



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL COLORANTE ÍNDIGO
PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES EN UN
REACTOR TIPO FILTRO PRENSA FM01-LC

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
MATEO VERA MARÍA NAYELI

ASESOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Incineración electroquímica del colorante índigo para el tratamiento de efluentes textiles en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC

Que presenta la pasante: María Nayeli Mateo Vera

Con número de cuenta: 403064650 para obtener el Título de: Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 21 de Agosto de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
SECRETARIO	M. en C. Graciela Martínez Cruz	
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Martha Angelica Villegas González	
2do. SUPLENTE	I.Q. Paula Álvarez Fernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/pm

AGRADECIMIENTOS

Mi madre y hermana

Quien les debo todo porque siempre me apoyaron incondicionalmente y me enseñaron que todo se puede lograr.

Mi padre

Por todo el buen concejo que me dio, además de ser siempre un padre comprensivo y afectuoso.

Raúl

Al gran amor de mi vida que siempre estuvo en todo momento conmigo apoyándome, siempre dándome ánimos y su gran amor para animarme para llegar al final de la carrera.

A mi amiga Marisol

Gracias por ser mi amiga en toda la carrera, tu buen ánimo hizo que estos años en la universidad fueran muy gratos

A mi amiga Alicia

Por ser una persona de mucho carácter, coraje y determinación te doy las gracias por estar siempre apoyándome en la experimentación de esta tesis y compartir tus conocimientos conmigo. ¡Sin ti no habría acabado!

A los I.Q 30

Por su linda amistad brindada en toda carrera. Especialmente a todos aquellos compañeros quien compartí mas tiempo, Maribel, Esmeralda, Joaquin , Jaime ,Ruben, Toño, Geovani, Michel, Diana, Rosario, Albertico, Juan Manuel y Abuelo(I.Q 29).

A mi asesor de tesis Dr. Eligio Pastor Rivero

Gracias por su asesoría y sobre todo por ser una persona de mucha calidad humana que siempre supo apoyarme y la paciencia para la terminación de esta tesis.

A la Dra. Adriana Morales Pérez

Por facilitarnos el potenciostato-galvanostato para la realización de los experimentos de microelectrólisis.

Al Señor Draucin Jiménez Celi

Encargado del taller de soplado de vidrio, por habernos salvado al reparar un material dañado y poder continuar a tiempo con la experimentación.

Investigación llevada a cabo con apoyo del programa PAPIIT, bajo el proyecto No. 224711-2

ÍNDICE

Resumen.....	i
Introducción.....	iii
Objetivos generales.....	iv
Objetivos particulares.....	iv
Hipótesis.....	v

CAPÍTULO 1.0. Generalidades

1.1 Colorantes.....	1
1.1.1 Generalidades y clasificación.....	1
1.1.2 Color y constitución.....	2
1.1.2.1 Colorantes directos.....	2
1.1.2.2 Colorantes indirectos.....	2
1.1.2.3 Colorantes a la tina.	2
1.1.2.4 Colorantes dispersos.....	2
1.1.3 Clasificación de los colorantes por su estructura.....	3
1.1.3.1 Los colorantes azoicos.....	3
1.2 Colorante índigo como contaminante ambiental.....	4
1.3 Métodos de tratamiento.....	6
1.3.1 Tratamientos biológicos.....	6
1.3.1.1 Bacterias.....	6
1.3.1.2 Enzimas.....	6
1.3.2 Tratamientos físico-químicos.....	7
1.3.2.1 Adsorción sobre carbón activado	7
1.3.2.2 Coagulación-floculación.....	7
1.3.2.3 Procesos de oxidación.....	7

CAPÍTULO 2.0. Antecedentes

2.1 <i>Trabajos reportados en la literatura</i>	12
2.2 <i>Mecanismos de oxidación anódica del agua</i>	15
2.3 <i>Reactores Electroquímicos</i>	18
2.3.1 Reactor electroquímico tipo filtro prensa FM01-LC.....	18

PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3.0 Microelectrólisis

3.1	<i>Reactivos utilizados</i>	20
3.2	<i>Equipos</i>	20
3.3	<i>Procedimiento experimental</i>	22
3.3.1	Estudio de microelectrólisis con BDD.....	22
3.3.1.1	Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés)...	23
3.3.1.2	Voltamperometría Cíclica (VC).....	23
3.3.1.3	Voltametría de Corriente Muestreada.....	23
3.3.2	Estudio de microelectrólisis en DSA´s.....	24
3.4	<i>Resultados experimentales</i>	25
3.4.1	Estudio de microelectrólisis con BDD	25
3.4.2	Estudio de microelectrólisis en DSA 1.....	28
3.4.3	Estudio de microelectrólisis en DSA 2.....	31
3.4.4	Estudio de microelectrólisis en DSA 3.....	34

CAPÍTULO 4.0 Macroelectrólisis

4.1	<i>Reactivos utilizados</i>	38
4.2	<i>Equipos</i>	38
4.3	<i>Procedimiento experimental</i>	41
4.3.1	Incineración electroquímica.....	41
4.3.1.1	Concentración de cloruros.....	42
4.3.1.2	Demanda química de oxígeno (DQO).....	43
4.3.1.3	Eficiencia de corriente en el reactor FM 01-LC.....	43
4.3.1.4	Consumo de energía eléctrica.....	43
4.3.1.5	Costos de energía.....	44
4.3.2	Cinética de reacción.....	44
4.4	<i>Resultados experimentales</i>	45

4.4.1	Incineración electroquímica.....	45
4.4.1.1	Decaimiento de color.....	45
4.4.1.2	Concentración de cloruros.....	47
4.4.1.3	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	49
4.4.1.4	Eficiencia de energía del proceso	50
4.4.1.5	<i>Consumo de energía eléctrica</i>	51
4.4.1.6	Costos de energía.....	52
4.4.2	Cinética de reacción.....	53
CAPÍTULO 5.0 Conclusiones y perspectivas.....		56
Bibliografía.....		57

Anexo A	Preparación de muestra
Anexo B	Potencial de Circuito Abierto(OCP)
Anexo C	Cronoamperogramas
Anexo D	Barridos espectrofotométricos
Anexo F	Demanda Química de Oxígeno (DQO)

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la incineración electroquímica de índigo carmín, el cual es un derivado del azul índigo, colorante ampliamente utilizado para teñir tela denim. La incineración electroquímica es una técnica que ha despertado gran interés para degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes, como el azul índigo, donde otros métodos de tratamiento de efluentes fallan o son poco eficientes. El estudio se llevó a cabo en una solución modelo 0.8 mM de índigo carmín (536 ppm de DQO) en 0.05 M de NaCl, con un pH=6.27 y una conductividad de 6.3 mS cm⁻¹. El estudio se dividió en dos partes: microelectrólisis y macroelectrólisis

En la microelectrólisis se llevaron a cabo estudios de potencial de circuito abierto (OCP), voltamperometría cíclica (VC), y voltamperometría de barrido lineal, utilizando la solución modelo y una solución de 0.05M NaCl sin colorante. Se utilizaron diferentes ánodos dimensionalmente estables (DSA) de (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅) con tres diferentes tiempos de pretratamiento, designados DSA1, DSA2 y DSA3. Adicionalmente, se utilizó un electrodo de diamante dopado con boro (BDD) con el fin de comparar los resultados con un ánodo mejor conocido. Los resultados experimentales con este último electrodo mostraron gran interferencia de los cloruros en la formación de radicales OH[•] en la superficie del ánodo. Por otro lado, en el caso de los DSA's las curvas intensidad potencial mostraron un comportamiento electroquímico muy diferente con una menor ventana de potencial, lo que indica la formación de especies oxidantes diferentes a los OH[•]. Asimismo, los resultados de las curvas intensidad potencial en la solución con y sin colorantes mostraron que el colorante no interfiere en el mecanismo de formación de especies oxidantes. De acuerdo a las gráficas de I vs E se estableció el intervalo de densidad de corriente de trabajo para los anodos DSA's ($50 \leq j \leq 200 \text{ A m}^{-2}$).

En el estudio de macroelectrólisis se electro-incineró la solución modelo en un reactor electroquímico FM01-LC usando como ánodo el electrodo DSA 1 y como cátodo una placa de acero inoxidable. Se utilizaron densidades de corriente de $j=50, 100, 150$ y 200 A m^{-2} para diferentes condiciones hidrodinámicas (número de Reynolds, Re: 74, 305, 382 y 458). Se obtuvo una disminución significativa del color en una hora (azul a amarillo) y una degradación de la materia orgánica en 8 h a $j=50 \text{ Am}^{-2}$ mientras que a densidades mayores $j=100, 150$ y 200 Am^{-2} . El tiempo de degradación disminuyó a 5h. Los resultados mostraron que las condiciones hidrodinámicas no afectan el proceso de degradación de la materia orgánica a $j=50 \text{ Am}^{-2}$ mientras que al aumentar la densidad de corriente en el proceso la velocidad de degradación si es afectada por las condiciones hidrodinámicas. Se obtuvo un decaimiento de la concentración de cloruros en el proceso de incineración observándose que al aumentar la densidad de corriente hay mayor decaimiento de la concentración de cloruros para formar cloro activo y degradar la materia orgánica.

La mayor eficiencia del proceso se obtuvo a una densidad de corriente de 50 A/m^2 lográndose una eficiencia de carga del 474 %, más de cuatro veces la teórica, a una $j= 100 \text{ A/m}^2$ se alcanzó eficiencias de hasta el 274 %, mientras que a una densidad de 150 A/m^2 se logró una eficiencia del 132 %, y a una densidad de 200 A/m^2 , se obtuvo una eficiencia del 70%. Se consideró de acuerdo a los datos experimentales que una densidad de corriente, $j=100 \text{ Am}^{-2}$, es apropiada para llevar a cabo la incineración total del colorante índigo, con una alta eficiencia y con un costo promedio de operación de \$0.0007246 al día de operación de 8h.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales industrias contaminantes en México es la industria textil, y una de sus mayores producciones se basa en la fabricación de mezclilla (denim), tela teñida principalmente con colorante índigo, que es considerado un contaminante refractario a los tratamientos de degradación biotecnológicos. Efluentes con este compuesto, son descargados sin tratamiento previo en drenajes municipales o en cuerpos de agua, provocando alteración en el color del agua, perturbación a la vida acuática y generación de aminas aromáticas tóxicas. Existen varios métodos para la decoloración y/o degradación parcial del colorante azul índigo, por ejemplo, procesos físico-químicos [Lee y col., 2006; Santhy y col., 2006; Sheng y Cheng, 2000], biológicos [Alinsafi y col., 2006; Kapdan y Alparslan, 2005; Zille y col., 2005], fotoquímicos [Colin, 2001], tratamiento Fenton [Kim y col., 2004; Faouzi y col., 2006] y electro-oxidación [Butrón y col., 2007]. El proceso de electro-oxidación puede ser directo o indirecto. En el proceso de oxidación directo, la materia orgánica se electroliza en el electrodo (ánodo). En el proceso de oxidación indirecto, oxidantes fuertes como radicales hidroxilo (OH^\bullet), cloro (Cl_2), ion hipoclorito (ClO^-), ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) son generados electroquímicamente *in situ* y posteriormente son los encargados de mineralizar (electro-oxidar hasta CO_2) compuestos refractarios [Rajkumar y col., 2006 y 2007]. Una de las ventajas que presenta este método es que no se necesita adicionar reactivos químicos, únicamente se usa energía eléctrica; las sales que contienen los efluentes son utilizadas como electrolito soporte [Kapalka y col., 2008]. Durante el proceso de teñido, la industria textil utiliza sales como sulfato de sodio (Na_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl), esta última sal es la más utilizada por razones económicas; por otra parte, la presencia de cloruros en el medio, puede ser útil en el tratamiento electroquímico, debido a la formación de compuestos de “cloro activo” como: el ion hipoclorito (ClO^-) y cloro (Cl_2), que son agentes oxidantes fuertes capaces de oxidar la materia orgánica hasta CO_2 [Malpass y col., 2007].

En la superficie de los ánodos BDD (Diamante Dopado con Boro, por sus siglas en inglés), se producen *in situ* los radicales OH^\bullet , que son los agentes oxidantes más fuertes después del ion fluoruro (F^-) [Legrini y col., 1993]. Butrón y col., 2007, informan sobre la degradación total de azul índigo hasta CO_2 a través de radicales OH^\bullet , utilizando como ánodo un BDD y como cátodo una placa de titanio platinizado. En otro estudio, Nava y col., 2007, informan sobre la degradación de *o*- y *p*-cresol mediante radicales OH^\bullet , en un medio de sulfatos en un reactor tipo filtro prensa, utilizando como ánodo una placa de BDD; el tiempo de electrólisis fue de tres horas en la que se alcanzó una degradación de materia orgánica de 84 %. Sin embargo, el precio del electrodo BDD es alto para uso industrial [López y col., 2008].

Los electrodos DSA (Ánodo Dimensionalmente Estable, por sus siglas en inglés), fueron diseñados para la producción de cloro (Cl_2), sustituyendo los ánodos de grafito, los cuales presentaban un desgaste rápido, lo que implicaba mayor consumo de energía y un continuo cambio de electrodos. El DSA, no presenta un desgaste en sus dimensiones durante los procesos de operación, por lo que recibe el nombre de “ánodo dimensionalmente estable” [Torjus, 2008]. Los DSA también han sido utilizados en los procesos de electrodeposición de metales, protección catódica y tratamiento de aguas residuales. En este último proceso, los DSA están dando buenos resultados en la degradación de materia orgánica, además son más

económicos que los electrodos BDD y podrían usarse a nivel industrial [López y col., 2008; Malpass y col., 2007; y Bradley, 2005].

Investigaciones realizadas por León y col., 2009 informan la degradación del colorante naranja 24, utilizando un ánodo DSA en forma de malla (con óxidos de iridio) y un cátodo de acero inoxidable. Mostraron la degradación por dos vías, la primera por oxidación directa en un medio de sulfatos y la segunda por oxidación indirecta en un medio de cloruros. La segunda vía mostró mejor velocidad de degradación de materia orgánica, ya que la degradación fue a través de “cloro activo”. Malpass y col., 2007, informan sobre el estudio de la degradación de materia orgánica en una muestra real, donde se utiliza un reactor filtro prensa, como ánodo un DSA (Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂), y como cátodo una placa de acero inoxidable; se muestra que al aumentar la cantidad de NaCl a la solución, se obtiene una mayor velocidad de decoloración. D.Rajkumar 2007 informan sobre, la mineralización del colorante reactivo azul 19, vía “cloro activo” en un reactor de laboratorio. El ánodo fue una malla de DSA (Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂); se obtuvo que a mayor densidad de corriente y mayor concentración de NaCl, mayor es la velocidad de degradación de la materia orgánica. No se encontraron compuestos organoclorados.

Con base a lo anterior, es necesario utilizar dispositivos que puedan tratar mayor cantidad de efluente y electrodos económicos que puedan degradar eficientemente la materia orgánica, para después realizar un escalamiento para su uso industrial. En el presente trabajo se utilizó un reactor tipo filtro prensa FM01-LC, con un ánodo DSA (Ti/IrO₂/SnO₂/Sb₂O₅) y como cátodo una placa de acero inoxidable. Se manejó 1.5 L de solución que simula un efluente de la industria textil. Las características del efluente sintético son similares a las de un efluente de una lavandería de mezclilla real (0.05 M NaCl, 425 ppm DQO o bien 0.8 mM índigo carmín, pH = 6.27 y una conductividad de 6.3 mS/cm) [Butrón y col., 2007].

Objetivos generales

- ◆ Electroincinerar una solución modelo de colorante índigo que simula el efluente de la industria textil hasta su mineralización total en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC utilizando un electrodo tipo DSA y un contra electrodo de acero inoxidable.
- ◆ Establecer las condiciones de trabajo para degradar de manera eficiente el colorante índigo a partir de las siguientes variables de proceso: densidad de corriente, potencial de trabajo, material de los electrodos e hidrodinámica del reactor.

Objetivos particulares

- ◆ Estudiar el efecto de la variación de la densidad de corriente y las condiciones hidrodinámicas en el proceso de degradación.
- ◆ Determinar la velocidad de mineralización mediante un seguimiento de la demanda química de oxígeno.

- ◆ Establecer la cinética global de decoloración.
- ◆ Determinar la participación de cloruros en el proceso de degradación de la solución modelo.
- ◆ Determinar la eficiencia de carga y energética del proceso utilizando un ánodo DSA y contra electrodo de placa de acero inoxidable y compararlo con estudios reportados usando otros electrodos.

Hipótesis.

- ◆ Los compuestos orgánicos recalcitrantes o no biodegradables pueden ser oxidados a CO_2 , que es un compuesto más amigables con el medio ambiente, utilizando potentes oxidantes como el “cloro activo” que puede generarse en el ánodo DSA del reactor FM01-LC para lograr mineralizar de forma eficiente al colorante índigo.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.0 GENERALIDADES

1.1 Colorantes.

El color es una de las características más frecuentes de los objetos y como tal nos permite diferenciarlos entre sí, basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta de la importancia del color en nuestra vida cotidiana. El color procede de una gran diversidad de fuentes tanto naturales como sintéticas. Existe una gran variedad de colores sintéticos producto de la industria química, estos se encuentran en la ropa que vestimos, pinturas, fotografías, etc.

El color se incorpora a estos materiales por medio de sustancias denominadas **colorantes**. Los colorantes son denominados como tintes y pigmentos, estos se diferencian por sus características de solubilidad: los primeros son solubles en agua y tienen una alta afinidad por el material que colorean su principal aplicación es en materiales textiles, los pigmentos son insolubles en el medio en el cual se hallen incorporados y requieren de mordientes para fijarse a los materiales.

1.1.1 *Clasificación.*

Los colorantes pueden clasificarse conforme a su naturaleza (natural o sintética), su estructura química o bien según el método de aplicación.

Los colorantes naturales son los que se obtienen de fuentes animales o vegetales. Los colorantes naturales se consideran en general como inocuos; tienen como desventaja notoria la complejidad con la que se encuentran en la naturaleza, generalmente no están solos y son necesarios procesos de purificación que los hacen mucho más costosos.

Hasta mediados del siglo XIX, los tejidos fueron coloreados exclusivamente por medio de tintes naturales, ya que la mayoría de estos son bastante inestables. Las tinciones obtenidas en los primeros tiempos tendían a ser muy fugaces, poco resistentes al lavado y a la luz. Sin embargo a lo largo de los siglos se desarrollaron procesos de tinción complejos que hacían uso de una selección de tintes naturales capaces de dar en los tejidos una calidad de teñido aceptable. Entre los tintes naturales más importantes y cuyo uso a permanecido a lo largo de los siglos, se encuentra el índigo, un tinte azul que se ha transformado en el color típico de los "jeans".

El origen de la industria de los tintes sintéticos se atribuye universalmente a William Henry Perkin por su descubrimiento en 1856 de un tinte púrpura al cual dio el nombre de púrpura de anilina, la obtención de los colorantes sintéticos, llamados también de alquitrán de hulla, o de anilina, tuvo grandes ventajas en el ámbito económico ya que resultaron ser más baratos, se mejoraron desde el punto de vista de la firmeza y la belleza de los colores, y se multiplicó la variedad de colores de que dispone el teñido de telas.

1.1.2 *Color y constitución.*

Para el teñido textil cuyo objetivo es aplicar color a una fibra textil dada, la clasificación de los tintes según el método de aplicación es de gran interés, para estas aplicaciones textiles, las moléculas de tinte están diseñadas de tal manera que sean atraídas fuertemente por las moléculas de fibra sobre las que hayan de ser aplicadas, la naturaleza física y química de los diferentes tipos de fibras textiles, tanto naturales como sintéticas requieren que los tintes empleados presenten características químicas que promuevan su afinidad por la fibra en cuestión

1.1.2.1 *Colorantes directos.*

Son los que tiñen directamente a la fibra, sin necesidad de alguna ayuda posterior hay colorantes ácidos y básicos de este tipo.

- *Los colorantes ácidos:* son aniónicos y solubles en agua debido a la presencia de grupos hidroxilo son empleados en el teñido de lana y nylon.
- *Los colorantes básicos:* son catiónicos y solubles en agua poseen grupos amino que les dan un carácter catiónico en solución ácida diluida, son empleados en el teñido de acrílicos, nylon y poliéster.

1.1.2.2 *Colorantes indirectos.*

No pueden ser empleados directamente sino que requieren la ayuda de ciertos compuestos denominados mordientes, estos son productos que se adiciona a la fibra y son absorbidos por estas, pudiendo consecutivamente atraer el colorante. Un ejemplo de este tipo de colorante es el ácido tánico, el cual se usa como mordiente para los colorantes básicos.

1.1.2.3 *Colorantes a la tinta*

Algunos colorantes son insolubles (en agua o en disolventes orgánicos), pero por reducción dan derivados incoloros solubles en los álcalis que se denominan leucoderivados. El tejido se introduce en esta disolución alcalina que se denomina "tina", el leucoderivado se une a la fibra y al someter el tejido al aire se forma nuevamente el colorante.

1.1.2.4 *Colorantes dispersos.*

Estos colorantes son compuestos orgánicos no iónicos. Se aplican con un dispersante, porque son insolubles en agua, y se caracterizan fundamentalmente porque tienen un alto grado de dispersión. Se emplean para la tintura de rayón, acetatos y poliésteres.

1.1.3 Clasificación de los colorantes por su estructura.

Los colorantes se agrupan de acuerdo a su estructura química como:

- a) Familia química Azo (-N=N-).
- b) Familia química Carbonilo (-C=O-) (incluyendo las Antraquinonas), Ftalocianina, Ion Aricarnonio, Sulfuros, Polimetino y Nitro.
- c) *Colorantes reactivos*. Estos colorantes son empleados en la tintura de fibras celulósicas, mediante reacción química con las moléculas de celulosa. Se caracterizan por tener el grupo 1,3,5- triazinil. Capaces de reaccionar con fibras celulósicas bajo condiciones alcalinas suaves.

➡ *Colorantes reactivos que forman ésteres de celulosa*: tienen anillos heterocíclicos en su molécula y su reacción se basa en sustitución nucleófila, como se expone en el gráfico que representa su estructura molecular.

➡ *Colorantes reactivos que forman éteres de celulosa*: Su reacción se basa en el doble enlace -C=C- que son capaces de formar en un medio alcalino, adicionando núcleos.

Este apartado es muy extenso por tal motivo en esta tesis se enfocará a los de la familia de los azocompuestos

1.1.3.1 Los colorantes azoicos

Forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo (-N=N) como cromóforo, asociados a grupos auxocromo de tipo amino o hidroxilo.

Los colorantes de la química orgánica son todos colorantes por absorción, es decir su acción se debe a que tienen capacidad para retener una determinada porción de la luz visible que los atraviesa de modo que presentan siempre el color resultante de las radiaciones que no absorben.

1.2 Colorante índigo como contaminante ambiental.

En Nimes, Francia, se origino la tela Demin(tela de algodón duro) se comenzó a utilizar por Levi Strauss para la fabricación de pantalones por ser una tela duradera y de gran resistencia para confeccionar pantalones para labores agrícolas y mineras. En la actualidad los pantalones de mezclilla (jeans) son los mas utilizadas por todas las clases sociales dejando de ser una prenda que solo se ocupaba para trabajo y pasando a ser de uso cotidiano; esto ha provocado el aumento en la producción de la tela Denim (comúnmente llamada mezclilla) que puede ser teñida de diversos colores de acuerdo al gusto del consumidor.

El azul índigo es el principal tinte usado para teñir la tela Denim, puesto que las prendas azules son las más utilizadas por la sociedad. El índigo (indigotina, azul índigo sintético o añil), $C_{16}H_{10}O_2N_2$, obtenido de ciertas plantas, por ejemplo la Indigofera Tinctoria cultivada en la india, actualmente es un producto sintético ya que es mas barato que el natural.

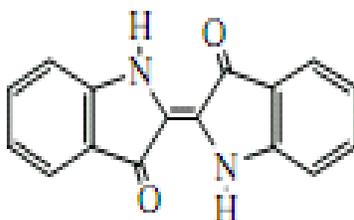


Figura 1.1 Estructura química del índigo.

Es un polvo cristalino color azul oscuro, insoluble en agua, alcohol y eter; p.f 390°C; soluble en anilina, nitrobenzono, cloroformo, acido acético; por reducción se obtiene un leucoderivado soluble en los álcalis y por tal motivo es considerado como colorante a la tina.

Puesto que la solubilidad del azul índigo en agua es $< 2\text{mg l}^{-1}$, el azul índigo se transforma en productos más solubles para su uso industrial [Vautier y col., 2001]. En la industria textil el proceso de teñido se inicia reduciendo el azul índigo con una solución básica para formar un leucoderivado soluble en agua y posteriormente se sumerge los hilos para quedar impregnado con la sustancia; en seguida los hilos se expone a una corriente de aire para que el oxigeno presente en él oxide al leucoderivado convirtiéndolo nuevamente en azul índigo quedando fijado en el hilo. En la figura 1.2 se muestra la reacción.



Figura 1.2 Reducción-oxidación del azul índigo.

Otro derivado soluble es el índigo carmín que se obtiene reaccionando azul índigo con el acido sulfúrico. Este tinte usado como colorante de alimentos, como indicador de química analítica y como tintura microscópica en biología

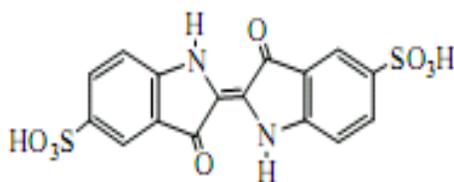


Figura 1.3 Índigo carmín

El azul índigo es un colorante que entra en el grupo de los compuestos azoicos (estos se caracteriza por la presencia del grupo azo ($-N=N-$) en su estructura). Se estima que se producen anualmente en todo el mundo al menos 10 millones de toneladas de colorante, de las cuales los colorantes azoicos representan cerca de 70% de la producción total [Villanueva y col., 2008], también los colorantes azoicos son conocidos por ser contaminantes refractarios o recalcitrantes, es decir; que tienen una degradación biológica muy lenta (no biodegradables).

Los colorantes azoicos se encuentran entre los principales contaminantes del agua debido a grandes descargas de efluentes de la industria textil, que son usados para el proceso de teñido de las telas y su agua de enjuague se descarga sin previo tratamiento al drenaje municipal o en cuerpos de aguas. De igual formas las lavanderías donde se lleva acabo el proceso de lavado de las telas para obtener diferentes grados de decoloración de las mismas el agua de lavado se descarga junto con las aguas residuales del proceso provocando en cuerpos de agua alteración en el color, perturba la vida acuática y la generación de aminas aromáticas toxicas, que además son resistentes a la luz [Butrón E., 2007]. Por estos daños al medio ambiente es necesario hacer un tratamiento previo en la industria textil antes de descargar sus residuos en drenajes municipales o en cuerpos de agua.

1.3 Métodos de tratamiento.

Los tratamientos para efluentes que contienen contaminantes recalcitrantes que llevan a su decoloración y/o degradación parcial o total del mismo mediante procesos que se clasifican en dos grandes grupos biológicos y físico-químicos.

1.3.1 *Tratamientos biológicos.*

Este tratamiento consta en la degradación de la materia orgánica del agua residual basándose en reacciones de oxido-reducción utilizando bacterias, enzimas u hongos recuperados en los efluentes.

1.3.1.1 *Bacterias.*

Los tratamientos con bacterias pueden ser efectuados de dos tipos: aerobios y anaerobios, los procesos anaerobios se utiliza en general para aguas con alta carga orgánica y para aguas no muy cargadas, sistemas aerobios [Orozco, 2002].

Se ha observado que los colorantes azoicos no son fácilmente degradados en medios aeróbico y si solo se tratan en condiciones anaeróbicos este tipo de colorantes sufre una reducción por acción de bacterias anaerobias produciendo aminas aromáticas que resultan ser toxicas y algunas potencialmente carcinogénicas, por lo que se hace indispensable la mineralización completa del colorante, mediante su tratamiento anaerobio-aerobio en secuencia para lograr en primera instancia el rompimiento del grupo azo, cromóforo y luego en una segunda etapa, la mineralización de las aminas producidas en la primera etapa [Tomasini, 2008].

1.3.1.2 *Enzimas.*

Las enzimas con catalizadores biológicos que se utiliza para acelerar reacciones metabólicas en los seres vivos; hoy en día se utiliza una gran variedad de enzimas para procesos industriales y en la industria textil pueden ser de gran utilidad para la decoloración y degradación del azul índigo. Se debe buscar aquella enzima que sea de menor costo, estable en rangos de pH y temperatura.

La lacasas, que es extraída de hongos, son enzimas del tipo fenol-oxidasa dependientes del cobre que tiene la capacidad de oxidar compuestos aromáticos como fenoles y aminas aromáticas a través de la formación de radicales libres altamente reactivos. Considerándose como una alternativa para la decoloración del índigo considerando que son de bajo costo y de fácil manipulación, por tal motivo se busca las mejores condiciones de concentración, estabilidad de pH y temperatura de la enzima donde se obtenga mejores resultados de oxidación.

