oxidación del agua sobre electrodos BDD:

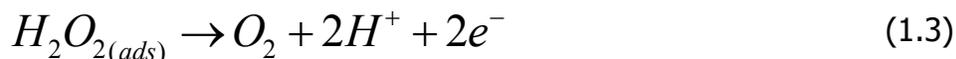
La primera reacción que se lleva a cabo es la oxidación del agua en el electrodo, para la formación del OH•, que queda adsorbido en la superficie del BDD, de acuerdo a la siguiente reacción:



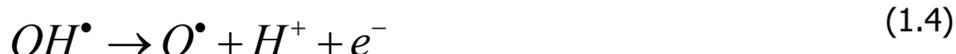
El OH•_(ads), se puede recombinar con otro electrogenerado en otro sitio produciendo H₂O₂, de acuerdo a la reacción (1.2)



Por otro lado, si el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se encuentra adsorbido, este puede ser oxidado formando O_2 , de acuerdo a la reacción (1.3).



La oxidación del OH^\bullet puede conducir a la formación de oxígeno monoatómico, reacción (1.4)



Y la combinación de O_2 y O^\bullet puede producir ozono, reacción (1.5). Es importante mencionar que la formación de ozono requiere de la formación en paralelo de O_2 y O^\bullet , reacción (1.3) y (1.4). Cabe mencionar, que el ozono degrada la materia orgánica; sin embargo, el potencial de oxidación es mucho menor que el del OH^\bullet (ver Tabla 1.1).



Por otro lado, el oxígeno monoatómico puede formar O_2 , de acuerdo con la reacción (1.6):



Es importante puntualizar que las reacciones de oxidación del agua en los electrodos BDD, son función del potencial, por lo que se debe encontrar el

potencial del electrodo o bien la densidad de corriente apropiada para favorecer la formación del OH[•].

1.5.- Reactores electroquímicos empleados en la incineración de materia orgánica recalcitrante.

Los trabajos reportados sobre incineración de colorantes en reactores electroquímicos de laboratorio, han sido realizados en celdas de flujo cruzado en dos compartimentos separados por una membrana de Nafion[®] (ver Fig 1.6) [Fernández *et al.*, 2004; Cañizares *et al.*, 2006], donde los electrodos tienen forma de disco enfrentados. Por otro lado, existen tecnologías a nivel piloto, como la celda ECO 75 (ELCHEM) que opera en continuo (ver Fig. 1.7) [Gutiérrez *et al.*, 2001], donde se emplean electrodos platinizados de titanio (Pt/Ti) enfrentados dentro de una columna, (ver Fig. 1.7b). Otra tecnología empleada es la Dia Cell[®] 101 que opera en un proceso batch con recirculación (ver Fig 1.8) [Pupunat *et al.*, 2001; Pupunat *et al.*, 2003], empleando electrodos BDD/Si. Es importante remarcar que las tecnologías citadas anteriormente generan cloruro activo (Cl₂, HOCl, ClO₃), que son oxidantes menos fuertes que el OH[•]. Cabe mencionar que las electrólisis realizadas en la ECO 75 (ELCHEM) y en la Dia Cell[®], muestran altos consumos de energía en la mineralización de la materia orgánica presente en el efluente (170 y 130 Kwh m⁻³) respectivamente. Estos altos consumos de energía se atribuyen a las limitaciones de transferencia de masa por la geometría de las celdas empleadas.

Nafion[®].- Marca registrada de membranas propiedad de DUPONT.

ECO 75 (ELCHEM).- Celda electroquímica empleada en el tratamiento de aguas residuales

Dia Cell[®].- Celda electroquímica empleada en el tratamiento de aguas residuales

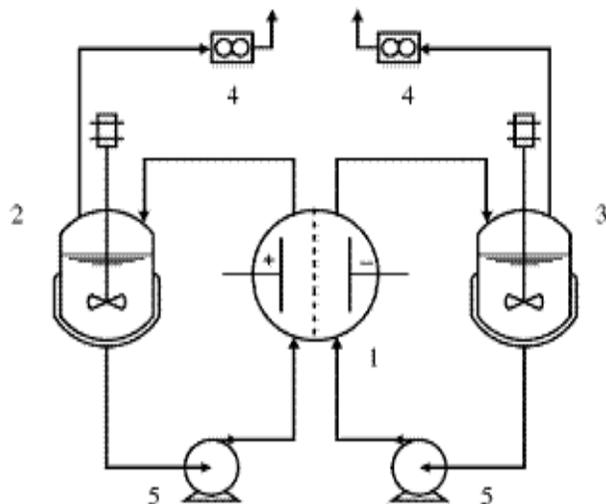


Figura 1.6. Esquema del sistema acoplado: (1) celda electroquímica en dos compartimentos separados por una membrana de Nafion®, (2) tanque regulador del analito, (3) tanque regulador del catolito, (4) analizador de gas, (5) bombas [Cañizares *et al.*, 2006].

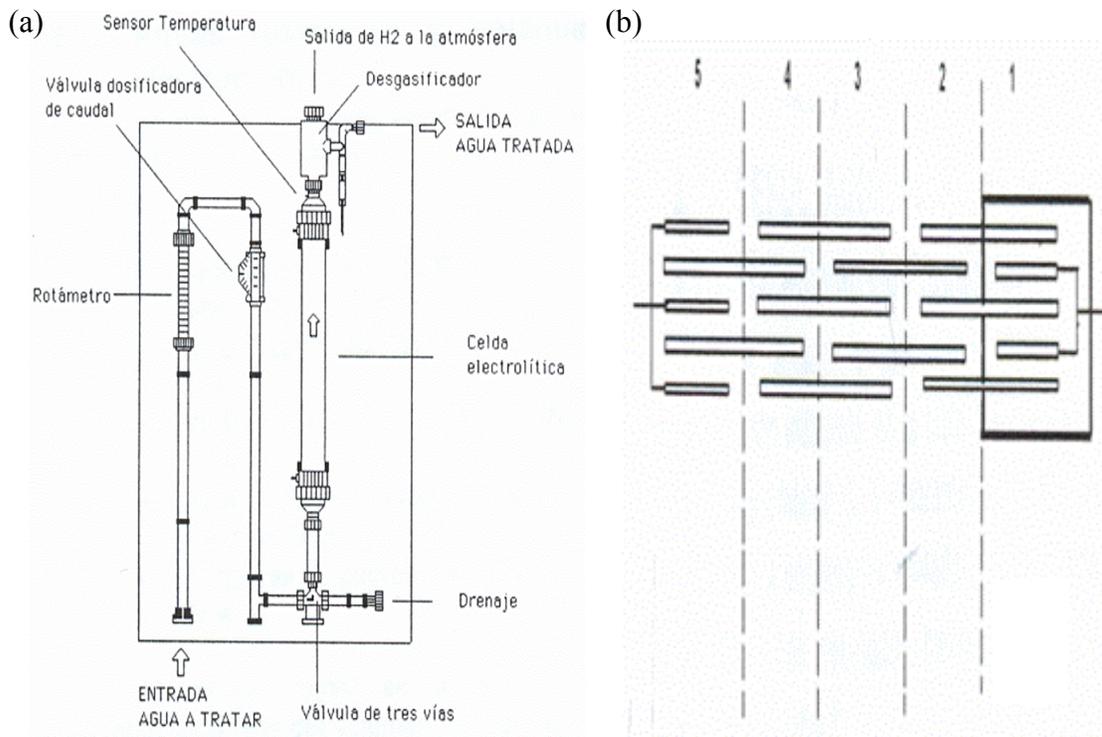


Fig. 1.7 (a) Esquema del sistema asociado a la ECO 75 ELCHEM, (b) arreglo de electrodos dentro de la celda. [Gutiérrez *et al.*, 2001]

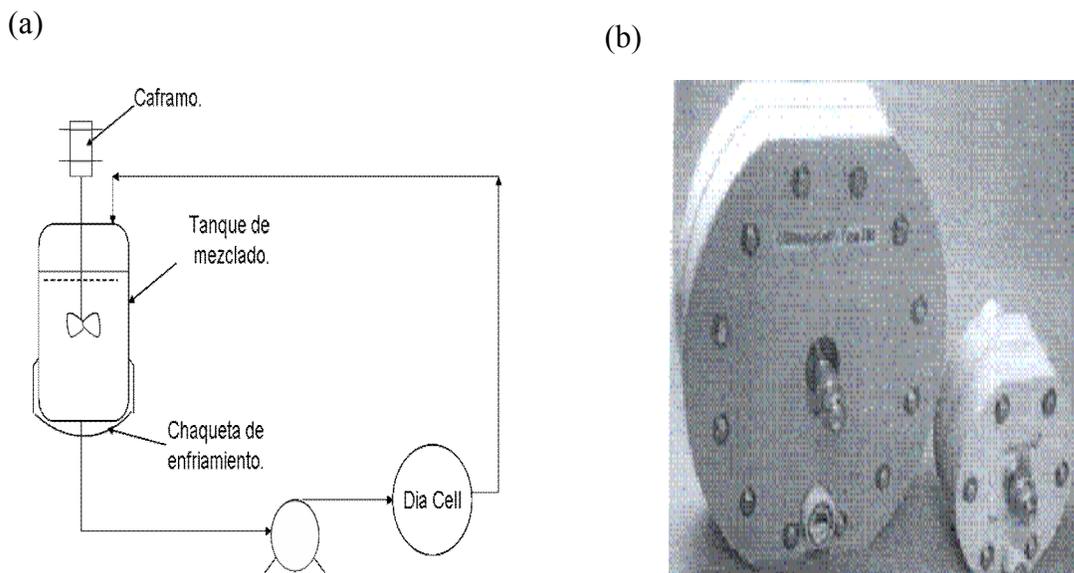


Fig. 1.8.- (a) Esquema del sistema acoplado a la celda Dia Cell[®], (b) imagen de la celda Dia Cell[®]

Por otro lado, una celda que ha sido ampliamente utilizada en diferentes procesos electroquímicos, es la celda FM01-LC de flujo cruzado ver Fig. 1.9, que ya ha sido muy estudiada y caracterizada en la literatura [Bengoa *et al.*, 2000].

Existen dos trabajos reportados sobre incineración electroquímica de compuestos recalcitrantes en la celda FM01-LC empleando electrodos BDD, el primero trata de la incineración de *p*-cresol y *o*-cresol (compuestos recalcitrantes) [Nava *et al.*, 2007], en donde se obtuvieron mineralizaciones del 90 y del 84% con un consumo de energía de 7.84 KWh m⁻³ y 6.56 KWh m⁻³, respectivamente. El segundo muestra un estudio para la mineralización de una solución acuosa con una concentración 1 mM de azul índigo a dos densidades de corriente (5.3 y 15 mA cm⁻²), obteniendo una eficiencia de mineralización y decoloración del 100% con un consumo de energía de 9 KWh m⁻³ [Butrón *et al.*, 2007]. Es importante mencionar que en el presente trabajo se maneja una celda novedosa que permitirá un mejor desempeño en la electroincineración de colorantes que los obtenidos en el FM01-LC, citada anteriormente.

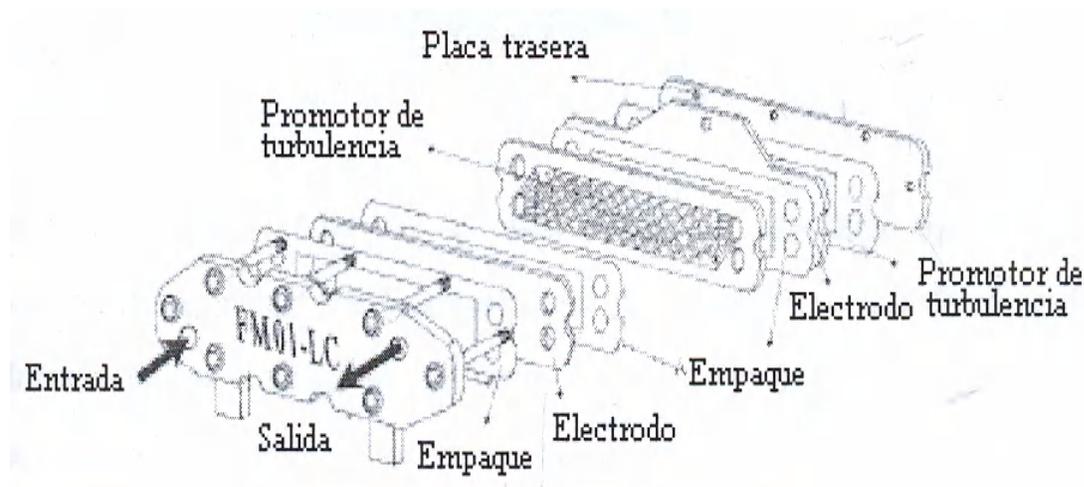


Fig. 1.9 Esquema de la celda FM01-LC [Bengoa *et al.*, 2000].

1.5.1- Propuesta tecnológica para la mineralización del colorante índigo mediante el uso del reactor electroquímico multi-etapas tipo filtro prensa (REM-CL), empleando electrodos BDD.

En los últimos años, la incineración electroquímica de materia orgánica empleando electrodos BDD ha demostrado su conveniencia en la mineralización de materia orgánica recalcitrante, sin embargo, es importante destacar que ha sido empleada en celdas obsoletas que operan de manera poco eficiente con bajas eficiencias de corriente (ϕ) y altos consumos de energía ($E_{S,VOL}$) [Gutiérrez *et al.*, 2001; Pupunat *et al.*, 2002; Pupunat *et al.*, 2003].

Considerando lo antes mencionado, en este trabajo se propone el uso de un novedoso reactor electroquímico multietapas (REM-CL) a escala laboratorio con un área proyectada de 148 cm², empleando electrodos BDD [González *et al.*, 2006]. El REM-CL presenta un crecimiento modular del área que puede ser incrementada con facilidad, construyendo una serie de platos de electrodos de tamaño estándar.

Cabe mencionar que cada módulo consta principalmente de un ánodo (BDD), un cátodo (Pt/Ti) conectados en serie (Fig. 1.10). Además, en la Figura 1.10, se esquematiza la trayectoria del fluido en el interior del reactor multietapas que pasa por cada uno de los módulos, del reactor. También se muestran las conexiones de los electrodos.

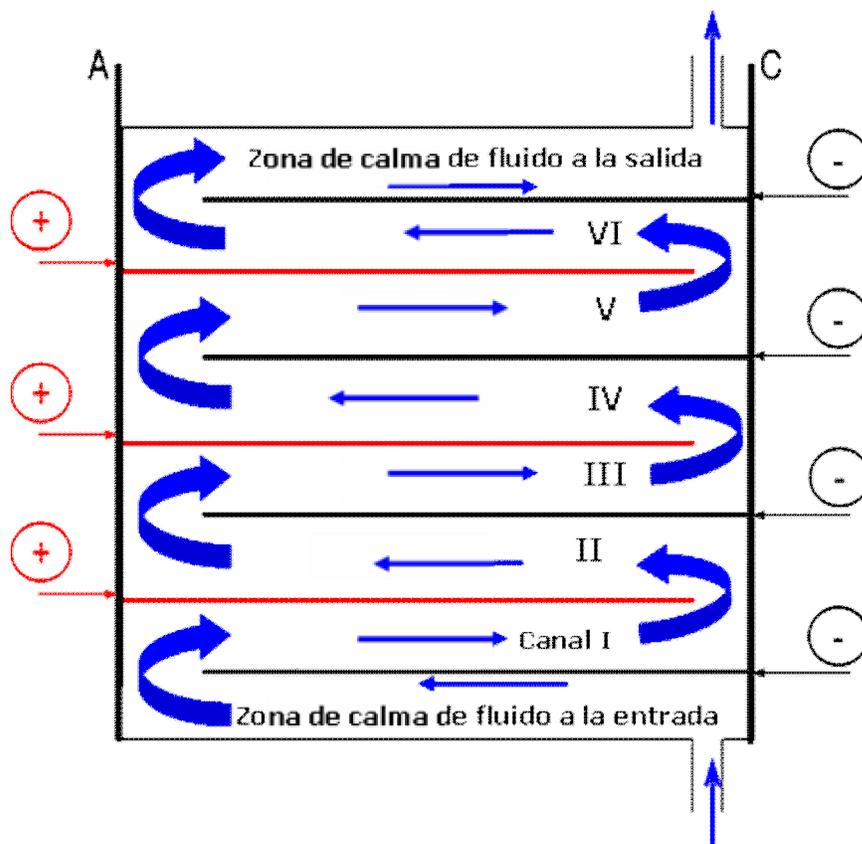


Fig. 1.10.- Esquema dentro del REM-CL.

Los detalles de esta celda se muestran en el capítulo 2 (sección 2.2.2).

1.6.- Desviaciones de la idealidad del fluido.

