



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
ZARAGOZA

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.

T E S I S.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTA:
LÓPEZ JIMÉNEZ OSCAR.



Febrero de 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/052/07

ASUNTO: Asignación de Jurado

**ALUMNO: LÓPEZ JIMÉNEZ OSCAR
P R E S E N T E**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I. Q. Miguel José Flores Galaz
VOCAL	Dr. José Luis Nava Montes de Oca
SECRETARIO	I. Q. Dominga Ortiz Bautista
SUPLENTE	I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez
SUPLENTE	I. Q. Everardo Antonio Feria Hernández

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

México D. F., a 14 de Noviembre de 2007

JEFE DE LA CARRERA

I. Q. RAÚL RAMÓN MORA HERNÁNDEZ





Esta tesis se realizó bajo la supervisión del Dr. José Luís Nava Montes de Oca, Profesor del Área de Electroquímica, en las instalaciones del Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa.

Aquel que no ha fracasado es porque nunca

Ha intentado algo nuevo.



Agradecimientos:

A mi familia especialmente:

A mis Padres; Marcelino y Lucia, quienes definitivamente les doy gracias por llegar hasta este punto de mi vida, así mismo, les debo la vida y el haber incentivado desde siempre la profunda enseñanza de ser una persona honesta, respetuosa, tolerante, responsable, y muchas cosas mas. Por respetar mis decisiones y por apoyarme incondicionalmente. Saben son mi modelos a seguir. *Gracias por todo, padres.*

A mis hermanos Antonio y Rogelio por todo el apoyo que me han brindado. Con quienes he compartiendo momentos buenos y malos de mi vida. *“gracias hermanos son únicos”*

A Claudia Margarita Roldan, quien para mi es un ángel. Agradezco a la vida que me hizo conocerla y que su corazón fuera parte de mi mundo. Y que me ha demostrado que el mundo no se rige de valores materiales, sino de valores sentimentales, emocionales y humanísticos. A ti Mago que eres única y especial, por ser una parte fundamental de mi vida. *Gracias por compartir tu vida*

Quiero también agradecer a muchas personas que he conocido en este tiempo, especialmente de la FES Zaragoza, quienes compartimos grandes momentos. Gracias por compartir su amistad, su sinceridad, sus comentarios y su tiempo dentro y fuera de la FES Z: Patricia, Sandra, Lupita, Enrique, Ricardo, Edgar, Rodrigo, Juan Carlos (jacket), Raúl, Mada, Juan Carlos (rice), Fernando, Luís Raúl, Omar, David, Heriberto, Enrique (la queta), Francisco Granjas, Enrique (chio), Ruth, Azalio, Roció, Adriana, Francisco (kiko), Verónica, Vlademer y a los demás personas que me falten.....

A mis compañeros de Laboratorio W-003 de la UAM-I, Bayardo Murillo, Alejandro Recendiz, Rosita, Víctor, Saidi, Yazmín, Ricardo Huizache, Ricardo Rodríguez, Dorita, Lizeth, Fernando, Rosalina, Milly, Edgar y Richard. Que me han acompañado durante todo este proceso, que no siempre ha sido sencillo

A mi asesor el Dr. José Luís Nava montes de Oca por el apoyo en la realización y dirección de este trabajo de tesis, así mismo, gracias por su tiempo, su experiencias y sus consejos académicos como personales. *Gracias por confiar en mi Doctor.*

Al Dr. Ignacio González por su amistad, sus consejos, su motivación y confianza que brindó en el transcurso de esta tesis.

Agradezco también a los sinodales por su invaluable disposición para revisar este trabajo y por sus valiosas aportaciones y sugerencias que han permitido mejorar notablemente el escrito original.

A mi familia: Abuelitos, Tios, primos y sobrinos quienes siempre esta pendiente de mis estudios, preguntándome como iba en la carrera y diciéndome échale ganas “yo se que tu puedes”. *Gracias Familia.*

A mis padrinos: Alejandro y Brigida quienes son mis segundos padres. Gracias por su apoyo y consejo. Así mismo les doy gracias a mis padrinos Marcial y Julia, por estar pendientes de mis metas y logros.

Gracias a cada uno.....

El éxito es fácil de obtener. Lo difícil es merecerlo.

De igual manera el éxito no significa nada si no tienes a nadie con quien compartirlo

SI DEJAS LIBRES A TODO LO QUE RODEA,
TU TAMBIÉN SERÁS LIBRE.

	Pág.
RESUMEN.	i
INTRODUCCIÓN.	iii
JUSTIFICACIÓN.	iv
HIPÓTESIS.	iv
OBJETIVO GENERAL.	vi
OBJETIVOS PARTICULARES.	vi
CAPÍTULO 1. Generalidades.	1
1.1.-La industria y el agua.	2
1.1.2.- Industria Textil en México.	3
1.2.- Proceso de elaboración de productos textiles.	4
1.3.- Tecnología tradicional empleada en el tratamiento de efluentes textiles.	5
1.4.-Incineración electroquímica. Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.	7
1.4.1.-Mecanismo de oxidación electroquímica directa e indirecta.	9
1.5.-Método de preparación de ánodos DSA.	11
1.5.1.--Propiedades electro catalíticas de óxidos mixtos de metales de transición.	11
1.5.2.-Síntesis de óxidos mixtos.	12
1.5.3.- Método Pechini.	13
1.6.-Reactores electroquímicos.	14
1.6.1- Rector FM01-LC.	14
CAPITULO 2. Desarrollo Experimental.	16
2.1.- Soluciones empleadas en el estudio electroquímico.	17
2.2.-Equipos y materiales.	17
2.2.1.-Equipo y material empleado para la preparación de los electrocatalizadores.	18
2.2.2.-Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis.	18
2.2.3.- Reactor FM01-LC utilizado para los estudios de macroelectrólisis.	19

2.2.4. - Equipo utilizado para llevar a cabo las electrolisis.	21
2.2.5.- Equipo empleado para el seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO) y la determinación de color.	21
2.2.6.- equipo empleado para la determinación de concentración de cloruros	22
2.3. Metodología de preparación de los electrocatalizadores (EC's).	22
2.3.1.- Pretratamiento del sustrato metálico.	22
2.3.2.- Preparación del precursor polimérico.	24
2.3.3.- Aplicación y tratamiento térmico del electrocatalizador preparado con precursores poliméricos.	26
2.4.- Metodología para la caracterización de los electrodos	27
2.4.1.- Caracterización del estado superficial de los electrocatalizadores en 1 M de H ₂ SO ₄ .	27
2.4.2.-Caracterización de la interfase EC/NaCl /índigo/ H ₂ O.	27
2.4.3.- Prueba de vida acelerada.	28
2.5.- Metodología empleada en el estudio de incineración electroquímica del colorante textil índigo en el reactor FM01-LC equipado con los EC'S DSA (macroelectrólisis).	29
2.5.1.- Seguimiento de la electrólisis mediante la determinación del color.	31
2.5.2.- Seguimiento de la electrólisis mediante demanda química de oxígeno (DQO).	31
2.5.3.- Seguimiento de la electrólisis mediante la determinación de cloruros.	31
2.5.4.- Desempeño del reactor FM01-LC.	32
CAPÍTULO 3. Caracterización de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA Y ECP_17T, empleando una solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.	34
3.1.-Caracterización del estado superficial de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T en 1M de H ₂ SO ₄ .	35

3.2.- Estudio de las propiedades electrocatalíticas de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, en la interfase EC/NaCl/índigo/H ₂ O.	37
3.3.- Prueba de vida acelerada de los electrocatalizadores	40
3.4.- Conclusiones	42

CAPITULO 4. Aplicación del reactor electroquímico FM-01LC para la incineración electroquímica empleando una solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.	43
--	-----------

4.1.- Aplicación del reactor electroquímico FM-01LC equipado con el electrocatalizador ECP_16MA para la incineración electroquímica de la materia orgánica contenida en una solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.	44
---	----

4.2 Desempeño del electro-incineración del índigo en el reactor FM01-LC equipado con electrocatalizador ECP_16M.	48
--	----

4.3 Estimado preliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP (industrial) equipado con el electrocatalizador ECP_16MA para la incineración electroquímica de una solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo generado por la industria textil.	51
---	----

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.	55
---	-----------

5.1.-Conclusiones	56
-------------------	----

5.2.- Trabajo a futuro.	58
-------------------------	----

BIBLIOGRAFÍA.	59
----------------------	-----------

ÍNDICE DE TABLAS	Pág.
Tabla 1.1. Potenciales standard de diferentes oxidantes.	8
Tabla 2.1. Reactivos empleados para la preparación de la tinta, todos son reactivos analíticos	24
Tabla 2.2. Composición química y tratamiento térmico de los electrocatalizadores preparados mediante el precursor polimérico	25
Tabla 2.3. Parámetros del reactor FM01-LC	30
Tabla 4.1. Dimensiones del FM01-LC y FM21-SP	52
Tabla 4.2. Estimado de costos del FM21-SP.	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Mapa de la distribución geográfica de los estados productores del sector textil.	3
Figura 1.2. Esquema del proceso de la elaboración de los productos textiles.	4
Figura 1.3. Secuencia de reacción de reducción-oxidación química del índigo	5
Figura 1.4 Proceso tradicional empleado para el tratamiento de efluentes textiles.	6
Figura 1.5. Esquema de un DSA.	8
Figura 1.6.- Esquema del mecanismo de oxidación del agua [Michaud et al., 2003].	8
Figura 1.7. Secuencia de reacción del método Pechini [Segal, et al., 2003	13
Figura 1.8. Reactor electroquímico FM01-LC [Brown et al., 1994].	14
Figura 2.1. Celda típica de tres electrodos empleada para las electrolisis, A) Electrodo de Trabajo, B) Contra electrodo y C) Electrodo de Referencia (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄)	18
Figura 2.2. (a) Vista vertical del reactor electroquímico FM01-LC utilizado para realizar las pruebas de macroelectrólisis, (b) componentes del reactor.	19