Aunque los tratamientos biológicos tienen una gran utilidad por ser procesos baratos para el tratamiento de compuestos recalcitrantes presentan desventajas de operación ya que tardan días o semanas en su degradación además solo se ocupa para bajas concentraciones de materia orgánica y en el proceso de degradación se forman subproductos mas tóxicos que matan a las bacterias provocando que no degraden en su totalidad la materia orgánica recalcitrante por tal motivo su eficiencia de degradación es muy baja [Juárez, 2008].

1.3.2 *Tratamientos físicos y químicos.*

Estos métodos son utilizados en el tratamiento de efluentes textiles debido a que son procesos de fácil manejo, siendo los más frecuentes para el tratamiento de compuestos orgánicos recalcitrantes los procesos de adsorción sobre carbón activado coagulación-floculación y oxidación química.

1.3.2.3 *Adsorción sobre carbón activado.*

El carbón activado es una sustancia absorbente, ya que su gran porosidad aumenta la superficie en contacto con el agua, en este proceso implica la adsorción de la materia orgánica (adsorbato) sobre la superficie del carbón activado (adsorbente), permitiendo su separación del agua e incluso su posible recuperación. Entre los compuestos orgánicos que son retenidos fuertemente en el carbón activado, se encuentran: colorantes, fenoles y sus derivados, pesticidas, nitrobenzénico, etc. [Orozco, 2002]. Sin embargo, el carbón activado no destruye los contaminantes recalcitrantes, por lo que los contaminantes retenidos en el carbón y el carbón gastado son desechados en un vertedero controlado [Boronat, 2001].

1.3.2.2 *Coagulación-floculación.*

Este proceso implica la desestabilización de las partículas coloidales por su neutralización de su carga eléctrica mediante la adición de sustancias químicas (alumbre y sales de hierro) seguido por la floculación de la agrupación de dichas partículas en agregados de mayor tamaño, flóculos, los cuales sedimentan por gravedad y posteriormente decantación de lodos [Orozco, 2002]. También se puede lograr la coagulación por la generación in situ del coagulante por la oxidación electrolítica usando un ánodo de hierro o aluminio, este método es llamado electro-coagulación, se basa en la formación de Al^{+3} o Fe^{+3} en el ánodo en condiciones apropiadas de pH y un electrolito soporte (SO_4 , Cl^-) se forman $Al(OH)_3$ ó $Fe(OH)_3$ que adsorben a los compuestos orgánicos presentes; mientras que en el cátodo se genera hidrógeno gaseoso ayudando a la eficiencia de separación al arrastra a los flóculos formados hacia la parte superior de la celda ayudando a ser retirados fácilmente mediante un barrido mecánico [Canizares y col., 2006]. El método de electrocoagulación disminuye la cantidad de lodos hasta un 50% menos, respecto al proceso de coagulación tradicional. [Núñez, 2006].

Estos tratamientos se le agregan a los efluentes textiles para eliminar la mayor cantidad de colorante pero en estudios recientes se demostró que solo se obtiene la adsorción del colorante en el lodo y muy poca biodegradación de la materia orgánica recalcitrante soluble, Por tal motivo este proceso requiere de un tratamiento posterior para su total eliminación de la materia orgánica [Pagga, 1986].

1.3.2.3 *Procesos de oxidación.*

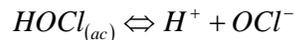
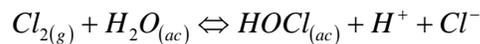
En este proceso químico se utilizan agentes oxidantes para eliminar o transformar la materia orgánica y materia inorgánica oxidable presentes en agua residuales procediendo a la oxidación de las mismas convirtiéndolos en compuestos que no sean peligrosos o más amigables al medio ambiente. En los procesos de oxidación se divide en subgrupos de

tratamiento, como son los procesos convencionales de oxidación, los procesos de oxidación avanzada.

a) *Procesos convencionales de oxidación.*

Para efectuar la oxidación de la materia orgánica recalcitrante se emplean los siguientes agentes químicos oxidantes: cloro (Cl_2 , ClO^- , HClO), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y Oxígeno (O_2).

- **Cloración:** El principal uso del cloro es como desinfectante mata a los microorganismos presentes en el agua debido a que es barato; se suministra en forma gaseosa o como solución de hipoclorito de sodio y reacciona con el agua para formar HOCl (ácido hipocloroso). El ácido hipocloroso es la sustancia germicida pero si el pH del agua es alto se produce la ionización del ácido hipocloroso para dar el ion hipoclorito el cual tiene menor capacidad de matar los microorganismos.

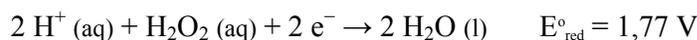


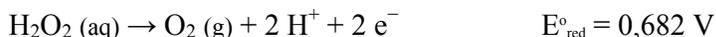
El ácido hipocloroso también es conocido como oxidante fuerte pero un problema que ha presentado es la formación de sustancias orgánicas cloradas, que se generan por la reacción de la materia orgánica que está disuelta en el agua con el cloro utilizado para desinfectar generando subproductos tóxicos, en especial el cloroformo (triclorometano) y otros trihalometanos (THM) por tal motivo se tiene que ser muy cuidadoso al utilizar este método en efluentes con alta concentración de materia orgánica ya que el límite de los THM en aguas puestos por la EPA por los Estados Unidos, el mismo que en Canadá y por la OMS es de 100ppm [Colin, 2001].

- **Ozono:** Es también un potente germicida que se emplea en el tratamiento de agua, este proceso tiene elevadas eficiencias para eliminar virus se emplea para la oxidación de materia orgánica compleja y una desventaja que presenta es que se debe producir eléctricamente en la medida en que es empleado, no se puede almacenar y es difícil manipularlo en variaciones de carga provocando que sea un tratamiento muy costoso limitando la demanda de este para el tratamiento de aguas [Jiménez, 2002].

- **Peróxido de hidrógeno:** es un oxidante pero ha demostrado ser poco práctico para uso general en los tratamientos de aguas y aguas residuales (uso muy limitado).

El peróxido de hidrógeno es capaz de actuar ya sea como agente oxidante o como reductor. Las ecuaciones que se muestran a continuación presentan las semirreacciones en medio ácido [Walter, 1979].





El peróxido es más utilizado en otros procesos en combinación con otros oxidantes generando mejores eficiencias de degradación de la materia orgánica.

- **Oxígeno:** Es un oxidante importante como agente químico en todos los procesos de tratamiento de aguas ya que desde el punto de vista económico es muy barato al obtenerlo del aire sin embargo difícilmente puede conseguir la mineralización completa de los contaminantes orgánicos haciendo necesario la combinación del oxígeno con otros oxidantes para el trabajo de degradación y así obtener mejores eficiencias.

b) *Procesos de oxidación avanzada (PAOs).*

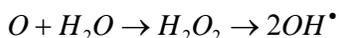
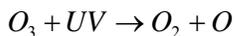
Este proceso utiliza para degradar los compuestos refractarios especies más oxidantes, como es el caso del radical hidroxilo (OH^\bullet), el poder de oxidación de este radical es únicamente superado por el del flúor

Los procesos químicos donde se involucra la generación in situ de los radicales OH^\bullet para el tratamiento de las aguas son: Fotoquímica con luz ultravioleta de diversos oxidantes, reacción de Fenton y por métodos electroquímicos.

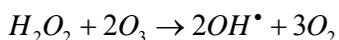
- **Fotoquímica con luz ultravioleta:** En estos procesos se utiliza luz ultravioleta (UV) para generar radicales hidroxilo y, de esta manera inicial la oxidación de la materia orgánica. Comúnmente se añade H_2O_2 , al agua contaminada y se ilumina la disolución con UV intensa comprendida entre 200 y 300nm, el peróxido de hidrógeno absorbe la luz ultravioleta y utiliza la energía obtenida de esta forma para romper el enlace O-O, dando lugar a la formación de dos radicales OH^\bullet :



Otra vía menos común es a través del ozono que se descompone fotoquímicamente por luz UV y a su vez el átomo de oxígeno resultante reacciona con el agua formando peróxido de hidrógeno para formar los radicales OH^\bullet :

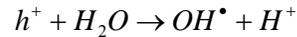


Los radicales hidroxilo también pueden obtenerse eficientemente sin necesidad de usar luz UV, a través de la combinación de peróxido de hidrógeno y ozono:



Otro proceso novedoso para el tratamiento de aguas residuales es utilizando la radiación UV solar con catalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2) que es un sólido semiconductor que al irradiarle luz provoca que los electrones (e^-) salten a

la banda de conducción y generen huecos positivos (h^+) en la banda de valencia, estos huecos reaccionan con el agua produciendo radicales hidroxilo que reaccionan con la materia orgánica adsorbida

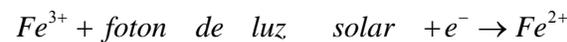


Este método solo se utiliza en el tratamiento de pequeñas concentraciones de materia orgánica presentes en el agua residual [Colin, 2001].

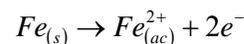
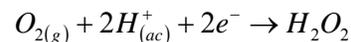
- Reacción de Fenton: Este tratamiento es uno de los procesos que más se utiliza para el tratamiento de aguas residuales que contienen materia orgánica oxidable utilizando sales de hierro como catalizador y un agente oxidante que es peróxido de hidrógeno para formar los radicales hidroxilo de acuerdo a la siguiente reacción:



La velocidad de degradación de contaminantes mediante la reacción de Fenton se ve favorecida por la irradiación de luz ultravioleta llamándose a este proceso foto-Fenton (Sf-F), el cual tiene un efecto positivo sobre la degradación de los compuestos orgánicos ya que favorece la regeneración fotoquímica de los iones ferrosos (Fe^{2+}). De esta manera los iones ferrosos generados reaccionan con el H_2O_2 generando una mayor concentración de radicales OH^\bullet [Peralta y col., 2007].



Una desventaja que presenta este proceso es que es un proceso costoso para llevarse a cabo, por tal motivo se busca optimizar el proceso buscando alternativas que facilite la obtención del reactivo Fenton. Una alternativa que actualmente se está proponiendo es a través de métodos electroquímicos, esto es, obtener el reactivo Fenton mediante la electrogeneración de las especies involucradas en esta reacción (H_2O_2/Fe^{2+}) en medio ácido, utilizando un electrodo de hierro y un contra electrodo de grafito y llenada con 1.8L de agua residual en una celda con suministro de aire en el fondo [Durán y col., 2003].



Una desventaja de cualquiera de los procesos Fenton es el hierro en solución que queda en el agua después de su tratamiento.

- Métodos electroquímicos: Los tratamientos electroquímicos son los que actualmente están tomando mayor interés por los investigadores para el tratamiento de efluentes que contienen materia orgánica recalcitrante. Estos procesos se basan en la degradación de la materia orgánica a través de reacciones anódicas, ya sea de manera directa, es decir, en la superficie del electrodo donde

ocurra la degradación de la materia orgánica, o bien de manera indirecta a través de la generación del agente oxidante (OH^\bullet) electro-generado por la oxidación del agua en superficie del ánodo quedando adsorbidos. Estos radicales son los responsables de oxidar la materia orgánica hasta CO_2 [López, 2007]. Este proceso electroquímico se caracteriza por el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo.

El uso reciente de un ánodo sintético de diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés) ha mostrado su eficiencia en la degradación de diversos compuestos orgánicos. La oxidación anódica utilizando un electrodo BDD parece una técnica prometedora para el tratamiento de aguas residuales que contiene compuestos orgánicos recalcitrantes, como en el presente caso el colorante azul índigo (compuesto aromático) el cual puede ser degradado a CO_2 . Un inconveniente que presenta este electrodo es su alto costo de manufactura siendo esto una causa de no escalarlo a procesos industrial.

Los ánodos dimensionalmente estables (DSA por sus siglas en inglés) fueron hechos para la producción de cloro-sosa y después se considero para la degradación de la materia orgánica recalcitrante utilizando el cloro activo (conocido por la mezcla de Cl_2 , ácido hipocloroso HOCl , y ion hipoclorito, OCl^-) que son oxidantes mas débiles que los radicales OH^\bullet , pero que permiten una mineralización del 56% y 70% [Butrón y col., 2007].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.0 ANTECEDENTES

Los procesos de oxidación avanzada (*POA*) son los que han tenido mayor interés para utilizarse en la degradación de la materia orgánica recalcitrante llevando a varios investigadores a realizar estudios de este proceso utilizando diferentes compuestos orgánicos para su degradación. Los más estudiados y de mayor interés que reportan altas eficiencias en la degradación de la materia orgánica son los tratamientos electroquímicos y el tratamiento Fenton. Los electrodos mas estudiados para los procesos electroquímicos, pese a que son muy caros, son los ánodos BDD ya que se han comprobado la generación efectiva del radical hidroxilo en la superficie del ánodo logrando mineralizar la materia orgánica. Otros investigadores han hecho estudios en busca de ánodos más económicos que logren obtener de manera eficiente la formación de los radicales hidroxilo o bien la degradación elevada de la materia orgánica recalcitrante tal es el caso de los ánodos DSA.

2.1 Trabajos reportados en la literatura

En la tabla 2.1 se presentan algunos trabajos reportados en la literatura utilizando ánodos BDD para obtener su caracterización y también para la degradación de la materia orgánica, así también se presentan algunos trabajos reportados utilizando ánodos DSA.

Tabla 2.1 Resumen de los trabajos reportados en la literatura.

Sistema	Equipo	Electrodos	Observaciones	Referencia
100 mg/L de Cloruros y 200 mg/L de sulfatos	celda con electrodo de cilindro rotatorio y un reactor tipo filtro prensa	Ánodos BDD y DSA (Ti activados con IrO ₂ y RuO ₂) cátodo de acero inoxidable 304	En BDD se forma principalmente clorato (perclorato solo en bajas velocidades de rotación y altas densidades de corriente) En el DSA la disminución de cloruros fue menor que con BDD.	Polcaro y col., 2008
Electrolito fue una solución de 200 mg/L de SO ₄ ²⁻ y diferentes cantidades de Cl ⁻ (de 50 a 2500 mg/L).	Reactor tipo filtro prensa	Se usaron ánodos de BDD y DSA comerciales Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂ y cátodo de acero inoxidable	Los resultados muestran que la concentración de cloruro disminuye en gran medida en el caso de BDD, mucho más que en DSA Se forma clorato en BDD pero no en DSA.	Polcaro y col., 2009
ácido oxálico	Celda de tres electrodos	Se usaron ánodos DSA (IrO ₂ , Ta ₂ O ₅) y BDD cátodo de níquel	La oxidación directa e indirecta de ácido oxálico en DSA (IrO ₂ , Ta ₂ O ₅). En el caso de la oxidación indirecta plantean la formación de radicales OH	Onofrio, 2009
El electrolito fue una solución de HClO ₄ 1M para Metanol y ácido fórmico	Celda de tres electrodos	ánodo BDD Cátodo de platino Electrodo de referencia (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄) saturado	Presentan el potencial E ⁰ para la formación de radicales OH en medio acuoso ácido (= 2.38) y el potencial para la evolución de O ₂ (= 2.3V). En el trabajo se desarrolla un modelo para la difusión de radicales OH en una pequeña capa de líquido sobre el electrodo que permite determinar el	Kapalka y col., 2009

			cambio en el potencial que se observa en las curvas I-E cuando está presente un orgánico que se oxida usando electrodos BDD	
5,5-Dimetil-1-N-óxido pirrolina (DMPO) en HClO ₄		ánodo BDD	Se muestra que ICE (eficiencia de carga) y DQO durante la electrólisis no dependen del tipo de compuesto orgánico (para los compuestos estudiados). El modelo considera dos partes: cuando se tiene un control por la densidad de corriente y cuando se tiene un control por la velocidad de transporte de masa. En el primer caso se producen compuestos secundarios en el segundo caso se produce casi solamente CO ₂ . La DQO e ICE durante las electrólisis concuerdan con este modelo al variar la densidad de corriente y la concentración de orgánicos	Kapalka y col., 2008
1 g/L de trihidróxido de ácido benzoico en 0.5 HClO ₄ , 1100 mg/L DQO.		Electrodos BDD y contraelectrodo de acero inoxidable	Uso de los modelos y las ideas de artículo anterior para plantear una electrólisis cambiando la corriente que permite aumentar la eficiencia	Panizza y col., 2008
índigo carmín en solución de sulfato de sodio	celda de laboratorio con agitación	ánodo BDD cátodo acero inoxidable	Se muestra el decaimiento de índigo el cual es mayor a pH de 10 que a pH de 3. Durante la oxidación se forma ácido oxálico y ácido oxámico y desaparecen al final de la mineralización.	Ammar y col., 2006
fenol y en diferentes colorantes	Reactor electroquímico	ánodos BDD y Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ cátodo electrodo de platino Electrodo de referencia(Ag/AgCl/KCl)saturado	Se determinó que el mejor ánodo es el BDD; tiene mayor actividad y mayor estabilidad.	Chen y col., 2005
formaldehído en medio de ácido sulfúrico		Ánodo DSA	Se modificaron DSA con Pt y con PbO ₂ , se encontró que se mejora su capacidad de oxidar	Forti C y De Andrade, 2007
fenol		Ánodo DSA	Se mejora la capacidad de oxidar fenol con la introducción de PbOx en el DSA.	Cestarollia y De Andrade, 2007
efluentes industriales	cilindro para el modo batch y un reactor de placas paralelas para los modos semibatch y continuo	ánodo de Ti cubierto de óxidos catalíticos cátodo de acero inoxidable	Se obtuvo que a mayor concentración del electrolito soporte mayor degradación y menor consumo específico de energía; En el caso semibatch se obtuvo que a mayor flujo (Re mayor) mayor degradación y menor consumo específico de energía; también se obtuvo, que a mayor densidad de corriente (al pasar de 4 a 5 A/dm ²) el consumo específico de energía se reduce grandemente	Basha y col., 2010

Fenol en ácido sulfúrico.		ánodos de Pt	Se presenta el problema de desactivación de ánodos de Pt debido a la formación de depósitos de compuestos orgánicos como hidroquinona. El potencial usado es muy bajo (característico de Pt)	Fino y col., 2005
antibióticos (Ofloxacina y Lincomicina)		usando Ti/Pt, DSA y Carbono	Según parece el que oxida más rápidamente es el Ti/Pt	Carlesi y col., 2007
Materia orgánica recalcitrante	Se usó una celda con un 'electrodo' bipolar semiconductor		Los potenciales de celda son muy altos (50 a 100V) y según parece el proceso podría servir para concentraciones muy bajas de orgánicos.	Carlesi y col., 2007
m-cresol El electrolito soporte fue ión nitrato con y sin cloruros		ánodo de BDD Cátodo se usó una malla	Con cloruros la degradación de cresol fue mayor y más rápida y aumento al aumentar el Re el TOC disminuyó más rápidamente, con respecto a la fracción de cresol degradado, cuando no hay cloruros y a bajos Re	Mascia y col., 2010
1M H ₂ SO ₄ y 1M HClO ₄	Celda de tres electrodos	ánodo de BDD cátodo de Pt referencia Hg/Hg ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄ (SAT)	Los análisis de los productos de oxidación han demostrado que en HClO ₄ la reacción principal es la evolución de oxígeno, mientras que en H ₂ SO ₄ la reacción principal es la formación de H ₂ S ₂ O ₈ (ácido peroxosulfúrico). Un mecanismo simplificado de la formación de los radicales hidroxilo es propuesto por el autor	Michaud y col., 2003

2.2 Mecanismos oxidación anódica del agua

La formación del radical hidroxilo en la superficie del ánodo BDD a través de la oxidación del agua ya ha sido presentada en la literatura por Mihaud y col., 2003 donde propone el mecanismo en un medio de 1M H₂SO₄ y 1M HClO₄, de acuerdo a la Figura 2.1.

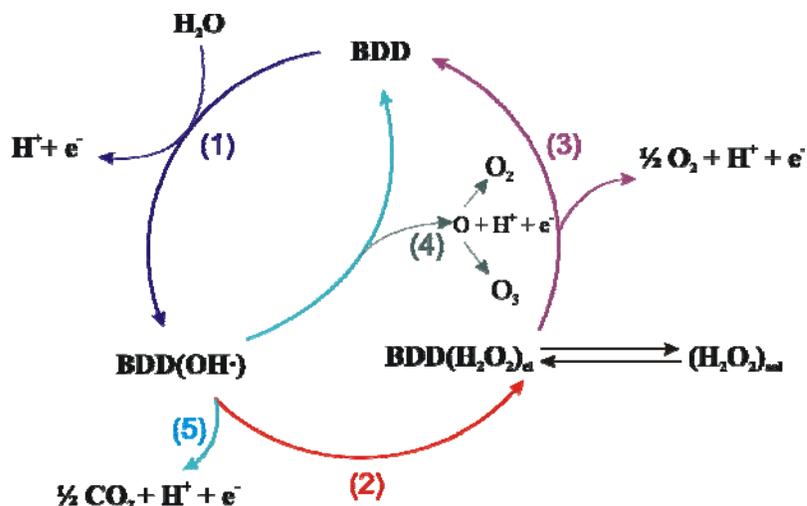


Figura 2.1. Esquema del mecanismo de oxidación en el ánodo BDD [Mihaud y col., 2003].

Paso (1): Se lleva a cabo la oxidación del agua en la superficie del ánodo para producir el radical OH• adsorbido en la superficie.

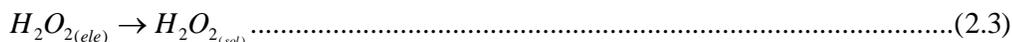


Estos radicales hidroxilos electro-generados pueden participar en reacciones secundarias formando una mezcla de oxidantes menos potentes que el radical hidroxilo (paso 2 al 4):

Paso (2): El radical hidroxilo electro-generado puede reaccionar entre sí en el electrodo BDD para formar peróxido de hidrógeno, según la ecuación química 2.2.



Y después se difunde en la solución, ecuación 2.3



Paso (3): Ya estando en solución el peróxido de hidrógeno se puede oxidar para formar oxígeno, ecuación química 2.4.



Paso (4): Otras reacciones más favorecidas por los radicales hidroxilo es la formación de oxígeno atómico, ecuación química reacción 2.5.



Posteriormente este oxígeno monoatómico puede reaccionar consigo mismo para generar oxígeno, ecuación química 2.6.



De igual forma el oxígeno monoatómico presente en la solución puede reaccionar con el oxígeno recién generado para formar ozono, ecuación química 2.7.



Paso (5): Los radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del ánodo BDD reaccionan con la materia orgánica (MO) presente en la solución degradándola a CO₂, según potencial necesario para hacerlo, ecuación química 2.8. Es importante mencionar que ésta es la reacción química ideal para obtener la combustión completa.



Existe la oxidación del electrolito soporte a través de los radicales hidroxilo, tal es el caso del H₂SO₄ generando ácido peroxodisulfúrico, ecuación química 2.9.



Un efecto polémico en la degradación electroquímica de la materia orgánica de aguas residuales de la industria textil, es la presencia de cloruros en el medio. Utilizando los ánodos BDD en dichas degradaciones se presenta otro mecanismo de oxidación paralelo a la formación del radical hidroxilo en el electrodo Polcaro y col., 2009, basándose en las deducciones de Mihaud y col., 2003, analizaron una solución de 200 mg/L de SO₄²⁻ y diferentes cantidades de Cl⁻ (de 50 a 2500 mg/L) en reactor tipo filtro prensa usando ánodos BDD y como comparación realizó los mismos estudios con un ánodo DSA. El mecanismo de reacción propuesto para el ánodo BDD se muestra en la Figura 2.2.

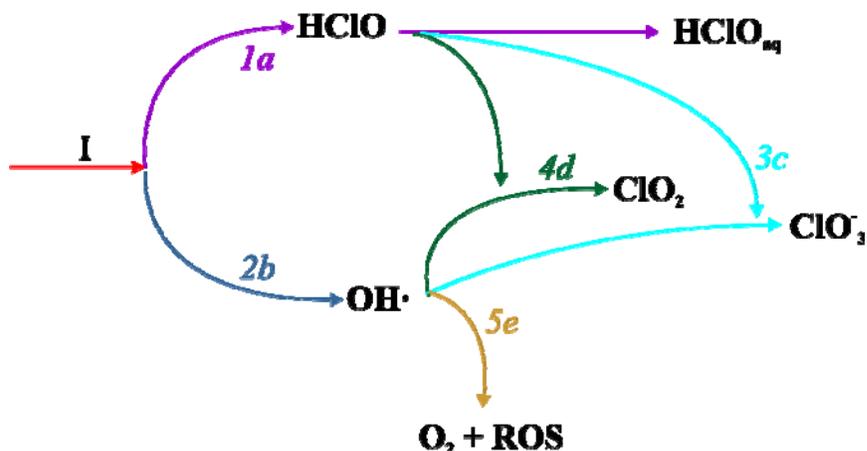
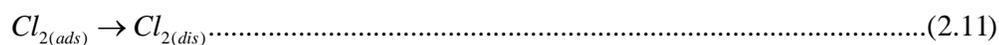


Figura 2.2. Esquema del mecanismo en el ánodo BDD, donde I es la corriente de oxidación para llevar a cabo la reacción [Polcaro y col., 2009].

Paso (1a): Se lleva a cabo la reacción electroquímica del cloruro que está presente en el medio, para formar cloro quedando débilmente adsorbido en la superficie del electrodo y después pasa en solución, según la ecuación química 2.10-2.11; el cloro reacciona con el agua para formar al ácido hipocloroso, ecuación química 2.12.



Paso (2b): La formación del radical hidroxilo por la oxidación del agua, ecuación química 2.1.

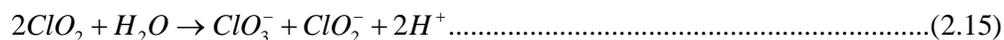
Paso (3c): El ácido hipocloroso reacciona con los radicales hidroxilo para formar los iones clorato, ecuación química 2.13.



Paso (4d): El ácido hipocloroso reacciona con los radicales hidroxilo para formar dióxido de cloro, ecuación química 2.14.



El dióxido de cloro (ClO_2) conduce a la formación de ion clorato (ClO_3^{-}) y clorito (ClO_2^{-}), según la reacción química 2.15.



Paso (5e): Evolución de oxígeno, ecuaciones química 2.4 y 2.6, además la formación de ROS (Especies reactivas del oxígeno, por sus siglas en inglés) ecuaciones química 2.2, 2.3, 2.5 y 2.7.

Para los ánodos DSA sólo se encuentra que ocurren las reacciones 2.10 a 2.12 y como no se forman los radicales hidroxilo en la superficies de ánodo DSA ocurre una reacción de equilibrios del ácido hipocloroso (HClO) y el ion hipoclorito (ClO^{-}), según la ecuación química 2.16.



2.3 Reactores Electroquímicos

La crisis de petróleo que se originó en 1973 obligó a varios países a la búsqueda de nuevas alternativas de fuentes de energía para cubrir esta necesidad; este hecho ayudó a que se originara la ingeniería electroquímica como una derivación de la ingeniería química.

El desarrollo de las aplicaciones electroquímicas de la electricidad en diversos campos (economía de materia prima, protección del medio ambiente, síntesis química, etc.) a nivel laboratorio universitario de investigación no eran aplicables a escala industrial por ello y a raíz de la necesidad de escalarlo se comenzó a desarrollar en 1970 la ingeniería electroquímica y desde entonces constituye una disciplina plenamente establecida.

La metodología desarrollada en la ingeniería química para describir el funcionamiento de los reactores químicos se ha introducido poco a poco en áreas de la ingeniería electroquímica. Es así que se puede describir todo reactor electroquímico industrial, de hidrodinámica compleja, a una asociación adecuada de reactores ideales [Coeuret, 1992].

Los reactores electroquímicos del tipo filtro-prensa suelen ser los más utilizados [Walsh y Course, 1993 ; Goodridge y Scott, 1995] ,tanto a nivel laboratorio e industrial, por su facilidad de recambios de los electrodos y versatilidad para su escalamiento. Existe una gran diversidad de diseños y geometrías de los reactores electroquímicos tipo filtro prensa a los cuales les han atribuido un nombre correspondiente de acuerdo al diseñador. Este trabajo se centra la atención en los reactores electroquímicos tipo filtro prensa FM01-LC

2.3.1 *Reactor electroquímico tipo filtro prensa FM01-LC*

Este reactor ha demostrado su versatilidad, ya que permite la incorporación de diferentes tipos de electrodos, ya sean bidimensionales o tridimensionales y el empleo de una membrana de separación, si es necesario, entre el cátodo y el ánodo.