Los problemas de desviaciones de fluido de la idealidad, dependen directamente de las condiciones hidrodinámicas en el reactor, debido, a que un comportamiento real, nunca se ajusta a situaciones idealizadas. Por eso, es necesario realizar un estudio de las desviaciones de la idealidad dentro de la celda, con la finalidad de verificar que el diseño es el adecuado para evitar la formación de zonas estancadas o muertas en el reactor, una mala circulación global del fluido, recirculaciones de fluido, canalizaciones de flujo (ver Fig. 1.11), con el propósito de emplear de manera eficiente el reactor. Es importante mencionar que las desviaciones de fluido impactan en el desempeño global del reactor.

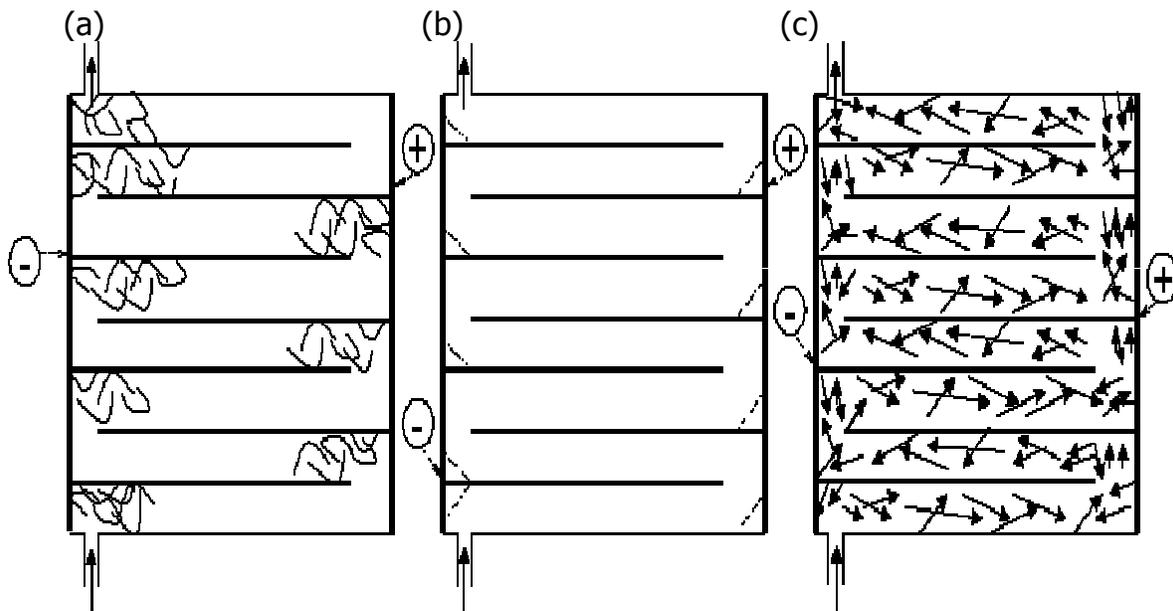


Figura 1.11.- Desviaciones de flujo que pudieran presentarse en el sistema tipo filtro prensa multietapas: a) recirculaciones de fluido, b) zonas estancadas en el reactor, c) canalizaciones de flujo.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se muestran los equipos empleados para los estudios experimentales, así mismo, se describe la metodología experimental empleada para la caracterización del reactor (Fig. 2.0). Se muestra, la estrategia experimental empleada para caracterizar la hidrodinámica en el reactor electroquímico multietapas celda de laboratorio (REM-CL) por medio de estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR). Por otra lado, se muestra una metodología para caracterizar el proceso de electroincineración de un colorante (azul índigo), empleando una solución modelo (Tabla 2.1). Finalmente, se describe la estrategia a seguir para la electroincineración de un efluente real de la industria textil en el REM-CL (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Composición de un efluente real generado por una industria textil y de una solución modelo preparada en el laboratorio.

Efluente	DQO (ppm)	Conductividad (mS)	Cloruros (ppm)	PH
Real	985	5.12	4303	7.26
Modelo	536	5.76	6879	6.34

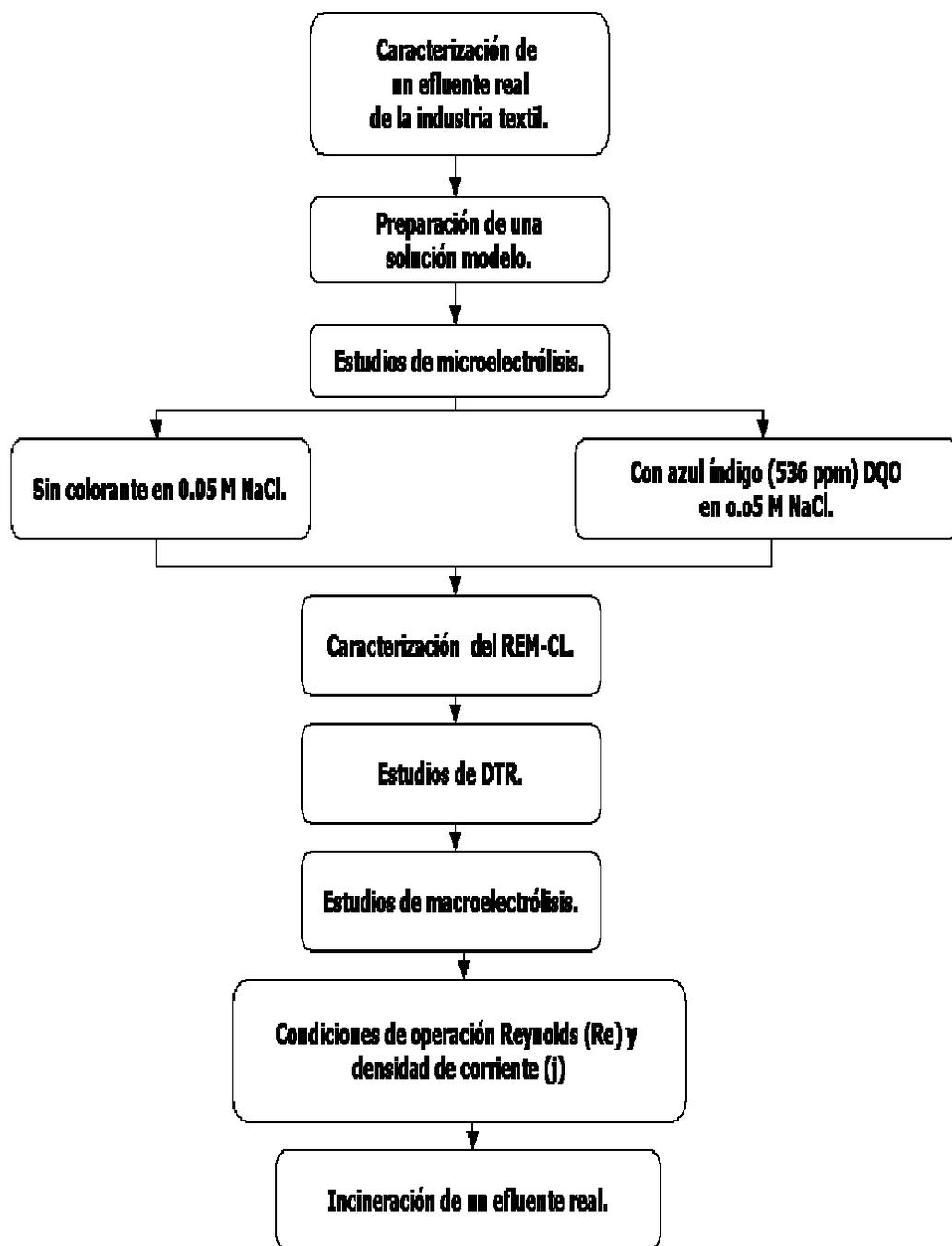


Figura 2.0 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.1.- Soluciones empleadas en el estudio electroquímico.

La solución modelo utilizada se preparó empleando colorante índigo (1.3 mM, 536 ppm DQO) de la marca Sigma Aldrich grado R. A., cloruro de sodio de la marca J. T. Baker grado R. A. y agua desionizada (Milipore™).

Los reactivos empleados para la estimación de la DQO (Método colorimétrico a reflujo cerrado [APHA, AWWA, WPCF, 1995]) fueron Ag_2SO_4 , Hg_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y H_2SO_4 , todos de la marca J. T. Baker grado R. A.

Para los estudios de la distribución de tiempos de residencia (DTR) se empleó un colorante modelo (Negro de eriocromo) grado reactivo marca J. T. BakerTM, disuelto en agua.

2.2 Equipos y materiales.

2.2.1 Equipo y dispositivo empleado en los estudios de microelectrólisis.

Para llevar a cabo las pruebas de microelectrólisis, se utilizó una celda típica de tres electrodos mostrada en la Figura 2.1, con capacidad de 100 mL fabricada de vidrio Pyrex, empleando como electrodo de trabajo un BDD con un área expuesta de 1 cm^2 (Fig. 2.1a), como contra electrodo fue usada una barra de carbono (Fig. 2.1b) y se empleó un electrodo de referencia de sulfato mercurioso saturado $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{sat})$ (Fig. 2.1c). Este dispositivo se acopló a un potencióstato-galvanostato PARTM modelo 273 A, conectado mediante una interfase de adquisición GPIB a una computadora personal, que permite obtener los datos mediante el software Echem M270.

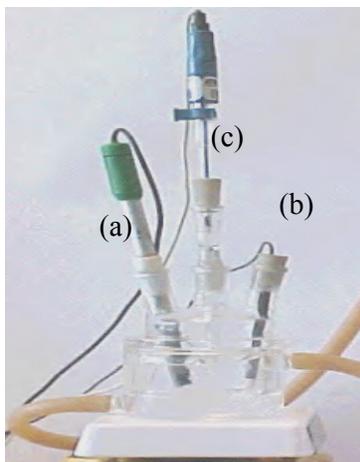


Figura 2.1.- Celda típica de tres electrodos empleada para estudios de microelectrólisis: (a) electrodo de trabajo (BDD), (b) contra-electrodo de grafito, (c) electrodo de referencia (SSE).

2.2.2 REM-CL empleado en los estudios de macroelectrólisis.

Para el estudio de macroelectrólisis, se utilizó un REM-CL cuyos componentes se muestran en la Figura 2.2, a escala laboratorio, sus dimensiones se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Dimensiones del REM-CL mostrado en la Figura 2.2

Volumen del reactor (cm^3) ($V_r=B*S*H$)	88.94
Ancho (B) (cm)	3.05
Espesor (S) (cm)	0.6
Longitud en un canal (H) (cm)	8.1
Longitud total en 6 canales (L_T) (cm)	48.6
Número de canales	6
Área del cátodo en una cara en contacto con la solución (cm^2)	24.7
Área del ánodo en una cara en contacto con la solución (cm^2)	24.7
Área total del ánodo en contacto con la solución (cm^2)	148
Area transversal $A_T=B*S$ (cm^2)	1.00
Diámetro hidráulico $d_e=(2*B*S)/(B+S)$	1.83
Volumen a electrolizar V_e (L)	1

Este reactor cuenta con dos placas de polipropileno de alta densidad soportadas en dos placas de acero inoxidable que sirven de soporte (1), el ensamblaje del reactor se hace empleando juntas de silicón entre cada par de electrodos (BDD- Pt/Ti) formando un canal por donde circula la solución (2), el electrodo de Pt/Ti es empleado como cátodo (3 y 3''), los electrodos BDD son empleados como ánodos (4). Es importante mencionar que los electrodos BDD (4) y los cátodos Pt/Ti (3'') empleados en la parte interna del REM-CL, se caracterizan por que presentan un ranurado (Figura 2.3 (a) y (c) respectivamente), que permite el paso del fluido de una etapa a otra haciendo de esta celda un tipo serpentín. Por otra parte, los electrodos Pt/Ti empleados al inicio y a la salida del REM-CL (3) no presentan ranurado (ver Fig. 2.3 (b)). Por otro lado, es importante destacar que ambas caras de los electrodos (3'') y (4) fueron empleadas, incrementando el área del reactor y aprovechando de manera completa la superficie del electrodo. La carga y descarga del fluido se realiza por la placa frontal y trasera respectivamente (5).

Cabe destacar que esta celda electroquímica es muy versátil, ya que se puede incrementar el número de celdas n veces, dependiendo de la cantidad y las características de la solución a tratar. Mas detalles de la celda REM-CL pueden ser consultados en la patente citada anteriormente [González *et al.*, 2006].

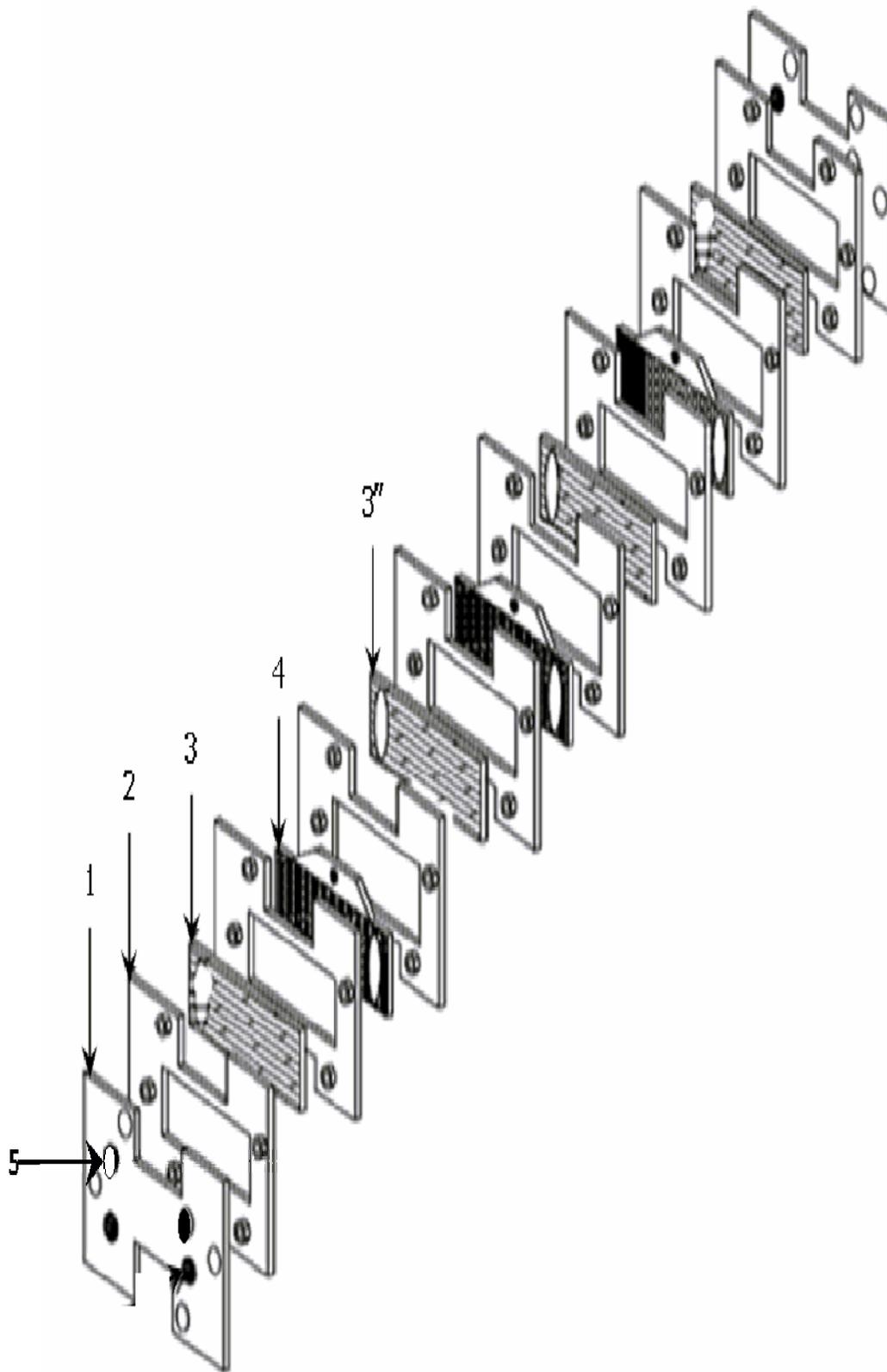


Figura 2.2. Componentes de la celda de flujo cruzado tipo filtro prensa multietapas de laboratorio (REM-CL): (1) placa frontal, (2) empaque, (3) cátodo, (4) ánodo, (5) entrada de fluido.

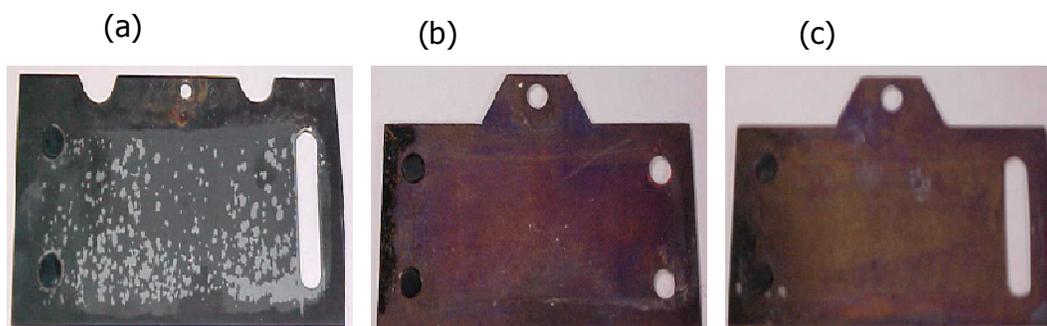


Figura 2.3 (a) electrodo BDD, (b) contra-electrodo Pt/Ti empleados en la parte interna del reactor, (c) contra-electrodo Pt/Ti empleados en la parte externa del REM-CL.