Figura 2.3. Sistema hidráulico usado para la mineralización del colorante índigo en la celda FM01-LC. (a) Contenedor del electrolito, (b) rotámetro, (c) electrodo de trabajo, (d) bomba, (e) electrodo de referencia, (f) contra electrodo	20
Figura 2.4. LAB LINE Modelo 2008.	21
Figura 2.5 Espectrofotómetro Genesys 20.	21
Figura 2.6. Malla de Titanio desplegada.	23
Figura 2.7. Ataque químico del Titanio.	23
Figura 2.8. Solución Precursor ECP_16M.	24
Figura 2.9.- Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E .	28
Figura 2.10 Celda empleada para las pruebas de vida acelerada.	28
Figura 2.11 - Esquema para la determinar la concentración de cloruros.	32
Figura 3.1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 1 M H ₂ SO ₄ A 25° C, $\nu = 50$ mVs ⁻¹ . (a) ECP_16; (b) ECP_16M, (c) ECP_16MA; (d) ECP_17T.	35
Figura 3.2. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos: (a) ECP_16M, (b) ECP_16MA y (c) ECP_17T, en la solución modelo que simula un efluente generado por la industria textil (3000 ppm de NaCl y 340 ppm de índigo (536 ppm DQO)), a un tiempo de muestreo de 10 seg.	38
Figura 3.3 Curva E vs. $\log j$ construida a partir de las curvas J-E (similares a las mostradas en la Fig. 3.2), (a) ECP_16M, (b)ECP_16MA y (c) ECP_17T	39
Figura 3.4.- Pruebas de vida aceleradas de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16M	41

- Figura 4.1 Decaimiento normalizado del color ($\lambda = 639 \text{ nm}$) vs. tiempo, en el electrolizador FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$. 45
- Figura 4.2 Decaimiento normalizado de la DQO ($\lambda = 626 \text{ nm}$) vs. tiempo, en el electrolizador FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$ 46
- Figura 4.3 Decaimiento normalizado de cloruros vs. tiempo, en el electrolizador FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$. 47
- Figura 4.4 Eficiencia de corriente de mineralización durante las electrólisis mostrada en la Figura 4.2. 48
- Figura 4.5 Consumo de energía vs. Re en el electrolizador FM01-LC, evaluando al 88% de degradación de índigo a partir de las electrólisis mostradas en la Figura 4.2 49
- Figura 4.6 Costo de mineralización por electrólisis vs. Re, para las electrólisis mostradas en la figura 4.2. 50
- Figura 4.7 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el FM21-SP con electrodos ECP_16MA, Solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo(3000 ppm NaCl y 340 ppm (536 ppm DQO). Base de calculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ 53

RESUMEN

En este trabajo se propone el empleo de un reactor electroquímico FM01-LC equipado con ánodos DSA (ánodos dimensionalmente estables, por sus siglas en inglés), para degradar la materia orgánica contenida en una solución modelo que simula un efluente textil con colorante azul índigo, empleado en la industria de la mezclilla. El proceso de oxidación consiste en la generación de radicales $M(OH^\bullet)$, a través de la oxidación del agua con un sólo electrón, que son los responsables de mineralizar la materia orgánica, es decir oxidar dichos contaminantes hasta CO_2 .

En este trabajo, se llevó a cabo la preparación y evaluación de tres electrocatalizadores (ECP's), preparados por la ruta del precursor polimérico con diferentes mezclas de óxidos metálicos y que son clasificado de acuerdo con la siguiente nomenclatura: ECP_16M (Ti/ $IrO_2 - SnO_2 - Sb_2O_5$), ECP_16MA (Ti/ $IrO_2 - SnO_2 - Sb_2O_5$) y ECP_17T (Ti/ $IrO_2 - SnO_2 - TiO_2$).

Estudios de microelectrólisis aplicados a los ECP's, empleando la solución modelo que simula un efluente textil con colorante azul índigo, (536 ppm DQO, 3000 ppm NaCl, pH = 4.8, conductividad 5 mS cm^{-1}), indicaron que en los tres electrocatalizadores, se forman los radicales OH^\bullet , en un intervalo de potencial comprendido entre $1.40 \leq E \leq 1.7 \text{ V vs. SHE}$ (Electrodo normal de hidrogeno, por sus siglas en ingles), y a una densidad de corriente comprendida entre $5 \leq J \leq 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Por otro lado, la prueba de vida media aplicada a estos tres ECP's, indicó que el electrocatalizador ECP_16MA, presentó una vida de trabajo de 6 meses y medio, que fue superior al tiempo de vida media de los EC's ECP_16M y ECP_17T, que duraron 5.7 y 4.8 meses, respectivamente. Por esto último, se seleccionó al ECP_16MA como electrodo de prueba para equipar el reactor FM01-LC, para su aplicación en pruebas de mineralización masiva.

La electro-incineración masiva del índigo en el reactor FM01-LC, equipado con los electrodos ECP_16MA, permitió la mineralización de la materia orgánica hasta valores de 100% en un tiempo de electrólisis de 480 minutos,

para una densidad de corriente constante de $J= 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$ y Reynolds 74. Por otro lado, la decoloración del efluente modelo fue completa en todas las electrólisis; además la cinética de degradación de cloruros, presentó una ligera disminución durante el transcurso de la electrólisis entre un 10 y 25%. Es importante mencionar que las cinéticas antes mencionadas fueron independientes de la convección. Esto último puede estar asociado a un mecanismo complejo de degradación de la materia orgánica. El hecho de que se logren mineralizaciones del 100 %, indica que la incineración es conducida por la vía de los radicales hidroxilo, $M(\text{OH}^{\bullet})$.

La eficiencia integral de corriente de mineralización en el reactor FM01-LC presentó valores del 80%, para un 100% de mineralización, con un costo promedio de energía de electrólisis de 0.35 USD m^{-3} .

1.-Introducción.

En años recientes, los efectos acumulativos de la contaminación en cuerpos de agua han llevado a una mayor preocupación general y a una legislación cada vez más estricta en lo que concierne a la descarga de residuos industriales en cuerpos receptores de agua.

Una de las tantas formas de contaminación del agua y que será abordada en este trabajo es la generada por la industria textil, donde se genera de 8 a 15 L por metro cuadrado de mezclilla. Este tipo de industria, se localiza en la mayor parte de los estados, debido a que existen pequeñas y grandes fábricas extendidas en todo el país.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste de un gran número de operaciones unitarias retroalimentadas que utilizan diversas materias primas, como algodón, lana, fibras sintéticas, o mezcla de ellas. El impacto ambiental de sus efluentes líquidos es muy variado, por la gran variedad de materias primas, reactivos y métodos empleados en la producción. Uno de los principales problemas está dado por los colorantes contenidos en las aguas residuales.

Los colorantes textiles contenidos en las aguas residuales tienen una gran persistencia en el ambiente. Los tratamientos que existen para estos efluentes son por métodos fisicoquímicos y/o biológicos, que son ineficientes, debido a que la degradación parcial de las moléculas orgánicas, genera productos secundarios altamente tóxicos, que en ocasiones, son más peligrosos que los contaminantes iniciales.

Recientemente, la degradación por electro-oxidación ofrece una alternativa atractiva de eliminación de contaminantes orgánicos, incluyendo recalcitrantes, que permiten incinerar la materia orgánica hasta CO_2 , lo cual es similar a la incineración térmica, por lo que este proceso se le ha dado el nombre de incineración electroquímica o combustión electroquímica fría. Esta mineralización puede ser llevada a cabo empleando electrodos de diamante

dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés). Sin embargo, estos materiales son extremadamente costosos, haciendo poco posible su aplicación industrial. Por otro lado, los ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés), tienen como electrocatalizador metales del grupo platino, que están soportados sobre titanio y permiten la degradación del 50-70%, debido a que sobre este electrodo se suele producir cloro activo (dado por la mezcla de cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) y ion hipoclorito (OCl^-)), siendo éstos oxidantes menos potentes que los radicales OH^\bullet , que suelen generar sobre los electrodos BDD.

Por lo antes mencionado, en este trabajo se propone la preparación y evaluación de un ánodo tipo DSA, que evite, la evolución de cloro, favoreciendo la generación de radicales OH^\bullet , con el propósito de mineralizar la materia orgánica contenida en un efluente textil que contenga colorante azul índigo, empleando un electrolizador FM01-LC como reactor de prueba. Por otro lado, se estudia la viabilidad técnica y económica del proceso de electro-incineración propuesto en este trabajo.

Justificación

Una de las tantas formas de contaminación del agua y que será abordada en este trabajo es la generada por la industria textil; aunque existen tratamientos biológicos y fisicoquímicos, estos han mostrado ser poco efectivos, debido a que su degradación parcial puede generar productos secundarios más tóxicos que los contaminantes originales [Mansilla *et al.*, 1997].

El proceso de incineración electroquímica de orgánicos, empleando electrodos BDD, ha mostrado su eficacia en el tratamiento de efluentes generados por la industria textil. Los electrodos BDD oxidan parcialmente a las moléculas de agua generando radicales hidroxilos sobre la superficie del electrodo, siendo estos oxidantes los responsables de la mineralización. Sin embargo estos materiales (BDD), son altamente costosos, y por lo tanto su aplicación todavía no ha sido abordada industrialmente

Por lo antes mencionado, y considerando las ventajas que la incineración electroquímica presenta, en este trabajo, se propone la preparación y evaluación de un ánodo dimensionalmente estable (DSA), para la mineralización de los colorantes contenidos en efluentes generados por la industria textil, empleando un reactor FM01-LC equipado con estos electrocatalizadores.

Hipótesis.

Si se logra preparar un ánodo DSA que permita generar grandes cantidades de radicales OH^\bullet , a partir de la oxidación del agua en la superficie del electrodo, se logrará la incineración electroquímica de colorantes, con un desempeño satisfactorio.

Objetivo General.

El objetivo de esta investigación se enfoca en la preparación y evaluación de un ánodo dimensionalmente estable (DSA) para la incineración electroquímica de una solución que simula un efluente que contiene azul índigo generado por la industria textil.

Objetivos Particulares

- Preparar electrocatalizadores DSA con mezcla de óxidos metálicos por la ruta del precursor polimérico.
- Caracterizar la interfase DSA/medio a través de estudios de microelectrólisis que permita determinar los límites de potencial y densidad de corriente que favorecen la formación de hidroxil-radicales en la superficie del DSA. Para estos estudios se realizarán pruebas de microelectrólisis en la interfase DSA/índigo/H₂O empleando técnicas de voltamperometría cíclica de barrido triangular, cronoamperometría y pruebas de vida acelerada.
- Caracterizar el reactor electroquímico, que incluya a los DSA, durante la incineración electroquímica de una solución que simula un efluente que contiene azul índigo generado por la industria textil.
- Estudiar la viabilidad técnica y económica del proceso de electroincineración propuesto en este trabajo.