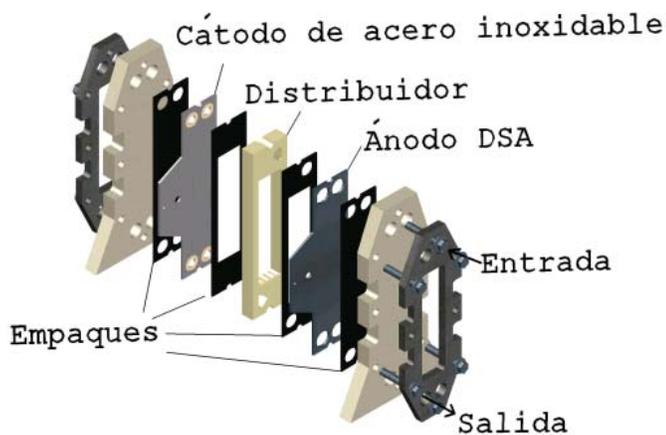


Figura 2.1. Reactor electroquímico FM01-LC [Brown, 1994].

Por lo general se busca que en el reactor se obtenga la mayor eficiencia del proceso, es decir, mayor conversión de los reactivos a productos, buscando que en el reactor la reacción esté controlado por el transporte de materia, ya que de esta forma se obtiene una mayor conversión del reactivo bajo ciertas condiciones hidrodinámicas; por ello se han utilizado promotores de turbulencia en las celdas del reactor para aumentar el transporte de masa. También se selecciona y analiza los materiales de los electrodos que permitan la reacción deseada y además que tenga una alta eficiencia de corriente a bajos sobrepotenciales buscando que estos cumplan con un costo bajo y alta eficiencia.

Recientemente se han publicado algunos trabajos utilizados el reactor tipo filtro prensa (FM01-LC) en la incineración electroquímica de materia orgánica recalcitrante para la remediación de efluentes de la industria textil, donde su principal contaminante es el azul índigo. Las investigaciones realizadas por Butrón y col., 2007. Sobre la electro-oxidación del colorante índigo, reportan su degradación hasta CO_2 , utilizando un reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC), el cual tiene como ánodo un electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD, por sus siglas en inglés) y como cátodo un electrodo de titanio platinizado (Pt/Ti). La densidad de corriente utilizada fue de 5.3 y 15 mA cm^{-2} , y lograron una degradación total de materia orgánica en un tiempo de 7.5 y 4 horas respectivamente.

López y col., 2008. Reportaron un estudio de electro-oxidación usando un ánodo más económico, un Electrodo Dimensionalmente Estable (DSA, por sus siglas en inglés) y un cátodo de titanio platinizado (Pt/Ti) en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC, aplicando una densidad de corriente de $j = 7 \text{ mA cm}^{-2}$, con el cual se obtuvo una degradación total en 8 horas.

CAPÍTULO 3

MICROELECTRÓLISIS

3.0 MICROELECTRÓLISIS

El presente capítulo describe el procedimiento experimental de los estudios realizados en microelectrólisis para una disolución modelo que simula a un efluente de la industria textil; con el fin de obtener la densidad de corriente de trabajo en la superficie del electrodo (ánodo) para la incineración del colorante.

3.1 Reactivos utilizados.

Para preparar la disolución que simula un efluente de la industria textil, se utilizó índigo carmín (derivado soluble del azul índigo) y cloruro de sodio (NaCl). Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada con una conductancia específica de $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y con reactivos de grado analítico. Los cálculos de preparación de la muestra se presentan en el Anexo A

3.2 Equipos.

Para realizar la microelectrólisis se utilizó una celda típica de tres electrodos como se muestra en la figura 3.1

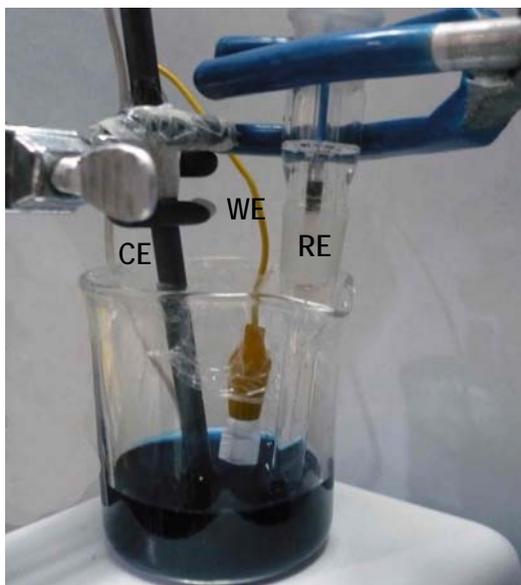


Figura 3.1. Celda de tres electrodos. (WE) Electrodo de trabajo; (CE) Contra electrodo; (RE) Electrodo de referencia.

La celda consta de un electrodo de trabajo (WE) que en esta experimentación es el ánodo, donde ocurre la oxidación. El contra-electrodo (CE) también llamado electrodo auxiliar o cátodo fue una barra de grafito y el electrodo de referencia (RE) un electrodo de sulfatos saturados $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ (SSE).

Se utilizan tres diferentes electrodos de trabajo del tipo DSA (Ánodo Dimensionalmente Estables, por sus siglas en inglés) que están compuestos de una mezcla de óxido de iridio, estaño y antimonio, soportados sobre titanio ($\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) con dimensiones de $1\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 0.08\text{cm}$, forrados con cinta de teflón para obtener un área expuesta de 1 cm^2 donde

se llevó a cabo la electrolisis. Los cuales fueron etiquetados como DSA 1, DSA 2 Y DSA 3 como muestra la figura 3.2.

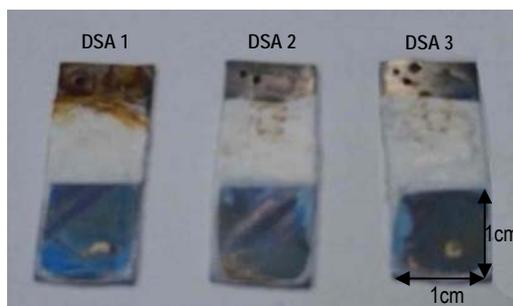


Figura 3.2. Electrodo DSA's de $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ con un área expuesta de 1 cm^2

Los DSA no fueron preparados en este trabajo; sin embargo su elaboración fue por el método Pechini, con 15 min (DSA1), 30 min (DSA2) y 60 min (DSA3) de pretratamiento con ácido oxálico. El método Pechini consiste primero en hacer un pretratamiento con el objetivo de eliminar impurezas y hacer la superficie rugosa del sustrato, que permita el anclaje de los óxidos metálicos, posteriormente se forma un poliéster a partir de la reacción entre etilenglicol-ácido cítrico, que permita dispersar los metales de manera homogénea. Después, mediante un tratamiento térmico, la materia orgánica se volatiliza, dejando los óxidos metálicos soportados sobre el sustrato [Pérez y col., 2008].

Adicionalmente se utilizó un electrodo de trabajo BDD (Diamante Dopado con Boro, por sus siglas en inglés) marca METAKEM de dimensiones de $2\text{ cm} \times 14\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$, forrado con cinta teflón para obtener un área expuesta de 1 cm^2 como se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3 Electrodo de diamante dopado con boro (BDD) con un área expuesta de 1 cm^2 .

Todos los experimentos de microelectrólisis se llevaron a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato VoltaLab 32, Radiometer, figura 3.4.



Figura 3.4 Potencióstato-galvanostato VoltaLab utilizado en los experimentos de microelectrólisis.

3.3 *Procedimiento experimental.*

El estudio de microelectrólisis se realizó con cada uno de los electrodos de trabajo (BDD, DSA 1, DSA 2 y DSA 3) en dos diferentes medios: disolución modelo que simula el efluente textil (0.8 mM índigo carmín, 425 ppm de DQO, en 0.05 M NaCl con un pH=6.27 y una conductividad de 6.3 mS cm⁻¹, [Butrón y col., 2007] y disolución 0.05 M NaCl con pH=7.57 y una conductividad de 4.61 mScm⁻¹.

3.3.1 *Estudio de microelectrólisis con BDD.*

Se inició preparando una disolución modelo que simula un efluente de la industria textil (0.8 mM índigo carmin ,425 ppm de DQO, en 0.05 M NaCl con un pH=6.27 y una conductividad de 6.3 mS cm⁻¹). Posteriormente se agregó 50ml de esta disolución en un vaso de precipitado de 100ml y se burbujeó nitrógeno por 10 minutos, esto con el fin de eliminar el oxígeno presente en la disolución para que no interfiera en el estudio. Trascurrido el tiempo se selló el vaso con plástico *parafilm* y se le hizo una incisión para integrar los electrodos (trabajo BDD, auxiliar de grafito y de referencia de sulfatos saturados), previamente enjuagados con agua desionizada, tratando de que quedaran en el centro de la celda lo mas cerca posible entre ellos sin tocarse y al mismo nivel esto con el fin de evitar la caída óhmica. Posteriormente, se conectaron los electrodos con los cables correspondientes al potencióstato-galvanostato como se muestra en la figura 3.5.

Previo a los experimentos, el electrodo BDD fue tratado mediante una polarización anódica en una solución 1M HClO₄ con 10 mA cm⁻² por 30 min, con el propósito de remover materia orgánica producida durante la manufactura del BDD [Butrón y col., 2007].

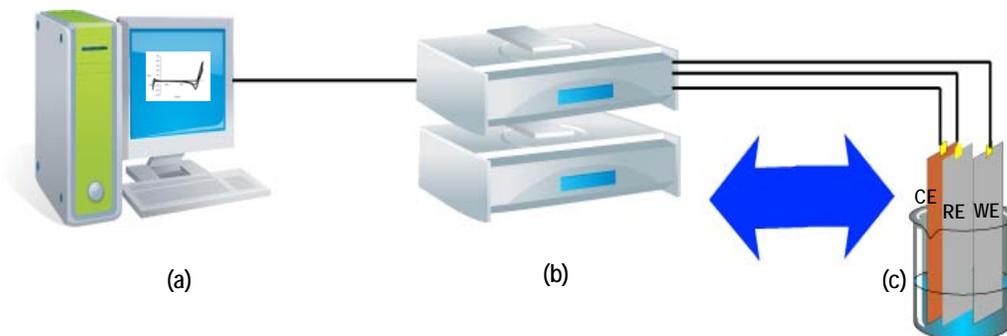


Figura 3.5 Montaje experimental. (a) Equipo de computo; (b)potencióstato-galvanostato; (c) celda de tres electrodos

Una vez montado el equipo correspondiente se prosiguió a realizar los estudios electroquímicos, sin agitación en la celda, utilizando el programa *volta master* en la computadora llevándose a cabo los estudios electroquímicos al sistema en el siguiente orden: Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés), Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltametría de Corriente Muestreada.

Se preparó una disolución 0.05M NaCl y prosiguiendo a hacer los siguientes estudios electroquímicos.

3.3.1.1 Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés).

Los estudios de OCP se realizaron sin paso de corriente al sistema y registrando el potencial en un lapso de una hora para obtener gráfico E vs t que sirvieron para determinar el potencial de inicio de los estudios de voltamperometría cíclica y el tiempo de inmersión de los electrodos para futuras experimentaciones y obtener datos reproducibles.

3.3.1.2 Voltamperometría Cíclica (VC)

Sabiendo el tiempo de estabilización del sistema obtenido en la OCP y en que potenciales ocurre esta estabilización se prosiguió a realizar la voltamperometría cíclica iniciando en el valor de potencial fijado de la OCP barriendo en dirección anódica en una ventana de potencial de $-3 \leq E \leq 3$ vs SHE y velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

3.3.1.3 Voltametría de Corriente Muestreada.

El estudio de voltametría de corriente muestreada se llevo a cabo en diferentes pulsos de potencial $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE establecido a partir del estudio de voltamperometría cíclica, como se muestra en la Figura 3.6. Para cada valor de potencial, Figura 3.6 (a), se obtuvo el cronoamperograma correspondiente, Figura 3.6(b). Se fijo un tiempo de muestreo de 10 s debido a que se observo que ya no había cambio de intensidad de corriente. Esta corriente muestreada a los 10 s, se grafico contra el potencial para obtener finalmente la curva I vs E como se muestra en la Figura 3.6(c).

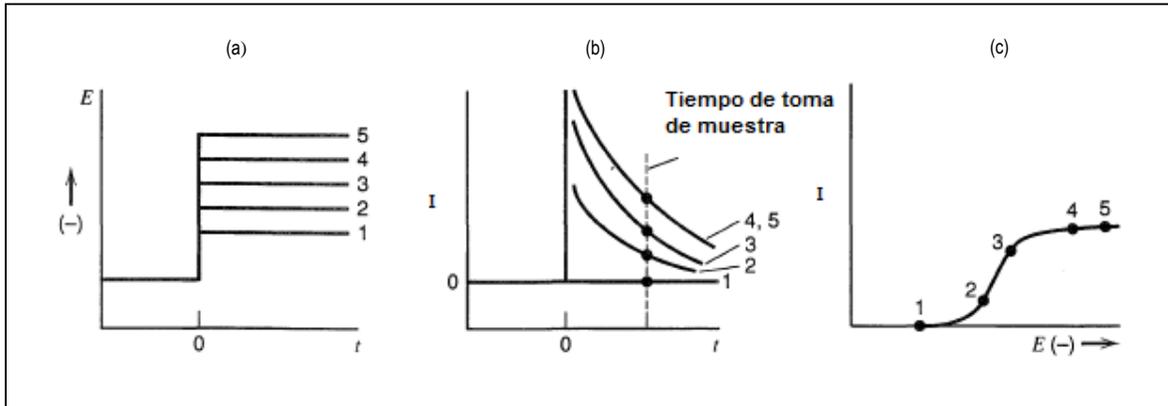


Figura 3.6 Voltamperometría de corriente muestreada. (a) Pulsos de potencial aplicados a una serie de experimentos. (b) Respuesta a los pulsos aplicados, cronoamperogramas. (c) Curva potencial vs intensidad [Bard y Faulkner, 2001].

Después de terminar los estudios electroquímicos se retiraron los electrodos, se enjuagaron con agua des ionizada dejándose secarse a temperatura ambiente y la disolución fue depositada en un contenedor de residuos debidamente etiquetada.

3.3.2 Estudio de microelectrólisis en DSA's.

Se enjuagaron los electrodos DSA's, se dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente se prosiguió a realizar el procedimiento descrito en apartado 3.3.1 a cada uno de los ánodos (DSA 1, DSA 2 y DSA 3)

En la tabla 3.1 se resume todo el trabajo experimental antes descrito de los estudios electroquímicos realizados en la microelectrólisis de ambos medios de trabajo y los diferentes electrodos de trabajo utilizados.

Tabla 3.1 Resumen del trabajo experimental de microelectrólisis

Estudio electroquímico Electrodo de trabajo	Medio	
	Índigo carmín / NaCl	NaCl
BDD	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada
DSA 1	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada
DSA 2	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada
DSA 3	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada	OCP, VC y Voltamperometría de corriente muestreada

Nota: Se tuvo especial cuidado en la manipulación de los electrodos durante la experimentación, tratando de no hacer contacto directo con las manos en la superficie del electrodo y causar interferencias. Por tal motivo se manejaron los electrodos utilizando guantes de latex en la experimentación.

3.4 Resultados experimentales.

Se obtuvieron los resultados de los estudios electroquímicos (OCP, VC, voltametría de corriente muestreada) para cada uno de los electrodos de trabajo, en el siguiente orden BDD, DSA1, DSA2 y DSA3. Para dos medio (0.08mM Índigo carmín en 0.05M NaCl y 0.05 NaCl) respectivamente.

3.4.1 Estudio de microelectrólisis BDD.

Se obtuvieron los voltamogramas cíclicos del electrodo BDD en una ventana de potencial de $-3 \leq E \leq 3$ vs SHE iniciando el barrido desde el potencial fijado en OCP (Anexo B), que fue de 0.643 vs SHE para la solución modelo (0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl) y 0.640 vs SHE para la solución sin colorante índigo (0.05M de NaCl). Ambos en un tiempo de inmersión de 10 minutos para llegar al equilibrio.

Los resultados experimentales de potencial se obtuvieron referidos al electrodo de sulfatos saturados (SSE, por sus siglas en inglés). Se sumó 0.64V a estos potenciales experimentales para reportarlos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas). Así de este modo se obtuvo la siguiente Figura 3.7.

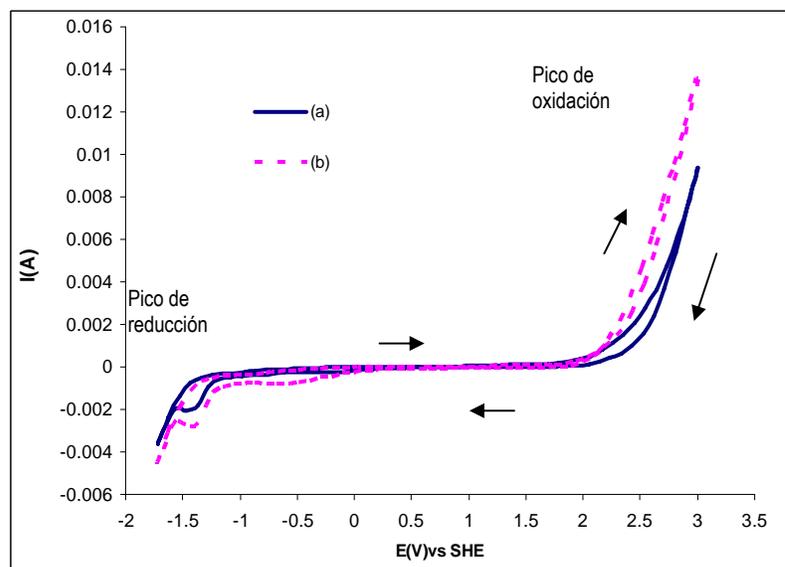


Figura 3.7 Voltamperograma cíclico obtenido en un celda de tres electrodos con 50ml de disolución, sin agitación en el sistema, a 25°C; velocidad de barrido en 50mVs^{-1} , utilizando el ánodo BDD con un área expuesta de 1 cm^2 : (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

En los voltamperogramas cíclicos de la disolución modelo y la disolución de 0.05M NaCl, mostrados en la Figura 3.7 se presenta un pico de oxidación en el intervalo de potencial de $2 \leq E \leq 3$ vs SHE. Este comportamiento expresa que se está llevando a cabo una reacción electroquímica de oxidación en la superficie del ánodo reflejado al aumentar la intensidad de corriente. Los radicales hidroxilo se forman en la superficie del ánodo a través de la oxidación de agua, de acuerdo a la siguiente ecuación química 3.1 [Michaud y col., 2003]; por lo que se considera que el pico de oxidación mostrado en la Figura 3.7 corresponde a esta ecuación química.



Adicionalmente se observa en la Figura 3.7 que los voltamperogramas cíclicos de ambos medios (solución modelo y solución sin colorante) no se traslapan indicando que el colorante causa un ligero aumento de intensidad de corriente al aplicar el potencial.

De igual manera, en el voltamperograma cíclico se obtiene un pico de reducción en ambos medios en el intervalo de $-0.7 \leq E \leq -3$ vs SHE debido a la reducción del agua en el cátodo descrita por la ecuación química 3.2 y un segundo pico de reducción en -1.2 V y -1.4 vs SHE para ambos medios, lo cual se puede atribuir a una impureza en la superficie del electrodo.



Los voltamperogramas cíclicos están controlados por la velocidad de barrido, es decir, impone un potencial cada cierto tiempo y registra la intensidad de corriente generada por el potencial impuesto por lo que no permite que el sistema alcance un estado estacionario; por tal motivo de los voltamperogramas cíclicos solo se obtiene una idea de los potenciales a los que se oxidan o reducen las especies presentes y sirve como modelo para hacer estudios electroquímicos en estado estacionario. Con base en los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.7, se tomó un intervalo de potencial $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE para su evaluación en estado estacionario realizando estudios de voltametría de corriente muestreada variando los pulsos de potencial cada 0.05 V y registrando la intensidad de corriente durante 50 s para cada pulso de potencial. Estos estudios se hicieron por triplicado y se obtuvo un gráfica promedio de las tres experimentaciones para el electrodo BDD en cada medio (Anexo C). Las curvas transitorias de corriente contra tiempo, o cronoamperogramas, mostraron una intensidad de corriente constante a partir de los 10 s en ambos medios, en el caso del electrodo BDD. Las corrientes muestreadas a los 10 s en todos los cronoamperogramas fueron registradas para construir las graficas de I vs E como se muestra la Figura 3.8.

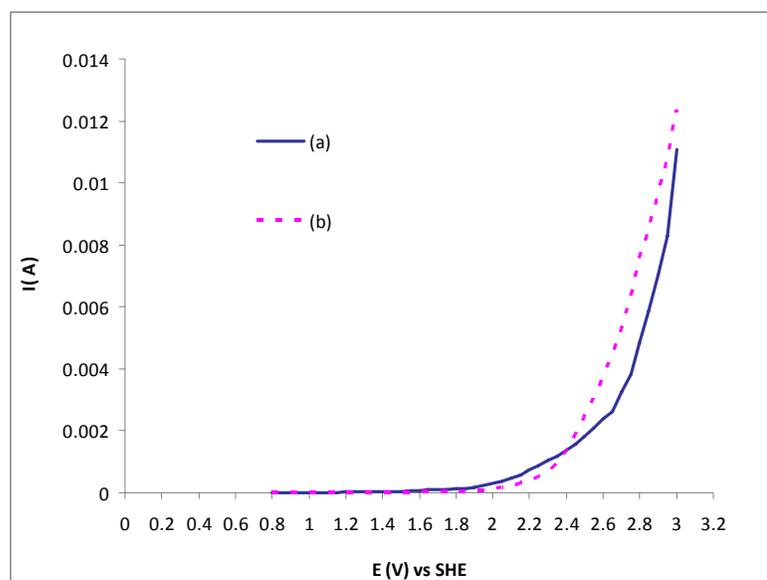


Figura 3.8 Curva I vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos en un celda de tres electrodos con volumen de 50 ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo BDD con un área expuesta de 1 cm^2 . La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma, a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8 mM Índigo carmín en 0.05 M NaCl; (b) 0.05 M NaCl.

Las curvas I vs E de la Figura 3.8 muestran una corriente capacitiva en el intervalo de potencial de $0.8 \leq E \leq 2$ vs SHE para las dos disoluciones (disolución modelo 0.8 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl y disolución sin colorante 0.05 M NaCl), mientras que en el intervalo de $2 \leq E \leq 3$ vs SHE se tienen corrientes faradaica en ambos medios, ocasionadas por las reacciones electroquímicas en el ánodo. Se puede observar que hay una pequeña diferencia de la intensidad de corriente al variar el medio, como ocurrió en los voltamperogramas cíclicos.

Los resultados mostrados en la Figura 3.8 se pueden linealizar para obtener la curva Tafel al hacer el E vs log(j) obteniéndose la figura 3.9 donde; "j" es la densidad de corriente que se obtiene al dividir los datos de intensidad (I) entre unidad de área expuesta del electrodo de trabajo que en nuestro caso es 1 cm^2 o también es igual a 0.0001 m^2 .

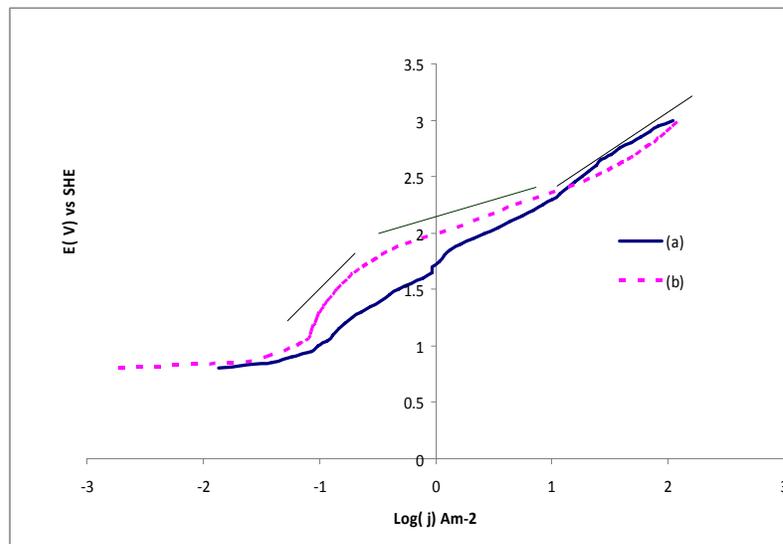


Figura 3.9 Curva E vs log(j), construida a partir de los datos de la Figura 3.8 (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

De la Figura 3.9 se observa que hay varias pendientes en una recta, donde cada pendiente se atribuye a una reacción de oxidación en la superficie del electrodo. Las pendientes de valores de log(j) muy pequeñas, es decir, en el intervalo de $0.8 \leq E \leq 2$ vs SHE no se consideran ya que son corrientes capacitivas. Se sabe que los ánodos BDD son potenciales formadores del radical hidroxilo (OH^\bullet) en su superficie que es considerado un oxidante fuerte para degradar la materia orgánica pero hay también reacciones secundarias que forman oxidantes mas débiles que los radicales hidroxilo como son el oxígeno, peroxido de hidrogeno y el ozono [Michaud y col., 2003] descritas por las ecuaciones químicas 3.3 a 3.7 y la oxidación electroquímica del medio (mencionadas en el capítulo 2.2):



Estudios previos realizados por Kapalka y col. 2008 reportan el potencial para la formación de radicales OH^\bullet en medio acuoso ácido ($E^\circ = 2.38\text{V}$) en un electrodo BDD; sabiendo este dato se toma la pendiente que entra en valor de potencial para obtener la densidad de corriente de trabajo. La curva Tafel en el intervalo de potencial donde ocurre la formación de los radicales hidroxilo se muestra en la Figura 3.10, donde se observa que el coeficiente de correlación es de 0.996 para la solución modelo y 0.9786 para la solución sin colorante.

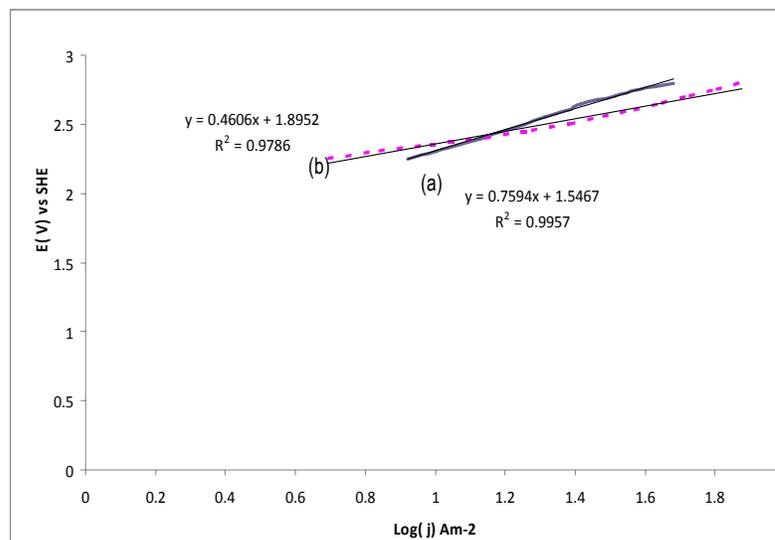


Figura 3.10 Curva Tafel para los datos E vs $\log(j)$ que exhiben la linealidad, obtenidos en un volumen de 50ml, sin agitación, a 25°C , utilizando el ánodo BDD con un área expuesta de 1 cm^2 . La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

La linealidad de los datos E vs $\log(j)$ se obtienen para la solución modelo(a) en un intervalo de potencial de $2.25 \leq E \leq 2.8$ vs SHE donde el intervalo de densidad de corriente es $8.33 \leq j \leq 48\text{ A m}^{-2}$ y para la disolución sin colorante(b) en un intervalo de potencial de $2.25 \leq E \leq 2.8$ vs SHE donde el intervalo de densidad de corriente es $4.9 \leq j \leq 75.2\text{ A m}^{-2}$. Las pendientes obtenidas son:

(a) 0.7594V/década

(b) 0.4606V/década

Michaud y col., 2003 informan que la pendiente de un ánodo de BDD en medio ácido (H_2SO_4 y HClO_4) es de 0.23 V/década, otro trabajo por Butrón y col., 2007, informan que la pendiente del electrodo BDD en una solución de colorante índigo en medio con cloruros es de 0.51 V/década; mientras que la obtenida en este trabajo es de 0.7594 V/década. La diferencia entre las pendientes puede ser a que el medio electrolítico es diferente. Por lo tanto la pendiente obtenida se puede asociar a la reacción de transferencia de un electrón y por consiguiente a la formación del radical OH^\bullet .

3.4.2 Estudio de microelectrólisis en DSA 1

Se llevó a cabo el estudio de OPC correspondiente al electrodo DSA1 para los dos diferentes medios (solución modelo y solución sin colorante), para saber en que tiempo el sistema alcanza el estado estacionario y establecer las condiciones de las siguientes pruebas

electroquímicas. En el gráfico de OPC se apreció el estado estacionario pasando 50 min de reposo por lo que se fijó este tiempo de inmersión inicial del electrodo en la solución para la realización de la voltamperometría cíclica (VC). Adicionalmente, se fijó el potencial inicial de la voltamperometría cíclica en 0.64V vs SHE para la solución modelo y en 0.32 V vs SHE para la solución sin colorante, ambos valores con base en los resultados de OCP.