Al REM-CL, se acopló un sistema hidráulico Figura 2.4, que consta de una bomba centrífuga marca March modelo MDX-MT-3 de ¼ HP , que permite la recirculación de forma constante de la solución, un rotámetro Flow-Meter™ modelo F-44250LH-8 con una capacidad de 0-1 LPM. Las mangueras que conectan al recipiente contenedor con la bomba fueron Cole Parmer® 6424-81 de 0.5 pulgadas y la manguera que conecta a la bomba con el REM-CL y del REM-CL con el recipiente contenedor fueron Masterflex® 96400-18 de 0.3 pulgadas. Las válvulas y conexiones son de PVC. Al dispositivo de la figura 2.4, se acopló una fuente de poder de la marca Meiko™ modelo 1090 para alimentar una densidad de corriente ($j=7 \text{ mA cm}^{-2}$). Para la determinación del potencial de celda en el reactor se empleó un multímetro digital de alta impedancia Agilent™.

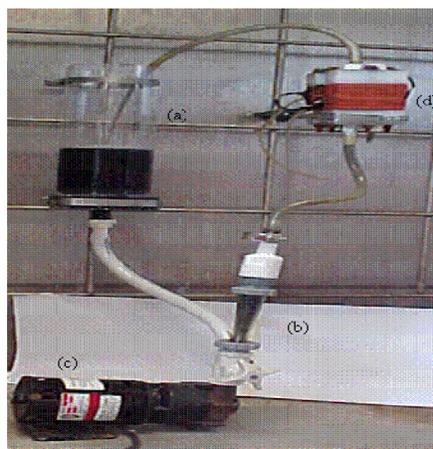


Figura 2.4. Sistema hidráulico empleado para la mineralización del colorante índigo en la celda tipo filtro prensa, (a) tanque de almacenamiento, (b) rotámetro, (c) bomba, (d) REM-CL.

Por otro lado, es importante mencionar que el REM-CL presenta una conexión eléctrica monopolar (Figura 2.5), que se caracteriza por que los electrodos (ánodo-cátodo), en ambas caras conservan su polaridad. Es importante destacar que los sistemas con conexión monopolar trabajan a mayor densidad de corriente con voltajes de celda inferiores que los que se presentan con la configuración bipolar [Oloman *et al.*, 1996].

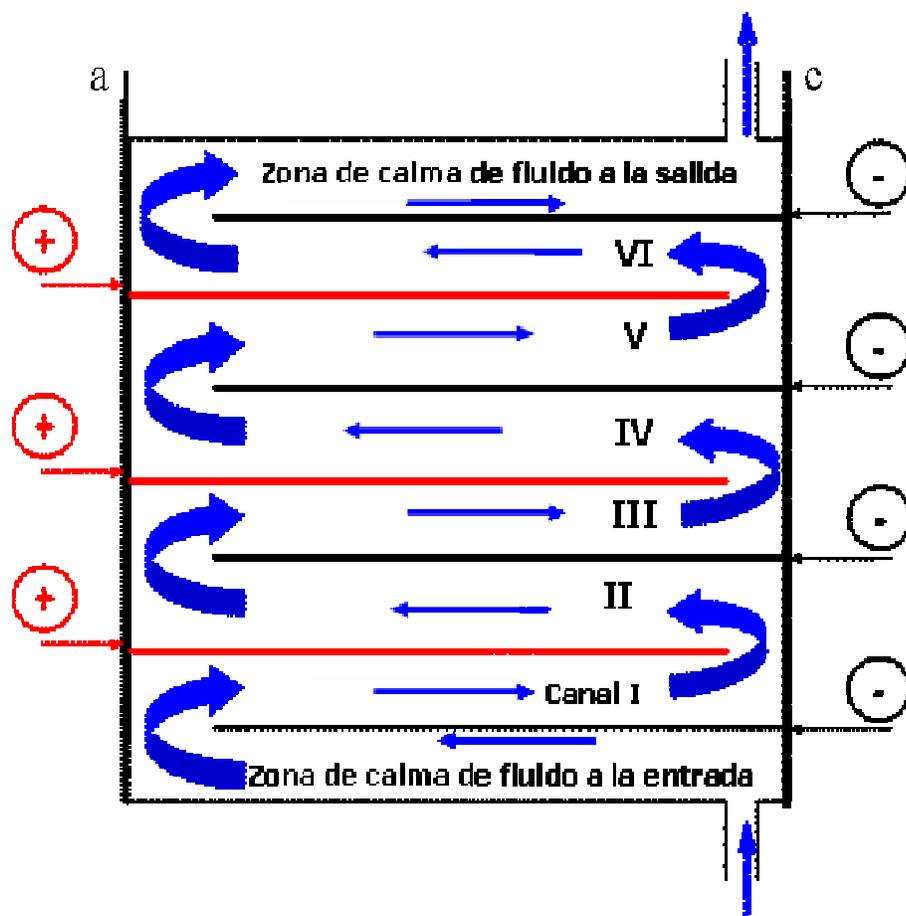


Figura 2.5. Circuito eléctrico del REM-CL, donde (a) es el cable principal que conecta todos los ánodos y (c) el que conectan a todos los cátodos.

2.2.3 Equipo empleado para el seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO).

Se empleó un baño seco LAB LINE Modelo 2008 y un espectrofotómetro Genesys 20.

2.3 Metodología empleada para el estudio de la distribución del tiempo de residencia (DTR).

2.3.1 Estudios de DTR.

La DTR de un determinado reactor puede establecerse a partir de experimentos de estímulo-respuesta mediante la inyección de un trazador inerte en la entrada de la corriente del fluido que pasa a través del reactor, y midiendo su efecto en la salida del mismo (Fig. 2.6.)

El análisis de la distribución del tiempo de residencia (DTR), se efectúa a través de la curva (ϵ vs t), Figura 2.7 (a).

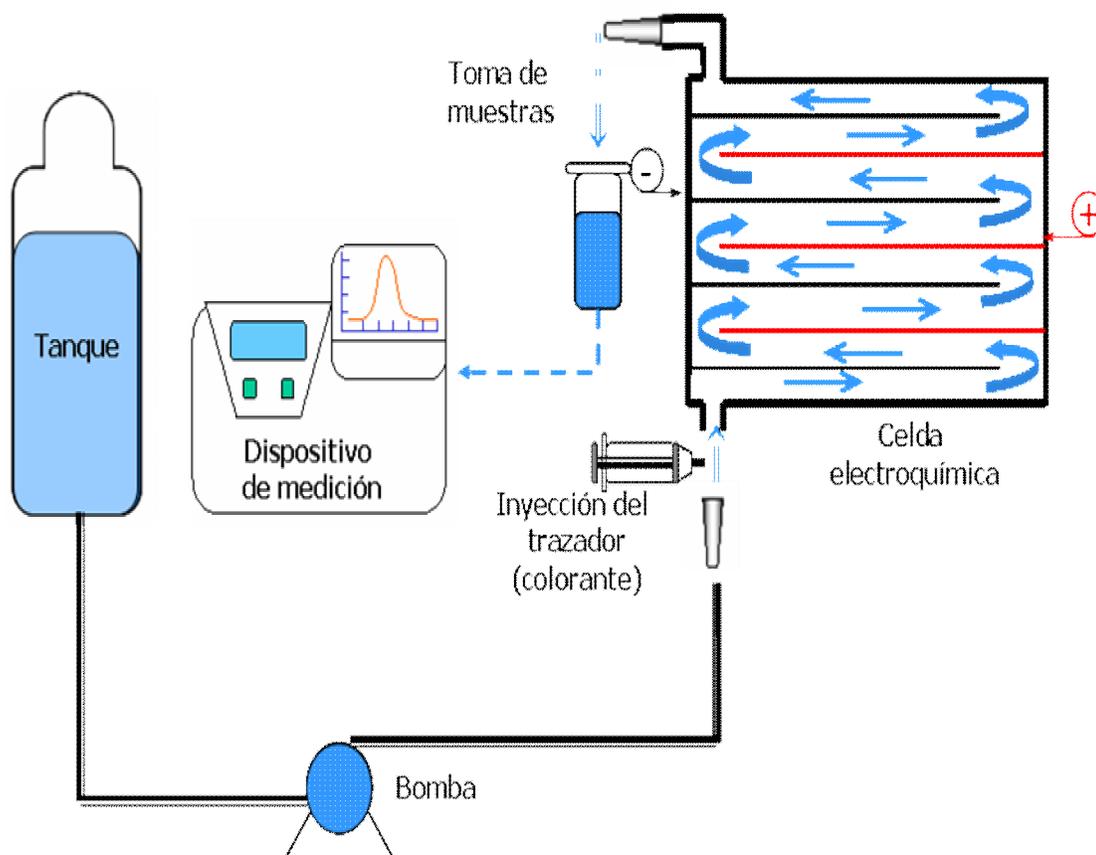


Figura 2.6 Esquema de la técnica estímulo-respuesta empleada para la determinación de la DTR.

La función ϵ se expresa, como una relación de la concentración del trazador a un tiempo determinado (C_t), y la suma de todas las concentraciones

obtenidas en un incremento de tiempo conocido ($\sum_{t=0}^{\infty} C_t \Delta t$). Esta función se describe por medio de la siguiente expresión, (Ec. 2.1):

$$\epsilon = \frac{C_t}{\sum_{t=0}^{\infty} C_t \Delta t} \quad (2.1)$$

Cabe señalar, que para el tratamiento de los datos, es conveniente representar esta función de tal manera que el área bajo la curva de dicha función sea igual a la unidad [Levenspiel., 1990], es decir:

$$\int_0^{\infty} \epsilon dt = 1 \quad (2.2)$$

Sin embargo, para llevar a cabo el análisis de los datos experimentales, es conveniente expresar la curva ϵ en función del tiempo adimensional θ (Figura 2.7(b)), dónde éste se define como $\theta = t/\tau$, siendo $\tau = V/Q$, el tiempo de residencia promedio en el reactor, mientras que V y Q , son el volumen del canal y el flujo volumétrico, respectivamente.

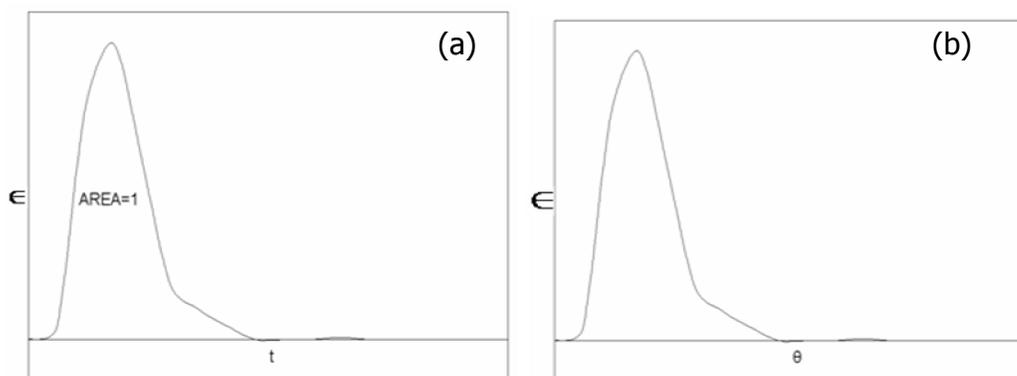


Figura 2.7 (a) curva ϵ vs t , (b) curva ϵ vs θ .

Es importante mencionar que los estudios de DTR se llevaron a cabo a diferentes condiciones hidrodinámicas, por medio del número de Reynolds

comprendido entre $392 \leq Re \leq 1960$, evaluado a partir de la ec. 2.3, [Griffiths *et al.*, 2005]:

$$Re = \frac{Ude}{\nu} \quad (2.3)$$

Donde de es el diámetro hidráulico, $de = \frac{2BS}{B+S}$, ν es la viscosidad cinemática en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y U es la velocidad en el canal en cm s^{-1} .

2.4 Metodología empleada en el estudio de la electrólisis en una solución modelo que simula un efluente real que contiene índigo.

2.4.1 Caracterización de la interfase BDD/electrolito/índigo (estudios de microelectrólisis).

Para acotar el dominio de potencial (E) y de densidad de corriente (j) donde se genera la mayor cantidad de radicales hidroxilo (OH^*), se realizó un estudio cronoamperométrico de corriente muestreada.

En la Figura 2.8, se esquematiza la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada. En el inciso (a), se muestra la aplicación de un pulso de potencial al electrodo BDD a $t=0$, en el inciso (b), se muestra la respuesta cronoamperométrica a diferentes pulsos de potencial aplicado y el inciso (c) muestra la curva I-E de corriente muestreada, que se obtiene a partir de las curvas I-t, en donde se evalúa la densidad de corriente, estableciendo un tiempo de muestreo en cada uno de los cronoamperogramas.

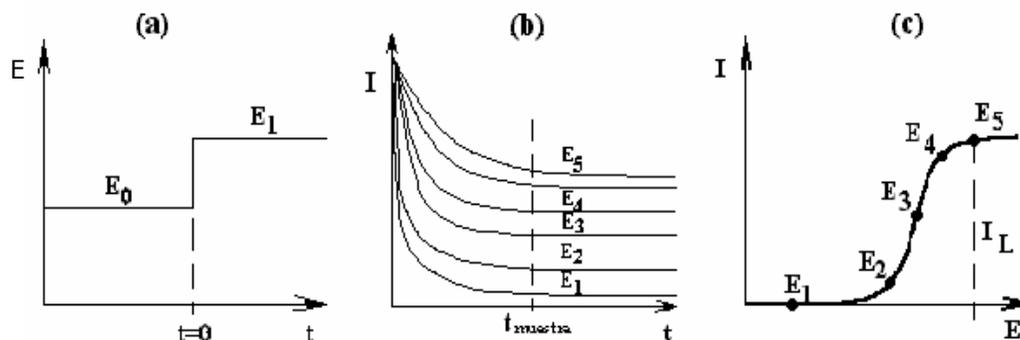


Figura 2.8 Esquematación de la técnica de cronoamperometría de corriente muestreada: (a) Perturbación de potencial en el electrodo BDD, (b) respuesta cronoamperométrica a diferentes pulsos y (c) curva I-E.

Estos estudios se llevaron a cabo en una celda típica de tres electrodos, descrita en la sección 2.2.1, a diferentes concentraciones de *DQO* (536, 243, 144, 44 ppm), sin agitación del electrolito. La construcción de las curvas de polarización, fue llevada a cabo en un intervalo de potencial aplicado $0.6 \text{ V} \geq E \geq 3.0 \text{ V}$.

Cabe destacar, que previo a los estudios de caracterización, la superficie del BDD fue pretratada por polarización anódica en 1M HClO_4 con 10 mA cm^{-2} , durante 30 minutos, para obtener resultados reproducibles. Este tratamiento permite remover contaminantes formados durante el crecimiento del diamante [Michaud *et al.*, 2001].

2.4.2.- Caracterización de la cinética global de electroincineración de índigo en el REM-CL (estudios de macroelectrólisis).

Para obtener la cinética global de mineralización en la degradación del colorante índigo, se utilizó un reactor electroquímico multietapas en operación batch con recirculación, que se muestra en la Figura 2.4.

Los estudios de macroelectrólisis en el reactor electroquímico multietapas, se llevaron a cabo a diferentes condiciones hidrodinámicas comprendidas entre $392 \leq Re \leq 1960$, con el propósito de analizar la influencia de la convección en la mineralización. Las electrólisis se llevaron a cabo a densidad de corriente constante ($j = 7 \text{ mA cm}^{-2}$), que es donde se favorece la formación del OH^\bullet , y que fueron seleccionadas a partir de los estudios de microelectrólisis.

Es importante resaltar que previo a las electrólisis de incineración, la superficie del BDD fue pretratada, como se mencionó anteriormente.

Para el seguimiento de la mineralización del colorante con respecto al tiempo, se tomaron muestras cada 15 min. y se analizó la demanda química de oxígeno (DQO), empleando el método colorimétrico a reflujo cerrado (descrito en el apéndice A).

Es importante mencionar que en esta celda no se empleó ninguna membrana de separación entre ánodo y cátodo y tampoco se utilizó ningún promotor de turbulencia.

2.5. Aplicación del REM-CL en la mineralización de un efluente real de la industria textil que contiene colorante de índigo.