CAPÍTULO I

GENERALIDADES



GENERALIDADES

1.1.-La industria y el agua

El agua es una materia prima esencial para numerosos procesos industriales, donde es empleada como solvente, reactivo, medio de reacción, medio de transporte, medio de transferencia de calor y como un elemento importante de muchos productos.

Actualmente, a nivel global, la industria consume el 22% de la extracción de agua destinada al uso humano. Este porcentaje varía de forma sensible según las regiones. En África, por ejemplo, el uso del agua para la industria supone un 5%, mientras que en Europa el consumo industrial de agua representa un 54% del consumo total. Se estima que el volumen de agua anual utilizada para la industria aumentará de los 752 km³/año en 1995 a 1.170 km³/año en 2025 [INEGI, 2007].

En años recientes, los efectos acumulativos de la contaminación han llevado a una mayor preocupación general y a una legislación cada vez más estricta en lo que concierne a la descarga de residuos industriales a cuerpos receptores de agua. Sin embargo, en un mundo que experimenta un fuerte crecimiento demográfico e industrial, el consumo de agua aumenta constantemente, en donde la prevención de la contaminación en las corrientes de agua permitirá el desarrollo sustentable.

Este trabajo se enfoca principalmente a la contaminación de agua generada por el ramo de la industria textil, que no resulta ajena a estos problemas, ya que emplea una gran cantidad de agua, principalmente en la operación de teñido y enjuague.



1.1.2- La industria Textil en México

La industria textil es una de las ramas industriales con más desarrollo en la actividad de manufactura de México. De acuerdo con la cámara nacional de la industria textil, esta industria está integrada por 2,869 empresas; exportando alrededor 2,889 millones de dólares de productos textiles, lo cual equivale a 2.46% de las operaciones totales de país [TLCAM, 2006].

La industria textil se localiza en la mayor parte de los estados de la Republica Mexicana, como se muestra en la Figura 1.1, debido a que existen pequeñas y grandes fábricas extendidas en todo el país; sin embargo, la mayor concentración, se encuentra localizada en el centro del país.



Figura 1.1- Mapa de la distribución geográfica de los estados productores del sector textil

Debido al acelerado crecimiento de la demanda de la mezclilla a nivel mundial, México, es considerado el cuarto país exportador de este producto, con una capacidad de producción 26,903 Ton año⁻¹ [INEGI, 2007].



1.2.- Proceso de elaboración de productos textiles.

En el proceso de elaboración de productos textiles se emplea un gran número de sustancias, tales como pectinas, componentes no celulósicos, componentes alcalinos, almidón, alcohol polivinílico, acetato polivinílico, carboximetil celulosa, peróxidos, colorantes, y otros compuestos orgánicos de variadas estructuras. Por otro lado, este proceso emplea materiales como lana, algodón y fibras sintéticas y se lleva a cabo mediante una serie de etapas que consisten en: a) descolado y blanqueo de los materiales, b) teñido, donde se utilizan tintes para dar color al material, c) enjuague del material para eliminar el exceso de colorante, d) ablandamiento, e) secado, f) planchado y g) producto terminado. Las etapas antes mencionadas son esquematizadas en la Figura 1.2.

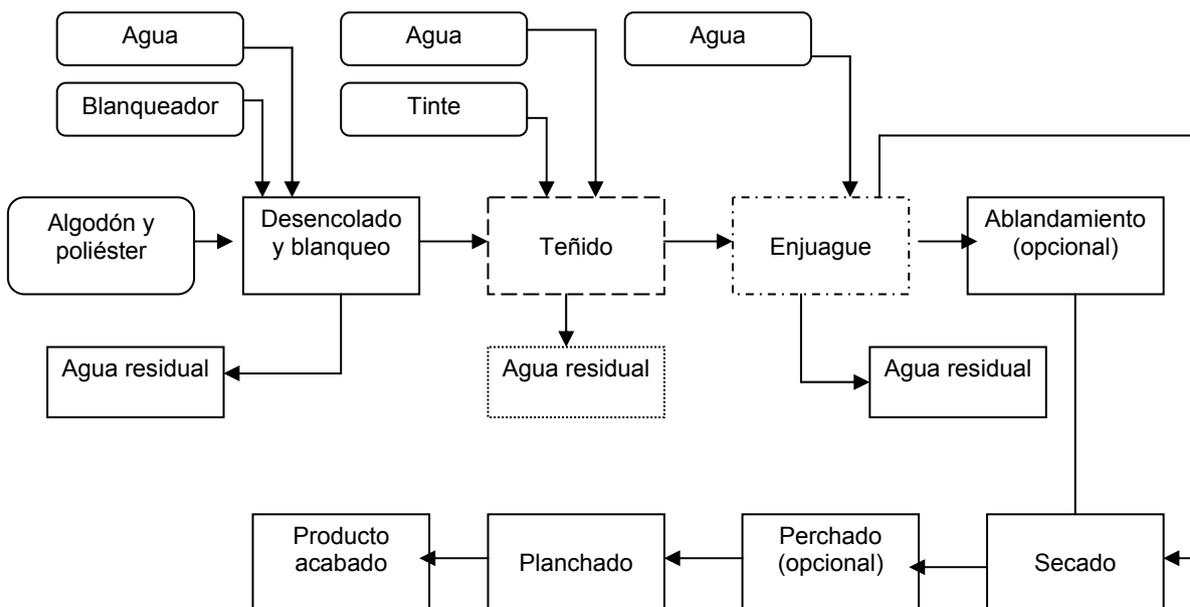


Figura 1.2. Esquema del proceso de la elaboración de los productos textiles

Aunque todas las etapas del proceso contribuyen al problema de la contaminación del agua, sin duda las etapas del teñido y del enjuague lo hacen en mayor medida, principalmente en el teñido de la mezclilla.



Los colorantes textiles de tina, especialmente el índigo, juega un papel importante en la industria textil presente, debido a la demanda del incremento de la producción de la mezclilla. El proceso de teñido textil de la mezclilla, está basado sobre la reducción-oxidación química del índigo, por la razón de que el colorante índigo es insoluble en agua. La solubilización del índigo se obtiene por su reducción alcalina en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y por oxidación de éstos ante la acción del aire, como se muestra en la Figura 1.3. Todo el proceso se realiza sobre la fibra, de forma que el polvo fino conseguido quede fijado sobre el tejido por absorción. Cabe resaltar que el colorante índigo contenido en los efluentes acuosos presenta una gran persistencia en el ambiente [Roessler et al., 2003; Dogan et al., 2005].

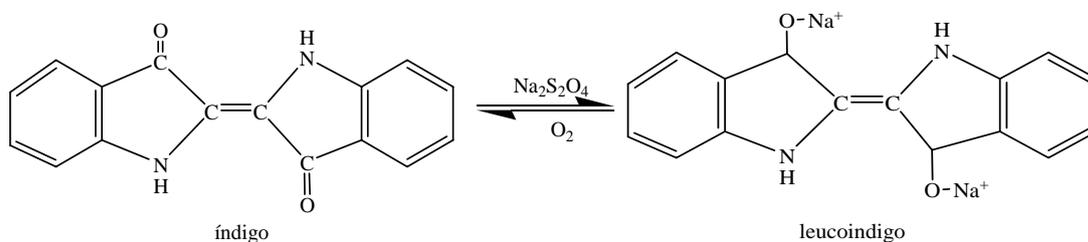


Figura 1.3. Secuencia de reacción de reducción-oxidación química del índigo

El tratamiento del agua de desecho puede ser muy complejo debido a la presencia de residuos de productos químicos. La industria textil consume gran cantidad de tintes y agua, por ejemplo, durante el proceso de teñido y enjuagado el consumo es de 37 a 40 litros de agua m^{-2} de tela de algodón para una planta grande. Para una industria mediana, durante el proceso de teñido el consumo promedio de agua es de 8 a 15 L m^{-2} de tela [CNIT, 2004]. En México, según datos del INEGI, la industria textil produce $0.7 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ de efluentes con colorantes. Es importante mencionar que en México el tratamiento para estos efluentes es escaso.

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

El tratamiento de los efluentes de la industria textil emplea un proceso híbrido que acopla tratamientos físicos, químicos y biológicos, (ver Fig. 1.4). El



tratamiento consiste en agregar un coagulante químico al efluente, para eliminar la mayor cantidad de colorante, seguida de una etapa de ozonización. Posteriormente, se emplea la adsorción con carbón activado, seguido de un reactor biológico y finalmente el agua pasa por una columna de carbón activado granular.

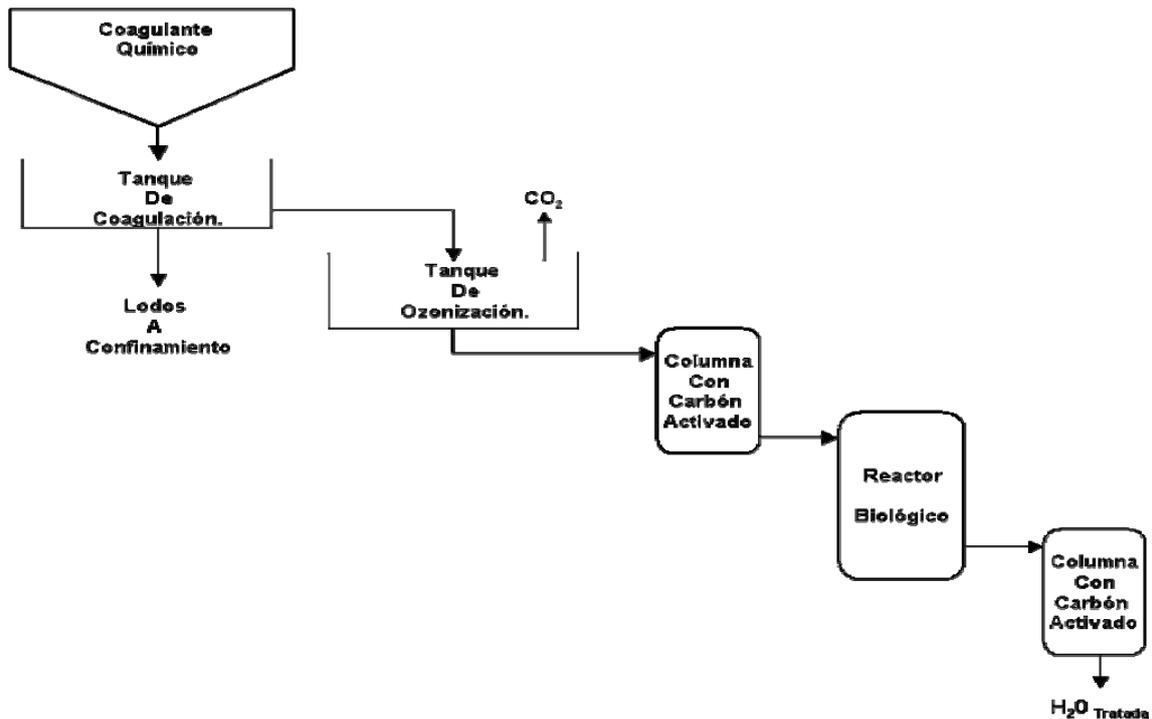


Figura 1.4 Proceso tradicional empleado para el tratamiento de efluentes textiles.