La figura 3.11 muestra los voltamperogramas cíclicos del electrodo DSA1 en una ventana de potencial de $-3 \leq E \leq 3$ vs SHE obtenidos con los dos tipos de soluciones.

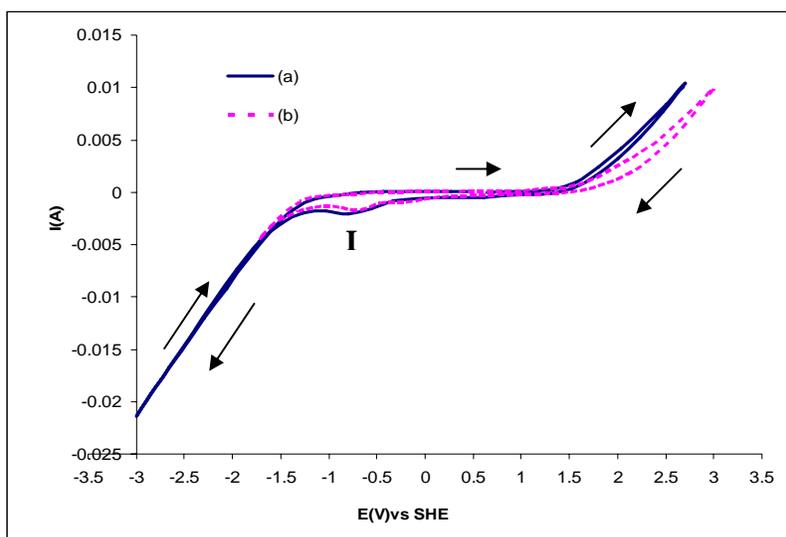


Figura 3.11 Voltamperograma cíclico obtenido en una celda de tres electrodos con 50 ml de disolución, sin agitación en el sistema, a 25°C; velocidad de barrido en 50mVs⁻¹, utilizando el ánodo DSA1 con un área expuesta de 1 cm²: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl

En los voltamperogramas cíclicos se observa que hay dos un pico de reducción $-0.9 \leq E \leq -3$ vs SHE descrita por la reacción 3.2 y un segundo pico(I) en ambos medios en -0.9V posiblemente causado por una impureza en el ánodo. En el intervalo de potencial de $1.5 \leq E \leq 3$ vs SHE se propone que se están oxidando los cloruros para la formación de cloro activo [conocido como una mezcla de cloro (Cl₂), ácido hipocloroso (HClO) y el ion hipoclorito (ClO⁻)] en la superficie del electrodo DSA [Butrón y col., 2007] de acuerdo a las siguientes ecuaciones químicas 3.7 a 3.10 [Polcado y col., 2009], mencionadas en el capítulo 2.2:



Los estudios de cronoamperometría se llevaron a cabo en el intervalo 0.8 a 3.0 V vs SHE variando los pulsos de potencial cada 0.05V, durante un tiempo de 50 segundos y registrando la intensidad de corriente. Los experimentos se hicieron por triplicado y se obtuvo una cronoamperograma promedio (Anexo C) en donde se observa que ya no hay un cambio en la intensidad de corriente a los 10s. Con los datos de corriente muestreada se construyó la curva I vs E de la Figura 3.12.

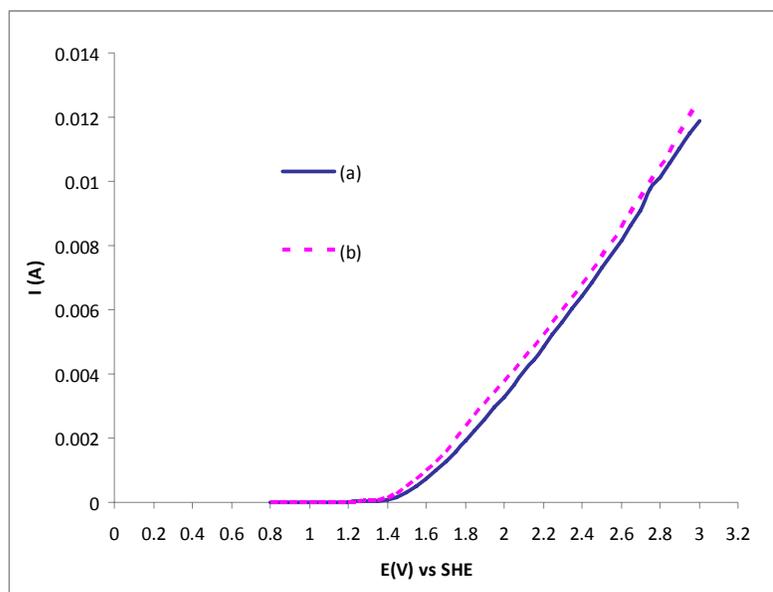


Figura 3.12 Curva I vs E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos en una celda de tres electrodos con volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 1 con un área expuesta de 1 cm². La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma, a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

Los resultados obtenidos, en el caso del electrodo DSA1, muestran (Figura 3.12) en el intervalo de potencial de $0.8 \leq E \leq 1.4$ vs SHE una corriente capacitava y en el intervalo de $1.4 \leq E \leq 3$ vs SHE un aumento de la intensidad de corriente debido a las reacciones de oxidación que se están llevando a cabo en la superficie del electrodo de trabajo (ánodo), también conocida como corriente faradaica. Además se obtiene un traslape de las curvas indicando que no hay influencia del medio en la formación de cloro activo en el ánodo DSA1. La gráfica de E vs $\log(j)$ correspondiente a los datos de la Figura 3.12 se muestra en la Figura 3.13.

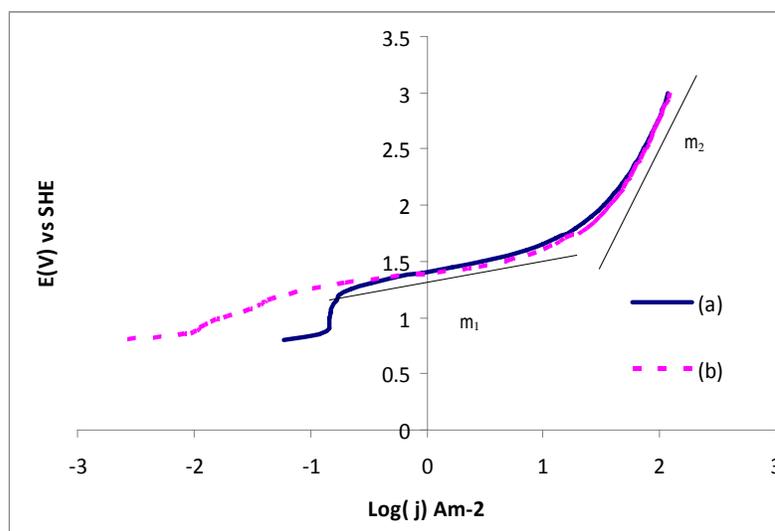


Figura 3.13 Curva E vs $\log(j)$, construida a partir de los datos de la Figura 3.12 (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

De la Figura 3.13 se observan dos pendientes m_1 y m_2 indicando que hay dos reacciones en la superficie del ánodo. Para m_1 se obtiene la linealidad de los datos para la solución

modelo(a) en un intervalo de potencial de $1.25 \leq E \leq 1.65$ vs SHE con un intervalo de densidad de corriente de $0.222 \leq j \leq 9.91$ A m⁻² y para la solución sin colorante(b) está en el intervalo de $0.8 \leq E \leq 1.55$ vs SHE con un intervalo de densidad de corriente en $0.00266 \leq j \leq 7.39$ A m⁻²; las densidades de corriente en ambos medios son muy pequeñas casi de corriente capacitava indicando que posiblemente no se establezcan las reacciones para la formación del cloro activo.

Para m_2 se obtiene para la solución modelo(a) en el intervalo de potencial de $1.85 \leq E \leq 2.3$ vs SHE con un intervalo de densidad de corriente $22.5 \leq j \leq 56.3$ Am⁻² y para la solución sin colorante(b) se tiene un intervalo de potencial de $1.85 \leq E \leq 2.4$ vs SHE con un intervalo de densidad de corriente de $22.5 \leq j \leq 64.4$ Am⁻²; en estos intervalos se puede apreciar corrientes faradaicas por tal motivo se obtienen las curvas Tafel de este intervalo de potencial para la pendiente m_2 , en ambos medios de disolución, Figura 3.14. Se verifica la linealidad de la recta al cumplir con $r^2 \geq 0.99$.

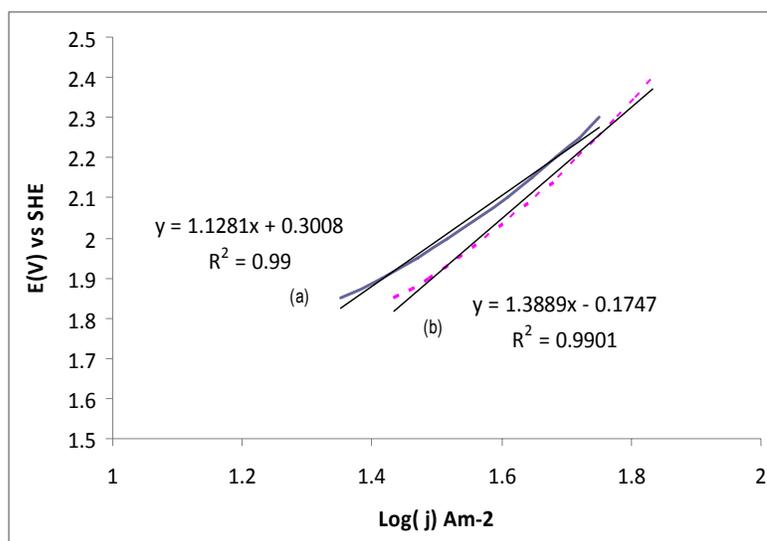


Figura 3.14 Curva Tafel para los datos E vs $\log(j)$ que exhiben linealidad, obtenidos en un volumen de 50ml, sin agitación en el sistema, a 25°C, utilizando el ánodo DSA 1 con un área expuesta de 1 cm². La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl

En la Figura 3.14 se comprueba la linealidad de ambos medios con los valores de intervalo de potencial y densidad de corriente ya mencionados para m_2 . Las pendientes de las líneas Tafel para la solución modelo y la solución sin colorante, respectivamente, son:

(a) 1.1281V/década

(b) 1.3889V/década

3.4.3 Estudio de microelectrólisis DSA 2

De igual forma se realizaron los estudios de voltamperometría cíclica para los dos diferentes medios, utilizando el electrodo DSA 2. El potencial inicial fue 0.6 V vs SHE para la disolución modelo (0.8mM Índigo y 0.05M NaCl) y 1.003V vs SHE para la disolución sin colorante (0.05M NaCl), ambos valores fijados a partir del estudio previo de OCP y con un tiempo de inmersión de 24 minutos y 8 minutos respectivamente.

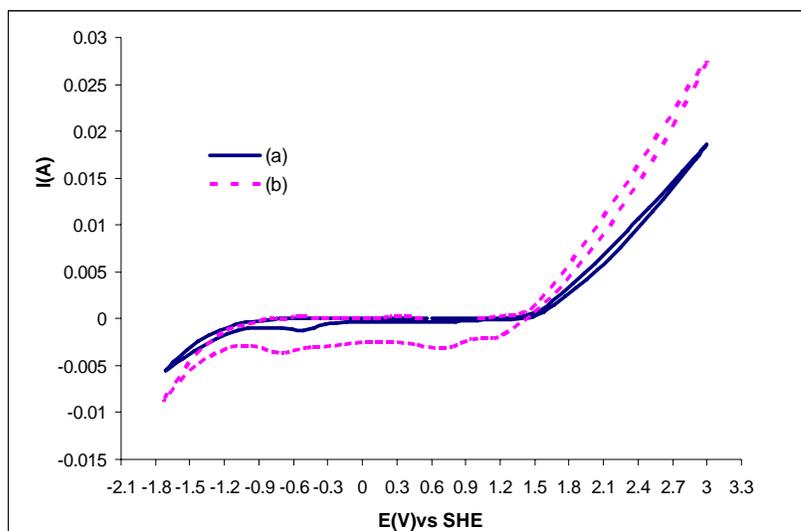


Figura 3.15 Voltamperograma cíclico en una celda de tres electrodos con 50ml de disolución, sin agitación en el sistema, a 25°C; velocidad de barrido en 50 mVs⁻¹, utilizando el ánodo DSA2 con un área expuesta de 1cm²: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl

En los voltamperogramas cíclicos se observa que hay dos picos de reducción en los dos medios y también se tiene un pico de oxidación en el intervalo de potencial de $1.5 \leq E \leq 3$ vs SHE, donde las reacciones que se llevan a cabo son descritas en 3.7 a 3.10.

El estudio de voltametría de corriente muestreada se realizó de manera similar al caso del DSA1, es decir, a cada uno de los pulsos de potencial en el intervalo obtenido de 0.8 a 3.0 V vs SHE durante un tiempo de 50 segundos. Los experimentos se realizaron por triplicado para obtener una cronoamperograma promedio para cada medio (Anexo C). En la gráfica de los cronoamperogramas se observó que empezó a tener una intensidad constante al tiempo de 10s, por lo que se tomó el dato de corriente en ese tiempo para cada pulso de potencial y con los datos de corriente muestreada se construyó la curva I vs E de la Figura 3.16.

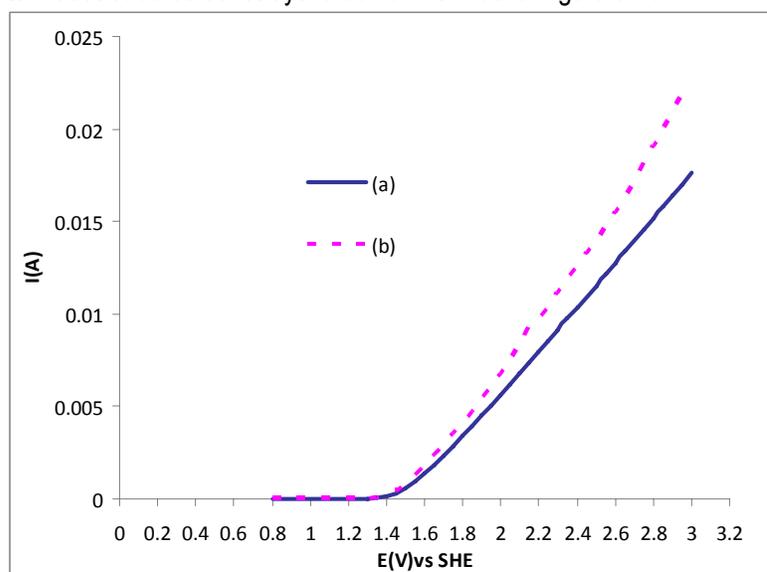


Figura 3.16 Curva I vs.E, construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 2 con un área expuesta de 1 cm². La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma, a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

En la Figura 3.16 se observan corrientes faradaicas en un intervalo de potencial de $1.4 \leq E \leq 3$ vs SHE, observándose un efecto del medio para la formación del cloro activo (no se traslapan las curvas). De la Figura 3.16 obtuvo la gráfica de E vs $\log(j)$ como se muestra en la figura 3.17.

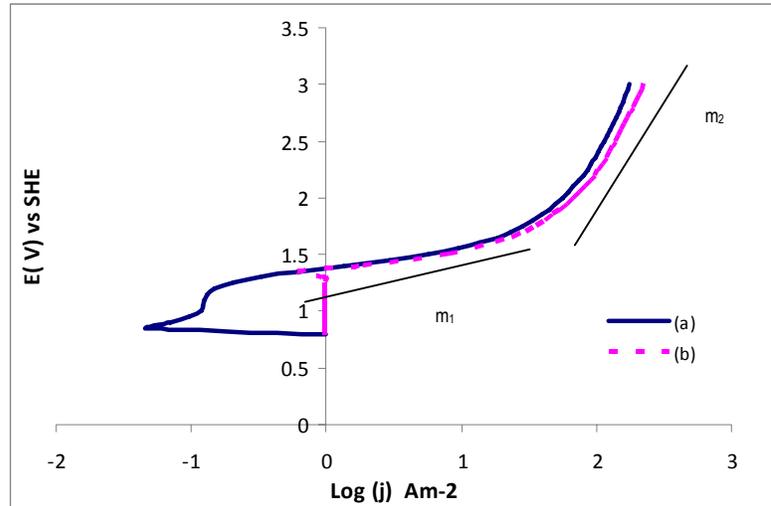


Figura 3.17 Curva E vs $\log(j)$, construida a partir de los datos de la Figura 3.16 (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

Nuevamente, se obtiene dos pendientes, una (m_1) a densidades de corriente muy bajas, y la más importante para este trabajo (m_2), con la cual se determina la curva Tafel y se obtiene el intervalo de densidad de corriente de trabajo para la degradación del colorante índigo carmín.

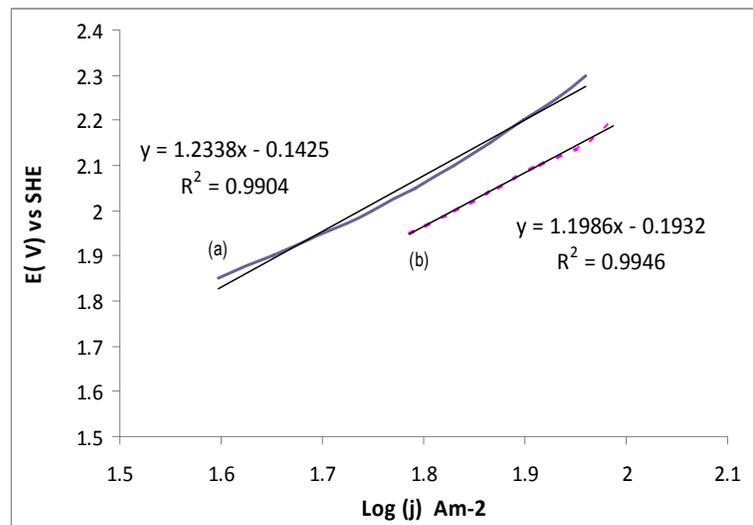


Figura 3.18 Curva Tafel para los datos que exhiben linealidad, construida a partir de la curva E vs $\log(j)$. Volumen 50ml, sin agitación en el sistema, a 25°C, utilizando el ánodo DSA 2 con un área expuesta de 1 cm². La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl; (c) 1M H₂SO₄.

En la gráfica Tafel se obtiene el intervalo lineal para la disolución modelo (a) en un intervalo de potencial de $1.85 \leq E \leq 2.3$ vs SHE y $39.6 \leq j \leq 91.4$ A m⁻², y para la disolución sin

colorante (b) en el intervalo de $1.95 \leq E \leq 2.2$ vs SHE y $61.3 \leq j \leq 97.5$ Am⁻², con las siguientes pendientes:

(a) 1.2338V/década

(b) 1.1986V/década

3.4.4 Estudio de microelectrólisis DSA 3

En este caso el voltamperograma cíclico inicia de 0.626 V vs SHE fijado de OCP para la disolución modelo y 0.902V vs SHE fijado de OCP para la disolución de sal sin colorante. A un tiempo de inmersión de 12 minutos y 10 minutos respectivamente.

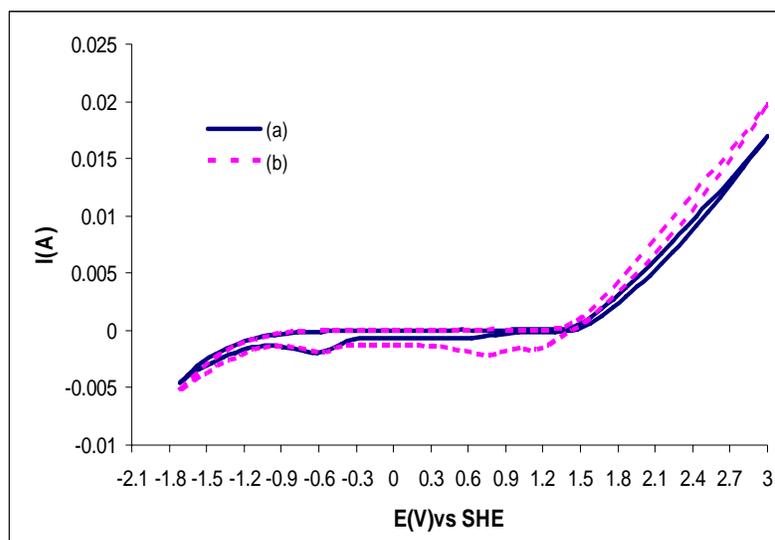


Figura 3.19 Voltamperograma cíclico en una celda de tres electrodos con 50ml de disolución, sin agitación en el sistema, a 25°C; velocidad de barrido en 50 mVs⁻¹, utilizando el ánodo DSA 3 con un área expuesta de 1cm²: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

En los voltamperogramas cíclicos de la Figura 3.19 se observa que hay dos picos de reducción en ambos medios; un pico en el intervalo de $-1.7 \leq E \leq -3$ y otro en -0.5 V vs SHE. Se presenta también un pico de oxidación en el intervalo de potencial de $1.5 \leq E \leq 3$ vs SHE donde las reacciones 3.7 a 3.10 se llevan a cabo. Se observa que los picos de oxidación de ambos medios casi se traslapan. Para los estudios de voltametría de corriente muestreada se trabajó en el intervalo de potencial 0.8 a 3.0 V vs SHE (Anexo C). Obteniendo la corriente muestreada a los 10 s y se construyó la figura 3.20.

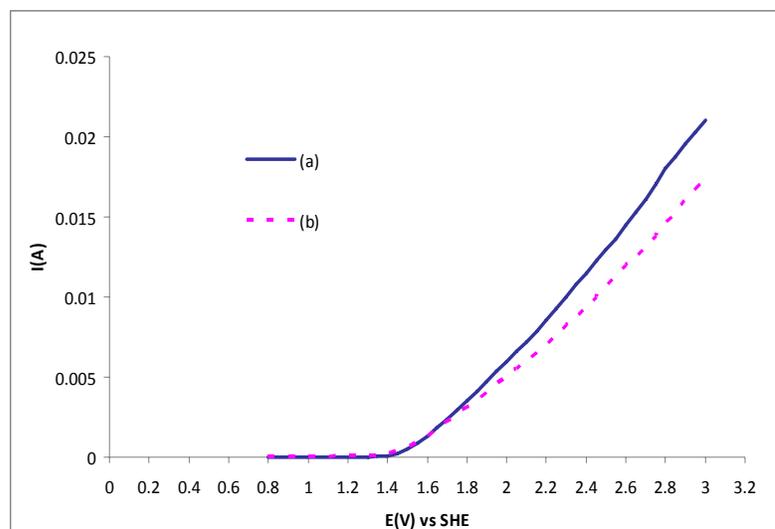


Figura 3.20 Curva I vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 3 con un área expuesta de 1 cm^2 . La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma, a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl ; (b) 0.05M NaCl .

La figura 3.20 muestra el comportamiento I vs E , para el electrodo DSA3, donde se observa la aparición de corrientes faradaicas en el intervalo de potencial de $1.4 \leq E \leq 3$ vs SHE. Las curvas para las dos soluciones muestran una diferencia en la corriente, siendo mayor para el caso de la solución modelo. Las curvas correspondientes de E vs $\log(j)$ se muestran en la figura 3.21.

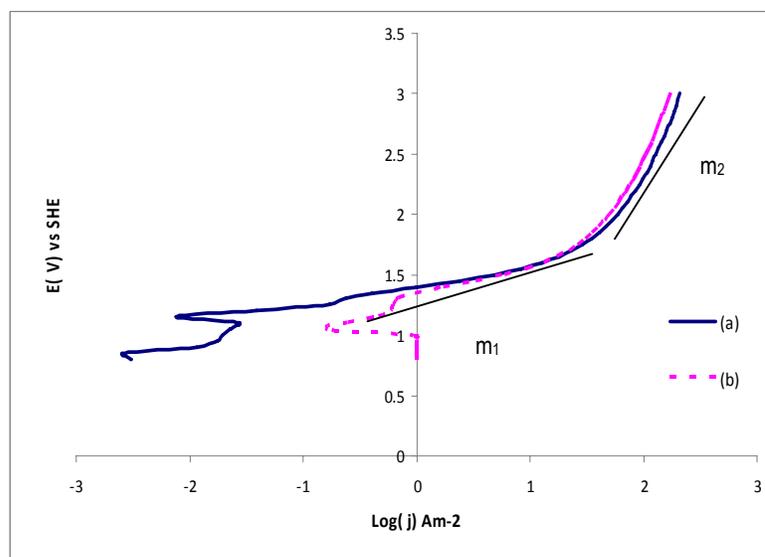


Figura 3.21 Curva E vs $\log(j)$, construida a partir de los datos de la Figura 3.20 (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl ; (b) 0.05M NaCl .

La región lineal de la curva E vs $\log(j)$ con pendiente m_2 , se muestra en la gráfica de Tafel de la figura 3.22.

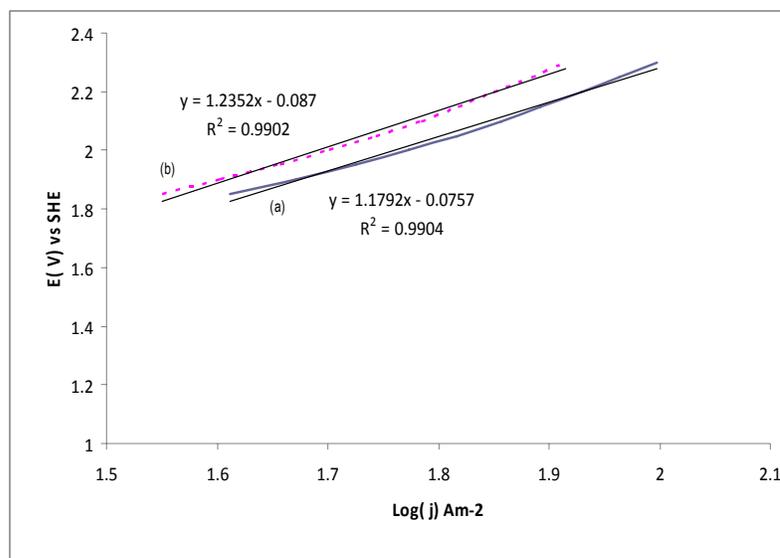


Figura 3.22 Curva Tafel para los datos que tienen linealidad, construida a partir de de curva. E vs $\log(j)$ obtenidos en un volumen de 50ml, sin agitación en el sistema, a 25°C, utilizando el ánodo DSA 3 con un área expuesta de 1 cm². La corriente es muestreada, en cada cronoamperograma a un tiempo de 10 s: (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl

En la gráfica Tafel se obtiene la linealidad para la solución modelo, Figura 3.22 (a), en un intervalo de potencial de $1.85 \leq E \leq 2.3$ vs SHE con densidad de corriente de $41.2 \leq j \leq 100$ A m⁻² y para la solución sin colorante, Figura 3.22 (b), en un intervalo de potencial de $1.85 \leq E \leq 2.3$ vs SHE con densidad de corriente de $35.5 \leq j \leq 82.35$ Am⁻². Las pendientes Tafel obtenidas son:

- (a) 1.179 V/década
- (b) 1.2352 V/década

De los resultados de las pendientes obtenidas para los tres DSA's en este trabajo, es importante mencionar que no son parecidas a las de otros trabajos. Drgowska y col., 1989, informan que la pendiente en un medio de cloruros es de 0.281 V/década, usando un ánodo de estaño, Rojas y col., 1998 informan que la pendiente de un DSA base óxido de titanio es de 0.294 V/década, López, 2007, informa con electrodos DSA en un medio de cloruros las pendientes están en un intervalo de 0.428 a 0.503 V/década, Cornell y col., 2003 informan que la pendiente es de 0.237 V/década para un DSA base óxido de rutenio, en un medio de cloruros y que la pendiente no depende del pH en un intervalo de 2-8. Las pendientes obtenidas en este trabajo para la solución modelo se encuentran en un intervalo de 1.1281 a 1.179 V/década; todas las comparaciones son con respecto al SHE. Con base a esto es necesario hacer un estudio de macroelectrólisis y así saber si se puede degradar una solución de índigo carmín, que simula el efluente de la industria textil utilizando un ánodo DSA (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅).

La figura 3.23 muestra una comparación del comportamiento I vs E entre los tres electrodos DSA (DSA1, DSA2, DSA3) y el electrodo de diamante dopado con boro (BDD). Se puede observar un comportamiento electroquímico similar entre los tres DSA's, sin embargo el DSA1 presenta intensidades de corriente menores que DSA2 y este a su vez que DSA3 a potenciales iguales.