A partir de los estudios de caracterización del REM, se determinó la densidad de corriente ($j=7 \text{ mA cm}^{-2}$) y el Reynolds ($Re=366$) óptimo, para degradar un efluente acuoso real de la industria textil (ver tabla 2.1), empleando el REM-CL. El seguimiento de la degradación de la materia orgánica fue por medio de la DQO.

Por otra parte, para cuantificar el desempeño del REM-CL, se determino la eficiencia de corriente ϕ , el consumo de energía $E_{s,vol}$ y el \$ costo de energía de electrólisis.

Capítulo 3

Estudios de la no idealidad

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN DE LA NO IDEALIDAD DE FLUIDO EN EL REM-CL.

En el presente capítulo se muestra la caracterización de la no idealidad de fluido en términos del análisis del módulo de dispersión como función del número de Reynolds (Re) en el reactor electroquímico multietapas (REM-CL). La determinación experimental de la distribución de tiempos de residencia (DTR) fue por medio de la técnica estímulo-respuesta, mediante la aplicación de un trazador no reactivo.

3.1.- Determinación de la distribución del tiempo de residencia (DTR) mediante la técnica estímulo-respuesta.

La Figura 3.1 muestra las curvas E obtenidas a cinco diferentes condiciones hidrodinámicas en función del número de Reynolds (Re) comprendidos entre $366 \leq Re \leq 1830$, mostrados dentro de la Figura.

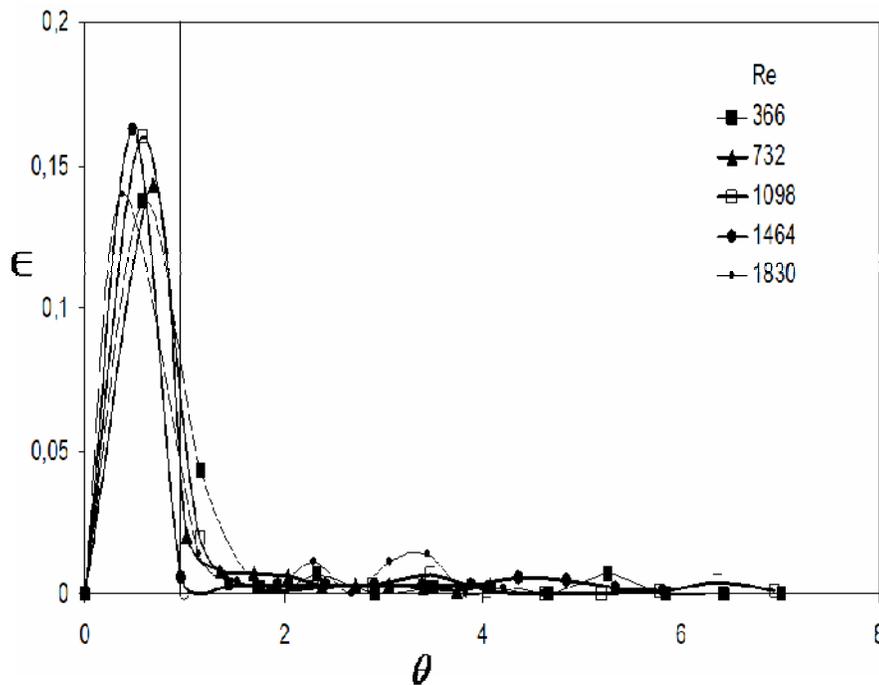


Figura 3.1. Distribución de tiempos de residencia en el REM-CL a diferentes Reynolds ((Re) mostrados dentro de la Figura.)

CAPÍTULO 3 ESTUDIOS DE LA NO IDEALIDAD.

Del análisis de la Figura 3.1, se puede observar que para los cinco Reynolds, el máximo se presenta antes de $\theta=1$ ($\theta=t/\tau$), indicando que la mayoría de los elementos de fluido están saliendo antes del tiempo de residencia promedio, τ ($\tau =V/Q$) donde V y Q, son el volumen del canal y el flujo volumétrico, respectivamente.

Del análisis de la Figura 3.1, se lograron apreciar fluctuaciones en las curvas a $\theta \geq 2$; no obstante, estas fluctuaciones sólo representan un porcentaje menor del 10%, para todos los Re estudiados. Es importante remarcar que las fluctuaciones que se presentan a $\theta \geq 2$, pueden estar asociados a efectos de salida, debido a que en la salida de la celda se tiene un orificio con un $d= 0.7$ cm, que es inferior al $d_e= 0.93$ cm (ver Figura 2.3 b). Por otro lado, es importante destacar que no se presentaron zonas estancadas o muertas dentro del REM-CL. Bajo el criterio de que el fluido no se estanca, y que las recirculaciones son inferiores al 10%, se decidió modelar la curva ϵ vs θ , empleando un modelo de dispersión en un canal cerrado, el cuál no involucra recirculaciones de fluido y sólo permite describir el desorden del fluido en términos de la varianza de la curva [Levenspiel., 1990].

3.2.- Análisis del fluido en términos del módulo de dispersión.

De los datos mostrados en la Figura 3.1, se estimaron las varianzas de las curvas ϵ obtenidas, con la ecuación 3.1, donde $C_\theta = \epsilon$ [Levenspiel., 1990].

$$C_\theta = \frac{1}{2\sqrt{\pi\left(\frac{D}{UL}\right)}} \exp\left[-\frac{(1-\theta^2)^2}{4\frac{D}{UL}}\right] \quad (3.1)$$

D/UL es el módulo de dispersión y se obtiene experimentalmente, mientras que θ es el tiempo de residencia adimensional.

CAPÍTULO 3 ESTUDIOS DE LA NO IDEALIDAD.

Una de las formas más comunes de calcular el módulo de dispersión, es relacionando dicho módulo con la varianza de la curva E, de la siguiente forma [Levenspiel., 1990]:

$$\sigma^2 / \tau^2 = 2\left(\frac{D}{UL}\right) - \left[2\left(\frac{D}{UL}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{D}{UL}\right)\right)\right] \quad (3.2)$$

Donde σ^2 es la varianza de la curva E.

Es importante mencionar que cuando se tienen dispersiones bajas, es decir, cuando $D/UL \rightarrow 0$, la ecuación (3.2) se reduce solamente al primer termino, es decir:

$$\sigma^2 / \tau^2 = 2\left(\frac{D}{UL}\right) \quad (3.3)$$

En la práctica, se clasifica al módulo de dispersión de acuerdo a los siguientes valores [Levenspiel., 1990]:

Si

$$0.002 \geq \frac{D}{UL} \geq 0.025 \quad \text{Dispersión baja} \quad (3.4)$$

ó

$$\frac{D}{UL} > 0.025 \quad \text{Dispersión alta} \quad (3.5)$$

En la tabla 3.1 se presentan los valores de la varianza σ^2 y del módulo de dispersión (D/UL) como función del Re, que fueron estimados a partir de la figura 3.1

CAPÍTULO 3 ESTUDIOS DE LA NO IDEALIDAD.

Tabla 3.1. Varianza y módulos de dispersión obtenidos en función del número de Reynolds, de las curvas referidas en la Figura 3.1

Re	σ_θ^2	D/UL
366	0.5533	0.0064
732	0.3468	0.0021
1098	0.8104	0.0093
1464	0.7344	0.0072
1830	0.4370	0.0034

Del análisis de la tabla 3.1, se observa que la varianza así como el módulo de dispersión no presentan una tendencia como función del Reynolds (Re). Por otra parte, en la Figura 3.3 se muestra la relación del módulo de dispersión en función del número de Reynolds.

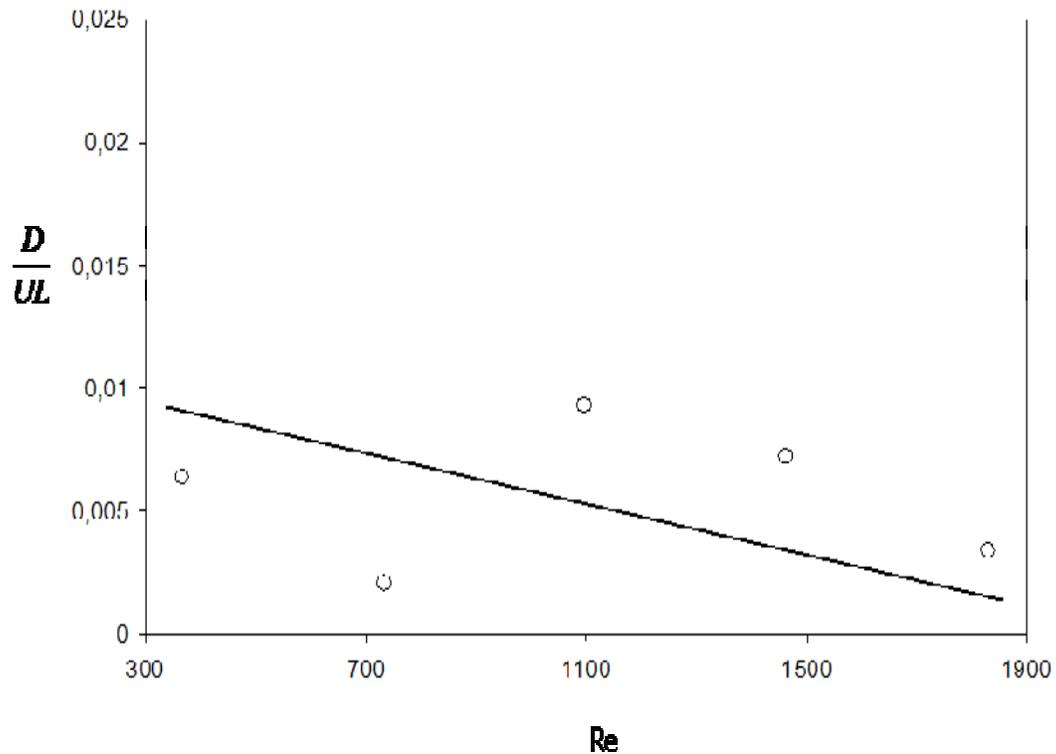


Figura 3.3 variación del módulo de dispersión con el número de Reynolds.

CAPÍTULO 3 ESTUDIOS DE LA NO IDEALIDAD.

Del análisis de la Figura 3.3; se observa que para el primer módulo de dispersión se tienen un valor de 0.0064, posteriormente al $Re=732$, este módulo decrece dando un valor de 0.0021. Posteriormente, a un $Re=1098$, el módulo toma un valor máximo de 0.0093 y a $Re>1098$ este valor decrece como función del Re . Esto último sugiere que la dispersión no presenta una tendencia como función del Re , sin embargo, los valores del módulo de dispersión ($0.0021 \geq D/UL \geq 0.0098$), indican que el comportamiento del fluido se asemeja a un flujo pistón. Es importante señalar que los valores de los coeficientes de dispersión obtenidos en este trabajo, son inferiores que los informados por otros autores en celdas de flujo canal sin presencia de promotores de turbulencia. Por ejemplo, Trinidad y colaboradores informaron valores de dispersión en el intervalo de $0,02 \geq D/UL \geq 0.07$ [Trinidad *et al.*, 1995]. Mientras que González y colaboradores, reportaron valores de $0,01 \geq D/UL \geq 0.028$ [González *et al.*, 2000]. Las diferencias en los módulos de dispersión obtenidos en este trabajo, están asociados principalmente a los efectos de entrada y de salida de las celdas; así como al volumen del reactor, a la velocidad del electrolito y a la longitud del canal. El hecho de que los módulos de dispersión sean inferiores en el REM-CL, respecto a lo informado en otras celdas [Trinidad *et al.*, 1995; González *et al.*, 2000], sugiere que este reactor es apto para su uso en electrólisis.

Capítulo 4

Caracterización del REM-CL

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LA INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA EN EL REM-CL EMPLEANDO UNA SOLUCIÓN MODELO QUE SIMULA UN EFLUENTE TEXTIL QUE CONTIENE AZUL ÍNDIGO.

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de microelectrólisis llevadas a cabo en la solución modelo que simula un efluente real de una industria textil del estado de Tlaxcala (DQO 536 ppm, Cl^- 6879 ppm, $\text{pH} = 6.34$, conductividad 5.76 mS) Tabla 2.1, para seleccionar el dominio de potencial y la densidad de corriente donde se favorece la generación de los OH^\bullet . Posteriormente, se caracterizó la incineración electroquímica en el REM-CL, por electrólisis, a diferentes condiciones hidrodinámicas en función del número de Reynolds comprendidos entre $366 \leq \text{Re} \leq 1830$, con el propósito de determinar la densidad de corriente (j) y el número de Reynolds (Re) para la aplicación del REM-CL al tratamiento de un efluente real de la industria textil que se muestra en el siguiente capítulo.

4.1.- Caracterización de la interfase BDD/electrolito/índigo (estudios de microelectrólisis).

Se realizaron una serie de cronoamperogramas sobre electrodos BDD en presencia de 3000 ppm de NaCl, en ausencia de colorante índigo, sin agitación del electrolito, a diferentes pulsos anódicos comprendidos entre $0.6\text{V} \geq E \geq 3.2\text{V}$ vs. SHE sobre electrodo BDD. En la Figura 4.1 se muestran estos cronoamperogramas.

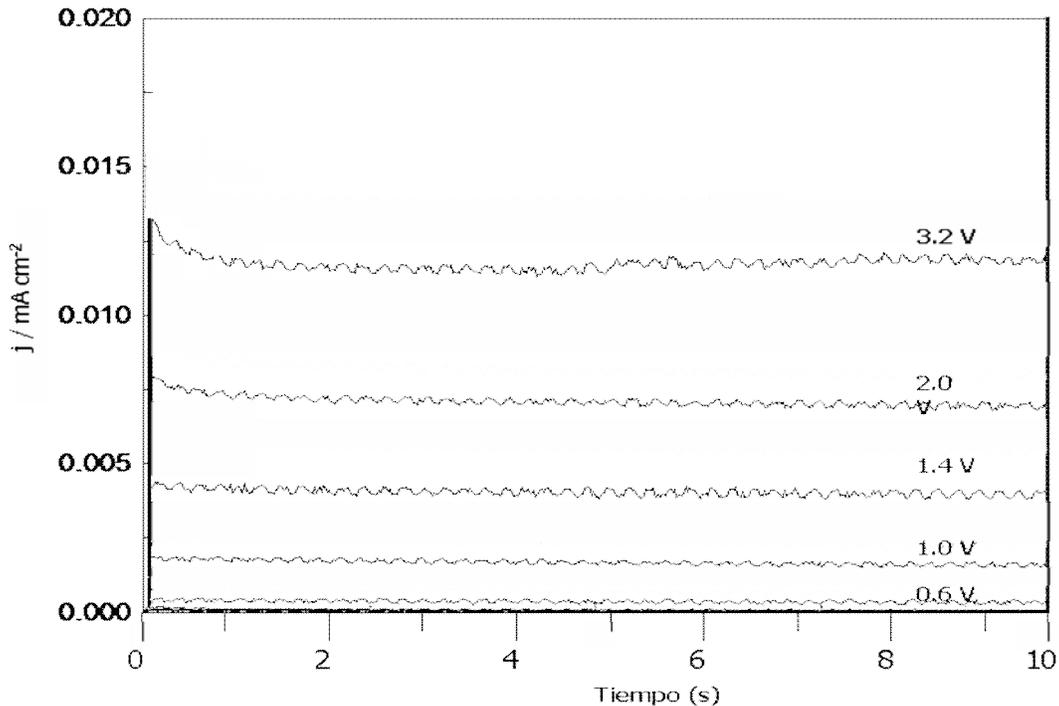


Figura 4.1 Cronoamperogramas obtenidos sobre electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl en ausencia de colorante. Estos fueron obtenidos a diferentes pulsos de potencial, mostrados dentro de la figura, durante un tiempo $t=10$ s. Todos los cronoamperogramas fueron obtenidos sin agitación del electrolito.

En los cronoamperogramas de la Figura 4.1, se observa que conforme se incrementa el pulso de potencial, la densidad de corriente aumenta su valor; sin embargo, a partir de estos experimentos no se puede establecer si la oxidación del agua forma radical hidroxilo, ozono, peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular. Por esta razón, se construyen las curvas j vs. E , a partir de los cronoamperogramas mostrados en la Figura 4.1, a diferentes tiempos de muestreo.