Cabe mencionar que en una revisión sobre este tipo de tratamientos, se demostró que la mayoría del color no muestra una biodegradación significativa, que la desaparición del color del efluente se atribuye, principalmente, a la adsorción del colorante en el lodo, requiriendo un tratamiento posterior de éstos [Pagg et al., 2002].

A pesar de los importantes logros en la búsqueda de tecnologías híbridas que permitan el tratamiento de efluentes textiles, este proceso requiere de mayor investigación y desarrollo, debido a que este es costoso, además de que no elimina recalcitrantes solubles [Butrón, 2007].



1.4.- Incineración electroquímica. Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

La incineración electroquímica de materia orgánica recalcitrante, es una alternativa que ha llamado la atención para eliminar a los contaminantes contenidos en los efluentes generados por la industria textil y que consiste en degradar a la materia orgánica hasta CO_2 [Correa et al., 1996; Nava et al., 2006; Xueming et al., 2004].

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

En los últimos años, la aplicación de los electrodos sintéticos BDD, han sido empleados en la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, ya que este tipo de electrodos favorecen la formación del radical OH^\bullet , que permite la oxidación total de la materia orgánica presente en la solución, hasta CO_2 . Por otro lado, su estabilidad química y mecánica, permite ser empleado en ambientes químicos corrosivos [Comninellis et al., 1994; Comninellis et al., 1996]. Sin embargo, el procedimiento de preparación hace costosos estos materiales, actualmente su precio es de 5 \$ USD cm^{-2} de material.

Los ánodos dimensionalmente estables (DSA) tienen un papel importante en la industria cloro- sosa. Estos electrodos consisten de un sustrato metálico (generalmente titanio) conteniendo un electrocatalizador de RuO_2 o IrO_2 soportados sobre la superficie (ver Fig 1.5). Investigaciones han demostrado que los electrodos DSA, empleados para la degradación de colorantes contenidos en los efluentes acuosos, tienen una mineralización del 50-70%, debido a que favorece la formación del cloro activo (cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) y ion hipoclorito (OCl^-)), que son una mezcla de oxidantes menos potentes que el radical hidroxilo, como se muestra en la Tabla 1.1 [Rajkumar et al., 2005; Vallet et al., 1995; Trasatti et al., 1999].



Tabla 1.1 Potenciales standard de diferentes oxidantes.

Especie	E ₀ (V, 25° C)
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Acido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
yodo	0.54

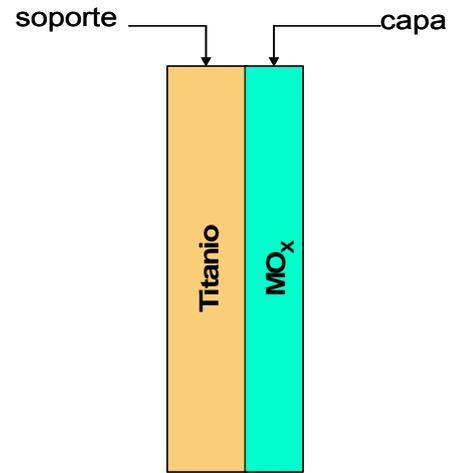


Figura 1.5. Esquema de un DSA.

Recientemente investigaciones desarrolladas por Comninellis y colaboradores, han mostrado la generación de radicales OH[•] en la superficie de un electrodo DSA, similar a como ocurre en los BDD [Comninellis et al., 2003; Correa et al., 1996, Vicent et al., 1997]. Este mecanismo se muestra en la figura 1.6.

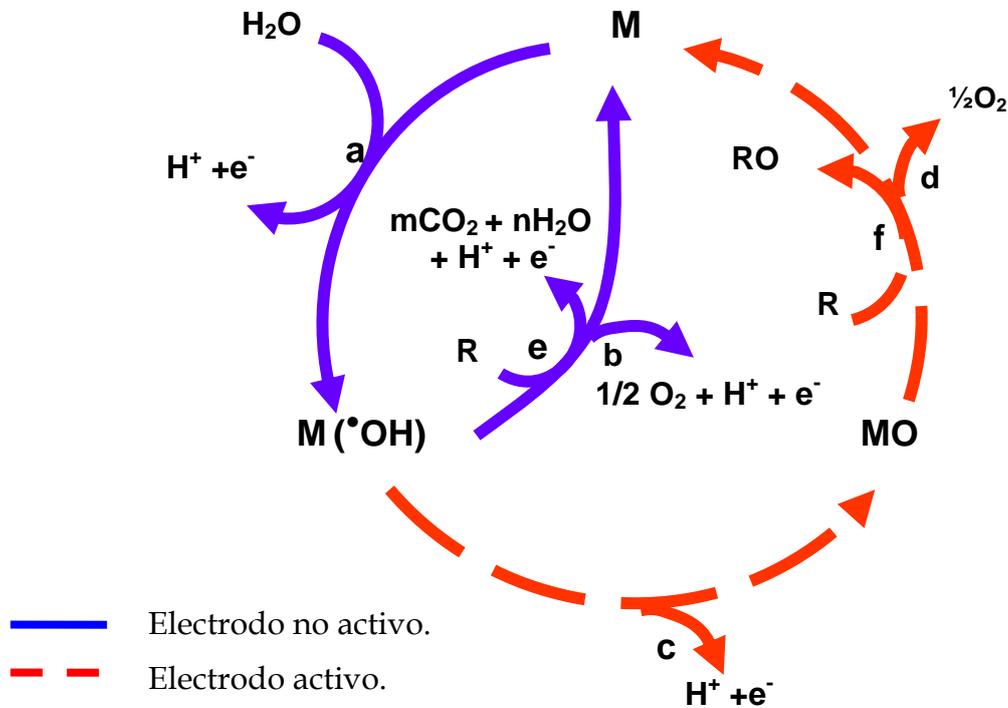


Figura 1.6.- Esquema del mecanismo de oxidación del agua [Michaud et al., 2003].



A continuación se describen el mecanismo de oxidación del agua sobre el sitio activo.

1.4.1.-Mecanismo de oxidación electroquímica directa e indirecta.

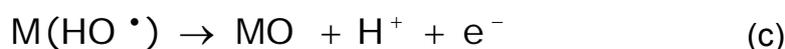
En la Fig. 1.6 se muestra el mecanismo de oxidación del agua en el sitio activo del electrodo (M), propuesto por Comninellis y De Battisti [Comninellis et al., 2003]. En este esquema, se observa la formación de los radicales OH^\bullet sobre el sitio activo del electrodo; sin embargo, esta oxidación puede ser llevada hasta especies de oxígeno o bien peróxido de hidrógeno, si no se controlan los potenciales del electrodo o las densidades de corriente. Es importante mencionar que la aplicación de estos materiales, se encuentra en proceso, debido a que su selectividad para la formación de OH^\bullet y tiempo de vida media, todavía no han sido optimizadas.

La primera reacción de oxidación del agua sobre electrodos DSA forma OH^\bullet , que queda adsorbido en la superficie del electrodo (M), de acuerdo a la siguiente reacción (ec. (a)):



Además, la reactividad electroquímica y química de los $\text{OH}^\bullet_{(\text{ads})}$, depende fuertemente de la naturaleza del material usado para la elaboración del electrodo.

Con los electrodos activos hay una interacción fuerte entre el electrodo (M) y el radical hidroxilo (OH^\bullet). Los radicales hidroxilos adsorbidos pueden interactuar con el ánodo, formando un súper oxido (ec. (c)), que es producto de una subsecuente transferencia de carga.

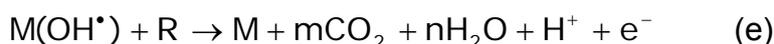




Por otro lado, el par redox MO/M actúa como un mediador en la oxidación de orgánicos (ec. (f)). Esta reacción está en competencia con la reacción de evolución de oxígeno, que es debido a la descomposición química del súper oxido (ec. (d)):



Con un electrodo no-activo, existen interacciones débiles entre el radical hidroxilo y la superficie del electrodo. En este caso, la oxidación de orgánicos es mediada por los radicales hidroxilos, en forma indirecta (ec (e)) y da como resultado una mineralización completa, hasta CO₂.



Siendo *R* el compuesto orgánico a degradar, *m* y *n* son los coeficientes estequiométricos correspondientes.

Es importante puntualizar que las reacciones de oxidación del agua en los electrodos pueden ser de dos tipos: por la ruta del electrodo no activo, o bien por la del electrodo activo [Martínez et al., 2006]. Ambas son función del potencial y la densidad de corriente en el electrodo, por lo que se debe encontrar el dominio de potencial apropiada para favorecer una ruta de oxidación.

Es importante mencionar que los trabajos desarrollados a propósito de los electrodos DSA, han mostrado dos limitaciones: i) inestabilidad durante la incineración, dando tiempos de vida útil corto [Pilla et al., 2003]; ii) generalmente suelen oxidar el cloro presente en la solución textil generando cloro activo (cloro (Cl₂), ácido hipocloroso (HOCl) y ion hipoclorito (OCl⁻)), que son oxidantes menos potentes que el OH[•] [Comninellis et al., 2000].



De lo mencionado, el reto de este trabajo de tesis consiste en el diseño de un ánodo (DSA), que favorezca la generación de OH^\bullet , y que a su vez tenga un tiempo de vida útil similar a los DSA, empleados comercialmente. A continuación se muestran diferentes métodos de preparación de electrodos DSA.