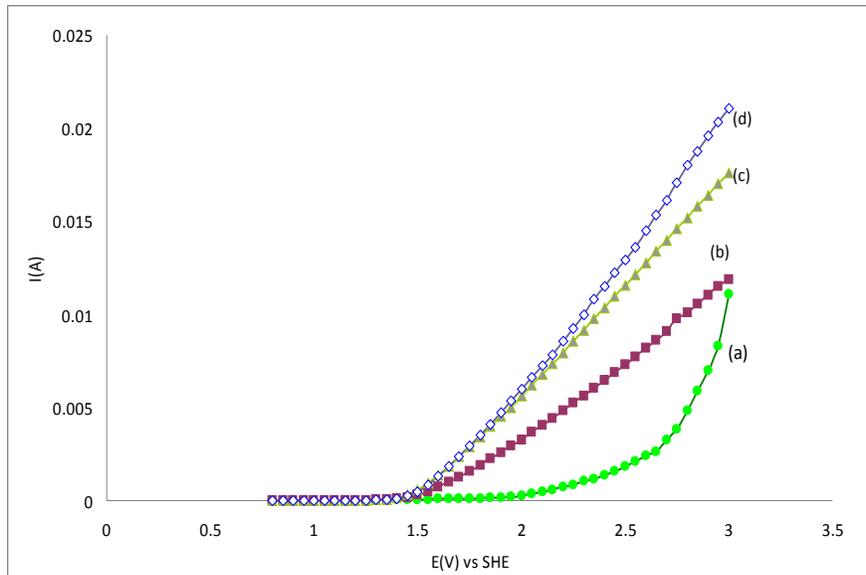


Fig.3.23 Curvas de Intensidad vs E, construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos sin agitación de una disolución modelo 0.8 mM índigo carmín en 0.05 M de NaCl . La intensidad de corriente es muestreada en cada cronoamperograma a un tiempo de 10 s: (a) ánodo BDD; (b) ánodo DSA1; (c) ánodo DSA2; (d) ánodo DSA3.

CAPÍTULO 4

MACROELECTRÓLISIS

4.0 MACROELECTRÓLISIS

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la incineración electroquímica de la solución modelo (0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl), que simula el efluente de la industria textil, hasta alcanzar su mineralización (degradación). El estudio a nivel macroelectrólisis se llevó a cabo en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC a diferentes condiciones hidrodinámicas. Las condiciones del estudio se fijaron en $50 \leq j \leq 200 \text{ Am}^{-2}$, para la densidad de corriente, de acuerdo al estudio previo de microelectrólisis y se seleccionó el ánodo DSA 1.

4.1 Reactivos utilizados.

Se preparó 1.5L de disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl. Los reactivos utilizados fueron índigo carmín y cloruro de sodio (NaCl). Para la curva de calibración se manejó biftalato de potasio, y para la determinación de la DQO se ocupó sulfato de plata (Ag_2SO_4), sulfato mercúrico (HgSO_4), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). La determinación de cloruros se hizo con una solución 0.0141 N de nitrato de plata (AgNO_3) y como indicador, cromato de potasio (K_2CrO_4). Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada con una conductancia específica de $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y con reactivos de grado analítico.

4.2 Equipos

Para la macroelectrólisis se utilizó un reactor tipo filtro prensa FM01-LC equipado con dos placas paralelas (ánodo y cátodo) con un espacio entre ellos de 1.9 cm y un promotor de turbulencia tipo D [Núñez y col., 2006] en un compartimiento sin membrana separadora. El electrodo de trabajo fue una placa de DSA 1 ($\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) y el contra-electrodo una placa de acero inoxidable.

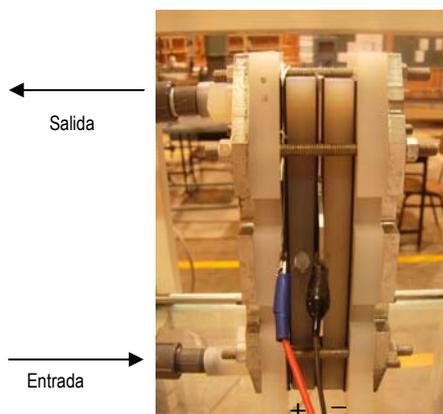


Figura 4.1. Reactor electroquímico tipo filtro prensa FM 01-LC

El reactor está constituido por varias partes ensambladas y mantenidas a presión mediante una serie de espigas, como se muestra en la figura 4.1. Para su mejor visualización se muestran las partes del reactor en la figura 4.2.



Figura 4.2. Conformación del FM01-LC. De izquierda a derecha: placa trasera, empaque, electrodo de acero inoxidable(cátodo), empaque, canal de distribución con promotor de turbulencia, empaque, electrodo DSA 1 (ánodo), empaque, canal de distribución y placa trasera

Tanto el ánodo como el cátodo tienen las dimensiones de 6cmx25cmx0.08mm con un área expuesta de electrólisis de 4 cm × 16 cm, 64cm² (0.0064m²). La tabla 4.1 muestra con más detalle las dimensiones del reactor FM01-LC expuestas a la electrólisis.

Tabla 4.1 Dimensiones en el reactor FM01-LC

Altura del electrodo (B)	4.0 cm
Longitud del electrodo (L)	16 cm
Espacio del canal (S)	1.9 cm
Área expuesta del electrodo (A)=(BxL)	64 cm ²
Área transversal A _T =BxS	7.6 cm ²
Diámetro equivalente D _{eq} =(2xBxS)/(B+S)	2.62cm

Los electrodos fueron conectados con ayuda de caimanos a una fuente de poder marca BK PRECISION modelo1635 donde se controló la intensidad de corriente de trabajo para cada experimento. Un sistema hidráulico de recirculación fue concebido para el manejo de diferentes flujos volumétricos al reactor, el cual consiste de un depósito de 4 L de capacidad, bomba centrífuga de 0.25 HP y medidores de flujo, tipo rotámetro de 0 a 1 L min⁻¹ y 0 a 4 L min⁻¹, marca Blue White F-440 y F400, respectivamente. El sistema se muestra en la figura 4.3.

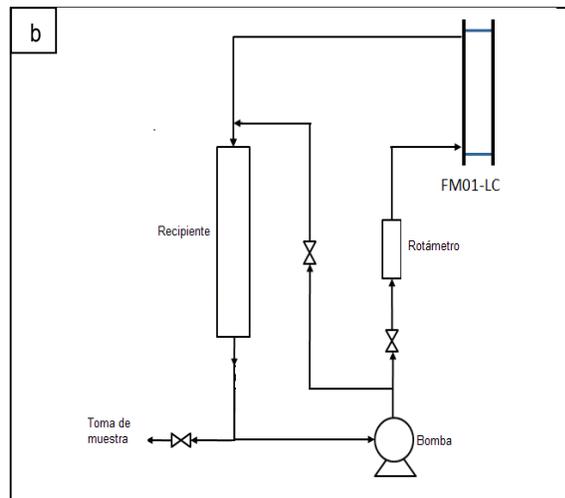
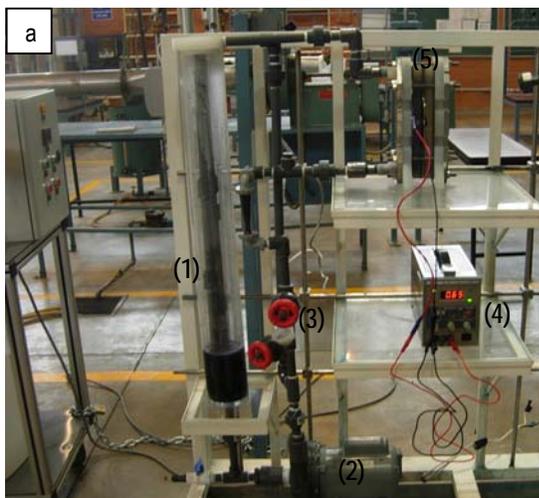


Figura 4.3 montaje experimental para la incineración electroquímica utilizando el reactor electroquímico tipo filtro prensa FM01-LC. (a) Fotografía (1) depósito, (2) bomba, (3) válvulas, (4) fuente de poder y (5) reactor; (b) Diagrama de flujo.

Para la determinación de DQO se utilizó un calentador para tubos de ensayo Microprocessor blok heater LAB-LINE, una minicentrífugadora Mini-10k-003 y un espectrofotómetro thermo scientific modelo Genesys 10 uv. Para determinar el decaimiento del color se midió la absorbancia con el espectrofotómetro thermo scientific modelo Genesys 10 uv.

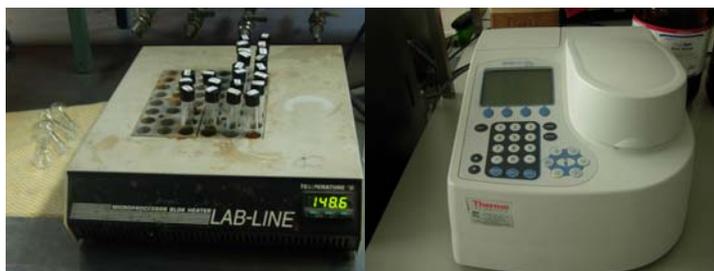


Figura 4.4. Equipo utilizado en la determinación de DQO. De izquierda a derecha: calentador para tubos de ensayo y espectrofotómetro uv.

Para la cuantificación de cloruros se ocupó una bureta graduada de 50ml con un soporte universal, unas pinzas para bureta y matraz elermeyer, realizando el montaje como se muestra en la figura 4.5.

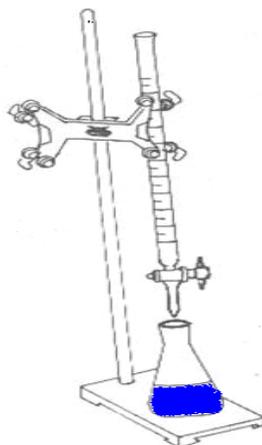


Figura 4.5. Montaje experimental para la titulación de cloruros de las muestras recolectadas durante la electrólisis.

4.3 Procedimiento experimental

En el estudio de macroelectrólisis se realizó la incineración electroquímica de una solución modelo que simula al efluente de la industria textil (0.8 mM de índigo carmín, 425 ppm de DQO, en 0.05 M de NaCl, con un pH=6.27 y una conductividad de 6.3 mS cm⁻¹), utilizando el ánodo DSA1 y un cátodo de acero inoxidable, hasta su degradación a CO₂ y H₂O. Durante la electrólisis se determinó el decaimiento del color, la concentración de cloruros y la demanda química de oxígeno (DQO). Adicional al proceso de incineración se realizaron experimentos para determinar la cinética de reacción haciendo una medición del decaimiento de color a diferentes concentraciones del índigo carmín en 0.05M de NaCl.

4.3.1 *Incineración electroquímica.*

Para la macroelectrólisis se preparó 1.5 L de la disolución modelo. Antes de la electro-oxidación en el reactor FM01-LC, se procedió a burbujear nitrógeno gaseoso en la solución modelo durante 10 min y después se prosiguió a conectar los electrodos con los caimanes a la fuente de poder. La incineración se llevó a cabo aplicando diferentes densidad de corriente de 50, 100,150 y 200 A m⁻² a diferentes condiciones hidrodinámicas, *Re*= 74, 305,382 y 458 durante 8 h, manteniendo la recirculación de la solución a un flujo controlado. Se tomaron muestras de la solución electrolizada en un volumen aproximadamente 10ml, en intervalos de una hora. Para las muestras recolectadas durante la electrólisis se hizo el seguimiento del decaimiento del color (in situ). Seguido de ello se determinó la concentración de cloruros (in situ) a 1ml de muestra. Al finalizar la electrólisis se determinó la concentración de materia orgánica como demanda química de oxígeno (DQO) a las ocho muestras y después se depositó en un contenedor de residuos.

Al finalizar el experimento se vaciaba el reactor de la muestra electro incinerada y se llenaba con agua desionizada, haciendo recircular el agua por el reactor sin pasar corriente, esto con el fin de enjuagar los electrodos. Una vez limpio el reactor quedaba listo para otro experimento. Se llevaron a cabo 16 experimentos de degradación, uno para cada condición de corriente y número de Reynolds.

Para obtener el flujo volumétrico de trabajo para los *Re* requeridos se ocupa la ecuación del número de *Reynolds (Re)*. ecuación (4.1).

$$Re = \frac{D_{eq} v \rho}{\mu} \dots\dots\dots(4.1)$$

Donde:

- Re*= numero de Reynolds[=] adimensional
- D_{eq}*= diámetro equivalente [=]m; definido en la tabla 4.1
- v*= velocidad del fluido [=]m/s
- ρ*= densidad del fluido [=]Kg/m³
- μ*= viscosidad del fluido [=]Kg/m.s

De la ecuación 4.1 se calcula la velocidad del fluido para cada Reynolds manejado en cada electrólisis y se sustituye en la ecuación 4.2 para obtener el flujo volumétrico de trabajo.

$$Q = A_p v \dots\dots\dots(4.2)$$

Donde:

Q= flujo volumetrico [=] L /min

A_T= area trasversal [=]m², definido en la tabla 4.1

v= velocidad del fluido [=]m/s

El flujo volumétrico de trabajo para cada Reynolds fue controlado con una válvula y un rotámetro, manteniendolo constante durante el tiempo de electrólisis. La intensidad de corriente aplicada al reactor, I(A), controlada por una fuente de poder conectada a los electrodos, se fijó de acuerdo a la densidad de corriente seleccionada (50, 100, 150 o 200 A/m²) y se ocupó la siguiente relación para cada densidad de trabajo:

$$\frac{50A}{x} \rightarrow \frac{1m^2}{0.0064m^2} = I(A) \dots \dots \dots (4.3)$$

4.3.1.1 Concentración de cloruros.

El método argentométrico se utilizó para determinar la concentración de cloruros durante la electrólisis, utilizando nitrato de plata (0.014M AgNO₃) como titulante y cromato de potasio (K₂CrO₄) como indicador [NMX-AA-073-SCFI-2001]. Se tomó una alícuota de 1ml en una matraz erlenmeyer y se le agregaron dos gotas de indicador (tornando a un color amarillo); posteriormente se titulo gota a gota con 0.014M AgNO₃ hasta tornar a un color rojo ladrillo claro, anotándose los mililitros de titulante ocupado. Se realizó este procedimiento a las 8 muestras recolectadas y después los residuos se almacenaron en un recipiente bien etiquetado con los el nombre de los residuos.

En la cuantificación de cloruros cuando el titulante (AgNO₃) entra en contacto con el analito ocurre la siguiente reacción de titulación, reacción 4.4:



La concentración de cloruros fue calculada en cada una de las muestras de acuerdo a la ecuación 4.5.

$$C_{AgNO_3} V_{AgNO_3} = C_{Cl^-} V_{Cl^-} \dots \dots \dots (4.5)$$

Despejando de la fórmula y haciendo las conversiones para obtener los resultados en ppm, sabiendo que la alícuota fue de 1ml y la concentración del titulante 0.014M, se tiene:

$$C_{Cl^-} = \frac{C_{AgNO_3} V_{AgNO_3}}{V_{Cl^-}} = \frac{0.014N(V_{AgNO_3})(35.450 \text{ g/ mol})(1000)}{1ml} = ppm \dots \dots \dots (4.6)$$

4.3.1.2 *Demanda química de oxígeno (DQO)*

La determinación de la DQO fue realizada por el método colorimétrico en un reactor a reflujo cerrado (APHA, 1995) a una longitud máxima de 600 nm (valor máximo de absorbancia al hacer un barrido espectrofotómetro uv en el intervalo de 200 a 800nm, Anexo E). Las muestras recolectadas fueron de 2 ml y se etiquetaron de acuerdo a su hora de recolección hasta llegar a un total de 8, después de la última muestra se prosiguió a detener el reactor y de inmediato se prosiguió a realizar la determinación de la DQO a las muestras. El procedimiento que se siguió se encuentra descrito en el Anexo E.

Previo a la incineración electroquímica se construyó una curva de calibración de la DQO; se utilizó biftalato de potasio como muestra patrón a concentraciones de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 ppm de DQO. El procedimiento detallado se encuentra en el Anexo E. Al término de los experimentos de DQO, los residuos se almacenaron en un recipiente etiquetado para su posterior disposición.

4.3.1.3 *Eficiencia de corriente en el reactor FM 01-LC.*

Con los datos obtenidos de DQO del apartado 4.3.1.2 se puede obtener la eficiencia de corriente utilizando la ecuación 4.7 (Anexo F), para cada número de *Re* y en todas las densidades de corriente de trabajo.

$$\Phi = \frac{4FV[DQO_{t=0} - DQO_{t=t}]}{It} \dots\dots\dots(4.7)$$

Donde ϕ , es la eficiencia de corriente (adimensional), F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), V es el volumen de la solución (cm³), DQO_{t=0} es la demanda química de oxígeno inicial, DQO_{t=t} es la demanda química de oxígeno a un tiempo de electrólisis (mol/cm³), I es la intensidad de corriente aplicada (A), t es el tiempo de electrólisis (s) y 4 es una constante que relaciona el número de electrones involucrados en la degradación y la demanda química de oxígeno (DQO).

4.3.1.4 *Consumo de energía eléctrica.*

Se hizo un monitoreo del potencial de celda del reactor en cada hora de electrólisis hasta concluir las 8h, obteniéndose lecturas prácticamente constantes a lo largo de la electrólisis, por lo que se determinó un promedio de estos valores y se obtuvo un valor promedio de potencial de celda que se sustituyó en la ecuación 4.8. Esto se realizó para cada número de *Re* y en todas las densidades de corriente de trabajo

$$E_c = \frac{I * E_{cel}}{t} * (1/1000) \dots\dots\dots(4.8)$$

Donde E_{cel} es el potencial de celda (V), I es la intensidad de corriente suministrada al reactor(A) que se mantuvo constante durante toda la electrólisis, t es el tiempo de la electrólisis, E_c es la energía eléctrica consumida en el reactor en (KW-h) y (1/1000) es un factor de conversión de W a KW.

4.3.1.5 Costos de energía

Por medio de la ecuación 4.8 se puede medir el costo de energía consumido por el reactor, descrito por la ecuación 4.9.

$$\$ = E_c * \left(\frac{\$}{KW - h} \right) \dots \dots \dots (4.9)$$

Donde E_c es el consumo de energía eléctrica (KW-h), \$ es la tarifa de la CFE (Comisión Federal de Electricidad) para un consumo de energía de mediana tensión comprendido por el consumo de más 100KWh, que es el rango donde se habita la industria.

4.3.2 Cinética de reacción

Para determinar la cinética de reacción se llevó a cabo la incineración electroquímica de diferentes concentraciones del colorante índigo en 0.05M de NaCl y se hizo un seguimiento del color de las muestras, las cuales fueron recolectadas cada 5 minutos. Se tomó aproximadamente de las muestras recolectadas tres mililitros; 1ml para enjuagar la celda y aproximadamente 2ml para llenar la celda y hacer la medición, tomándose como blanco agua desionizada con 0.05M NaCl. Se midió la absorbancia a una longitud máxima de 611 nm (valor máximo de absorbancia al hacer un barrido espectrofotómetro uv en el intervalo de 200 a 800nm, Anexo D) y se repitió el procedimiento con todas las muestras recolectadas en el lapso de una hora o hasta que se presentara un cambio de color significativo de azul a amarillo debido a la incineración electroquímica. Las mediciones se hicieron in situ y los residuos fueron depositados en un recipiente. Las concentraciones que se prepararon y se incineraron en el reactor FM01-LC fueron:

- Ⓢ 0.05mM índigo carmín en 0.05M NaCl
- Ⓢ 0.4mM índigo carmín en 0.05M NaCl
- Ⓢ 0.8mM índigo carmín en 0.05M NaCl
- Ⓢ 1.2mM índigo carmín en 0.05M NaCl

4.4 Resultados experimentales

Los resultados de la electro incineración de la disolución modelo en el reactor tipo filtro prensa FM 01-LC mostraron un decaimiento de color significativo en un tiempo de electrólisis de una hora, además se observó un efecto de las condiciones hidrodinámicas en la velocidad de decoloración. La degradación de la materia orgánica, reflejado en la DQO, se llevó a cabo en un menor tiempo de electrólisis si se aumentaba la densidad de corriente aplicada al reactor.

4.4.1 Incineración electroquímica.

Para la macroelectrólisis se electro-incineró 1.5 L de la disolución modelo. Se decidió hacer un seguimiento del pH a cada muestra recolectada detectándose un aumento en pH del sistema en todas las densidades de trabajo, se obtuvo en promedio un $\text{pH}_{\text{final}}=8.72$; de igual forma se apreció un aumento en la temperatura en el proceso debido al paso de corriente en el reactor; y también se monitoreo la conductividad de la disolución en la electrólisis obteniéndose un decaimiento de la misma debido a la desaparición del electrolito soporte (Cl^-).

Conjuntamente se midió el potencial de celda para obtener los parámetros del consumo de energía electrolítica descrita, por la ecuación 4.7, presentadas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Potencial de celda promedio durante la electrólisis.

Re	$E_{\text{cel}}(\text{V})$			
	$j=50 \text{ Am}^{-2}$	$j=100 \text{ Am}^{-2}$	$j=150 \text{ Am}^{-2}$	$j=200 \text{ Am}^{-2}$
74	5.45V	7.43V	9.27V	11.4V
305	5.21V	6.87V	9.97V	10.85V
382	5.05V	7.22V	9.95V	11.32V
458	5.15V	7.21V	10.68V	11.92V

Se recomienda verificar las conexiones eléctricas al principio de la electrólisis para evitar fugas de corriente o corto circuito.

4.4.1.1 Decaimiento de color

Durante el proceso de incineración electroquímica se observó un cambio de color brusco cuando la muestra se tornó de color azul a color amarillo (este comportamiento se presentó en todas las electrólisis realizadas), el cual fue atribuido al rompimiento del anillo del índigo carmín para formar ácido isatin 5- sulfónico. Por lo anterior, se hizo el seguimiento de color sólo cuando se obtenía un cambio brusco de color (azul-amarillo), recolectándose las muestras desde el inicio del experimento y cada 5 min durante un lapso de una hora o hasta el cambio brusco del color. La determinación de la concentración de índigo se hizo utilizando el espectrofotómetro a una longitud de onda máxima a 611nm. Se realizó la medición del color lo antes posible para evitar que siga reaccionando la mezcla

Durante las subsecuentes horas de electrólisis el color de la solución se torno, muy lentamente, de amarillo a trasparente en un tiempo de tratamiento de 8 h. Los resultados del decaimiento normalizado de color se muestran en la figura 4.6, los cuales se obtienen al dividir la

absorbancia leída en el espectrofotómetro de la muestra recolectada entre el valor de absorbancia de la muestras inicial (antes de la electrólisis) descrita en la ecuación 4.10.

$$Ab_{normalizada} = \frac{Ab_{t=t}}{Ab_{t=0}} \dots \dots \dots (4.10)$$

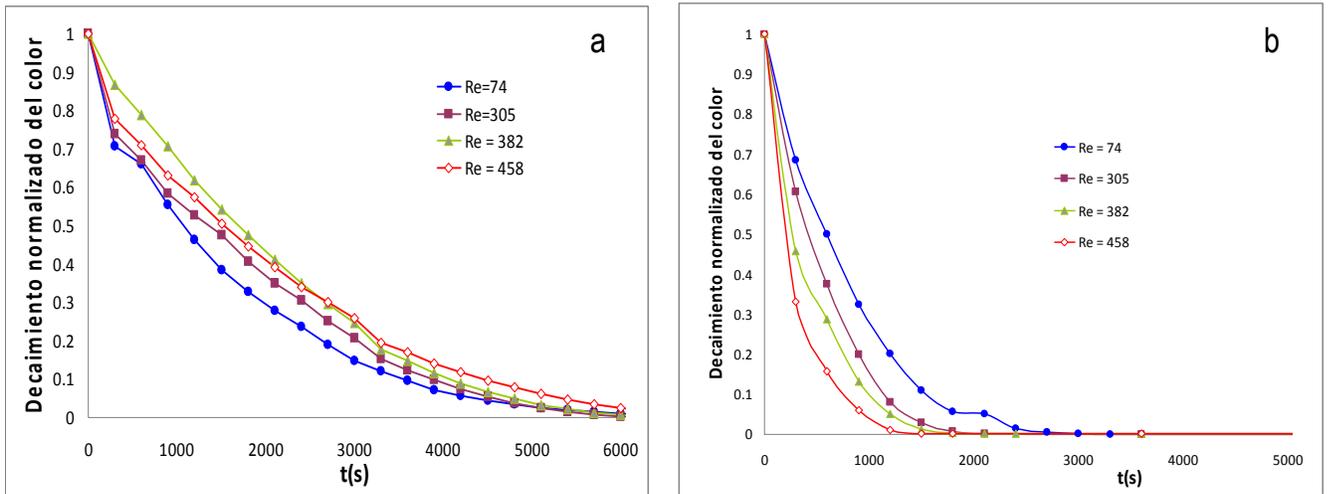


Figura 4.6. Decaimiento normalizado del color, en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L de una solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j= 200 \text{ A m}^{-2}$

En las Figuras 4.6 se observa un decaimiento de color progresivo en ambas gráficas; en la Figura4.6 (a) se obtuvo un cambio de color en 1 h 40min a densidad de $j= 50 \text{ A/m}^2$ mientras que en la Figura4.6 (b) el color cambia en un intervalo de 30 a 40 minutos a una densidad de 200 A/m^2 . También se muestra que a la densidad de 50 A/m^2 no hay un efecto del Re , Fig.4.6(a); es decir las condiciones hidrodinámicas no afectan la velocidad de desvanecimiento de color. Sin embargo a la densidad de 200 A/m^2 , Fig.4.6 (b), al aumentar el Re , aumenta la velocidad con la que desaparece el color; es decir la velocidad de decoloración está gobernada por la transferencia de masa.

4.4.1.2 Concentración de cloruros

La figura 4.7 muestra el decaimiento de la concentración normalizada de cloruros durante la electrólisis, según la ecuación 4.11.

$$Cl^-_{normalizada} = \frac{Cl^-_{t=t}}{Cl^-_{t=0}} \dots\dots\dots(4.11)$$

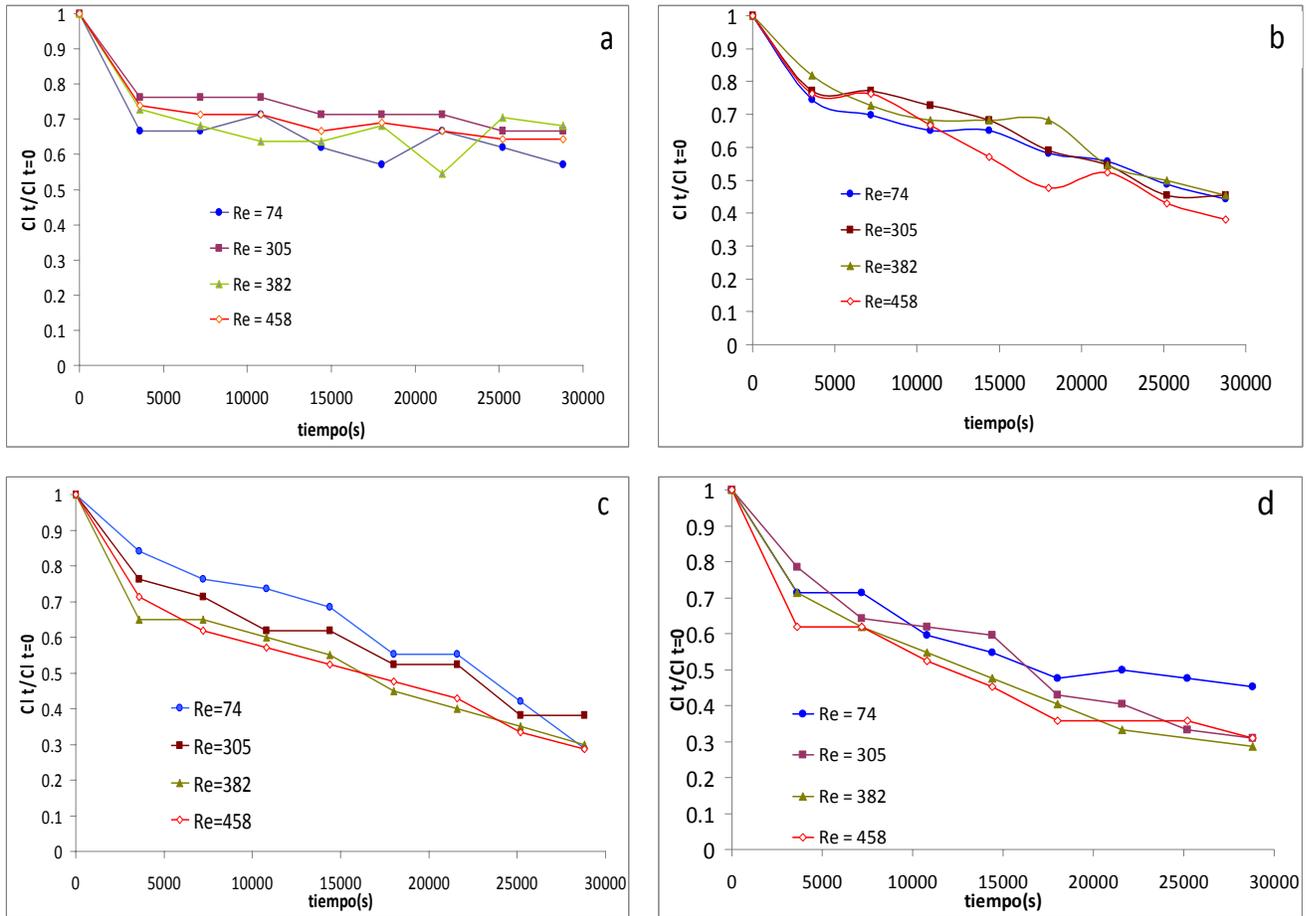


Figura 4.7. Disminución de los iones cloruros contra tiempo de electrólisis, en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L de una solución modelo de 0.8 mM de indigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j=100 \text{ A m}^{-2}$; (c) $j=150 \text{ A m}^{-2}$; (d) $j=200 \text{ A m}^{-2}$

En la figura 4.7 se puede apreciar la disminución de cloruros a lo largo del proceso de incineración obteniéndose en la figura 4.7(a) un decaimiento del 40% de la concentración inicial, en la figura 4.7 (b) 60%, figura 4.7 (c) 70% y figura 4.7(d) 70%. Se observa de las figuras que a mayor densidad de corriente aplicada al proceso se obtiene un mayor decaimiento de la concentración de cloruros. Este decaimiento de cloruros a lo largo de la electrólisis indica que los cloruros se transformaron en otros subproductos de cloro a lo largo del proceso. En estudios previos han reportado la formación de “cloro activo” [Butrón y col., 2007] formados a través de las reacciones 3.7 a 3.10 del capítulo 3. Por los antecedentes antes mencionados y por el decaimiento que presentan los cloruros en el proceso de incineración se fundamenta que se está obteniendo la formación de cloro activo en el proceso en el intervalo de densidad de trabajo

propuesto para la macroelectrólisis de $50 \leq j \leq 200 \text{ Am}^{-2}$. Por otra parte la disminución de cloruros provocó la disminución de la conductividad en la solución, de 6.3 a 3.8 mS/cm en promedio.