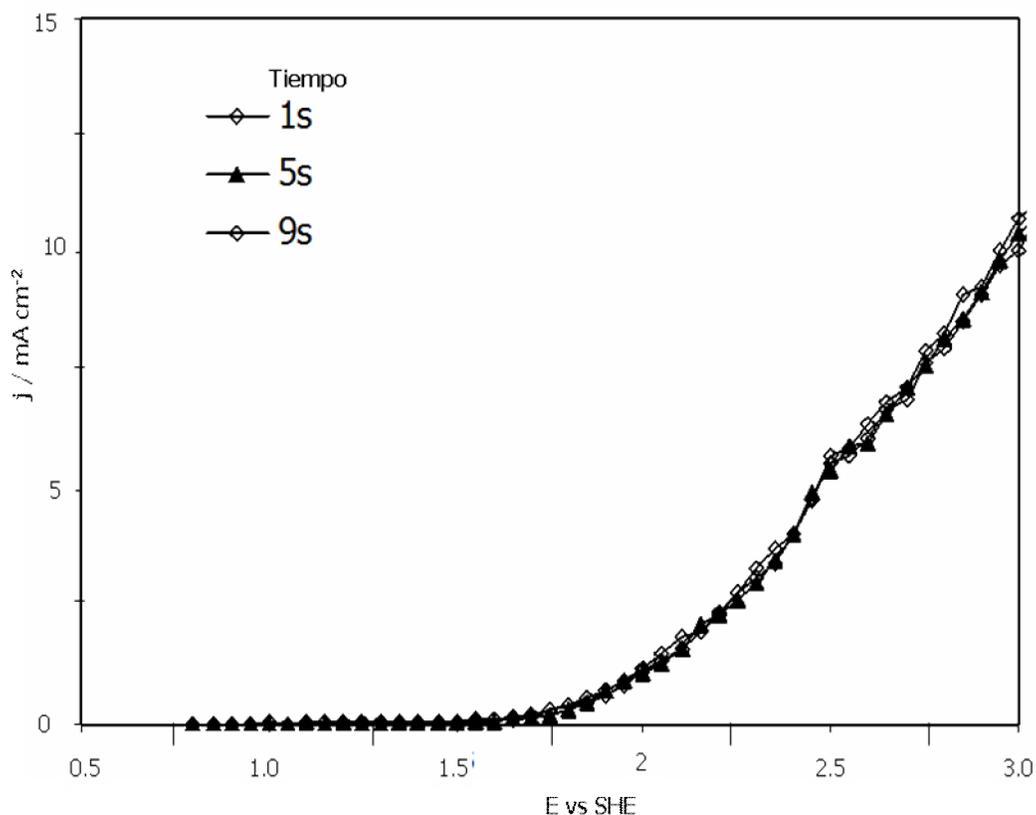


Figura 4.2. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronamperogramas obtenidos con electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl en ausencia de colorante, a diferentes tiempos de muestreo, mostrados dentro de la figura.

En la Figura 4.2 se observa que las curvas j vs. E no muestran un efecto a diferentes tiempos de muestreo, esto se debe a que la especie electroactiva (H_2O) se encuentra en exceso. Por otra parte, se observa que a valores de potencial entre $0.0 \leq E \leq 1.95 \text{ V}$, se tiene una zona de corrientes capacitivas. Es importante remarcar que entre $1.95 \leq E \leq 2.5 \text{ V}$, las corrientes presentan una tendencia y a $E > 2.5$, ésta se modifica. Esto último, puede estar indicando una modificación en el mecanismo de la oxidación del agua.

En la Figura 4.3, se muestran las curvas j vs. E similares a las mostradas en la Figura 4.2, sólo que ahora en presencia de 340 ppm de índigo (536 ppm DQO).

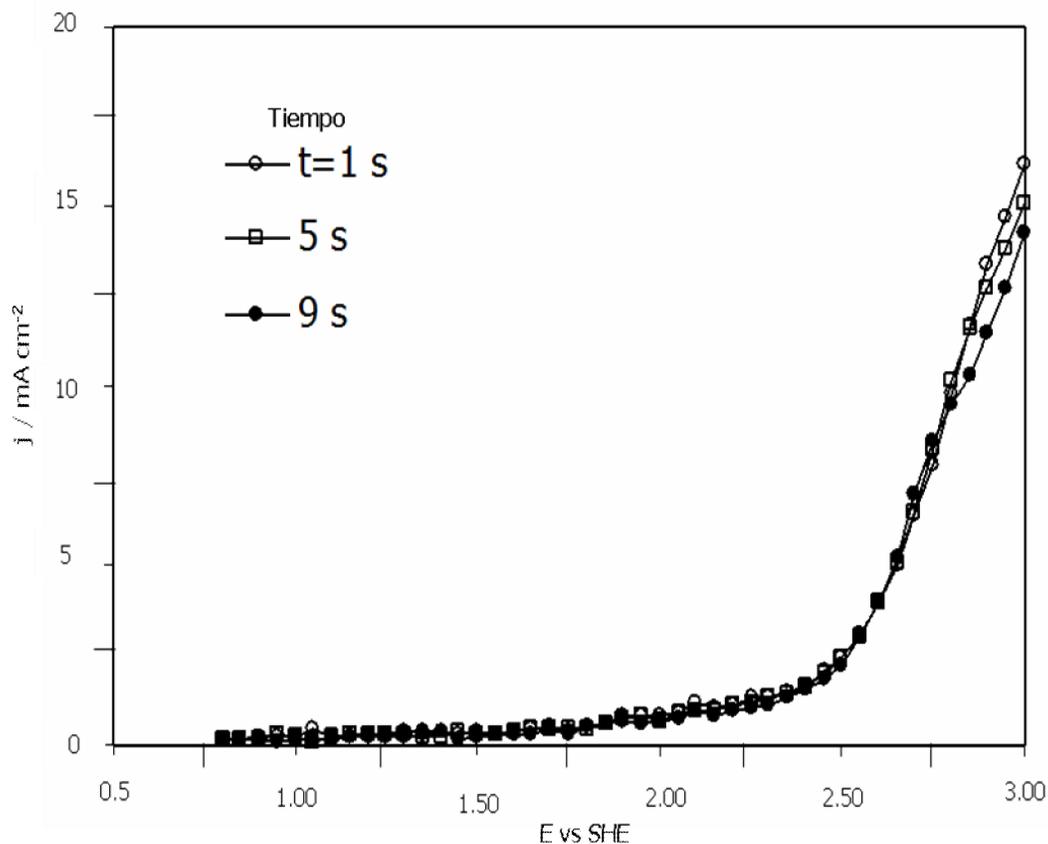


Figura 4.3. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos BDD en agua con 3000 ppm de NaCl y 340 ppm de colorante índigo (536 ppm DQO), a diferentes tiempos de muestreo mostrados dentro de la Figura.

Del análisis de la Figura 4.3, se observa que las curvas j vs. E no muestran un efecto a diferentes tiempos de muestreo, indicando que la especie electroactiva (H_2O) se encuentra en exceso. En esta misma Figura, se observa que a valores de potencial comprendidos entre $2.45 \text{ V} \leq E \leq 2.85 \text{ V vs SHE}$, las corrientes incrementan ligeramente su valor de manera significativa como función del potencial y comienzan a fluctuar con el tiempo a $E > 2.75 \text{ V}$, indicando un cambio en el mecanismo de oxidación.

En la Figura 4.4 se muestran las curvas Tafel en presencia y ausencia de colorante, para un tiempo de muestreo de 5 seg.

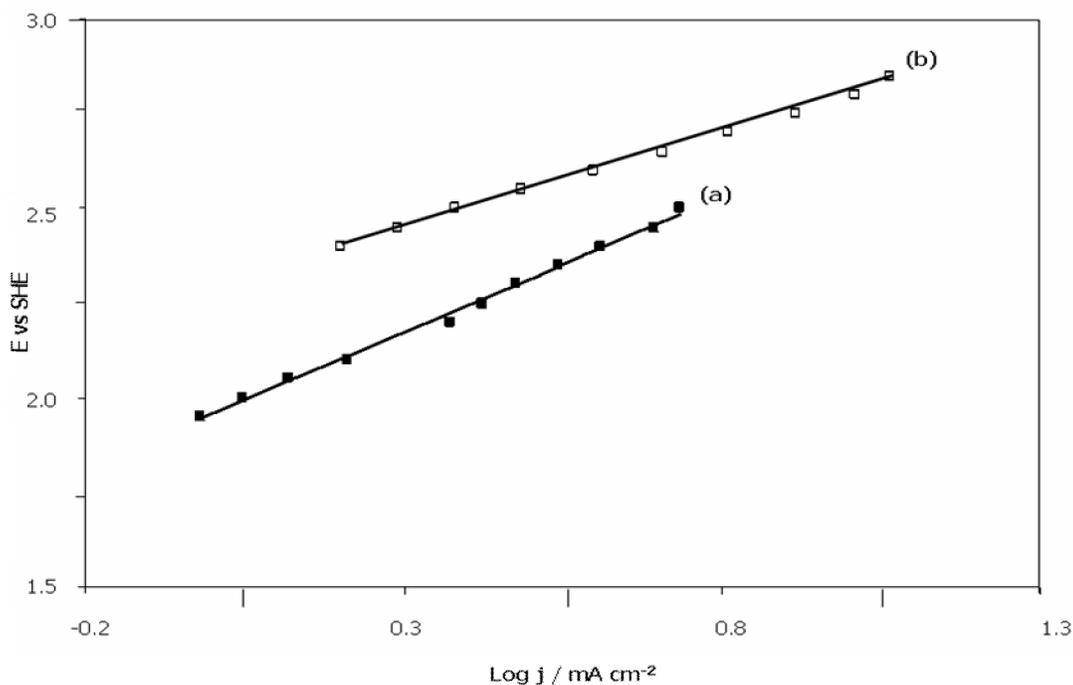


Figura 4.4 Curva E vs. log j construida a partir de los cronoamperogramas, sobre electrodos BDD en: (a) 3000 ppm de NaCl, (b) 3000 ppm de NaCl y 340 ppm de colorante índigo (536 ppm DQO).

Del análisis de la Figura 4.4, se evaluaron las pendientes Tafel dando valores de 0.71 y 0.50 V por década, para las soluciones sin y con colorante respectivamente. La modificación de los dominios de potencial, donde se evalúa la pendiente Tafel, consideró la linealidad de la curva E vs. Log j, en el intervalo de potencial de $1.95 \leq E \leq 2.5$ V para la solución en ausencia de colorante, y de $2.40 \leq E \leq 2.85$ V en presencia de índigo. Es importante mencionar que en presencia de colorante, la pendiente fue menor, que en ausencia del mismo, indicando que la presencia del colorante modifica el proceso faradaico global.

Los valores obtenidos para las pendientes Tafel en este trabajo, son superiores a los reportados por Michaud y Nava [Michaud *et al.*, 2003; Nava *et al.*, 2007], quienes reportan valores de 0.25 V por década. Sin embargo, es importante mencionar que Michaud y colaboradores trabajaron en un sistema BDD/H₂O/H₂SO₄, mientras Nava y colaboradores estudiaron la interfase BDD/H₂O/H₂SO₄/ p-cresol y o-cresol. La diferencia entre esos trabajos y el

presente, puede ser debida a procesos adsortivos del cloruro y colorante en la superficie del BDD.

Por otro lado, el análisis de la Figura 4.4 (b) sugiere que en el dominio de potencial comprendido entre $2.40 \leq E \leq 2.85$ V, la oxidación del agua en presencia del colorante ocurre con un electrón para formar BDD(OH[•]) (ec. 1.1), lo cual es similar a lo informado por Michaud y Nava [Michaud *et al.*, 2003; Nava *et al.*, 2007], $2.30 \leq E \leq 2.90$ V.

4.2.- Caracterización de la cinética global de electroincineración de índigo en el REM-CL (estudios de macroelectrólisis).

Una vez que se obtuvo el dominio de potencial ($2.40 \leq E \leq 2.85$ V) y de densidad de corriente (j) ($1.60 \leq j \leq 11.60$ mA cm⁻²), donde se favorece la generación de radicales OH[•] en el electrodo BDD, se llevaron acabo las electrólisis en el REM-CL aplicando una densidad de corriente constante ($j=7$ mA cm⁻²) a diferentes condiciones hidrodinámicas en términos del número de Reynolds (Re).

El seguimiento de la cinética de degradación del colorante índigo, se realizó mediante la medición de la DQO. La Figura 4.5, muestra el decaimiento normalizado de la mineralización del colorante índigo en el REM-CL para cinco diferentes Reynolds (Re) mostrados dentro de la Figura.

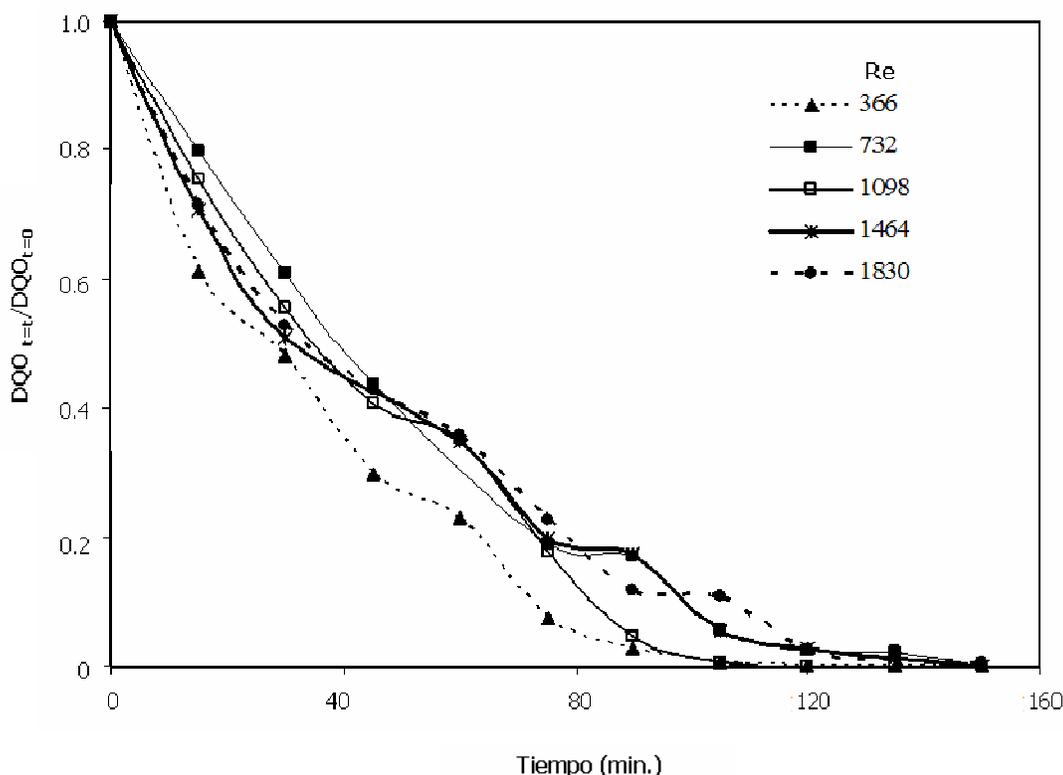


Figura 4.5.- Mineralización de colorante índigo de la solución modelo en función del tiempo de electrólisis a diferentes números de Reynolds (mostrados dentro de la Figura), a una $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$, con un área de BDD $A=148 \text{ cm}^2$, un $V_R=93.3 \text{ cm}^3$ y un volumen de solución a tratar $V_S=1000 \text{ cm}^3$.

Del análisis de la Figura 4.5 se observa que a un $Re=366$, se favorece la mineralización del colorante índigo hasta un tiempo de 80 minutos, posteriormente a $t > 80 \text{ min.}$, se observa un comportamiento asintótico. Por otro lado, conforme se aumenta el número de Reynolds, $Re > 366$, se observa un efecto contrario de la convección en la rapidez de mineralización. El hecho de que la convección desfavorezca la mineralización puede ser debida a que los radicales $BDD(OH^\bullet)$ están siendo desorbidos de la superficie del electrodo, recombinándose entre si formando H_2O_2 , que es un agente oxidante más débil.

Es importante destacar, que en todos los Reynolds estudiados en este trabajo, se llega al 100 % de mineralización, lo cual, en el trabajo presentado por Nava [Nava *et al.*, 2007] empleando electrodos BDD en la celda FM01-LC solamente alcanzaron el 86% de mineralización de *p*-cresol y *o*-cresol. Esto,

probablemente está asociado a que el *p*-cresol y *o*-cresol son más recalcitrantes que el colorante índigo.

Por otra parte, es importante destacar, que la incineración electroquímica del índigo en el REM-CL, empleando electrodos BDD, permite la destrucción casi del 100% de la materia orgánica presente. Estos resultados son superiores que los informados por Dogan [Dogan *et al.*, 2005], quien reporta incineraciones de índigo del orden del 60%, con electrodos Pt. Esta baja mineralización, está asociada con el material empleado como ánodo (Pt), debido a que el Pt, cataliza la generación de cloro activo que es un oxidante menos fuerte que el OH•.

De los resultados mostrados en la Figura 4.5, se evaluaron los coeficientes cinéticos de mineralización global, empleando la ecuación 4.1, que describe el proceso batch con recirculación y que considera una cinética global de primer orden.

$$\ln \left(\frac{DQO_{(t=t)}}{DQO_{(t=0)}} \right) = - \left(\frac{A}{V_R} \right) * kt \quad (4.1)$$

Donde, $DQO_{t=t}$ y $DQO_{t=0}$ son la demanda química de oxígeno a un tiempo t y $t=0$, respectivamente, en mol cm^3 , A es el área geométrica del electrodo (cm^2), V_R es el volumen del reactor (cm^3) y k es una constante de cinética global en cm s^{-1} .