1.5.- Método de preparación de ánodos DSA.

1.5.1.-Propiedades electrocatalíticas de óxidos mixtos de metales de transición.

Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales versátiles en procesos electrocatalíticos. A pesar que los óxidos como tales, se conocen en electroquímica desde el siglo pasado, en particular en el almacenamiento de energía (pila Leclanché, batería de plomo etc.), su aparición en electrocatalisis tuvo lugar en 1964 con motivo de la confección de electrodos de multicapas de óxidos simples ($\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$), para la obtención electrolítica de cloro. Tales óxidos simples no constituyen por sí mismos materiales de interés práctico en electrocatalizadores. Sin embargo, los electrodos de óxidos mixtos, que corresponden a una clase especial de materiales, permiten “modular” las propiedades del electrodo debido a efectos sinérgicos, consecuencia de la interacción electrónica íntima entre los diferentes metales que los constituyen.

Las aplicaciones de los óxidos en electroquímica son tales, que encontrar una explicación de por qué un óxido es más activo que otro, constituye una ardua tarea para obtener las bases predictivas que permitan el diseño de nuevos electrocatalizadores [Alonso-Vante, 1997].



1.5.2.-Síntesis de óxidos mixtos

La síntesis de los óxidos y en general de materiales sólidos, ha sido un tema de constante preocupación desde la crisis energética de 1974, que llevó a pensar en la necesidad de reducir el costo energético de su fabricación. Por otra parte, la necesidad de disponer de materiales caracterizados con propiedades predeterminadas, ha tenido por efecto un extraordinario avance en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de sólidos.

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de óxidos mixtos de interés en electroquímica y en campos afines. Desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos, pueden distinguirse:

i) *Reacciones sólido-sólido*: método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.

ii) *Reacciones líquido-sólido*: métodos químicos como sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento y métodos físicos como aerosoles, evaporación y liofilización

iii) *Reacciones sólido-gas*: descomposición de haluros volátiles y de alcóxidos volátiles.

En los últimos años, el método sol-gel ha parecido como una alternativa para obtener películas de óxidos puros y mezclas sobre el substrato, con características especiales en su composición y propiedades. Existen actualmente varios métodos de preparación en la tecnología de sol-gel, las cuales dependen de los precursores empleados: precursores inorgánicos y precursores poliméricos (método Pechini) [Mackensie et al., 2003; Profeti et al., 2006].



1.5.3.- Método Pechini

El método de Pechini, está basado en la formación de complejos metálicos entre ácidos α - hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, por ejemplo el ácido cítrico, y cationes metálicos. Cuando los quelatos son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, una reacción de poliesterificación lleva a la formación de una resina polimérica, Figura 1.7. Algunas de las ventajas de este método de síntesis con respecto al método tradicional que involucra reacciones en estado sólido son: la habilidad para preparar composiciones complejas, la alta homogeneidad y elevada pureza obtenida a través de un mezclado a nivel molecular en solución, el control exacto de la estequiometría, así como también la posibilidad de obtener películas delgadas, fibras y polvos de tamaño nanométrico [Montemayor et al., 2004; P. Pechini, 1967]. Aunque la principal desventaja de este método de síntesis es la falta de información relacionada con las reacciones químicas involucradas durante la formación de los complejos polimerizados esto no ha impedido que el método sea ampliamente utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes para diversas aplicaciones. Este método será empleado para preparar los electrocatalizadores en este trabajo, que permitan la generación de los radicales OH^\bullet , que son los responsables de degradar completamente la materia.

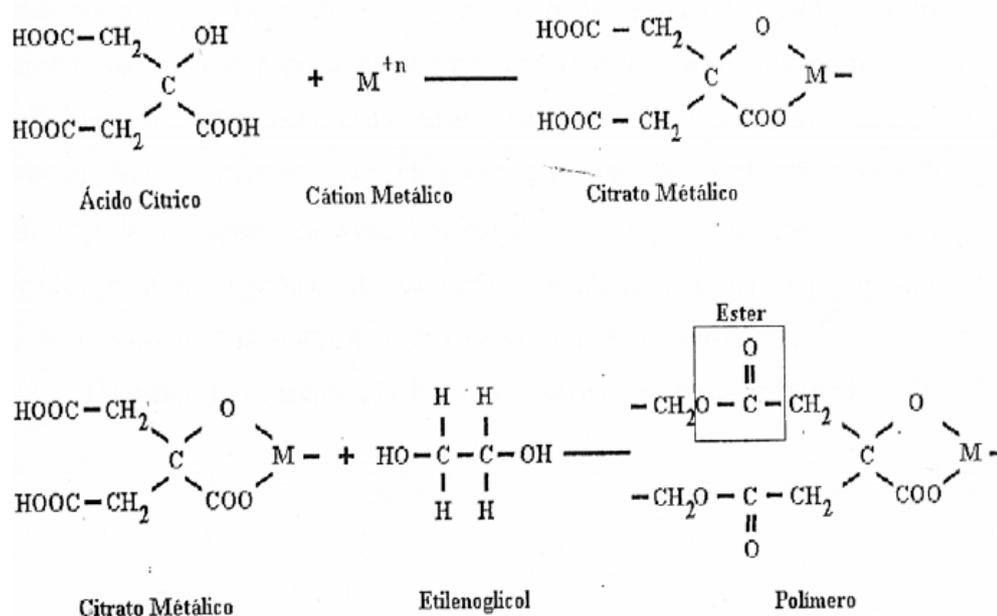


Figura 1.7. Secuencia de reacción del método Pechini [Segal, *et al.*, 2003]



1.6.-Reactores electroquímicos

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Los reactores de placas paralelas tipo filtro-prensa, son los más comúnmente usado en aplicaciones nivel laboratorio e industrial. Las celdas tipo filtro-prensa tienen aplicación en la síntesis orgánica e inorgánica, celdas de combustible, baterías redox y en los procesos de tratamiento de efluentes [Walsh and Robinson, 1995].

1.6.1.-Reactor FM01-LC

El reactor FM01-LC es una versión más pequeña del reactor FM21-SP (2500 cm² de área de electrodo de trabajo) desarrollada por ICITM, utilizado a nivel industrial [Walsh et. al., 1993]. 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. Una de las características de los reactores FM01-LC es que la transferencia de masa puede ser eficientada mediante el uso de promotores de turbulencia [Núñez 2006].

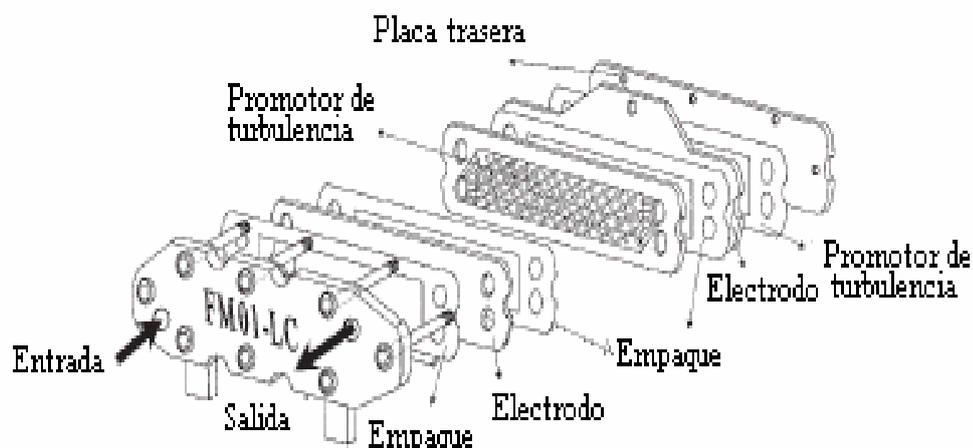


Figura 1.8. Reactor electroquímico FM01-LC [Brown et al., 1994].



El reactor FM01-LC ha sido usado en la incineración electroquímica de índigo, empleando electrodos BDD [Butrón et al., 2007]. Además, este reactor ha sido también aplicado para la incineración electroquímica de *p* y *o*-cresol [Nava et al., 2006]. En este trabajo se empleará este electrolizador para evaluar los electrocatalizadores DSA diseñados en esta tesis, para la incineración de una solución que simula un efluente que contienen azul índigo generado por la industria textil



CAPÍTULO 2

DESARROLLO **EXPERIMENTAL.**



2. Desarrollo experimental

En el presente capítulo se muestran las soluciones y equipos empleados para los estudios experimentales. Así mismo, se describe la metodología de preparación de los electrocatalizadores y su caracterización, para determinar el intervalo de corriente óptima que permite la producción en grandes cantidades de radicales hidroxilo. Posteriormente, se describe la metodología del proceso de electroincineración global en una celda de flujo FM01-LC, a diferentes condiciones hidrodinámicas.

2.1. Soluciones empleadas en el estudio electroquímico.

Se prepararon soluciones empleando reactivos de grado analítico y agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en un sistema Mill-Q™. La solución del colorante índigo fue preparada a 340 ppm de índigo (536 ppm DQO), en 0.05M NaCl. La solución tiene una conductividad de 5 mS cm^{-1} y un pH de 4.79. Es importante mencionar que las composiciones de la solución se asemeja a los efluentes de lavado de mezclilla de la industria textil [Butrón et al., 2007].

Los reactivos empleados para la estimación de la DQO (Método colorimétrico a reflujo cerrado) fueron Ag_2SO_4 , HgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_7$ y H_2SO_4 , todos de la marca J. T. Baker grado R. A.

Para la determinación de concentración de cloruros se empleó una solución de 0.5M AgNO_3 y $\text{KCl}_{(\text{sat})}$.

2.2. Equipos y materiales

En la presente sección se describirá los equipos y materiales empleados para la preparación de los electrocatalizadores y para los estudios de las electrólisis.



2.2.1. Equipo y material empleado para la preparación de los electrocatalizadores.

Se empleo una mufla con una capacidad de temperatura máxima de 1100° C marca Lindberg y una parrilla de agitación thermolyne (modelo Cimarec).