En este estudio de macroelectrólisis, la influencia del pH es importante para analizar el predominio de ciertas especies en solución de cloro activo como se muestra en la Figura 4.8. En el proceso de electrolisis que se llevó a cabo hubo un cambio considerable del pH a lo largo de la experimentación por lo que se analiza que especies están predominando en el proceso ya que las especies de cloro activo son oxidantes y pueden degradan la materia orgánica.

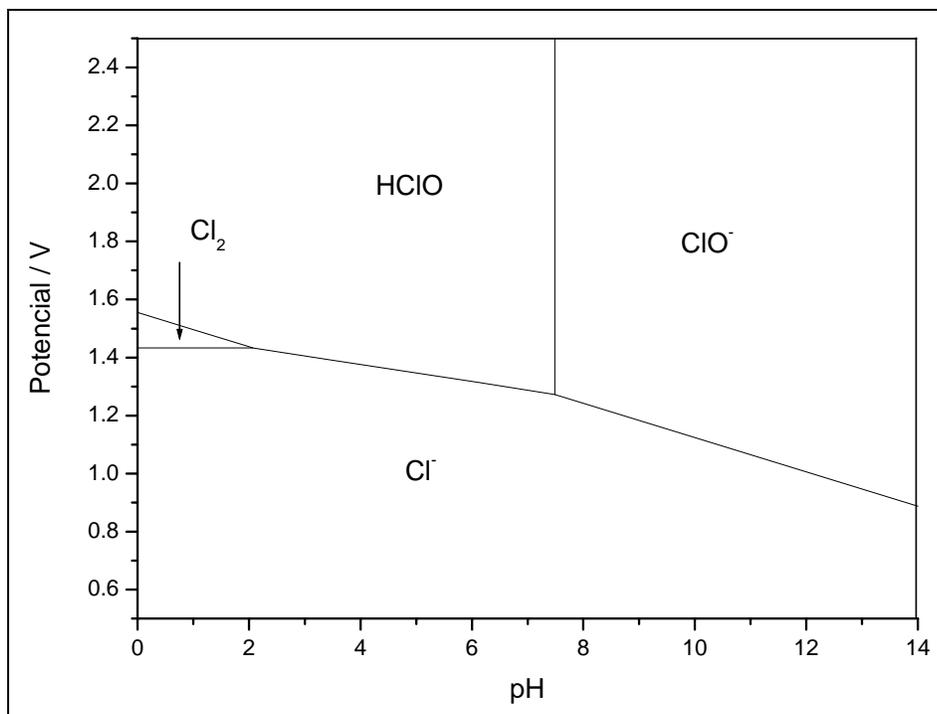
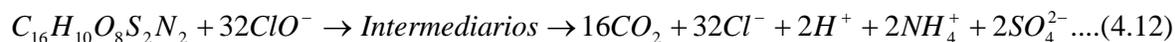


Fig.4.8 Diagrama de Pourbaix, $E = f(\text{pH})$, de la estabilidad del cloro y el hipoclorito

Durante el estudio de macroelectrólisis el pH aumentó de 6.27 a un valor promedio de 8.72, por lo tanto de acuerdo a la Figura 4.8 y con los valores de potencial de la tabla 4.2 se supo que especie predominó en solución siendo el ion hipoclorito que formó y participó en la degradación de la materia orgánica.

De acuerdo a los resultados, la degradación de la materia orgánica (índigo carmín) se lleva a cabo vía indirecta; es decir a través de agentes oxidantes producidos en la superficie del electrodo "cloro activo". Se postula que la degradación se lleva a cabo mediante los iones hipoclorito (un subproducto del "cloro activo"), según la ecuación química 4.12, donde se forman primero intermediarios, los cuales pasan a dióxido de carbono, ion cloruro y agua [Malpass y col., 2007]. A pesar que el ion cloruro se vuelve a regenerar, la concentración de cloruros no se mantiene constante, ya que intermediarios de cloro están presentes en la solución.



4.4.1.3 Demanda química de oxígeno (DQO).

La desaparición del color azul no significa que el agua haya sido descontaminada de toda la materia orgánica, ya que moléculas de materia orgánica más pequeñas que la del índigo podrían estar en la solución, por lo que fue necesario utilizar el método de DQO para determinar la materia orgánica que aún contenía la solución. En la Figura 4.9 se muestra el decaimiento de la DQO normalizada durante la electrolisis. Según la ecuación 4.13.

$$DQO_{normalizada} = \frac{DQO_{t=t}}{DQO_{t=0}} \dots\dots\dots(4.13)$$

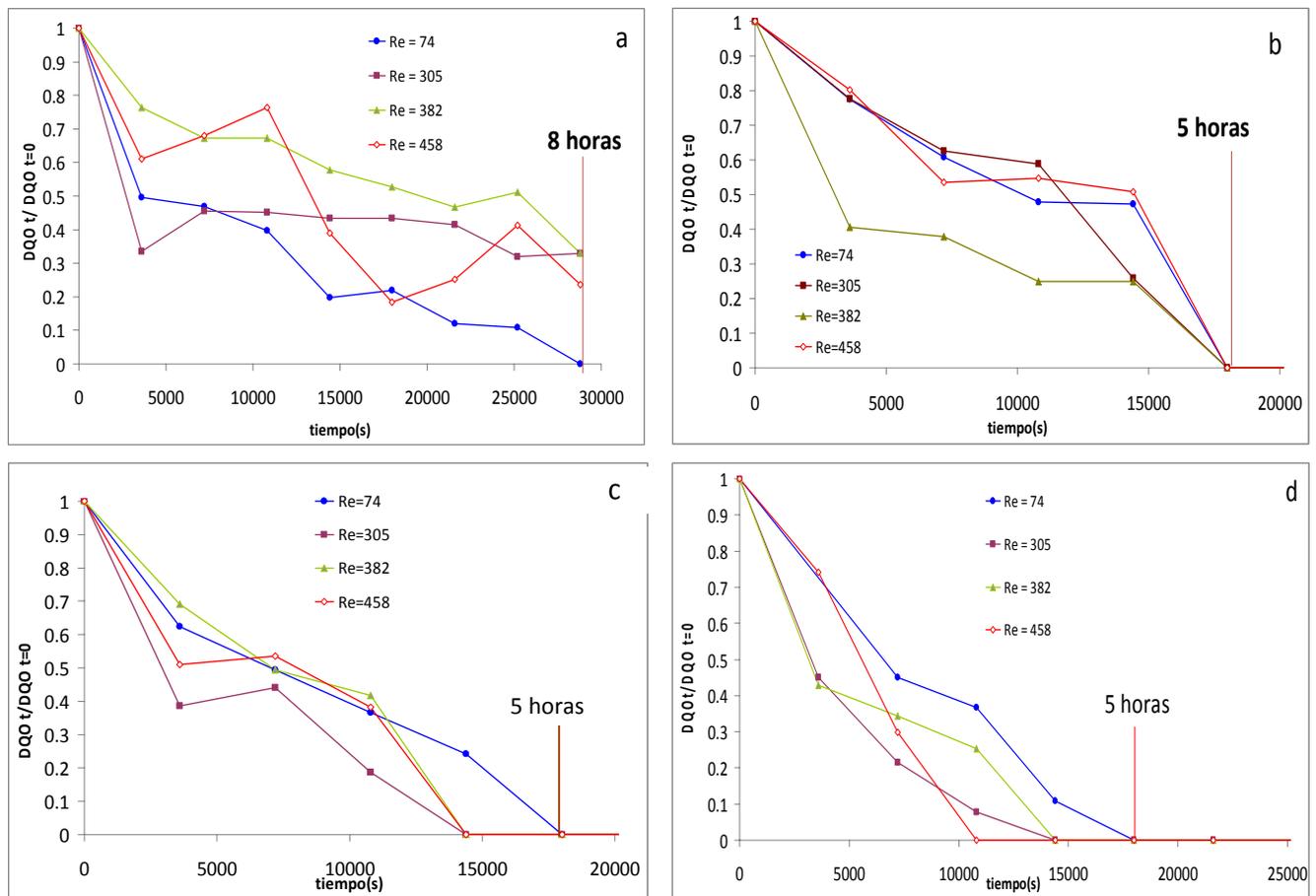
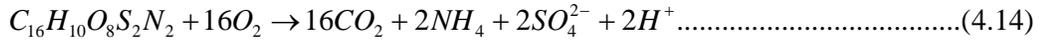


Fig.4.9 Disminución de la DQO, contra el tiempo de electrolisis, en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j=100 \text{ A m}^{-2}$; (c) $j=150 \text{ A m}^{-2}$; (d) $j=200 \text{ A m}^{-2}$

En la Figura 4.9 se muestra que la DQO disminuye con el tiempo de electrolisis, para todos los números de *Re*. La DQO es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en el agua, de manera que la materia orgánica presente en la solución modelo (índigo carmín) está siendo degradada conforme a la ecuación química 4.14.



Sin embargo, la disminución de la DQO se ve favorecida en algunas condiciones hidrodinámicas y en altas densidades de corriente reflejándose en $DQO = 0$ a tiempos de electrólisis muy bajos. Analizando a detalle las gráficas se aprecia en la Figura 4.9(a) y (b) que la disminución de la DQO no se ve afectada por las condiciones hidrodinámicas mientras que en la Figura 4.9(c) se observa un efecto de las condiciones hidrodinámicas a bajos números de Re ; la mineralización de la materia orgánica a un $Re=305,382$ y 458 se alcanzó a las 4h de electrólisis, indicando que no hay efecto de las condiciones hidrodinámicas, pero a $Re=74$ la mineralización tardó 5 horas. En la Figura 4.9(d) el tiempo de mineralización total fue de 3 horas a un $Re = 459$, 4 horas a $Re = 305$ y $Re = 382$, y 5 horas a un $Re = 74$, por lo que al aumentar el número de Re , disminuye el tiempo de degradación.

4.4.1.4 Eficiencia de energía del proceso.

En la Figura 4.10 se muestra la eficiencia de corriente del proceso de electro incineración de la solución modelo en un lapso de 8 h en el reactor FM 01-LC a diferentes densidades de corriente. La eficiencia se calculó con la ecuación 4.7.

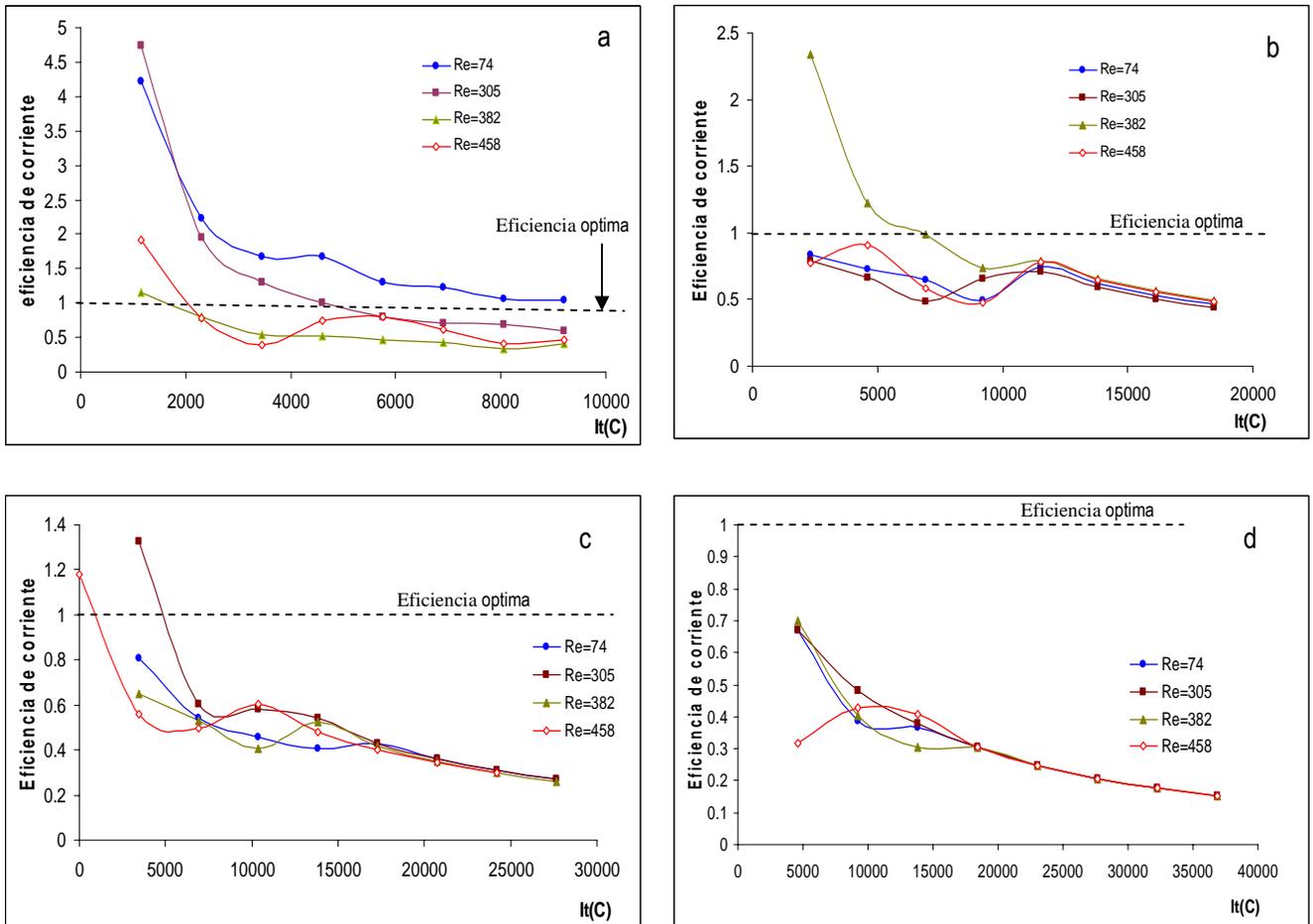


Fig.4.10 Eficiencia de corriente de la electro incineración en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j=100 \text{ A m}^{-2}$; (c) $j= 150 \text{ A m}^{-2}$; (d) $j= 200 \text{ A m}^{-2}$

En las eficiencias de corriente mostradas en la Fig.4.10, se observa que en todas las densidades de trabajo no hay una tendencia de la eficiencia con respecto al número de Re . También se aprecian valores de eficiencia mayores al ideal cuando $\Phi=1$ (Fig.14a, b y c), esto es debido a que durante la mineralización se forman intermediarios que también ayudan a degradar la materia orgánica [Butrón y col., 2007]. Al aumentar la densidad de corriente, la eficiencia de corriente disminuye, esto es debido a que al aumentar la corriente se incrementa la cantidad de especies formadas y no se aprovechan totalmente en la degradación de materia orgánica; y por lo tanto se desperdician, y por consiguiente se obtienen bajas eficiencias de corriente. A una densidad de 50 A/m^2 se obtuvo eficiencias del 474 %, más de cuatro veces la ideal, a una $j= 100 \text{ A/m}^2$ se alcanzó eficiencias de hasta el 274 %, mientras que a una densidad de 150 A/m^2 se logró una eficiencia del 132 %, y a una densidad de 200 A/m^2 , se obtuvo una eficiencia del 70%.

4.4.1.5 Consumo de energía eléctrica.

En la Figura 4.11 se muestra el consumo de energía eléctrica promedio de 8hr de trabajo para la electro incineración de 1.5L de la solución modelo en el FM 01-LC utilizando la ecuación 4.8, esto se calculó en todas las densidades de trabajo con sus respectivos Re .

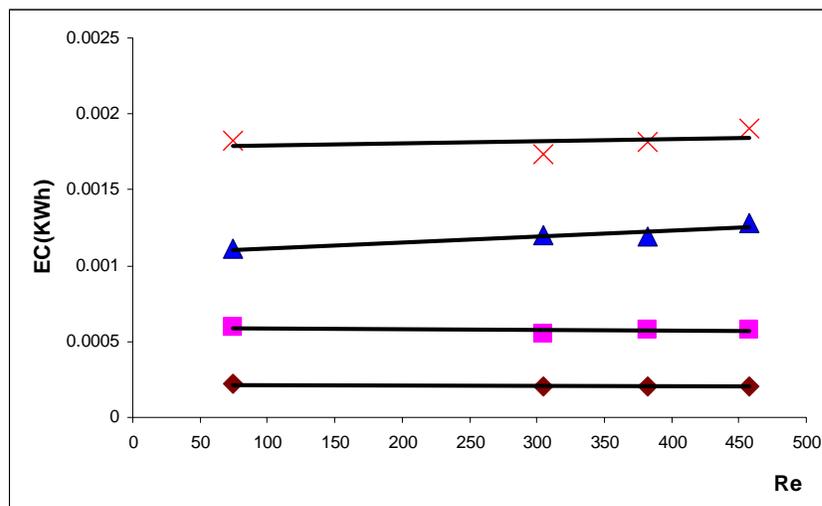


Fig.4.11 Consumo de Energía Eléctrica de la electro incineración en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j=100 \text{ A m}^{-2}$; (c) $j= 150 \text{ A m}^{-2}$; (d) $j= 200 \text{ A m}^{-2}$

De la Figura 4.11 se observa que las condiciones hidrodinámicas no influyen en el consumo de energía sin embargo se obtiene un consumo de energía eléctrica dependiente de la densidad de corriente aplicada al proceso, presentándose un mayor consumo de energía para una densidad de corriente de 200 A m^{-2} de 0.00182KW h, seguida de 150 A m^{-2} en 0.00113 KW-h, 100 A m^{-2} consume 0.000595 KW h y el que consume menor energía aplicando una densidad de corriente de 50 A m^{-2} 0.000218 KW h.

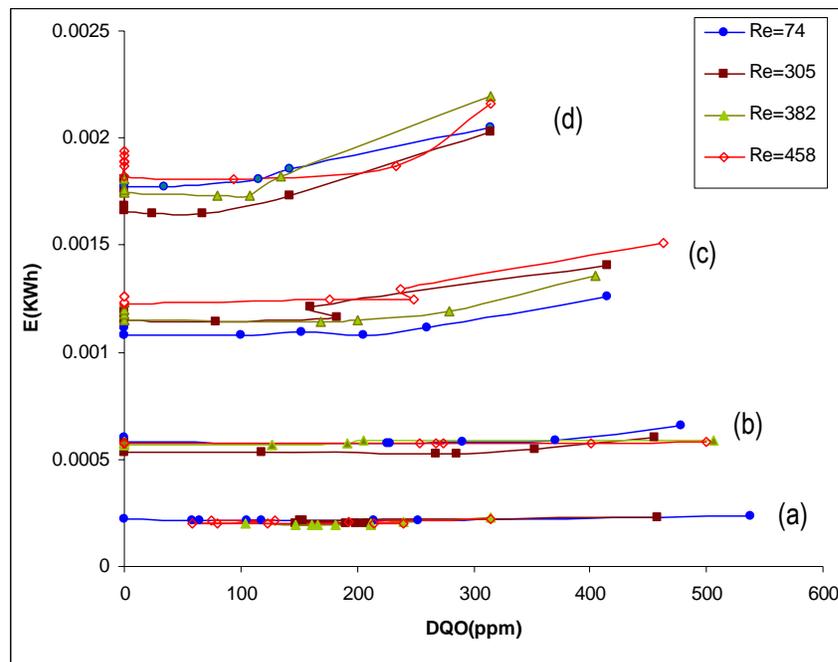


Fig.4.12 Consumo de energía eléctrica de la electro incineración en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl: (a) $j=50 \text{ A m}^{-2}$; (b) $j=100 \text{ A m}^{-2}$; (c) $j=150 \text{ A m}^{-2}$; (d) $j=200 \text{ A m}^{-2}$

De la Figura 4.12 se observa que el consumo de energía para lograr la degradación de la materia orgánica es constante a lo largo de la electrólisis para la Figura 4.12(a) y(b), mientras que para la Figura 4.12 (c) y (d) presenta un mayor consumo de energía al inicio de la electrólisis y esta va decayendo hasta que se logra la degradación de la materia orgánica.

4.4.1.6 Costos de energía.

Se calculó el costo en pesos mexicanos para 8hr de proceso en el reactor FM01-LC para electro incineración de 1.5L de la solución modelo. La tarifa de la CFE en el año 2012-2013 para un consumo de energía de mediana tensión en la región centro con el horario de operación de lunes a viernes de 6:00 - 20:00h es de \$1.2604 pesos KW-h, se sustituyó este valor en la ecuación 4.9 para obtener el consumo total y se obtuvo la Figura 4.13.

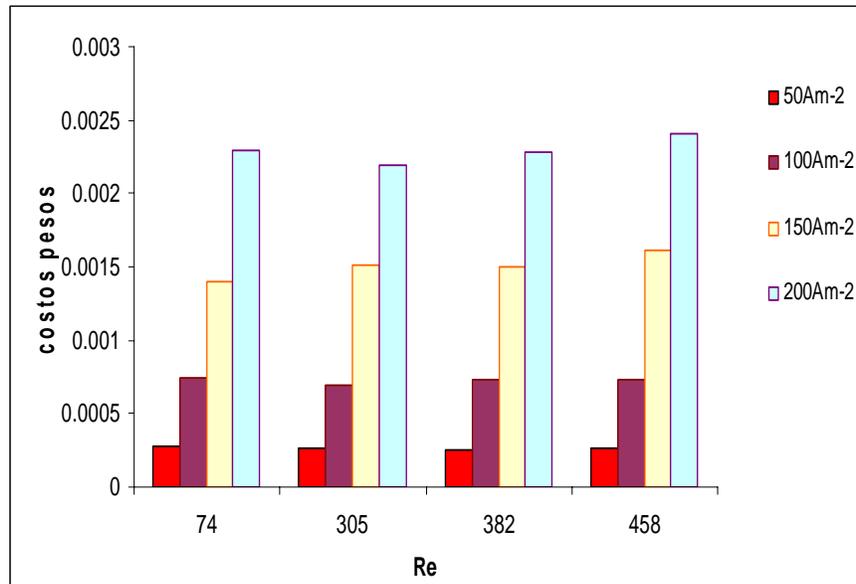


Fig.4.13 Costos de Energía Eléctrica en la electro incineración en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para 1.5L solución modelo de 0.8 mM de índigo carmín en 0.05 M NaCl

De la Figura 4.13 se obtiene costos de operación mas elevados son para densidades de corriente de 200Am⁻² con un promedio de \$ 0.002294 al día de operación de 8 h, en 150Am⁻² \$0.001509, 100Am⁻² \$0.000724 y en 50Am⁻² \$ 0.0002631.

Las Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 se analizan para escoger la densidad de trabajo y condiciones hidrodinámicas óptimas para la incineración del efluente modelo; ello nos conduce a proponer la densidad de corriente de $j=100\text{Am}^{-2}$ dado que esta densidad presenta en la Figura 4.9(b) degradación de la materia orgánica en 5 h en todas las condiciones hidrodinámicas y aunque presenta eficiencias de corriente, Figura 4.10(b), de 80%, menores que en la densidad de 50Am⁻² (que presenta mejores eficiencias de corriente mayores al 100%,Figura 4.10(a)), no se logra con esta densidad de 50Am⁻² degradar la materia en la mayoría de las condiciones hidrodinámicas solo en $Re=74$ y en un tiempo de 8 h. Por ello nos inclinamos más a proponer la densidad de 100Am⁻², que comparando con las densidades de corriente de 150 y 200Am⁻² en las Figuras 4.11 y Figura 4.13 obtiene menos consumo de energía para degradar la materia orgánica y por ende menos costos.

4.4.2 Cinética de reacción

Se obtuvo la cinética de reacción variando las concentraciones de índigo carmín utilizando la densidad de corriente de $j=100\text{Am}^{-2}$ a una sola condición hidrodinámica $Re=458$ en un tiempo de electrólisis suficiente para observar el cambio de color de azul a amarillo. Los resultados experimentales de absorbancia en función del tiempo se muestran en la Figura 4.14.

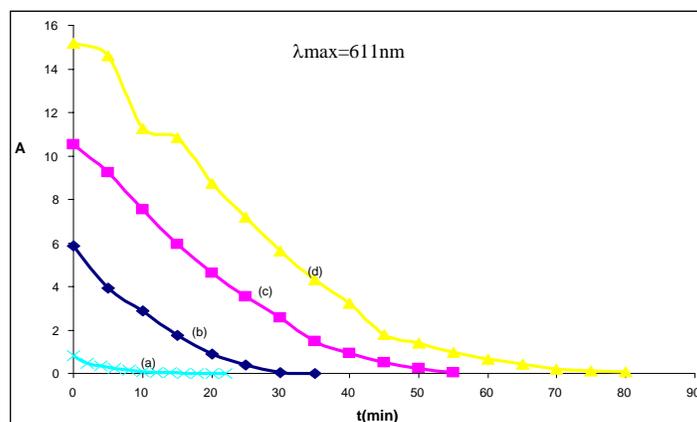


Fig.4.14 Cinética de reacción de la electro incineración en un reactor FM01-LC utilizando un ánodo DSA 1 y un contra-electrodo de acero inoxidable para un volumen de solución de 1.5L, $j=100\text{Am}^{-2}$, $Re=458$: (a) 0.05mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (b) 0.4mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (c) 0.8mM índigo carmín en 0.05 M NaCl ; (d) 1.2mM índigo carmín en 0.05 M NaCl

De la Figura 4.14 se observa el decaimiento de color progresivo en todas las concentraciones de índigo carmín con respecto al tiempo, obteniendo en la Figura 4.14(a) un cambio de color de azul a amarillo en un tiempo de 22min, y para la Fig 4.14 (b),(c) y (d) en 35 min, 55min y 80 min respectivamente. Se obtiene un cambio de color en un tiempo más corto si la concentración de colorante es menor.

Para obtener la cinética de reacción se utiliza el método de rapidezces iniciales utilizando un ajuste por polinomios para obtenerla. El ajuste polinomial de los datos experimentales se muestra en la Figura 4.15.