En la Figura 4.6, se muestran los valores de la constante (k) en cm s^{-1} , a diferentes Re evaluados en el REM-CL.

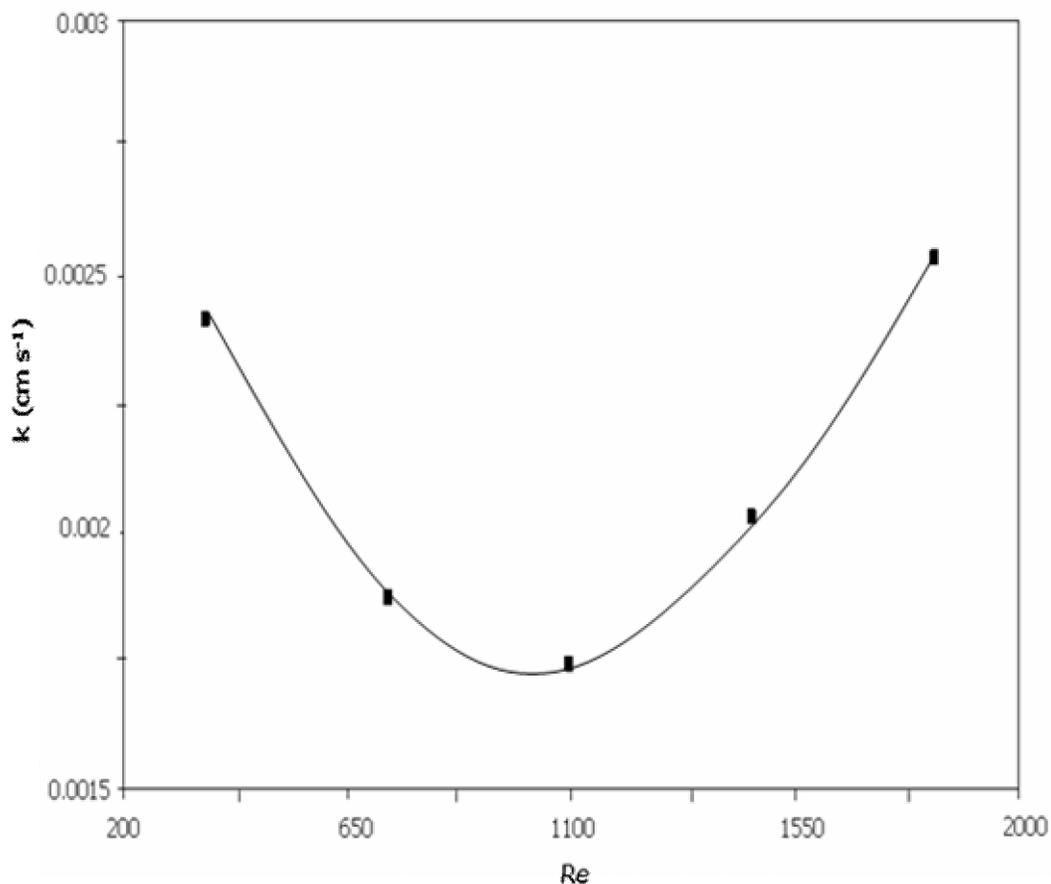


Figura 4.6. Valores de velocidad de reacción global (k) en la mineralización del índigo como función del Reynolds, evaluados a partir de las electrolisis mostradas en la Figura 4.5 en el REM-CL.

Del análisis de la Figura 4.6 se observa que la cinética de degradación del colorante índigo es independiente del Reynolds (Re), donde en un intervalo entre $366 \leq Re \leq 1089$, la velocidad de reacción global (k) decrece con la convección, mientras que $Re > 1089$, este valor aumenta ligeramente como función del Re. Del análisis del coeficiente cinético global de mineralización en función del Re, se observa que no existe una dependencia de la cinética de mineralización con la hidrodinámica, indicando que el proceso no se encuentra limitado por la transferencia de masa.

Otro parámetro importante en la caracterización del REM-CL, es la eficiencia integral de corriente (ϕ), calculada para cada electrólisis a las diferentes condiciones hidrodinámicas de trabajo.

En la Figura 4.7, se muestran los resultados de la eficiencia integral de corriente (ϕ) obtenidas mediante la ecuación 4.2, para cada una de las electrólisis mostradas en la Figura 4.5 y graficada contra el % de mineralización.

$$\phi = 4FV_S \frac{[DQO_{t=0} - DQO_t]}{jA\Delta t} \quad (4.2)$$

donde j es la densidad de corriente en ($A\text{ cm}^{-2}$) y V_S es el volumen de la solución en cm^3 .

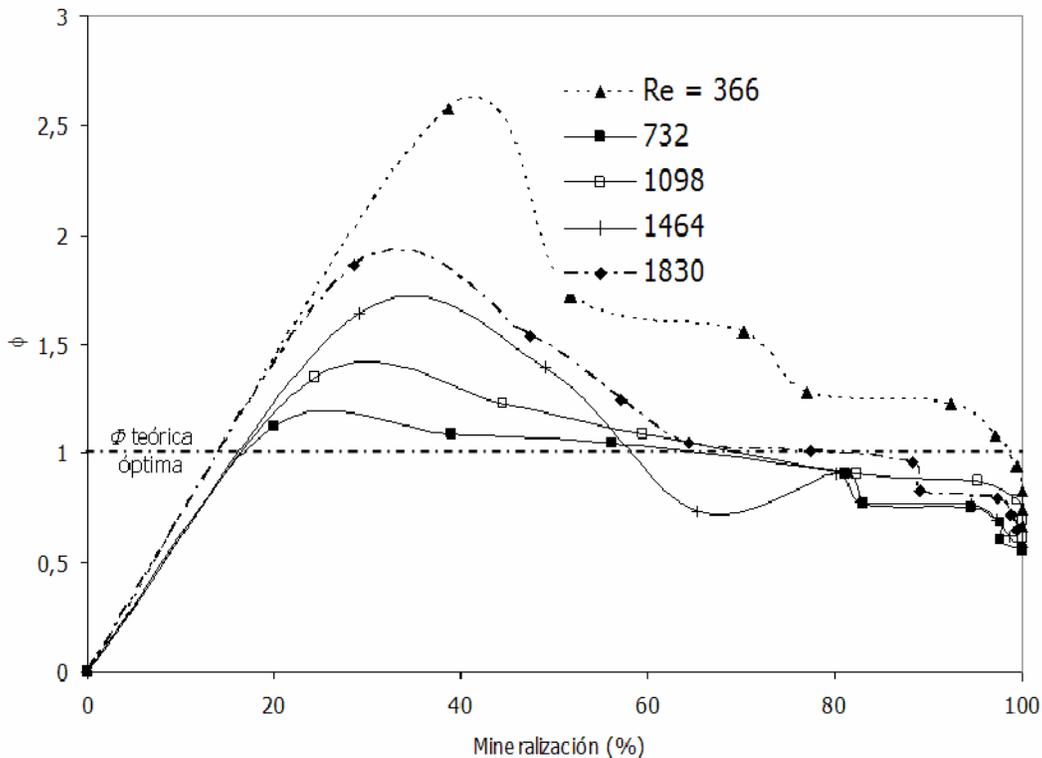


Figura 4.7 Eficiencia integral de corriente de mineralización en función del % de mineralización del colorante índigo en el REM-CL a diferentes condiciones hidrodinámicas mostradas dentro de la Figura, evaluadas a partir de las electrólisis mostradas en la Figura 4.5

En la Figura 4.7, se observa que en un intervalo del 0-40% de mineralización se presenta un máximo de eficiencia de corriente para todos los Reynolds (Re) estudiados. Posteriormente, a mineralizaciones mayores del 40%, se observan eficiencias de corriente inferiores a las obtenidas inicialmente. Las eficiencias de corriente mayores a la teórica ($\phi=1$), están asociadas a la formación de sub-productos del índigo con propiedades oxidantes, que auto-catalizan la oxidación de la materia orgánica, favoreciendo la eficiencia de mineralización. Por otro lado, a mineralizaciones mayores del 60%, se ve un decaimiento en la eficiencia de corriente que puede ser debida a la disminución de los sub-productos oxidantes y de la materia orgánica.

A través del estudio mostrado en este capítulo se encontró que a $1.60 \leq j \leq 11.60 \text{ mA cm}^{-2}$, la oxidación del colorante ocurre por medio del BDD(OH \bullet). Además, no se observó una relación de la rapidez de mineralización global como función del Re, indicando que el proceso global de degradación del índigo es complejo. No obstante de esto último, se seleccionó una $j= 7 \text{ mA cm}^{-2}$ y un $Re=366$, para ser aplicado a un efluente real.

Capítulo 5

Aplicación del REM-CL a un efluente real

CAPÍTULO 5. APLICACIÓN DEL REM-CL PARA LA INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN EFLUENTE REAL GENERADO POR UNA INDUSTRIA DEL TEÑIDO DE LA MEZCLILLA.

En el presente capítulo, se muestra la aplicación del REM-CL para la incineración electroquímica de un efluente real de una industria textil (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl⁻, pH de 7.26, conductividad 5.12 mS), ubicada en el estado de Tlaxcala, donde emplean principalmente el colorante azul índigo en el proceso de teñido. La electrólisis fue conducida en el reactor electroquímico multietapas (REM-CL) aplicando una densidad de corriente constante $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$ a un Reynolds ($Re= 366$), seleccionados a partir de los estudios de caracterización del REM-CL, mostrados en el capítulo anterior.

Además, se muestra un estimado de los costos de operación y construcción del reactor electroquímico propuesto en este trabajo, tomando como base de calculo $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($8\text{m}^3 \text{ día}^{-1}$) del efluente real. Es importante destacar que dichos costos no incluyen la ingeniería civil, ni los servicios dado que esto último estuvo fuera de los alcances de este trabajo.

5.1.- Incineración electroquímica de un efluente real en el REM-CL.

En la Figura 5.1, se muestra el decaimiento normalizado de la mineralización del efluente real como función del tiempo de electrólisis en el REM-CL.

Del análisis de la Figura 5.1 se observa que a un $Re= 366$ se tiene una mineralización del 83.5% en un tiempo de 180 minutos de electrólisis. Está cinética de mineralización es inferior a las obtenidas en la solución modelo (Figura 4.5). La disminución en la cinética de mineralización del efluente real respecto a la solución modelo, puede estar asociada con la presencia de ácido acético, agentes humectantes e igualantes, además del colorante índigo. Cabe

mencionar, que la presencia del ácido acético e igualantes pueden ser los responsables de las lentas cinéticas de mineralización [C. A. Martínez *et al.*, 2006].

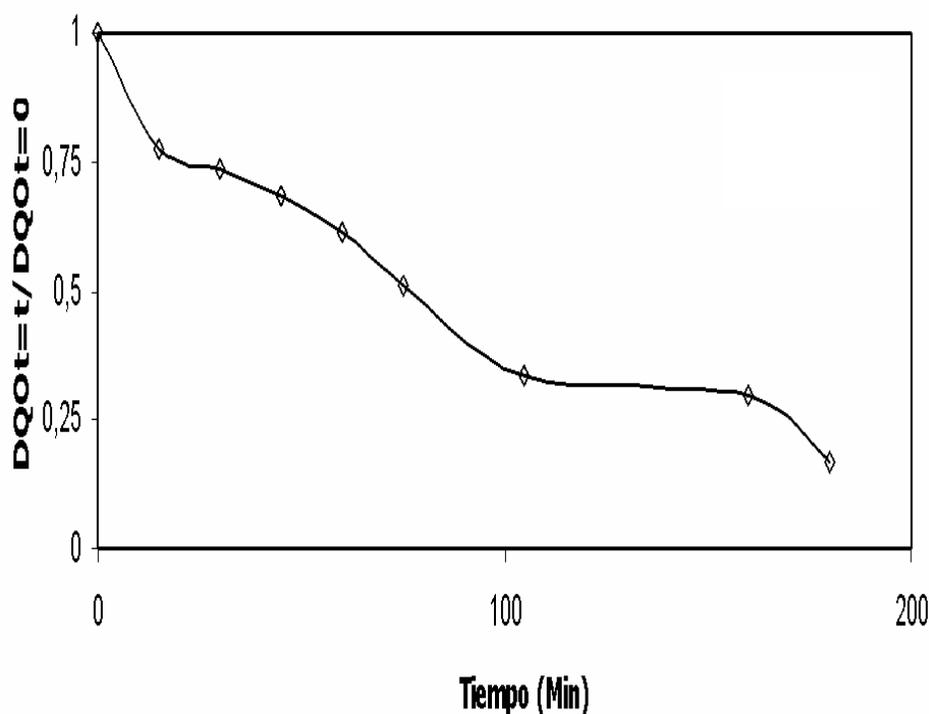


Figura 5.1 Decaimiento de la mineralización normalizada de un efluente acuoso textil real en función del tiempo de electrólisis a un $Re= 366$, aplicando una $j= 7 \text{ mA cm}^{-2}$, con un área de electrodo $A= 148 \text{ cm}^2$ y un volumen de reactor $V_R= 93.3 \text{ cm}^3$, con un $V_S= 1000 \text{ cm}^3$.

De los resultados mostrados en la Figura 5.1 se evaluó el coeficiente cinético de mineralización global, obteniendo un valor de $k=1.03 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$, que es un orden de magnitud inferior a los valores obtenidos en la solución modelo, Figura 4.6

Por otro lado, la mineralización del efluente real solo fue del 83.5%; sin embargo, a tiempos más largos de electrólisis, esta mineralización hubiese sido completa, desafortunadamente, esto último no fue llevado a cabo, debido a las limitaciones en la cantidad de muestra real. Cabe mencionar, que se alcanzó una decoloración completa del efluente real.

En la Figura 5.2 se muestra la eficiencia integral de corriente de la electrólisis mostrada en la Figura 5.1. Del análisis de esta Figura, se observa que del 0-25% de mineralización, se presenta un máximo en la eficiencia de corriente. Posteriormente, a mineralizaciones mayores del 25% se presenta, un decaimiento en la eficiencia de corriente entre $2,8 < \phi < 0,7$. Estas ϕ son similares a las obtenidas con la solución modelo (Figura 4.7), indicando la conveniencia del empleo de este reactor en el tratamiento de efluentes reales que contengan azul índigo. Además, las ϕ obtenidas también fueron superiores a las teórica ($\phi > 1$). Cabe mencionar que las ϕ obtenidas en la solución modelo fueron también mayores a la teórica ($\phi > 1$), indicando que la formación de sub-productos auto-catalizan la oxidación de la materia orgánica. Un análisis por HPLC pudo haber corroborado esto último, sin embargo esto, estuvo fuera de las posibilidades de este trabajo.

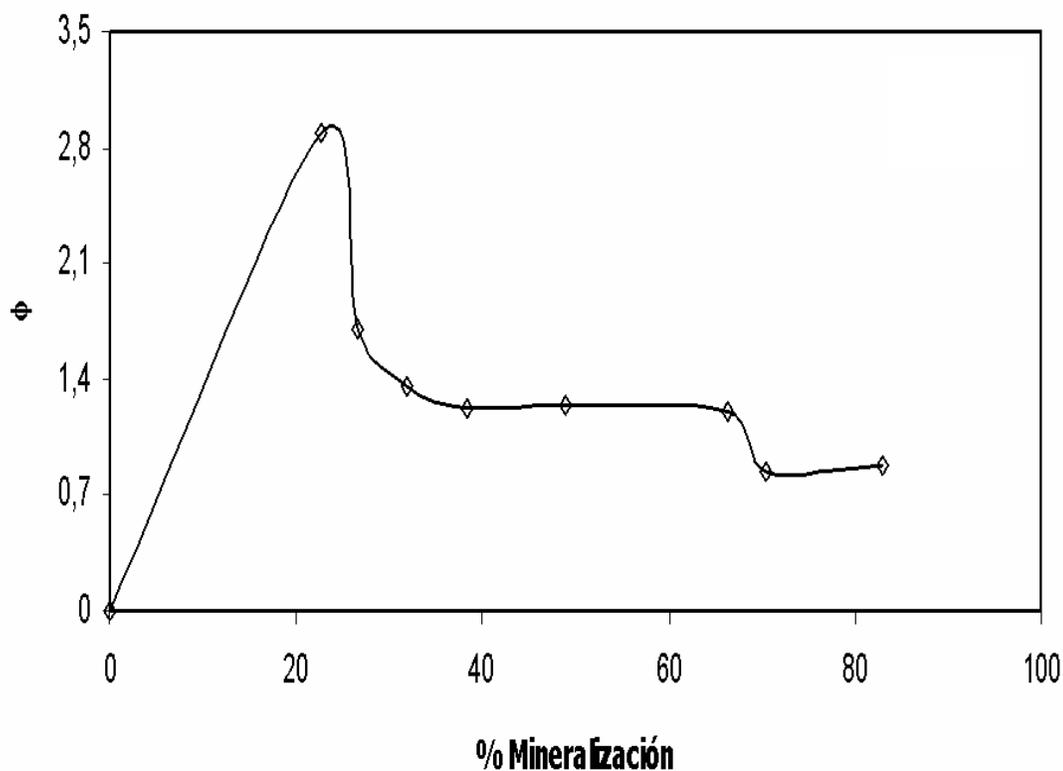


Figura 5.2 Eficiencia integral de corriente de mineralización en función del % de mineralización de un efluente real (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl⁻, pH de 7.26, conductividad 5.12 mS) en el REM-CL a una $j = 7 \text{ mA cm}^{-2}$ y un $Re = 366$, evaluada a partir de la electrólisis mostrada en la Figura 5.1

CAPÍTULO 5 APLICACIÓN DEL REM-CL A UN EFLUENTE REAL.