2.2.2.- Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis

Se empleó una celda típica de tres electrodos, con capacidad de 100 ml fabricada de vidrio Pyrex. Como electrodos de trabajo se utilizaron los electrodos ECP_16, ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T (que son preparados en este trabajo), con un área expuesta de 1 cm². Como contraelectrodo fue usada una barra de carbono, y como electrodo de referencia se empleó un Hg/Hg₂SO_{4(s)}/K₂SO_{4(sat)} (Fig. 2.1). Es importante mencionar que todos los potenciales fueron corregidos y reportados vs. SHE (electrodo normal de hidrogeno, por sus siglas en inglés), 615 mV vs. SSE.



Figura 2.1. Celda típica de tres electrodos empleada para las electrolisis,
A) Electrodo de Trabajo, B) Contra electrodo y C) Electrodo de Referencia (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄)



2.2.3.- Reactor FM01-LC utilizado para los estudios de macroelectrólisis

Se empleó una celda electroquímica tipo filtro prensa FM01-LC, donde se utilizó un electrodo de trabajo, ECP16_MA, con un área disponible en la celda de 72 cm^2 , como contraelectrodo se empleó una placa de titanio platinada con un área de 136 cm^2 y para medir el potencial de electrodo se utilizó un electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ (Fig. 2.2).

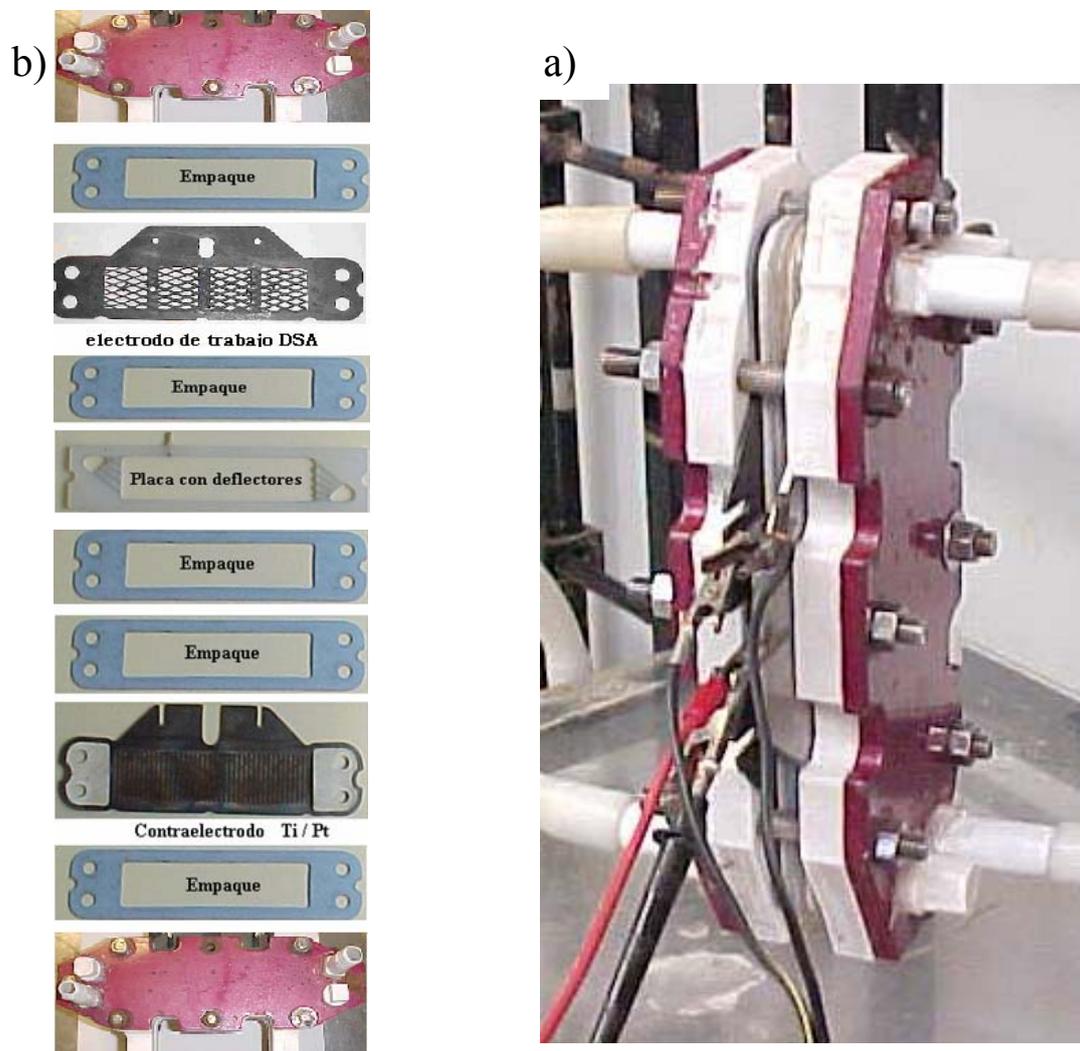


Figura 2.2. (a) Vista vertical del reactor electroquímico FM01-LC utilizado para realizar las pruebas de macroelectrólisis, (b) componentes del reactor.



El reactor FM01-LC se acopló a un sistema hidráulico que permite la recirculación segura de la solución que contiene azul índigo. Como se muestra en la Fig. 2.3 el sistema consta de una bomba centrífuga marca Cole-Palmer modelo TE-5-MD-HC para mantener la recirculación constante de la solución, un rotámetro Flow-Meter modelo F-44376LH-8, la tubería es de material Master Flex C-Flex 6424-16 de 0.5 pulgadas, mientras que las válvulas y conexiones son de PVC.

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

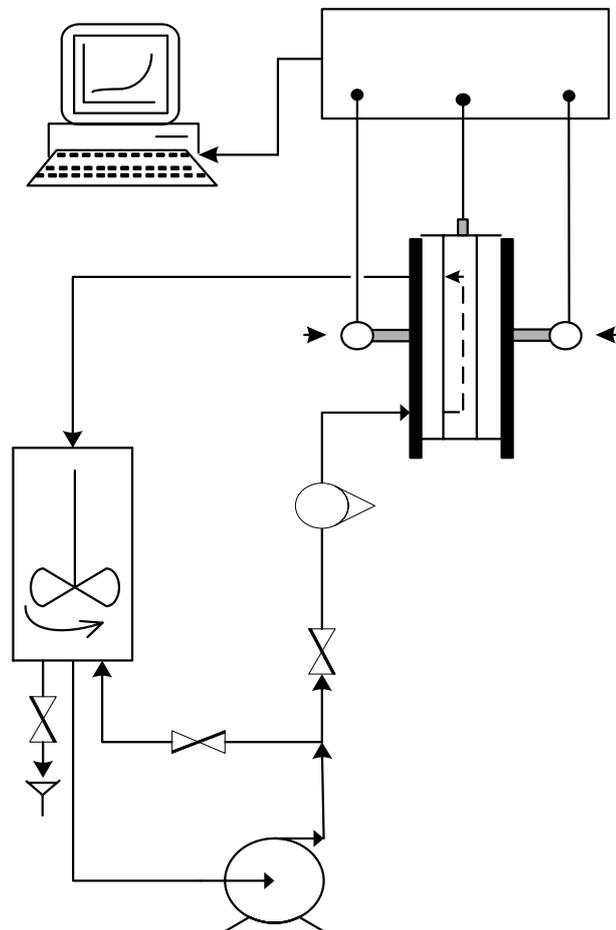


Figura 2.3. Sistema hidráulico usado para la mineralización del colorante índigo en la celda FM01-LC. (a) Contenedor del electrolito, (b) rotámetro, (c) electrodo de trabajo, (d) bomba, (e) electrodo de referencia, (f) contra electrodo.



2.2.4. Equipo utilizado para llevar a cabo las electrólisis.

En todos los estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis, se empleó un potencióstato -galvanostato PARTM modelo 273 A (Fig 2.3), el cual está conectado a una computadora personal con interfase de adquisición GPIB, que trabaja con el software Echem M270. Para los estudios de la macroelectrólisis, el potencióstato-galvanostato fue conectado a un Booster, que a su vez se adaptó a una fuente de poder KepcoTM. Con este dispositivo, se pueden obtener corrientes de hasta 10 Amperes, con un potencial de acoplamiento de 20 V y para la determinación del potencial de celda en el reactor FM01-LC, se utilizó un multímetro de alta impedancia AgilentTM.

2.2.5. Equipo empleado para el seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO) y la determinación de color.

Para el seguimiento de la DQO se empleó un baño seco LAB LINE Modelo 2008 (Fig. 2.4) y un espectrofotómetro Genesys 20 (Fig. 2.5).

Y para el seguimiento de color se empleo un espectrofotómetro Genesys 20.

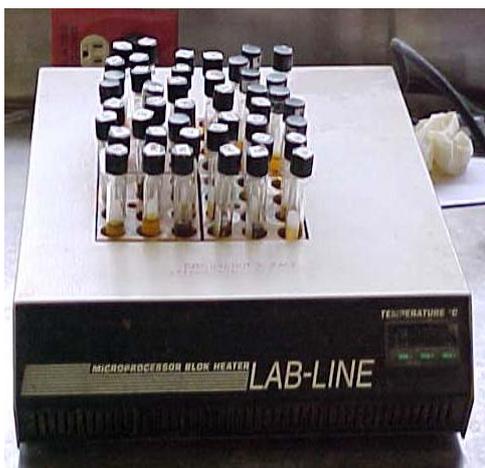


Figura 2.4. LAB LINE Modelo 2008



Figura 2.5 Espectrofotómetro Genesys 20



2.2.6. Equipo empleado para la determinación de concentración de cloruros.

Se empleó un puente salino, vasos de precipitados con una capacidad de 50ml de la marca pyrex, una de parrilla de agitación marca thermolyne (modelo Cimarec), una probeta graduada de 50 ml. marca pirex, un electrodo de referencia XR200 (SSE) y un multímetro de alta impedancia Agilent™.

2.3. Metodología de preparación de los electrocatalizadores por el método Pechini.

En esta sección se describe la metodología para la preparación de los electrocatalizadores, comenzando desde el pretratamiento del sustrato metálico, la preparación del precursor polimérico, seguido de la aplicación y del tratamiento térmico preparado por la vía del precursor polimérico.

2.3.1. Pretratamiento del sustrato metálico.

El soporte metálico utilizado en la preparación de electrodos ha sido el titanio. Este metal válvula es el más ampliamente utilizado en la fabricación de electrodos DSA por sus especiales propiedades: resistencia a la corrosión electroquímica, baja densidad y estabilidad mecánica.