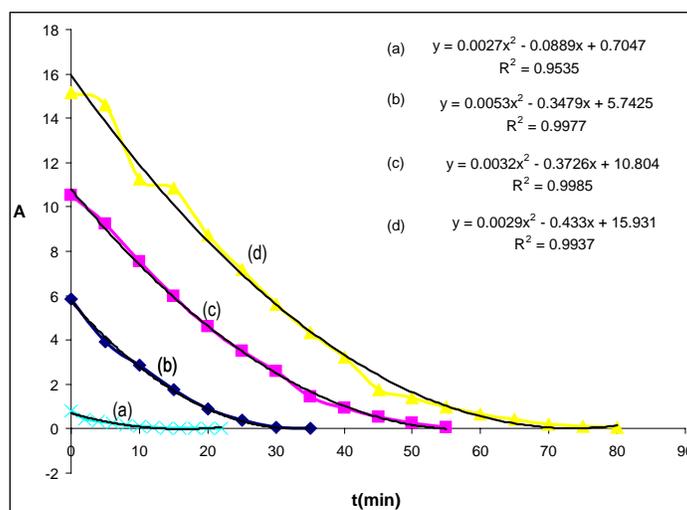


Fig.4.15 Ecuación polinómica: (a) 0.05mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (b) 0.4mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (c) 0.8mM índigo carmín en 0.05 M NaCl ; (d) 1.2mM índigo carmín en 0.05 M NaCl

La rapidez de decoloración inicial R_0 se obtiene a partir de la derivada de las ecuaciones polinomiales de la Fig 4.15 (a),(b),(c) y (d) como se muestra a continuación para el caso de la ecuación polinomial de la Fig 4.15(a):

$$y = 0.0027 x^2 - 0.00889 x - 0.7047$$

$$\frac{dy}{dx} = 2(0.0027 x) - 0.00889$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dC}{dt} = R \quad \Leftrightarrow \quad Ab = bC$$

$$t = 0 \therefore x = 0$$

$$\frac{dC}{dt}_{t=0} = -0.0089 \text{ mM s}^{-1} = R_0$$

De igual forma se obtuvieron las rapidezces iniciales (R_0) para las concentraciones iniciales de índigo 0.4, 0.8 y 1.2 mM, a partir de las ecuaciones polinomiales correspondientes, representadas en la tabla 4.3. Los resultados obtenidos de R_0 se graficaron en escala logarítmica en la Figura 4.16, aplicando la ecuación 4.15.

$$\log R_0 = \log k + n \log C_0 \dots \dots \dots (4.15)$$

Tabla 4.3. Método de rapidezces iniciales.

$[C]_{t=0}$	R_0
0.05	0.0889
0.4	0.3479
0.8	0.3726
1.2	0.433
Log C_0	log R_0
-1.30103	-1.05109824
-0.39794001	-0.45854557
-0.09691001	-0.42875715
0.07918125	-0.3635121

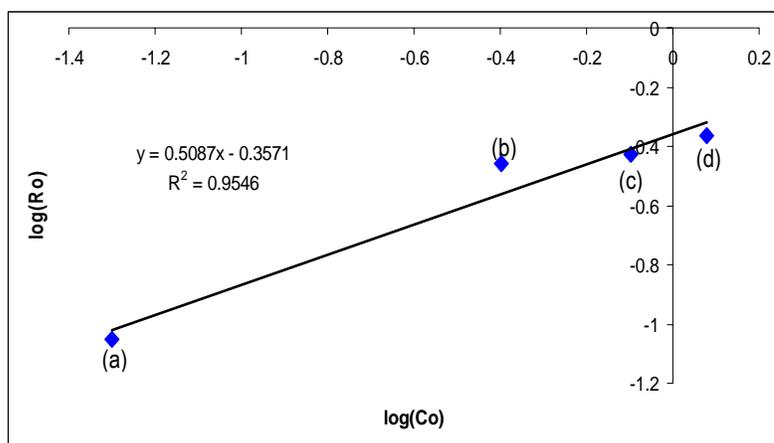


Fig.4.16 Ecuación lineal: (a) 0.05mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (b) 0.4mM índigo carmín en 0.05 M NaCl; (c) 0.8mM índigo carmín en 0.05 M NaCl ; (d) 1.2mM índigo carmín en 0.05 M NaCl

De la ecuación de la recta de la Figura 4.16 se obtiene el orden de reacción de la cinética de degradación del colorante índigo carmín:

$$m = n = 0.5087$$

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.0 CONCLUSIONES

Los resultados de microelectrólisis en soluciones modelo 0.05 M NaCl con y sin colorante, usando electrodos BDD, mostraron corrientes faradaicas a partir de 2.2 V; mientras que usando electrodos DSA las corrientes faradaicas se presentaron a partir de 1.4 V. Los electrodos DSA (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅) preparados con diferentes tiempos de pretratamiento ($t_1 < t_2 < t_3$) designados DSA 1, DSA 2 y DSA 3 respectivamente, mostraron un comportamiento similar durante la microelectrólisis, con pequeñas diferencias de corriente entre ambos medios para DSA 2 Y DSA 3. La gráfica de Tafel del BDD presentó una pendiente de 0.7594 V/década en la solución modelo, la cual se asocia a la formación de los radicales OH[•] en la superficie del ánodo. En el caso de los DSA's se presentaron 2 pendientes, la primera, m_1 , se asocia a las corrientes capacitivas y la segunda, m_2 , a corrientes faradaicas. Los valores de m_2 para los tres electrodos DSA variaron entre 1.1281 y 1.2338 V/década. Estos valores altos indican un mecanismo de oxidación complejo y son mayores a otros valores reportados en la literatura (López y col., 2008).

Los estudios de macroelectrólisis en el reactor FM01-LC, indicaron que a una densidad de 50 A/m², la rapidez de decoloración está controlada por la intensidad de corriente impuesta (transferencia de carga), mientras que a una intensidad mayor, $j = 200$ A/m², la rapidez de decoloración está gobernada por la transferencia de masa. Al aumentar la densidad de corriente, se aumenta la rapidez de degradación del colorante índigo. La disminución de los cloruros durante la macroelectrólisis indica que compuestos de "cloro activo", como el ion hipoclorito, se están formando. Por medio del diagrama de Pourbaix se mostró que el ion hipoclorito predomina a valores de pH ≥ 7.49 , y por lo tanto se considera que este ion se forma durante la macroelectrólisis y participa en la mineralización de la materia orgánica ya que el valor promedio de pH en el reactor fue 8.72. Las grandes eficiencias de corriente ($j = 50, 100$ y 150 A/m² con 474, 274 y 132 %, respectivamente) indican que compuestos intermediarios ayudan a degradar la materia orgánica, y que conforme se aumenta la densidad de trabajo disminuye la eficiencia de corriente.

Se consideró de acuerdo a los datos experimentales que una densidad de corriente de la $j = 100$ A/m² es apropiada para este proceso de incineración electroquímica del colorante índigo debido a que mantiene un balance entre rapidez del proceso y eficiencia de carga. Con esta densidad de corriente se estimó el costo promedio de operación en \$0.000724 al día (8h) y se obtuvo la cinética de reacción al número de Reynolds más alto ($Re = 458$), obteniéndose una cinética de reacción de orden 0.5087.

BIBLIOGRAFÍA

Alinsafi A, Da Motta M, Le Bonte S, Pons M. N, Benhammou A, "Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge", *Dyes Pigments*, 69, 31-39, (2006).

Ammar S, Abdelhedi R, Flox C, Arias C, Brillas E, "Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation", *Environ Chem Lett*, 4, 229–233, (2006).

APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 532, American Public Health Association, New York, (1995).

Bard A.J, Faulkner L.R, "Electrochemical methods Fundamentals and Applications", 158, John Wiley & Sons, New York, (2001).

Basha C.A, Soloman P.A, Velan M, Rose Lima, Balasubramanian N, Siva R, "Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent", *Journal of Hazardous Materials*, 176, 154–164, (2010).

Boronat J, "Suelos Contaminados: Nuevas Tecnologías y Aplicaciones en el Tratamiento de Residuos", *Jornadas Forum ambiental*, (2001).

Butrón E, Juárez M.E, Solís M, Teutli M, González I, Nava J.L, "Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes", *Electrochim Acta*, 52, 6888, (2007).

Bradley J. H, "Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell", *Water Research*, 39, 2245–2252, (2005).

Brown C.J, Walsh F.C, Pletcher D, "Mass transport and pressure drop in a laboratory filter-press electrolyser", *Trans. Int. Chem. Eng*, 73A, 196,(1994).

Canizares P, Martínez F, Jiménez C, Lobato J, Rodrigo M.A, "Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes", *Environ.Sci.Technol*, 40, 6418-6424, (2006).

Carlesi C, Fino D, Specchia V, Saracco G, Spinelli P, "Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters", *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 479–487, (2007).

Carlesi C, Fino D, Spinelli P, "Bio-refractory organics degradation over semiconductor foam under a superimposed electric field", *Catalysis Today*, 124, 273–279, (2007).

Cestarollia D.T, De Andrade A.R, "Electrochemical Oxidation of Phenol at Ti/Ru_{0.3}Pb_{0.7-x}Ti_xO_y Electrodes in Aqueous Media", *Journal of The Electrochemical Society*, 154, E25-E30, (2007).

Coeuret F, "Ingeniería Electroquímica", 95, Reverté, España, (1992).

Colin B, "Química Ambiental", 485,486,504-513, Reverte, Barcelona, (2001).

Cornell A, Hakansson B, Lindbergh G, "Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis critical anode potential and reaction kinetics", *Electrochimica Acta*, 48, 473-481, (2003).

CFE

http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas_negocio.asp?Tarifa=HM&Anio=2013&mes=7

Chávez R, Rodríguez J. A, García R, Chávez J. A, Serrano M, "Determinación de la demanda química de oxígeno y su importancia en la Ingeniería Ambiental". 2 foro académico nacional de Ingeniería y Arquitectura, (2006).

Chen X, Gao F, Chen G, "Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation", *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 185–191, (2005).

Durán A, Hernández J.A, Roth C.E, Duran C, Frontana B.A, Ramírez R.M, "Tratamiento de aguas residuales mixtas e industriales utilizando el reactivo de Fenton electrogenerado", 18(1), 10-15, *Tecnol Ciencia y Educación*, (IMIQ), (2003).

Drogowska M, Brossard L, Ménard H, "Dissolution of tin in the presence of Cl⁻ ions at pH 4", *Journal of applied electrochemistry*, 19, 231-238, (1989).

Faouzi M, Cañizares P, Gadri A, Lobato J, Nasr B, Paz R, Rodrigo M. A, Sáez C, "Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes", *Electrochim Acta*, 52, 325-331, (2006).

Fino D, Carlesi C, Saracco G, Specchia V, Spinelli P, "Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol", *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 405–411, (2005).

Forti C, De Andrade A.R, "Formaldehyde Oxidation on a DSA-Type Electrode Modified by Pt or PbO₂ Electrodeposition", *Journal of The Electrochemical Society*, 154, E19-E24, (2007).
Goodridge F, Scott K, "Electrochemical Process Engineering", Plenum Press, London, (1995).

Jiménez B.E, "La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada", 211 y 253-255, Limusa, (2002).

Juárez M.E, "Tratamiento de efluentes generados por la industria textil, aplicando sistemas biotecnológicos, químicos y electroquímicos", Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional (IPN) (2008).

Kapdan I. K, Alparslan S, "Application of Anaerobic-aerobic Sequential System to Real Textile Wastewater for Color and COD Removal", *Enzyme Microb. Technol*, 36, 273-279 (2005).

Kapalka A, Fóti G, Comninellis C, "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment", *J Appl Electrochem*, 38, 7-16, (2008).

Kapalka A, Fóti G, Comninellis C, "The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes", *Electrochimica Acta*, 54, 2018-2023, (2009).

Kim T. H, Park C, Yang J, Kim S, "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation", *J. Hazard Mater.*, 112, 95-103, (2004).

Lee J. W, Choi S. P, Thiruvengkatachari R, Shim W. G, Moon H, "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes", *Dyes Pigments*, 69, 196-203, (2006).

Legrini O, Oliveros E, Braun A. M, "Photochemical Processes for Water Treatment Chem", *Rev. 93*, 671-698, (1993).

León M.T, Pomposo G.G, Suárez G.J, Vega S.S, "Treatment of Acid Orange 24 Solutions with Dimensionally Stable Anodes", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(3), 227-236, (2009).

López O, "Preparación y evaluación de un ánodo Dimensionalmente estable (DSA) para la incineración Electroquímica del colorante azul índigo Contenido en una solución que simula un efluente Textil", Tesis de licenciatura, FES Zaragoza (2007).

López O, González I, Nava J.L, "Electrochemical Incineration of Indigo Textile Dye in Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell Using Mesh-DSA Anode", *ECS Transactions*, 15, 395, (2008).

Malpass G.R.P, Miwa D.W, Mortari D.A, Machado S.A.S, Motheo A.J, "Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration", *Water Research*, 41, 2969–2977, (2007).

Mascia M, Vacca A, Polcaro A M, Palmas S, Rodriguez J, Da Pozzo A, "Electrochemical treatment of phenolic waters in presence of chloride with boron-doped diamond (BDD) anodes: Experimental study and mathematical model", *Journal of Hazardous Materials*, 174, 314–322, (2010).

Michaud P.A, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C, "Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 151–154, (2003).

Nava J.L, Núñez F, González I, "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", *Electrochimica Acta*, 52, 3229–3235, (2007).

Núñez F, "Electroincineración del p y o-cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (BDD) en una celda electroquímica FM01-LC", *Tesis de licenciatura*, UAM Iztapalapa (2006).

Onofrio S, "Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface", *Electrochimica Acta*, 54, 6140–6147, (2009).

Orozco C, "Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química", 178,223, 263-271, Thomson, Madrid, (2002).

Panizza M, Kapalka A, Comninellis C, "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis", *Electrochimica Acta*, 53, 2289–2295, (2008)

Pagga U, Brown D, "The degradation of dyes tuffs. Part II. Behaviour of dyes tuffs in anaerobic biodegradation test", *Chemosphere*, 479-491, (1986).

Peralta J.M., Maldonado M. I, Meas Y, Rodríguez F, Godínez L.A, Malato S, “*Aplicación de los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada para la Degradación de Compuestos Orgánicos en Efluentes Acuáticos*”, Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Editorial CIEMAT, España, (2007).

Pérez M.R., Oropeza M.T, González I, Nava J.L, López O, Gradilla I, “*Preparation and evaluation of electrocatalysts to generate oxygen bubbles for the electroflotation process*”, *ECS Transactions*, 15 (1), 51-59, (2008).

Polcaro A.M., Vacca A, Mascia M, Ferrara F, “*Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions*”, *J Appl Electrochem*, 38, 979–984, (2008).

Polcaro A. M., Vacca A, Mascia M, Palmas S, Rodriguez J, “*Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides*”, *J Appl Electrochem*, 39, 2083–2092, (2009).

Rajkumar D., Guk J. “*Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment*”. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 203–212, (2006).

Rajkumar D., Joo B, Guk J. “*Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds*”, *Dyes Pigments*, 72, 1-7, (2007).

Rojas M. I., Esplandiu M. J, Avalle L. B, Leiva E. P. M, Macagno V. A, “*The oxygen and chlorine evolution reactions at titanium oxide electrodes modified with platinum*”, *Electrochimica Acta*, 43, 1785-1794, (1998).

Santhy K., Selvapathy P, “*Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon*”, *Bioresour Technol*, 97, 1329-1336, (2006).

Sheng H. L., Cheng L.L, “*Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds*”, *Water Res*, 34, 763-770, (2000).

Tomasini A.C., “*Tratamiento biológico con biomasa suspendida anaerobio/aerobio de un agua real textilera con colorante azo*”, XXXI Congreso interamericano aidis, (2008).

Torjus Åkre, *Electrowinning of Cobalt from Chloride Solutions: Anodic Deposition of Cobalt Oxide on DSA*, Thesis for the degree of doktor ingeniør, Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering (2008).

Vautier M, Guillard C, Hermann J.M, "Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine", *J Cat* 201:46-59 DOI 10, 1006/j cat, 3232, (2001).

Villanueva M, Hernández A, Peralta J.M, Quiroz M.A, Bandala E.R, "Degradación del amarillo ácido 36 y naranja de metilo mediante electrogeneración de ion ferrato [Fe (VI)] en medio ácido", *Revista Salud Pública y Nutrición*, No. 13-2008, Congreso Regional de QFB (2008).

Walter J, Weber JR, "Control de calidad del agua Procesos fisicoquímicos", 381, 388, 395, Reverte, España, (1979).

Walsh F.C, Course F, "The Electrochemical Consultancy", *Electrochemical Engineering*, Romsey, UK, (1993).

Zille A, Monteanu F. D, Gübitz G. M, Cavaco-Paulo A, "kinetics of degradation and coupling reactions", *Enzym.*, 33, 23-28, (2005).

ANEXOS

ANEXO A

Preparación de muestras

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada con una conductancia específica de $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, y con reactivos de grado analítico. Para preparar la disolución que simula un efluente de la industria textil, se preparó 1.L de solución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl.

$$P.M_{\text{índigo carmín}} = 422 \text{ g/mol}$$

$$\left(0.8 \text{ mmol/L}\right)_{\text{índigo carmín}} \left(\frac{422 \text{ mg}_{\text{índigo carmín}}}{1 \text{ mmol}_{\text{índigo carmín}}}\right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}\right) (1 \text{ L}) = 0.33 \text{ g}_{\text{índigo carmín}}$$

Se hicieron los cálculos para preparar 1L de solución 0.05M NaCl con una pureza del reactivo de 99.4%.

$$P.M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$$

$$(1 \text{ L}) \left(\frac{0.05 \text{ mol}}{1 \text{ L}}\right)_{\text{NaCl}} \left(\frac{58.44 \text{ g}_{\text{NaCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{NaCl}}}\right) \left(\frac{100 \text{ g}_{\text{NaCl}}}{99.4 \text{ g}_{\text{NaCl}}}\right) = 2.93 \text{ g}_{\text{NaCl}}$$

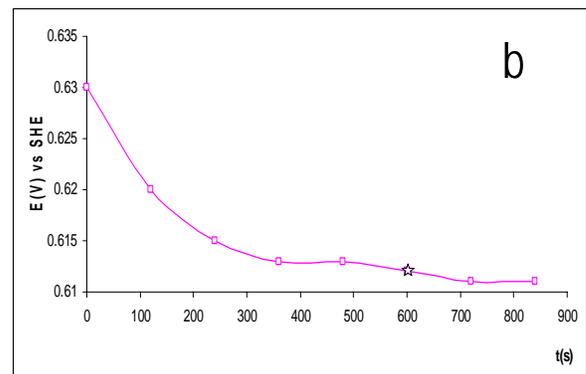
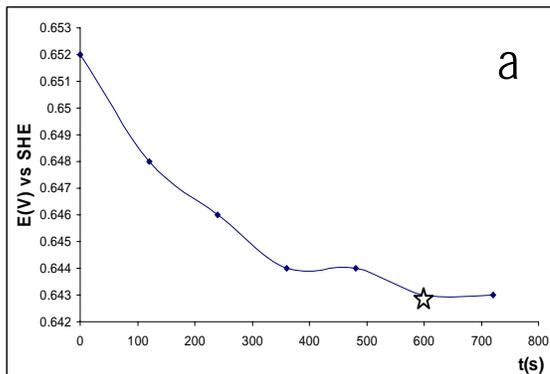
En un vaso precipitado de 500ml se disuelve primero 2.93g de NaCl, acto seguido se adiciona poco a poco 0.33g de índigo carmín hasta que se disuelva totalmente, posteriormente se vacía esta solución en un matraz aforado de 1L y se afora con agua desionizada.

Para preparar la solución de 0.05M NaCl en ausencia de colorante, solo se disuelve en un vaso de 500ml 2.93g de NaCl, se vacía en un matraz aforado de 1L y se afora.

ANEXO B

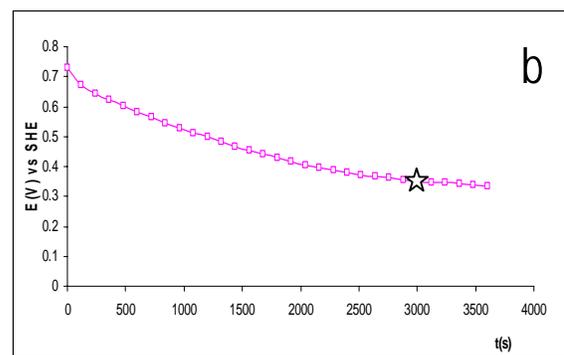
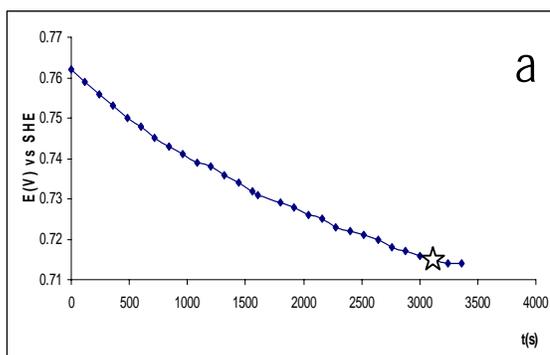
Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés)

ÁnodoBDD



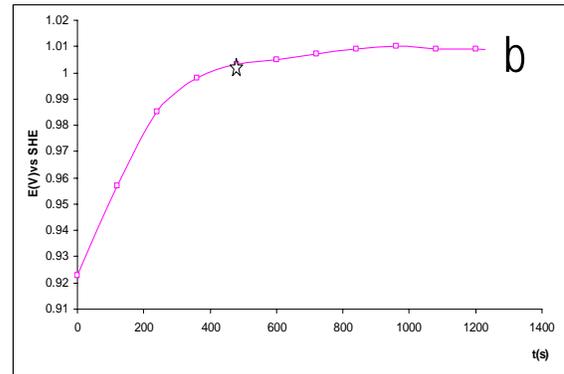
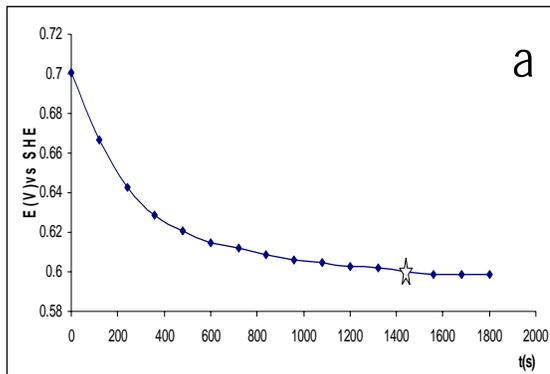
Potencial de circuito Abierto. En un celda de tres electrodos con 50ml de disolución sin agitación en el sistema a 25°C, utilizando el ánodo BDD con un área expuesta de 1 cm² : (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

ÁnodoDSA 1



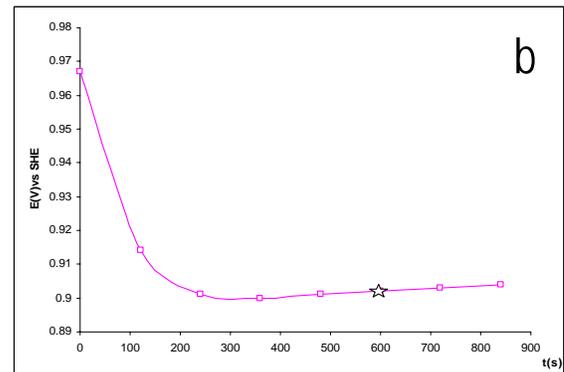
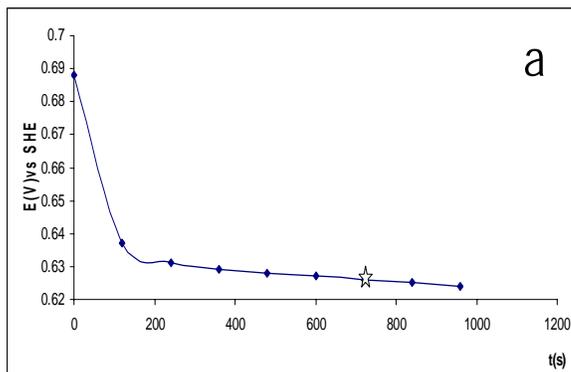
Potencial de circuito Abierto. En un celda de tres electrodos con 50ml de disolución sin agitación en el sistema a 25°C, utilizando el ánodo DSA1 con un área expuesta de 1 cm² : (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

Ánodo DSA 2



Potencial de circuito Abierto. En un celda de tres electrodos con 50ml de disolución sin agitación en el sistema a 25°C, utilizando el ánodo DSA 2 con un área expuesta de 1 cm² : (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

Ánodo DSA 3

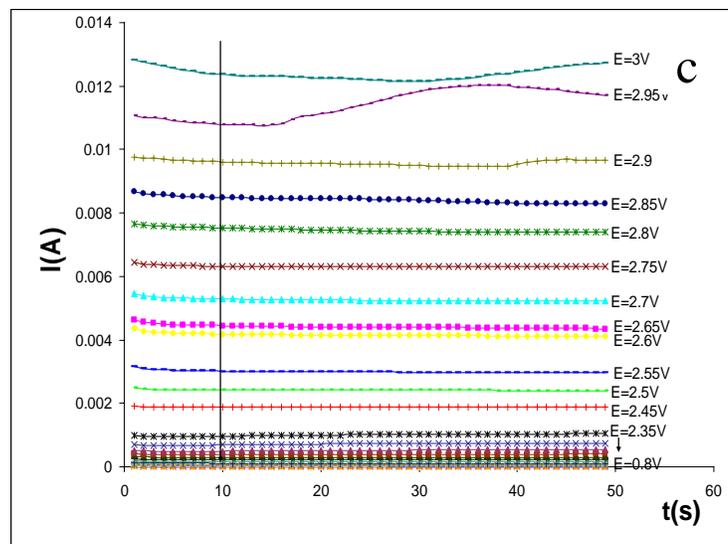
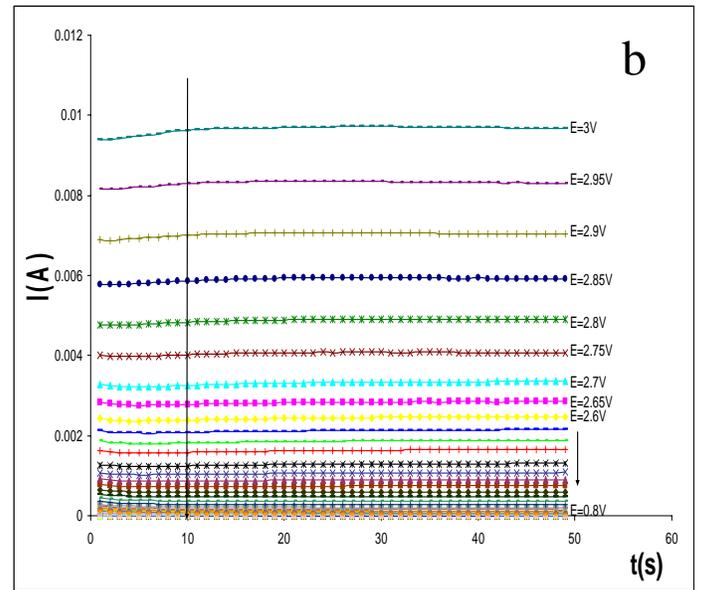
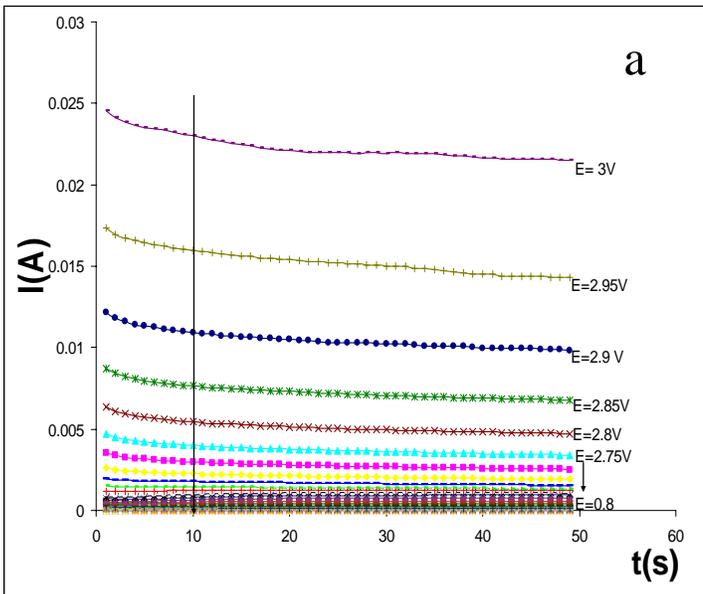


Potencial de circuito Abierto. En un celda de tres electrodos con 50ml de disolución sin agitación en el sistema a 25°C, utilizando el ánodo DSA 3 con un área expuesta de 1 cm² : (a) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl; (b) 0.05M NaCl.