Otro parámetro importante, en la evaluación del desempeño de electroincineración es el consumo de energía ($E_{S,VOL}$), evaluado por medio de la ec. 5.1 [Walsh., 1993].

$$E_{S,VOL} = \frac{4FE_{Celda}}{\phi V_m} \times \frac{1}{3600} \quad (5.1)$$

donde: E_{Celda} está en $J C^{-1}$ y el valor 3 600 es un factor de conversión que permite obtener $E_{S,VOL}$ en unidades de $kWh m^{-3}$ y V_m es el volumen molar en $L mol^{-1}$

En la Figura 5.3 se muestra el consumo de energía de la electrólisis de la Figura 5.1, como función del porcentaje de mineralización obtenida a partir de la ec. 5.1.

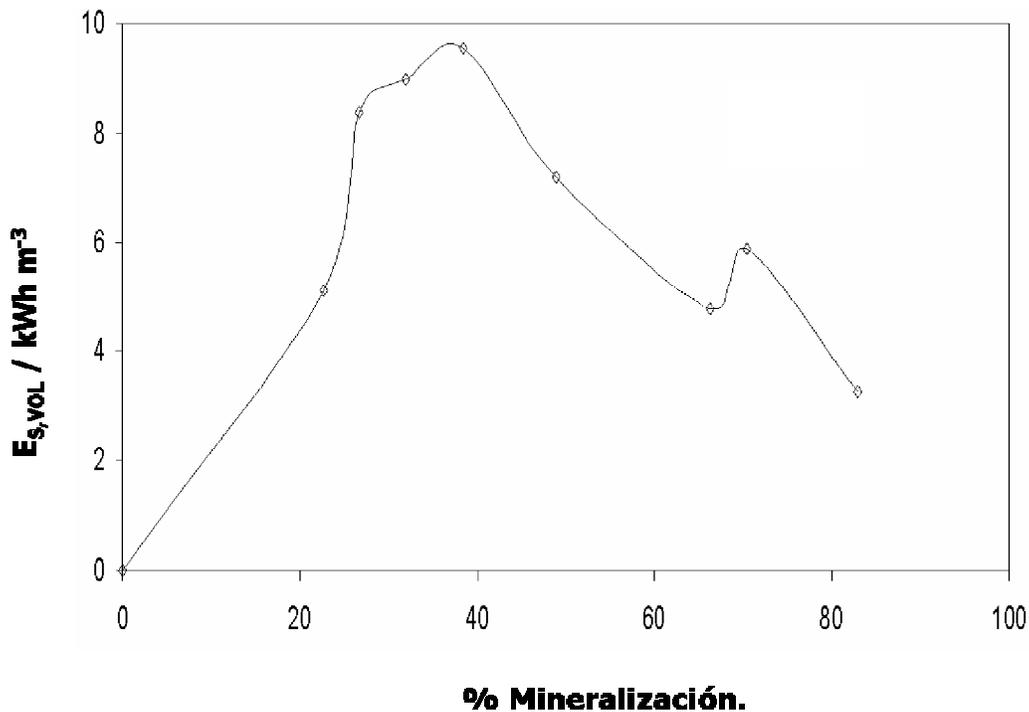


Figura 5.3 Consumo de energía por metro cúbico de efluente tratado en el REM-CL, para la electrólisis mostrada en la Figura 5.1.

CAPÍTULO 5 APLICACIÓN DEL REM-CL A UN EFLUENTE REAL.

Del análisis de la Figura 5.3, se observa un consumo de energía máximo de 9.5 kWh m⁻³ con un 40% de mineralización. Posteriormente, a mineralizaciones de entre el 40 < % Mineralización < 83.5, se observa un decaimiento en el consumo de energía como función del porcentaje de mineralización. Esto puede estar asociado a la formación de sub-productos con propiedades oxidantes que auto-catalizan la oxidación del colorante y es por ello que se observa un decaimiento en el consumo de energía como función del porcentaje de mineralización.

Por otra parte, es importante destacar que con un 83.5% se tiene un consumo de energía de 4 kWh m⁻³, que es inferior al consumo de energía de tecnologías existentes a nivel piloto, como la celda ECO 75 (ELCHEM) [Gutiérrez *et al.*, 2001], que presenta consumos de energía de 130 kWh m⁻³ y que lo obtenido en el FM01-LC [Butrón *et al.*, 2007]

Por otro lado, se calculó el costo de energía por electrólisis a partir de la ecuación 5.2.

$$\text{\$USD} = 0.2 \frac{\text{\$}}{\text{Kwh}} \times E_{S,VOL} \quad (5.2)$$

Los costos en el consumo de energía por m³ de efluente tratado, está dado en dólares americanos por m³.

En la Figura 5.4, se muestra el costo por electrólisis en función del porcentaje de mineralización. Del análisis de esta Figura se observa un costo máximo de \$1.9 dólares con un 40% de mineralización. Sin embargo, a un 83.5% de mineralización al final de la electrólisis este tratamiento tienen un costo de \$0.7 dólares por m⁻³.

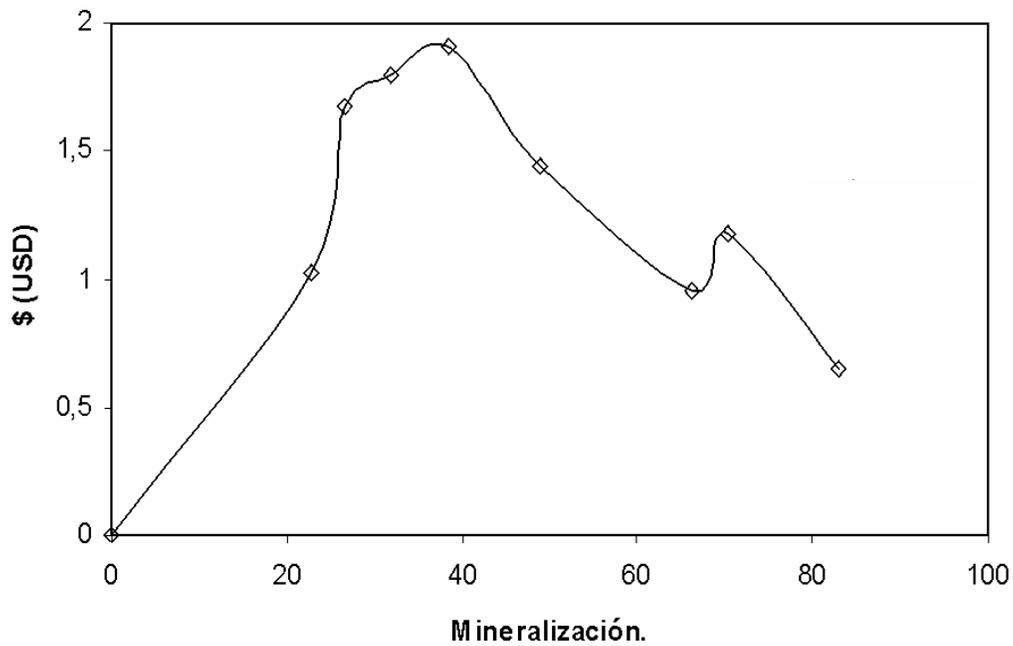


Figura 5.4 Costo de energía de electrólisis por metro cúbico de efluente real tratado en el REM-CL, para las electrólisis mostrada en la Figura 5.1

Es importante destacar que los costos mostrados en la Figura 5.4, solamente consideran el consumo de energía por electrólisis.

5.2.- Estimado preeliminar de costos de operación y de construcción del reactor electroquímico multi-etapas de flujo cruzado en la incineración electroquímica de un efluente real de la industria textil a escala industrial (REM-CI).

Para el estimado de costos del REM-CI, se tomó el diseño del REM-CL para la implementación de la tecnología propuesta en este trabajo. La base de cálculo para el estimado de los costos a escala industrial fue de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($8 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$).

Es importante mencionar, que la incineración electroquímica de la materia orgánica en el REM-CL, depende del área del electrodo. Tomando esto en cuenta, se hizo un estimado preeliminar de costos en el escalamiento del REM-CI, considerando las semejas geométricas de los electrodos y manteniendo constante el espesor del canal, se obtuvo un área de $148\,230 \text{ cm}^2$ para el tratamiento de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$. Cabe resaltar que estas consideraciones son importantes en el escalamiento de un reactor (semejanzas geométricas) [Goodridge *et al.*, 1995]. No obstante de esto último, un diseño a detalle de la celda para su aplicación comercial requiere otro tipo de semejanzas que en este trabajo no fueron considerados, sin que esto implique que no son importantes. Las dimensiones obtenidas para el REM-CI, se muestran en la Tabla 5.1 comparadas con el REM-CL.

Del análisis de la tabla 5.1, se puede observar que el número de canales, así como las dimensiones de los electrodos entre el REM-CL y el REM-CI, se incrementan 10 veces.

CAPÍTULO 5 APLICACIÓN DEL REM-CL A UN EFLUENTE REAL.

Tabla 5.1 Dimensiones del REM-CL y del REM-CI.

	REM-CL	REM-CI
Volumen del reactor (cm³) (V_r=B*S*H)	88.938	88938
Ancho (B) (cm)	3.05	30.5
Espesor (S) (cm)	0.6	0.6
Longitud en un canal (H) (cm)	8.1	81
Longitud total (L_T) (cm)	48.6	4860
Número de canales	6	60
Área del cátodo en una cara en contacto con la solución (cm²)	24.7	2470.5
Área total del cátodo considerando todas las caras en (cm²)	148.2	148 230
Área del ánodo en una cara en contacto con la solución (cm²)	24.7	2470.5
Área total del ánodo considerando todas las caras en (cm²)	148.2	148 230
Area transversal A_T=B*S (cm²)	1.83	18.3
Diámetro hidráulico d_e=(2*B*S)/(B+S)	1.00	1.18
Volumen a electrolizar V_e (L)	1	8000

Por otra parte, en la tabla 5.2 se muestra un estimado preliminar de costos considerando un área de electrodo de 148 230 cm² para el REM a escala industrial (REM-CI).

Tabla 5.2. Estimado de costos del REM-CI.

Descripción	Costo (\$ USD)
Costo de las placas frontales (polipropileno de alta densidad)	5 000
Costo total de los electrodos BDD*.	370 575
Costo total de los electrodos platinizados (cátodos)**.	74 115
Costo de mano de obra por construcción del reactor.	5 000
Costo total aproximado del reactor electroquímico.	454 690

* \$ 2.5 USD cm².

**\$ 0.5 USD cm².

CAPÍTULO 5 APLICACIÓN DEL REM-CL A UN EFLUENTE REAL.

Del análisis, de la Tabla 5.2, se observa que el 81.5% del costo total de la tecnología propuesta en este trabajo, está determinada por el costo de los electrodos BDD, que es cinco veces mayor que el costo de los cátodos platinizados. Por esto último, se propone como un trabajo a futuro el desarrollo de electrodos más baratos, para ser empleados como ánodos, que trabajen de manera similar al BDD. Cabe mencionar que el grupo de electroquímica de la UAM-I, está desarrollando ánodos dimensionalmente estables (DSA) para ser empleados en la incineración electroquímica, con el propósito de disminuir el costo de este tipo de tecnologías.

Por otro lado, en la Figura 5.5 se muestran los costos estimados de operación para el tratamiento de un efluente textil, empleando la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo y considerando una base de cálculo de $2900 \text{ m}^{-3} \text{ año}^{-1}$. Este cálculo fue realizado considerando la composición del efluente real.

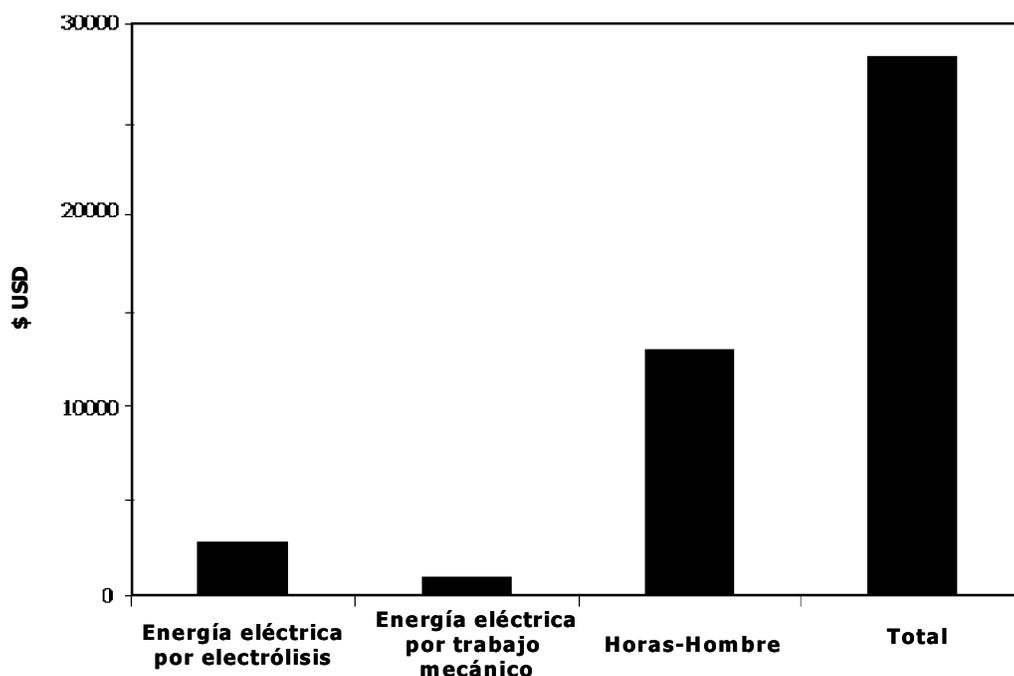


Figura 5.5 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el REM-CI con electrodos BDD, en la incineración de un efluente textil. Base de calculo de 2900 m³ año⁻¹.

Del análisis de la Figura 5.5, se observa que el mayor costo con este tipo de tecnologías, está asociado con las horas-hombre. Es importante destacar que los costos incluyen el trabajo de tres turnos de una persona por turno y el consumo de energía por trabajo mecánico y por electrólisis, representando un costo total de 28 000 USD para el tratamiento de 2900 m³ año⁻¹.

Por otra parte, cabe mencionar que no se realizó un estudio comparativo entre la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo y los procesos biotecnológicos, debido a que esto último, estuvo fuera de los alcances de este trabajo. Sin embargo, es importante considerar que los tratamientos biotecnológicos, emplean amplias superficies de terreno, con altos costos de funcionamiento (control y personal), y que además presentan lentas cinéticas de degradación. Mientras que el proceso electroquímico propuesto en este trabajo permite cinéticas rápidas y por lo tanto son tecnologías compactas.

Conclusiones Generales

CONCLUSIONES GENERALES.

CONCLUSIONES GENERALES.

El uso del reactor electroquímico multi-etapas tipo filtro prensa a escala de laboratorio (REM-CL) equipado con electrodos BDD, mostró su conveniencia en la mineralización de un efluente real, obteniendo buenas eficiencias de mineralización con bajos consumos de energía, en comparación con las tecnologías electroquímicas existentes.

En este trabajo, se llevó a cabo la caracterización del REM-CL, donde en una primera parte, se analizó la distribución del tiempo de residencia (DTR), con la finalidad de evitar desviaciones importantes de la idealidad, dentro del REM-CL. Posteriormente, se realizaron estudios de microelectrólisis, empleando una solución modelo simulada de un efluente real de la industria textil (536 ppm DQO, 6879 ppm Cl^- , $\text{Ph} = 6.34$, conductividad 5.76 mS), para acotar el dominio de densidad de corriente (j), donde se generan grandes cantidades de $\text{BDD}(\text{OH}^*)$, que son los responsables de la mineralización de los colorantes. Por otra parte, se estudio el proceso de electroincineración global del índigo en el REM-CL, a diferentes condiciones hidrodinámicas. Posteriormente, se aplicó el REM-CL a un efluente real proveniente del teñido de la mezclilla donde se emplea el colorante azul índigo (985 ppm DQO, 4303 ppm Cl^- , pH 7.26, conductividad 5.12 mS).