En el pretratamiento se persigue un doble objetivo.

- i) Eliminar la capa de óxido superficial que pasiva al metal (TiO_2). Este óxido es un aislante eléctrico y poco vinculado con el metal base, por lo que es necesario limpiar la superficie para poder usar este sustrato como colector de corriente de la capa de óxidos electro-catalíticos sobre el cual está soportado el catalizador.
- ii) Aumentar la rugosidad del electrodo con el fin de aumentar la adherencia del electrocatalizador al sustrato.



La metodología del pretratamiento del sustrato es la siguiente:

1.- Se coloca el número de mallas desplegadas de titanio como se muestra en la Figura 2.6, de las dimensiones correspondientes, en HCl concentrado de grado reactivo, de tal manera que cumpla con la siguiente relación (1):

$$\frac{(\text{área extendida de la malla})}{(\text{volumen HCl})} = \frac{(128\text{cm}^2)}{(1000\text{cm}^3)} = 0.128\text{cm}^{-1} \quad (1)$$

2.- Se lleva a cabo un ataque químico sumergiendo las mallas de titanio en ácido clorhídrico durante 1 hora a ebullición a 70° C como se muestra en la Fig. 2.7.

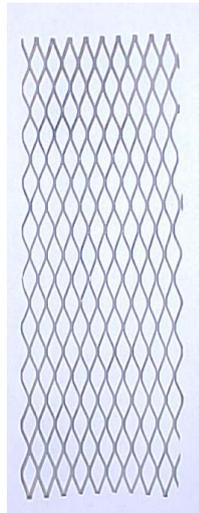


Figura 2.6. Malla de Titanio desplegada



Figura 2.7. Ataque químico del Titanio

3.- Una vez finalizado el ataque químico, las mallas se extraen, para posteriormente sumergirlas en HNO₃ concentrado, durante 5 minutos, en donde se eliminan los cloruros de titanio formados en la superficie del electrodo.

4.- Como último paso se enjuaga el electrocatalizador con abundante agua desionizada y se dejan secar a temperatura ambiente.



2.3.2.- Preparación del precursor polimérico.

Los reactivos empleados son descritos en la Tabla 2.1:

TABLA 2.1. Reactivos empleados para la preparación de la tinta, todos son reactivos analíticos.

REACTIVO	Formula Química	Abreviatura	Catalogo
Acido hexacloroirídico hidratado	$H_2IrCl_6 \cdot XH_2O$	AHCI	Alfa AESAR
Tricloruro de Titanio	$TiCl_3$	TC	Alfa AESAR
Cloruro de Estaño	$SnCl_4$	CS	Alfa AESAR
Cloruro de Antimonio	$SbCl_3$	CA	Alfa AESAR
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	EG	Sigma Aldrich
Ácido cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	AC	J.T. Baker

Se prepararon cinco electrodos de acuerdo con la siguiente metodología:

1.- Se agregan las proporciones de Etilenglicol| (**EG**) y Acido Cítrico (**AC**), de acuerdo con las relaciones molares mostradas en la Tabla 2.2; posteriormente la mezcla se calienta a 60° C, con agitación, hasta disolución total.

2.- Se agrega el Acido hexacloroirídico hidratado (**AHCI**), posteriormente, se aumenta la temperatura a 75° C, con agitación, manteniéndola hasta que la solución sea homogénea. Posteriormente, se agrega cloruro de estaño, cloruro de antimonio o tricloruro de titanio; dependiendo del electrocatalizador que se desea preparar de acuerdo a las diferentes composiciones mostradas en la Tabla 2.2, hasta la homogenización; después se disminuye hasta temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 2.8.



Fig. 2.8. Solución Precursor ECP_16M.



TABLA 2.2. Composición química y tratamiento térmico de los electrocatalizadores preparados mediante el precursor polimérico

Nombre del electrocatalizador	Composición	Relación molar	T(° C)	# aplicaciones
ECP_16	Ti/ IrO ₂	16 EG : 0.12AC: 0.0296 Ir:	550	8
ECP_16M	Ti/ IrO ₂ -SnO ₂ – Sb ₂ O ₅	16 EG : 0.12AC: 0.0296 Ir: 0.0296 Sn : 0.0004 Sb (1.5%)	500	8
ECP_16MA	Ti/ IrO ₂ -SnO ₂ – Sb ₂ O ₅	16 EG : 0.12AC: 0.0296 Ir: 0.0296 Sn : 0.0004 Sb (1.5%)	550	8
ECP_17T	Ti/ IrO ₂ - SnO ₂ – TiO ₂	16 EG : 0.12AC: 0.0296 Ir: 0.01184 Ti (40%): 0.0004 Sn (1.5%)	550	8

Es importante distinguir las diferencias de cada electrocatalizador: en ECP_16 el iridio, es el único óxido metálico sobre este electrocatalizador. En ECP_16M y ECP_16MA, la relación molar de las composiciones de los electrocatalizadores, es la misma, pero la temperatura de activación es diferente. El ECP_17T tiene una composición molar diferente a los electrocatalizadores mencionados anteriormente, se distingue por las proporciones de metal y de sustituir el antimonio por titanio.

Los metales que se están incorporando en el electrocatalizador son seleccionados por sus propiedades, el dióxido de iridio es utilizado para la oxidación del agua a oxígeno y protones. [Conminellis et al., 2003]. Los óxidos de estaño y de antimonio confieren propiedades electro-catalíticas que promueven la generación de radicales hidroxilos sobre el sitio activo de estos óxidos [Correa et al., 1997]. Finalmente, el TiO₂ incrementa la estabilidad química y mecánica de estos electrocatalizadores.



2.3.3. Aplicación y tratamiento térmico del electrocatalizador preparado con precursores poliméricos.

La metodología de la aplicación y tratamiento térmico para los electrocatalizadores es la siguiente:

1.- La solución precursora de cada uno de los electrocatalizadores mencionados en la tabla 2.2 se debe mantener en agitación todo el tiempo que dura la aplicación sobre el sustrato metálico.

2.- La aplicación de la solución precursora, sobre el sustrato metálico, es mediante un pincel suave preferentemente de pelo de camello, humedeciendo bien la superficie, pero sin que llegue a gotear. Una vez aplicada la disolución, se deja secar al aire durante unos minutos.

3- El electrodo seco proveniente de la etapa anterior, se introduce en una mufla durante 5 minutos a 100° C, con el propósito de polimerizar el recubrimiento. Posteriormente, se extrae el electrocatalizador y se deja enfriar a temperatura ambiente.

4.- Se repite el paso 2 y 3 para obtener las capas requeridas para cada electrocatalizador

5.- La activación de los electrodos se da por una hora a temperatura 500 o bien 550 °C, según sea el caso, con el propósito de obtener una capa oxidada y evitar la formación de óxidos de estaño o titanio con estados de oxidación mayor, que desmejoran las propiedades del electrodo. Conviene no superar la temperatura de 600° C para evitar la formación de TiO₂, que empeoran sensiblemente las propiedades de los electrodos DSA.



2.4.- Metodología para la caracterización de los electrodos (microelectrólisis).

En esta sección se describe la metodología para la caracterización de los electrodos utilizando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría. La primera técnica permite evaluar el estado de la superficie de los electrocatalizadores. La segunda técnica permite la construcción de las curvas I-E, para evaluar las propiedades electrocatalíticas de los electrocatalizadores para la generación de OH[•]. Finalmente, la tercera técnica permite evaluar la estabilidad química y mecánica de los electrocatalizadores.

2.4.1.- Metodología para la caracterización del estado superficial de los electrocatalizadores en 1 M de H₂SO₄.

La caracterización de los electrocatalizadores fue llevada a cabo en la solución modelo empleando la celda de tres electrodos mencionada en el punto 2.2.2. El intervalo de estudio estuvo comprendido entre $0.4 \leq E \leq 1.4$ V vs. SHE (electrodo normal de hidrogeno, por sus siglas en inglés), iniciando el barrido en la dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés).

2.4.2.- Metodología empleada para la caracterización de la interfase electrocatalizadores / NaCl / índigo / H₂O.

En un primer estudio, se realizaron una serie de cronoamperogramas obtenidos sobre los electrodos ECP_16, ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, en la celda mencionada en el punto 2.2.2, empleando la solución modelo para estos estudios.

Los cronoamperogramas fueron llevados a cabo en el dominio de pulso del potencial comprendidos entre $0.6 \leq E \leq 2.7$ V vs. SHE, a partir del OCP, para cada electrodo, durante 10 seg. Posteriormente, se construyeron curvas i-E a



diferentes tiempos de muestreo, siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 2.9. A través del análisis de las curvas de polarización fue posible encontrar los dominios de potencial de las diferentes reacciones de oxidación del agua.

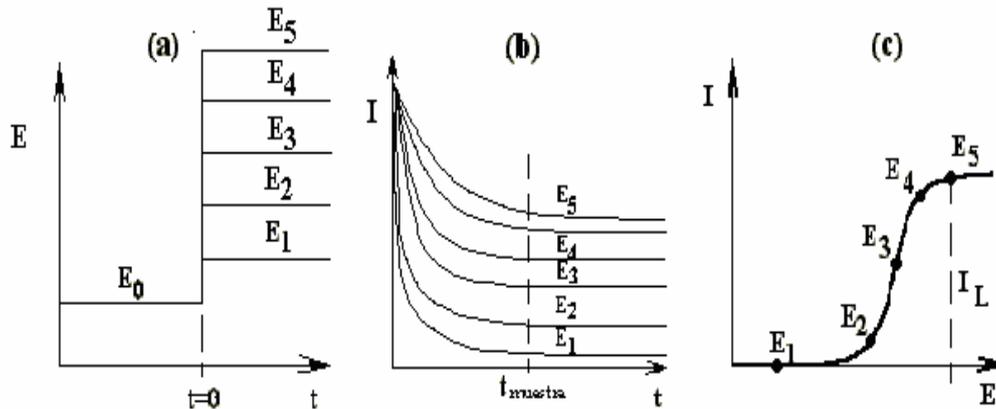


Figura 2.9.- Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E .