ANEXO C

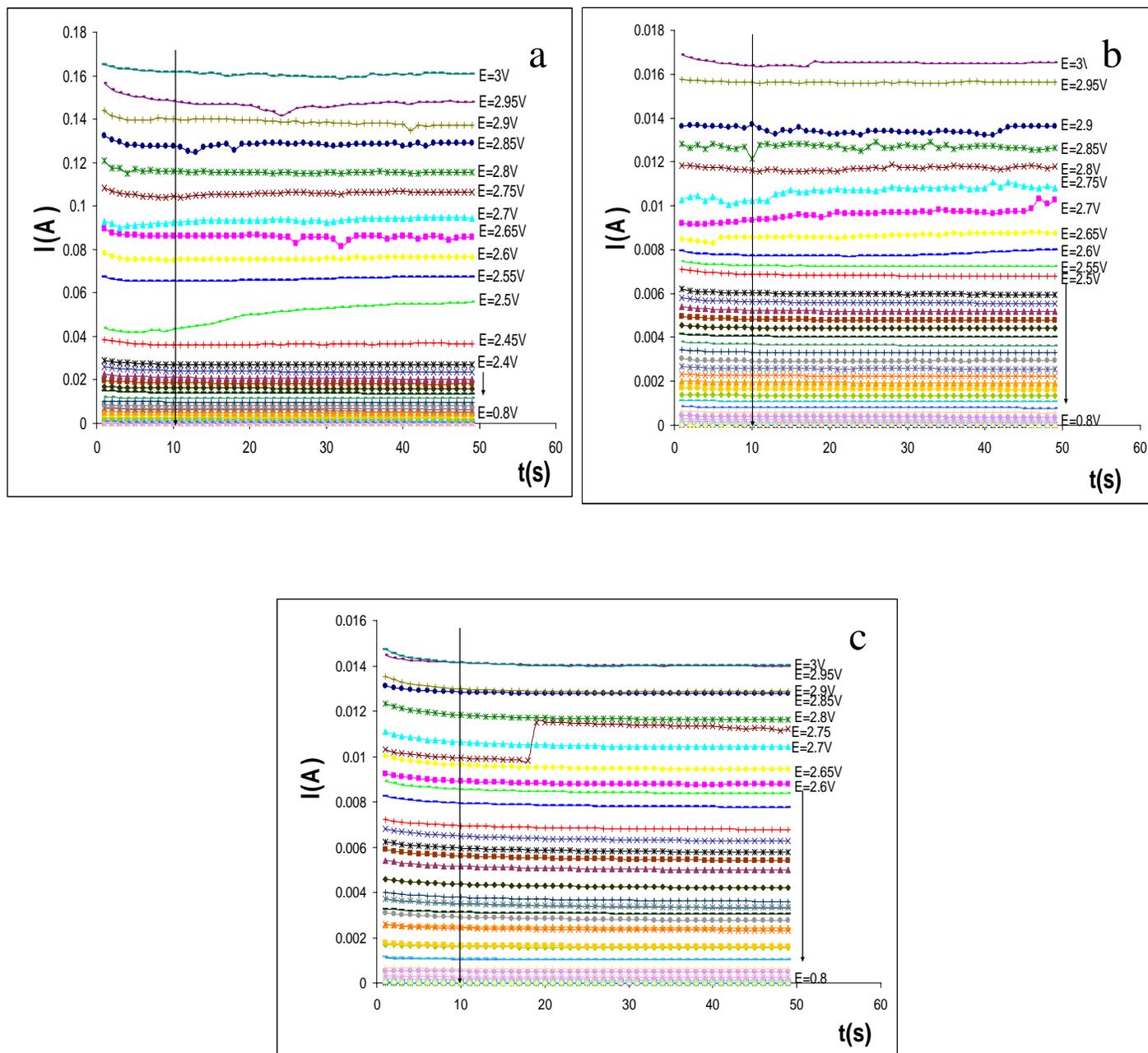
CRONOAMPEROGRAMAS

Ánodo BDD



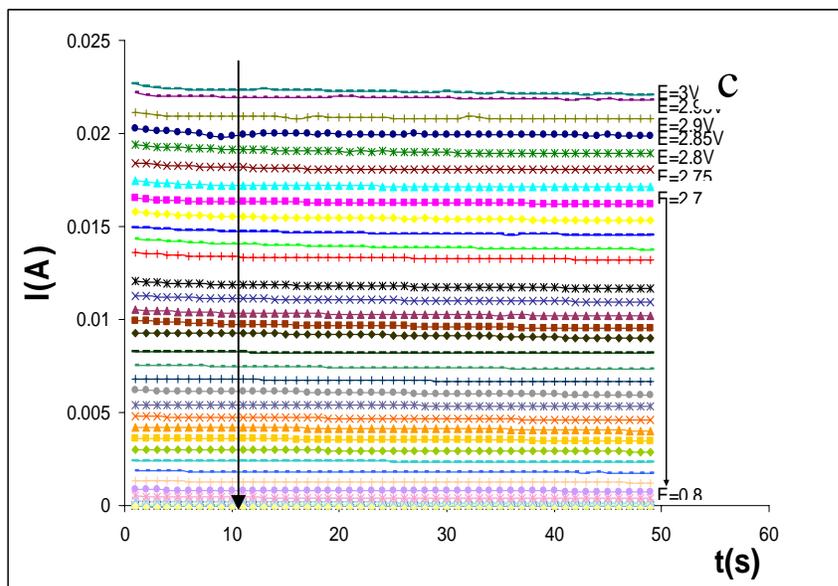
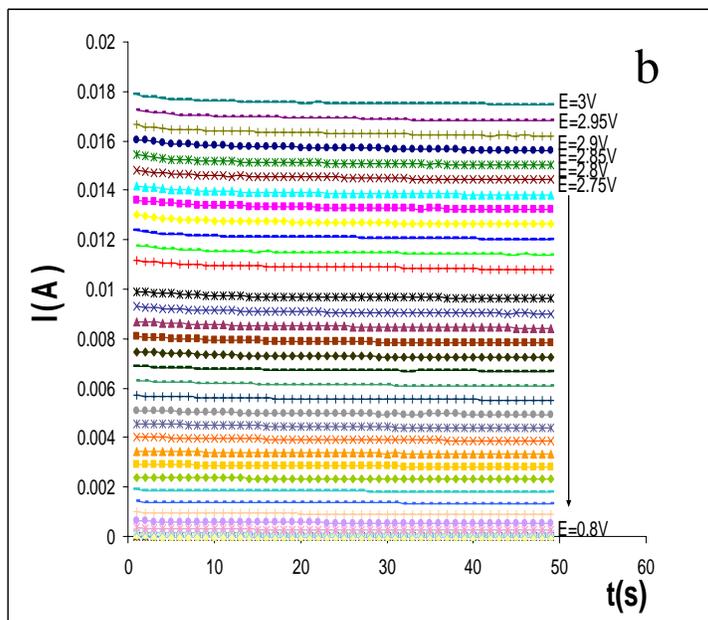
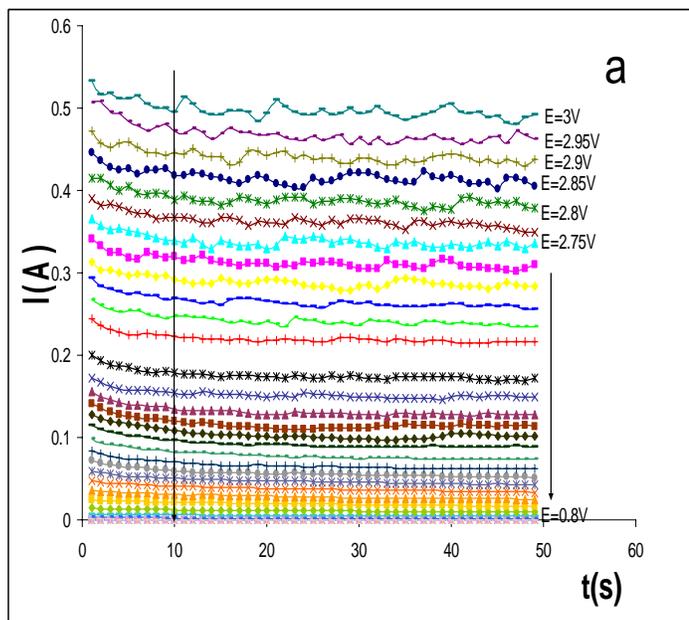
Cronoamperogramas promedio obtenidos a diferentes pulsos de potencial en intervalo de $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE durante un tiempo de 50 segundos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo BDD con un área expuesta de 1 cm^2 : (a) para una disolución de $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, (b) disolución modelo de 0.8 mM Índigo carmín en 0.05 M NaCl , (c) disolución de 0.05 M NaCl

ÁNODO DSA 1



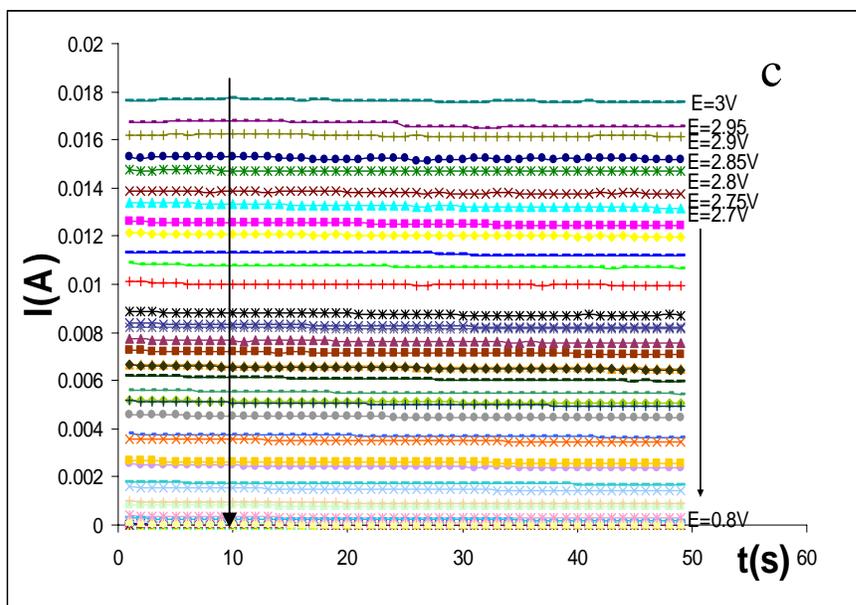
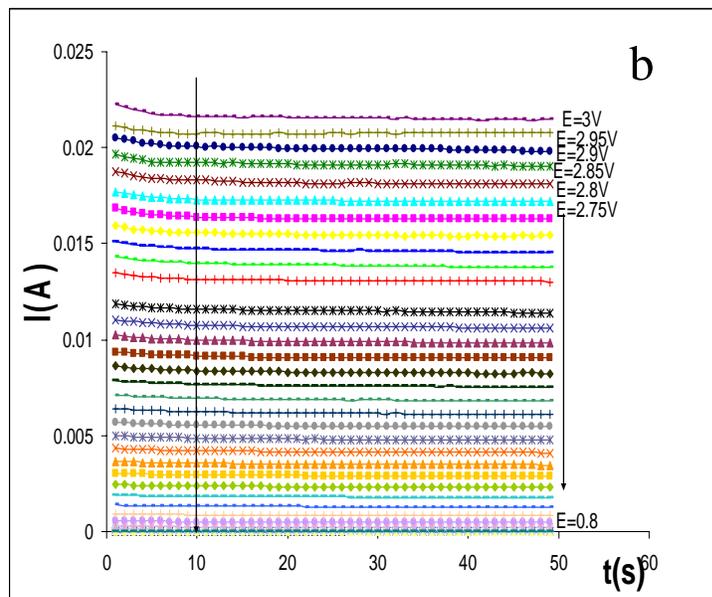
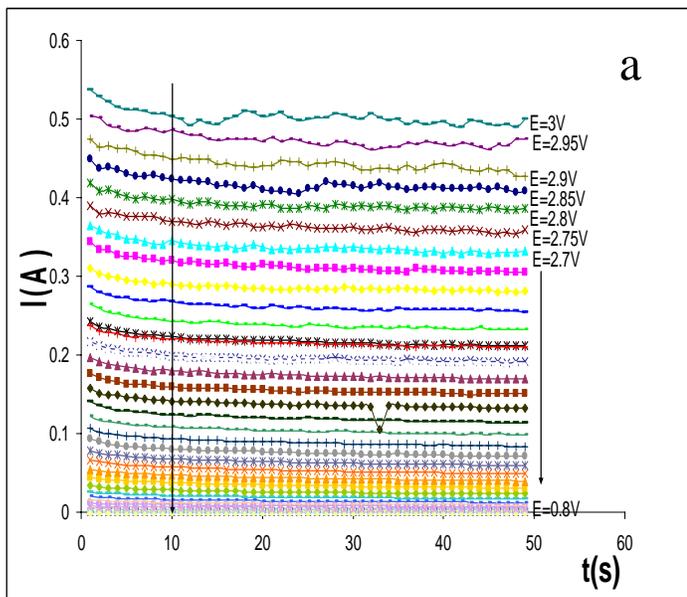
Cronoamperogramas promedio obtenidos a diferentes pulsos de potencial en intervalo de $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE durante un tiempo de 50 segundos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 1 con un área expuesta de 1 cm^2 : (a) para una disolución de 1M H_2SO_4 , (b) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl, (c) disolución de 0.05M NaCl

ÁNODO DSA 2



Cronoamperogramas promedio obtenidos a diferentes pulsos de potencial en intervalo de $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE durante un tiempo de 50 segundos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 2 con un área expuesta de 1 cm²: (a) para una disolución de 1M H₂SO₄, (b) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmin en 0.05M NaCl, (c) disolución de 0.05M NaCl

ÁNODO DSA 3

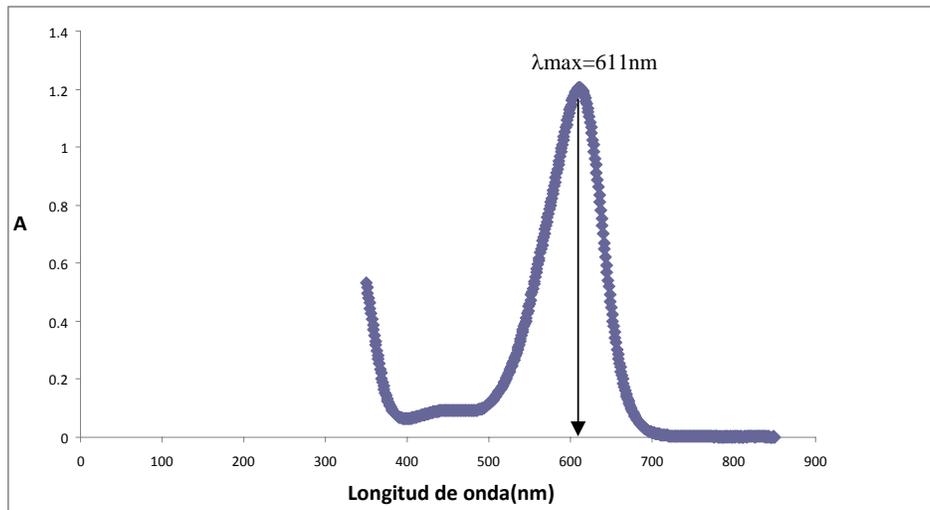


Cronoamperogramas promedio obtenidos a diferentes pulsos de potencial en intervalo de $0.8 \leq E \leq 3$ vs SHE durante un tiempo de 50 segundos en un volumen de 50ml sin agitación en el sistema a 25°C utilizando el ánodo DSA 3 con un área expuesta de 1 cm^2 : (a) para una disolución de 1M H_2SO_4 , (b) disolución modelo de 0.8mM Índigo carmín en 0.05M NaCl, (c) disolución de 0.05M NaCl

ANEXO D

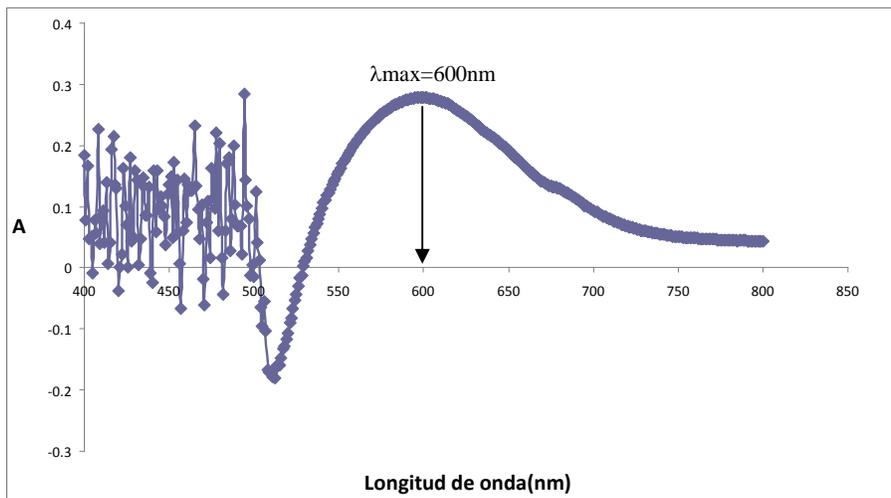
ESPECTRO DE ABSORCIÓN

COLOR



Espectro de absorción de una solución que simula un efluente de la industria textil, 0.8 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl.

DQO



Espectro de absorción de una solución que simula un efluente de la industria textil, 0.8 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl.

ANEXO E

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno conocida por sus iniciales como "DQO", es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en el agua, tanto orgánicos como inorgánicos, por medio de la acción de agentes fuertemente oxidantes en un medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro ($\text{mg O}_2/\text{L}$) [Chávez col., 2006].

En este proceso la materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono. El método de medición utilizado para la determinación de este parámetro, es la digestión de una muestra con dicromato de potasio en medio fuertemente ácido (solución digestora), en presencia de un catalizador (solución catalizadora) y la posterior medición espectrofotométrica de la intensidad del color remanente del dicromato de potasio

Procedimiento de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

1. Preparación de la solución digestora.

Se recomienda usar guantes de latex en el experimento para evitar quemaduras ya que se trabaja con ácido concentrado.

- 1.1 Secar durante 2 h a 103°C 50 gr. de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; posteriormente, se deja enfriar en un desecador a vacío por 3 horas.
- 1.2 Pesar 42.256 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, previamente secado y frío.
- 1.3 En un matraz erlenmeyer de 1000 ml, envuelto en papel aluminio, adicionar 500 mL de agua destilada y colocarlo en una parrilla de agitación y agregar poco a poco los 42.256g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hasta que se disuelva totalmente, si no se disuelve adicionar calor máximo a 40°C para ayudar al proceso.
- 1.4 Pesar 33.3g de HgSO_4 y adicionarlos poco a poco a la solución arriba mencionada (paso 1.3) y agitar el sistema hasta que se disuelva en su totalidad.
- 1.5 Adicionar al mismo sistema, en baño de hielo y dentro de una campana de extracción, 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, procurando que sea agregado muy lentamente a través de las paredes del matraz erlenmeyer y agitando suavemente de forma manual.
- 1.6 Después de enfriar la solución, agitar un poco más de forma manual y vaciar en un matraz aforado de 1L, envuelto en papel aluminio. Posteriormente aforar a 1L con agua desionizada. Etiquetar con fecha de elaboración y nombre del reactivo. La

solución digestora tiene una caducidad de tres meses después de la fecha de elaboración. *Nota 1. Si antes de aforar con agua desionizada presenta un precipitado, al momento de aforar con el agua desionizada se desaparecerá el precipitado que presente.*

2. Preparación de la solución catalizadora.

- 2.1 En otro matraz erlenmeyer de 1000 ml, envuelto en papel aluminio, agregar 400ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, posteriormente poner en agitación en una parrilla de agitación y agregar poco a poco, y esperando que se disuelva en cada adición, 10.12g de sulfato de plata (Ag_2SO_4).
- 2.2 Dejar agitando a velocidad mínima por 1 o 2 días para que se disuelva totalmente la muestra; pasado este lapso de tiempo vaciar en un matraz aforado de 1Lt envuelto en papel aluminio y posteriormente aforarlo a un litro con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Etiquetarlo con fecha de elaboración y nombre del reactivo. La solución catalizadora tiene una caducidad de tres meses después de la fecha de elaboración.

3. Preparación de la muestra.

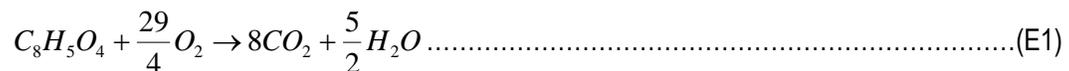
- 3.1 Homogenizar la muestra a la cuál se le va a determinar la DQO.
- 3.2 Tomar 2 ml del analito y adicionarlos en un tubo con tapa roscada (tubo Hash).
- 3.3 Una vez adicionados los 2 mL del analito, se deben de adicionar al mismo tubo y estrictamente en el siguiente orden: 1 ml de solución digestora y 2 mL de solución catalizadora previamente preparadas como se mencionó anteriormente. *Nota 2. Verificar que el tubo quede bien cerrado.*
- 3.4 Agitar la solución 2 o 3 veces para homogenizar la mezcla; después de cada agitación liberar la presión de los gases formados en el interior del tubo abriendo la tapa y cerrando bien el tubo. Tener cuidado en la agitación de mezcla ya que se produce una reacción exotérmica y se puede sufrir alguna quemadura ó causar algún accidente;
- 3.5 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).
- 3.6 Llevar a digestión las muestras y el blanco durante 2 h a una temperatura de 150°C en una placa de digestión (previamente calentada la placa a 150°C). En esta experimentación se utilizó un calentador para tubos de ensayo Microprocessor blok heater LAB-LINE.

- 3.7 Transcurrido este tiempo, retirar las muestras de la placa y dejar enfriar hasta llegar a temperatura ambiente en un ambiente oscuro porque el $K_2Cr_2O_7$ reacciona con la luz.
- 3.8 Una vez que las muestras están a temperatura ambiente, medir la absorbancia de cada muestra en un espectrofotómetro calibrado con la muestra "blanco" preparada previamente a una $\lambda=600$ nm(valor máximo de absorbancia al hacer un barrido espectrofotómetro uv en el intervalo de 200 a 800nm, Anexo E). *Nota 3. Si una o más de las muestras presenta turbidez se recomienda centrifugar todas las muestras y extraer el sobrenadante con una jeringa para realizarle las lecturas espectrofotométricas.*
- 3.9 Tomar las lecturas de Absorbancia y realizar los cálculos necesarios para la determinación de la DQO en $mg\ O_2/L$ de solución.

4. Curva de calibración.

Una vez preparada la solución digestora y catalizadora, lo primero que se debe de hacer es construir una curva estándar de concentraciones conocidas, utilizándose biftalato de potasio¹ como muestra patrón a las concentraciones de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 ppm de DQO los cuales se les prepara de la misma manera como lo mencionado en el punto 3.

Para realizar los cálculos necesarios para determinar los mg/L de biftalato de potasio correspondientes a ppm DQO ($mg\ O_2/L$), se utilizo la siguiente reacción E 1



Por ejemplo, 425ppm de biftalato de potasio equivale a 482.81ppm DQO de acuerdo al siguiente cálculo:

$$\frac{425mgBif}{L} \left[\frac{1mmolBif}{204mgBif} \right] \left[\frac{\left(\frac{29}{4}\right)mmolO_2}{1mmolBif} \right] \left[\frac{32mgO_2}{1mmolO_2} \right] = 482.81 \frac{mgO_2}{L} = 482.81ppmDQO$$

Datos

P.M_{Bif.Potasio}=204mg/mmol

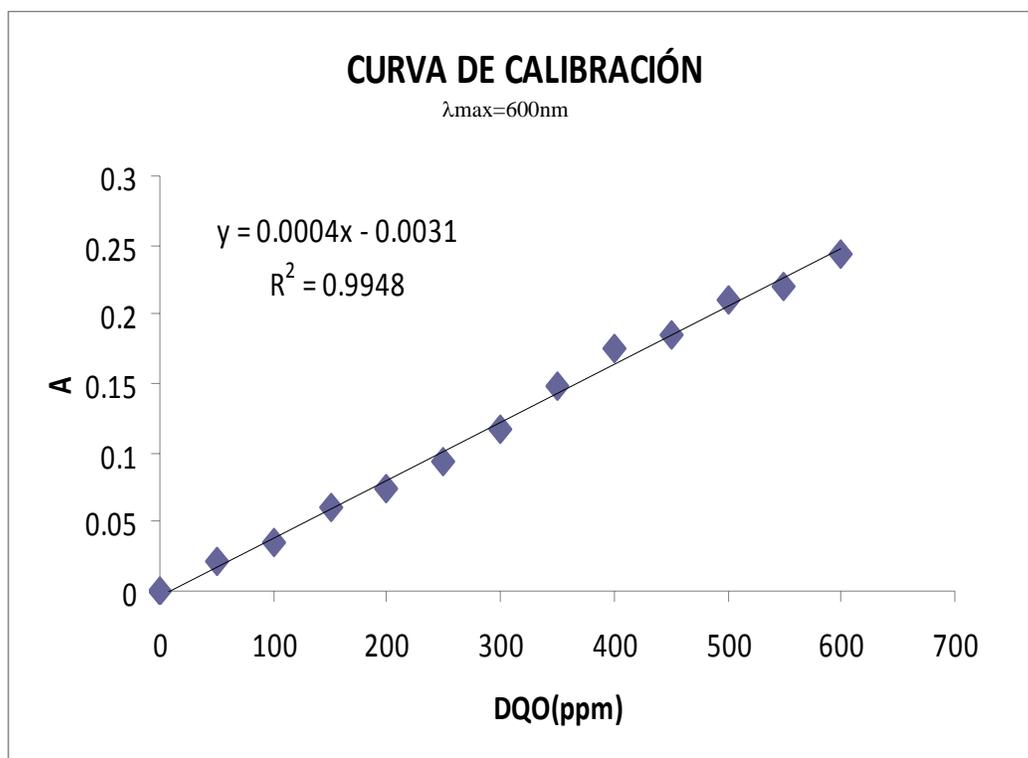
P.M_{O₂}=32mg/mmol

Tabla de datos obtenidos para elaborar la curva de calibración.

CURVA DE CALIBRACIÓN	
DQO (ppm)	Absorbancia
0	0
50	0.021
100	0.036
150	0.06
200	0.074
250	0.093
300	0.117
350	0.148
400	0.176
450	0.185
500	0.211
550	0.22
600	0.244



Soluciones de de concentraciones conocidas, utilizándose biftalato de potasio como muestra patrón a las concentraciones de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 ppm de DQO.



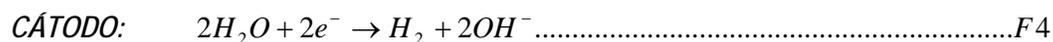
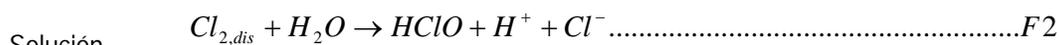
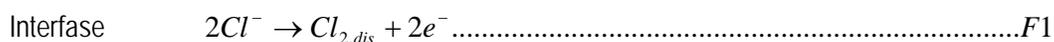
Curva de calibración de concentraciones conocidas, utilizándose biftalato de potasio como muestra patrón a las concentraciones de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 ppm de DQO.

ANEXO F

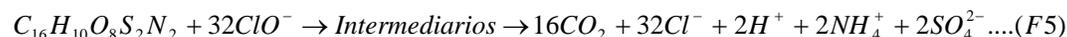
Eficiencia de energía

Se propone que las reacciones que se están llevando a cabo en los electrodos son las siguientes:

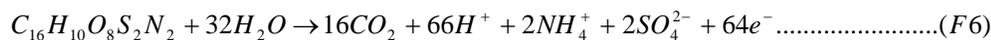
ÁNODO:



La materia orgánica, (indigo) es degradada por los iones hipoclorito, según la ecuación química F5.



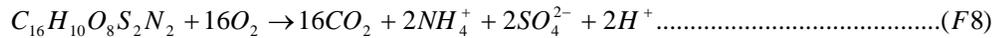
Sumando las ecuaciones químicas F1, F2, F3 y F5, se obtiene la reacción anódica global de mineralización del indigo carmín F6.



Para mineralizar un mol de indigo carmín, están involucrados 64 electrones, los cuales son utilizados para determinar la eficiencia de corriente en la ecuación F7. Donde n es el número de electrones, η es la eficiencia de corriente (adimensional), F es la constante de Faraday (96,485 C/mol), V es el volumen de la solución (cm³), $\Delta[C]$ es el cambio de concentración a diferentes tiempos, I es la intensidad de corriente aplicada (A), t es el tiempo de electrólisis (s).

$$\Phi = \frac{nFV\Delta[C]}{It} \dots\dots\dots(F7)$$

La DQO es una medida indirecta de la concentración de la materia orgánica, por lo tanto es necesario saber la cantidad de oxígeno necesario en la degradación de la materia orgánica, la cual se puede obtener a partir de la ecuación química F8.



La cantidad de oxígeno necesario para degradar la materia orgánica (DQO) se puede igualar a la concentración de la materia orgánica con el coeficiente estequiométrico.

$$[O_2] = 16[C] \dots\dots\dots(F9)$$

$$[DQO] = 16[C] \dots\dots\dots(F10)$$

Sustituyendo la ecuación F10 en la F7 y el número de electrones involucrados en la formación del ion hipoclorito, se obtiene la ecuación F11, con la que se determinó la eficiencia de corriente:

$$\Phi = \frac{4FV[DQO_{t=0} - DQO_{t=t}]}{It} \dots\dots\dots(F11)$$