Los resultados obtenidos en los estudios de DTR, indicaron que no se presentan estancamientos de flujo, cortos circuitos, recirculaciones apreciables o cualquier otro factor que contribuya a tener una desviación importante en la idealidad de fluido dentro del REM-CL. Del análisis de los estudios de DTR, se obtuvieron valores del módulo de dispersión comprendidos entre $0.0021 > D/UL > 0.0098$, indicando que el comportamiento del fluido se asemeja a un flujo pistón. Cabe destacar, que los valores de los coeficientes de dispersión

CONCLUSIONES GENERALES.

obtenidos en este trabajo, son inferiores que los informados por otros autores, lo que sugirió que este reactor es apto para su uso en electrólisis.

Por otro lado, los estudios de caracterización de microelectrólisis en la interfase BDD/electrolito/índigo, indicaron que en el intervalo de densidad de corriente comprendido entre $1.60 \leq j \leq 11.60 \text{ mA cm}^{-2}$, se favorece la formación de los BDD(OH•), que se forman mediante la oxidación del agua con un electrón.

De los estudios de caracterización del proceso de electroincineración en el REM-CL (empleando la solución modelo), se observó que no existe una relación entre la mineralización del colorante índigo como función del Reynolds (Re), debido a que la oxidación del colorante índigo, no solo está siendo inducida por los BDD(OH•), si no que se tiene una oxidación más compleja, debido a la formación de sub-productos con propiedades oxidantes que auto-catalizan la oxidación de la materia orgánica. A partir de esta caracterización, se seleccionaron las condiciones óptimas de operación a un $Re=366$ y $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$, donde se alcanzó el 100% de mineralización en la solución modelo. Es importante mencionar que esta mineralización solo es posible mediante la incineración inducida por el BDD(OH•).

La aplicación del REM-CL a un efluente real proveniente del teñido de la mezclilla que contenía azul índigo, se llevo a cabo aplicando una $j=7 \text{ mA cm}^{-2}$ a un $Re=366$. La incineración del efluente real fue del 83.5% en un tiempo de electrólisis de 180 minutos; sin embargo, esta mineralización pudo haber sido total, lo cual, no pudo llevarse a cabo por las limitaciones en la cantidad de muestra del efluente real. Por otra parte, es importante destacar que se alcanzó una decoloración completa del efluente real. El consumo de energía al final de la electrólisis en el REM-CL fue de 4 kWh m^{-3} , que es un valor inferior al alcanzado por otras tecnologías, incluyendo la celda FM01-LC. Esto último, pone

CONCLUSIONES GENERALES.

en evidencia que un diseño adecuado de la celda, ayuda a disminuir el consumo de energía de electrólisis.

Finalmente, se llevó a cabo un estimado preliminar de los costos de operación y construcción del reactor para la implementación de la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo, a escala industrial. Este estudio preliminar mostró que el mayor incremento para el desarrollo del reactor electroquímico multietapas a escala laboratorio (REM-CI), está determinado por el empleo de electrodos BDD. El estimado preliminar en los costos de operación, dio un valor de 28 000 USD por año, para una base de cálculo de 2900 m³ año⁻¹. Es importante destacar que dichos costos no incluyen la ingeniería civil, ni los servicios dado que esto último estuvo fuera de los alcances de este trabajo. Por otra parte, cabe mencionar, que no se realizó un análisis comparativo de costos entre los tratamientos tradicionales y la tecnología propuesta en este trabajo, debido a que en este trabajo solamente se realizó un estimado de los costos del reactor electroquímico y no fue posible comparar estos costos con los costos de un proceso biológico con una capacidad de tratamiento similar.

RECOMENDACIONES.

RECOMENDACIONES.

Realizar un estudio de HPLC para identificar los sub-productos de degradación de un efluente real que contenga azul de índigo para identificar las especies difíciles de degradar.

Desarrollar ánodos dimensionalmente estables (DSA) más baratos que el BDD, que funcionen de manera similar.

Estudiar la composición química del efluente tratado al final de la electrólisis con el propósito de ubicar su posible rehusó en alguna etapa del proceso textil. Esto último impactará en el consumo de agua, además de que se tendría una tecnología de circuito cerrado.

Anexo A

Determinación de la DQO

ANEXO A DETERMINACIÓN DE LA DQO.

ANEXO A. METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQO.

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua residual. Bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. La muestra, se oxida mediante un sistema a reflujo cerrado en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

A.1.- EXPERIMENTAL:

A.1.1.- PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DIGESTORA.

1. Secar durante 2 h a $103^\circ C$ 50 g de $K_2Cr_2O_7$; posteriormente, dejar enfriar en un desecador a vacío por 3 horas.
2. Pesar 42.256 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente secado y frió.
3. Adicionar los 42.256 g de $K_2Cr_2O_7$ en un matraz aforado de 1000 ml y disolverlo con 500 ml de agua destilada.
4. Pesar 33.3 g de $HgSO_4$ y adicionarlos a la solución arriba mencionada.
5. Adicionar en baño de hielo y muy lentamente 167 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
6. Dejar enfriar la solución y aforar con agua destilada a un litro.

A.1.2.- PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CATALIZADORA.

1. En un matraz aforado de 1 L agregar 500 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y adicionar Ag_2SO_4 según lo calculado (5.5 g de Ag_2SO_4 por kg. de (H_2SO_4))

Nota: Considerar el peso específico y la pureza del H_2SO_4 que se utiliza.

2. Dejar en reposo 1 o 2 días para que se disuelva el Ag_2SO_4 y posteriormente aforar a un litro con (H_2SO_4).

A.1.3.-PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

1. Homogenizar la muestra a la que se le va a determinar la DQO.
2. Tomar 2 ml de muestra y adicionarla en un tubo con tapa roscada (se realiza la operación por duplicado para cada muestra).

ANEXO A DETERMINACIÓN DE LA DQO.

3. Adicionar a cada tubo 1 ml de solución de digestora y 2 ml de solución catalizadora (verificar que el tubo quede bien cerrado).

Nota: Es importante, adicionar en este orden cada solución, es decir: Primero se deben de adicionar 2ml de analito, posteriormente 1 ml de solución digestora y finalmente 2 ml de solución catalizadora.

4. Agitar cuidadosamente 2 o 3 veces la solución para homogenizar la mezcla (después de la agitación, liberar los gases formados en el interior del tubo).

Nota: Al agitar los tubos tener cuidado, debido a que se produce una reacción exotérmica y se pueden sufrir quemaduras.

5. Preparar un blanco para calibrar el espectrofotómetro (el blanco consiste en 2 ml de agua des ionizada, 1 ml de solución digestora y 2 ml de solución catalizadora).
6. Llevar a digestión las muestras y el blanco durante 2 h a una temperatura de 150 °C en una placa de digestión.
7. Transcurrido este tiempo, retirar las muestras de la placa y dejar enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.
8. Medir la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro a 620 nm.

Nota: calibrar el espectrofotómetro.

9. Tomar las lecturas, y realizar los cálculos necesarios para la determinación de la DQO en mg/l de solución.

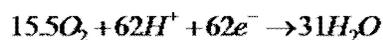
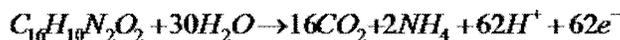
Nota: Para la preparación de las soluciones y de las muestras se recomienda usar guantes, lentes de protección y realizar todo el procedimiento en la campana de extracción.

A.2.- CURVA DE CALIBRACIÓN.

1. Una vez preparada la solución digestora y la solución catalizadora, lo primero que se debe de hacer es realizar una curva estándar con concentraciones conocidas.
2. Para la elaboración de esta curva se preparan soluciones con diferentes concentraciones de materia organica, por ejemplo: 0, 50, 100, 200, 900, 1100, 1300, 1500 ppm. (Las concentraciones son a criterio del experimentador.)
3. Cada muestra se prepara de la misma manera como lo mencionado en el punto A.1.3 (preparación de la muestra).

ANEXO A DETERMINACIÓN DE LA DQO.

A.2.1.- Ejemplo de construcción de la curva de calibración. Colorante índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$).



El balance anterior, indica que se necesitan 15.5 mol de O_2 para mineralizar 1 mol de colorante índigo hasta CO_2 . A partir de este balance, se puede determinar la cantidad necesaria para oxidar 1.5 g de colorante L^{-1} ($5.731 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$) a partir de la siguiente relación:

$$0.00573 \left(\begin{array}{c} \text{mol de índigo} \\ \hline L \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} 15.5 \text{ mol } O_2 \\ \hline L \\ 1 \text{ mol índigo} \\ \hline L \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} 32 \text{ g de } O_2 \\ \hline 1 \text{ mol } O_2 \end{array} \right) = 2.84 \text{ g } O_2 L^{-1}$$

En la Tabla A.1, se muestra la cantidad de oxígeno necesario para mineralizar el colorante a diferentes concentraciones.

ANEXO A DETERMINACIÓN DE LA DQO.

Tabla A.1. Curva de calibración para la determinación de la DQO.

Datos obtenidos para determinar DQO			
Concentración de índigo en ppm.	DQO g/l	DQO mg/l	Promedio Absorbancia
1500	2.83677127	2836.771266	0.739
1000	1.89118084	1891.180844	0.472
900	1.70206276	1702.06276	0.476
800	1.51294468	1512.944675	0.393
600	1.13470851	1134.708507	0.3425
500	0.94559042	945.5904221	0.258
400	0.75647234	756.4723377	0.1585
300	0.56735425	567.3542533	0.1155
200	0.37823617	378.2361688	0.088
100	0.18911808	189.1180844	0.071
80	0.15129447	151.2944675	0.06
50	0.09455904	94.55904221	0.0515
30	0.05673543	56.73542533	0.015
20	0.03782362	37.82361688	0.015
10	0.01891181	18.91180844	0.0115
5	0.0094559	9.455904221	0.001

Por otra parte en la Figura A.1, se muestra la curva de calibración obtenida a partir de los datos mostrados en la tabla A.1.

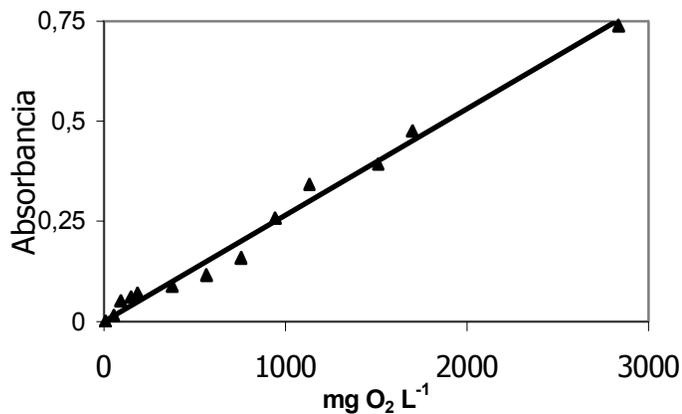


Figura A-1 curva de calibración de colorante índigo a diferentes concentraciones.

Referencia Bibliográfica

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, J. Legrand. Characterization and modelling of the hydrodynamic behaviour in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution. *Ind. Eng. Chem.* 39 (2000) 2199-2206.

C. Bengoa, A. Montillet P. Legentilhomme, J. Legrand. Flow visualization and modelling of a filter-press type electrochemical reactor. *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1313-1322.

F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A de Battisti. Electrochemical incineration of glucosa as a model organic substrate. I role of the electrode material. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2175.

E. Butrón, M. E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. Gonzáles, J. L. Nava. Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochim. Acta.* 2007. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.108

P. Cañizares, A. Gradi, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. A. Rodrigo, C. Saez. Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive diamond anodes. *Ind. Eng. Chem.* 45 (2006) 3468-3473.

Ch. Comninellis. The electrochemical oxidation (or combustion) of organics with Simultaneous oxygen evolution. *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857.

Ch. Comninellis, A. N. Paired. Electrooxidative degradation of phenol with in situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1996) 673.

REFERENCIAS

B. Correa, Ch. Comninellis, A. de Battisti. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 970-974.

D. Dogan and Haluk Túrdemir. Electrochemical Oxidation of textile dye indigo. J. Chem. Technol. Biotechnol. 80 (2005) 916-923.

X. Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/06cap01

A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Goncalves. Electrochemical degradation of C.I. acid orange 7. Dyes and pigments. 61(2004) 287-296.

Frey, María Graciela, De Trujillo Luis, N. Marino Patricia. Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil argentina. Diciembre, (1998).

D.Gandini, E. Mahe, Ch. Comninellis, Oxidation of Carboxylic Acids at Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater treatment, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1345-1350.

F. Goodridge, K. Scott. Electrochemical Process Engineering. A Guide to the Design of Electrolytic Plant. Plenum Press (1995) New York.

I. González, José L. Nava y Edgar Butrón. Procedimiento para la electro-incineración de materia orgánica contenida en soluciones acuosas y equipo que aplica este proceso. Solicitud de patente ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Intelectual (IMPI). 18-Dic.-2006. Folio: PA/E/2006/079443.

REFERENCIAS

M. Griffiths and Carlos Ponce de Leon. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor). *AIChE Journal*. 51, (2005) 682-687.

M. C. Gutiérrez, M. Crespi. Reciclado de aguas residuales textiles decoloradas con técnicas electroquímicas. *Boletín INTEXTER*. 120(2001).

Levenspiel O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Reverte (1990) USA.

G. Lissens, J. Pieters, M. Verhaege, L. Pinoy, W. Verstraete. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. *Electrochim. Acta*. 48 (2003) 1655-1663.

H. D. Mansilla, C. Lizama, A. Gutarrama y J. Rodríguez. *Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil* (1997).

<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/20cap13.pdf>.

B. Marselli, J. G. Gomez, P-A. Michaud, M. A. Rodrigo, Ch. Comninellis. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79-D83.

C.A. Martínez, S. Ferro. Electrochemical oxidation of organics pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Review*. 35 (2006) 1324-1340.

P-A. Michaud, M. Panizza. Anodic oxidation of 2-naphtol on boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206-214.

P-A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattarra, T. Diaco, G. Foti, Ch. Ciminellis. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 151-154.

REFERENCIAS

M. Mitadera, N. Spataru, A. Fijishima. Electrochemical oxidation of aniline at boron-doped diamond electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 249-254.

F. Montilla, P.A. Michaud, Ch. Comninellis, Electrochemical Oxidation of Benzoic Acid at Boron-Doped Diamond Electrodes, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3509-3513.

J. L. Nava, F. Nuñez, I. González. Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0. *Electrochim. acta.* 52 (2007) 3229-3235.

F. Nuñez. Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, (2006).

C. Oloman. Electrochemical processing for the pulp and paper industry. The Electrochemical Consultancy, Underhill Fairview Drive, Romsey. 1996

M. Panizza, G. Cerisola. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 191-199.

Pagga. U; Brown. The degradation of dyes tuffs. Part II. Behaviour of dyes tuffs in anaerobic biodegradation test. *Chemosphere.* 479-491. 1986

A. M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas, M. Mascia. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 885-892.

L. Pupunat, M. Fontecha, Ph. Rychen, W. Haenni, M. Bourquin, P. Rossi. Electrochemical water disinfection with Boron-Doped Diamond (BDD) electrodes. ESEM Scientific and technical report (2001).

L. Pupunat, F. Sollberger, Ph. Rychen. Efficient reduction of chemical oxygen demand in industrial wastewaters. ESEM Scientific and technical report (2003).

REFERENCIAS

M. A. Quiroz, S. Ferro, C. A. Martínez, Y. Meas. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006).

D. Rajkumar, K. Palanivelu, N. Balasubramanian. Electrochemical degradation of cresol for wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Resources* 42 (2003) 1839.

D. Rajkumar, K. Palanivelu, N. Balasubramanian. Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds. *J. Environ. Eng. Soc.* 4 (2005).

M.A. Sanromán, M. Pazos., M. T. Ricart., C. Cameselle. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. *Chemosphere.* 57 (2004) 233-239.

SMEW, APHA, AWWA, WPCF. 19 ed., New York, 1995. pp 5-12 a 5-16.

Smith J.M. *Ingeniería de la Cinética Química.* CECSA (1984) USA.

L. Szpyrkowicz. Application of electrochemical oxidation for treatment of industrial wastewater- the influence of reactor hydrodynamics on direct and mediated processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 1375-1383.

P. Trinidad, F.C Walsh. Hydrodynamic behaviour of the FMLC-01 reactor. *Electrochim. Acta.* 41 (1995) pp. 493-502.

G. G. Vallejos, J. F. Tuyin, F. A. Hurtado, V. Coronado, R. Méndez. Análisis de la hidrodinámica de flujo pistón. *Ingeniería Revista Académica* (2003) 7-19.

Frank C. Walsh. *A first course in Electrochemical Engineering.* Ed. The Electrochemical Consultancy. Ramsey. 1993.

REFERENCIAS

X. Chen., G. Chen., P. L. Yue. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 995-1001.

J. F. Zhi, H. B. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, A. Fujishima. Electrochemical Incineration of Organic Pollution on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct electrochemical oxidation pathway. J. Physical Chemistry B (2003), 107 (48), 13389-13395.