2.4.3 Metodología para la prueba de vida acelerada.

Las pruebas de vida acelerada fueron llevadas a cabo sobre los electrodos ECP_16M, ECP_16MA Y ECP_17 con área expuesta de 1 cm^2 , para cada una de las pruebas, con el propósito de evaluar la estabilidad química de estos electrodos, conducidas a condiciones extremas de electrólisis (Fig. 2.10). En estas pruebas se aplicó una densidad de corriente $J=1 \text{ A cm}^{-2}$ en la solución modelo.

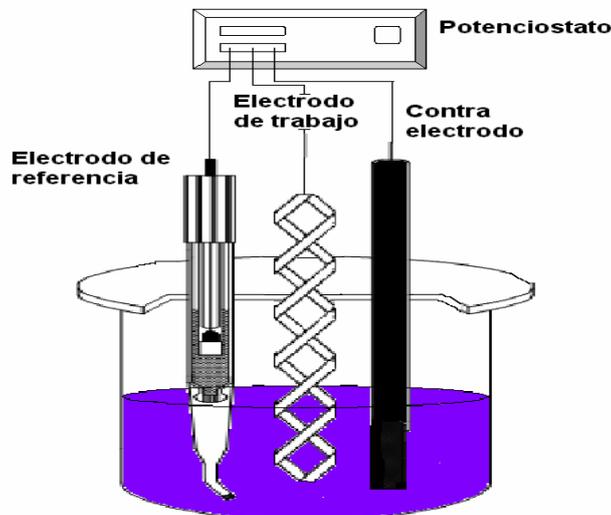


Fig. 2.10 Celda empleada para las pruebas de vida acelerada.



2.5.- Metodología empleada en el estudio de incineración electroquímica del colorante textil índigo en el reactor FM01-LC equipado con los electrocatalizadores DSA (macroelectrólisis).

En esta sección se describe la metodología para los estudios de macroelectrólisis, en la degradación del colorante textil índigo, utilizando un reactor FM01-LC (Fig. 2.2), el cual ha sido descrito en la sección 2.2.3, equipado con el electrocatalizador ECP_16MA. La selección de este electrocatalizador se discute a detalle en el capítulo 3.

El seguimiento de la cinética de mineralización del colorante textil índigo se realizó mediante la determinación del color, determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) y determinación de concentración de cloruros. La primera técnica permite evaluar cualitativamente el seguimiento de decoloración de la solución modelo en un intervalo de tiempo. La segunda técnica determina la cantidad de materia orgánica presente en el agua electrolizada. Finalmente, la tercera técnica permite determinar la concentración de cloruros que se encuentra en la solución con respecto al tiempo.

Antes de las macroelectrólisis, se realiza un pretratamiento electroquímico en la superficie del electrodo para obtener estabilidad y resultados reproducibles, utilizando una solución 1M HClO₄ aplicando 10 mA cm⁻² durante 30 minutos, a una velocidad de flujo volumétrico de 58.33 cm³ s⁻¹.



Los parámetros del reactor FM01-LC, se muestra en la siguiente Tabla 2.3:

Tabla 2.3 Parámetros del reactor FM01-LC

Altura del electrodo (B)	4.0 cm
Espacio del canal (S)	0.9 cm
Longitud del electrodo (L)	16 cm
Área del electrodo (A)	112 cm ²
Volumen del promotor de turbulencia (VPT)	5 cm ³
Volumen del canal del reactor $V_c = B \cdot S \cdot L$	57.6 cm ³
Fracción vacía adimensional $\varepsilon = 1 - (VPT/V_c)$	0.91
Área transversal $A_T = B \cdot S$	3.6 cm ²
Volumen del reactor $V_R = B \cdot S \cdot \varepsilon \cdot L$	52.41 cm ³
Diámetro equivalente $d_e = 2 \cdot B \cdot S / (B + S)$	1.47 cm
Volumen a electrolizar (V_E)	1000 cm ³

Es importante mencionar que los estudios de macroelectrólisis se llevaron a cabo a diferentes condiciones hidrodinámicas, por medio del número de Reynolds (Re) a partir de la ec. 2.1, [Walsh, et. al., 1993]:

$$Re = \frac{u d_e}{\nu} \quad (2.1)$$

En este número se establece una proporción entre las fuerzas de inercia ($u d_e$) y las fuerzas viscosas (ν) en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Donde d_e es el diámetro equivalente (ver tabla 2.3) y (u) es velocidad lineal de flujo en cm s^{-1} donde es calculada a partir de la ec. 2.2:

$$u = \frac{Q}{A_T \varepsilon} \quad (2.2)$$

donde Q es el flujo volumétrico ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), A_T es la área transversal (cm^2) y ε es la fracción vacía adimensional estas dos últimos parámetros se muestra en la tabla 2.3.



2.5.1.- Seguimiento de la electrólisis mediante la determinación del color.

El seguimiento de la electrólisis mediante la determinación del color fue llevado a cabo con muestreos de 5 ml por intervalos de 15 minutos hasta observar la decoloración de la solución modelo. Posteriormente, el análisis fue registrado en el espectrofotómetro Genesys 20 con una longitud de onda de 639 nm.

2.4.4 Seguimiento de la electrólisis mediante DQO.

La demanda química de oxígeno (DQO), es una prueba que acelera artificialmente el proceso de biodegradación que realizan los microorganismos, mediante un proceso de oxidación forzada, utilizando oxidantes químicos y condiciones debidamente estandarizadas, que tiene como objeto garantizar la reproducibilidad en las determinaciones de la materia orgánica contenida en una solución. [Mol Labs, 2004]

La demanda química de oxígeno fue medida por el método de digestión con reflujo cerrado [APHA, 1995], el análisis fue registrado en el espectrofotómetro Genesys 20 con una longitud de onda de 626 nm. La descripción detallada de esta técnica se encuentra en [Butrón, 2007]

2.5.3.- Seguimiento de la electrólisis mediante la determinación de cloruros.

La determinación de cloruros fue evaluada por titulación usando 0.5M AgNO₃ donde fue valorizada por mediciones potenciométricas. En la Figura 2.11 se muestra el dispositivo empleado para la determinación de cloruros.

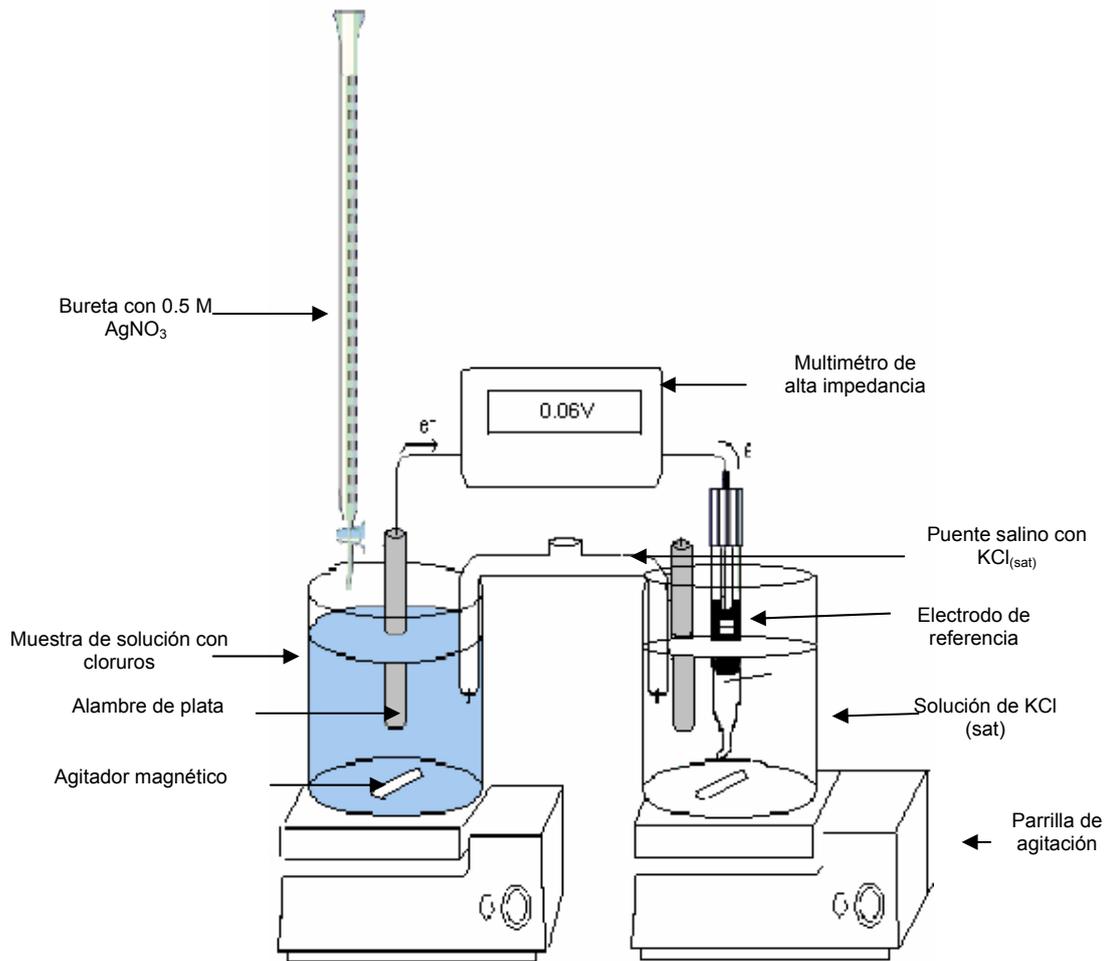


Figura 2.11 - Esquema para determinar la concentración de cloruros.

2.5.4. Desempeño del reactor FM01-LC

El análisis de desempeño de las electrolisis llevadas a cabo en el reactor electroquímico FM01-LC son analizadas por medio de la eficiencias integrales de corriente de mineralización, que permite cuantificar la corriente requerida para la electro-incineración de la materia orgánica, con respecto a la carga total que pasa en el sistema. La eficiencia integral de corriente de mineralización (Φ) es descrita por la ecuación 2.3:

$$\phi = 4FV \frac{[DQO_{t=0} - DQO_{t+\Delta t}]}{i\Delta t} \quad (2.3)$$



donde i es la corriente en amperes ($A=C s^{-1}$), t es el tiempo en segundos, F es la constante de Faraday ($96487 C mol^{-1}$), V el volumen del electrolito en el sistema (cm^3), DQO_t y $DQO_{t+\Delta t}$ es la demanda química de oxígeno al tiempo $t=0$ y $t+\Delta t$, respectivamente de la electrólisis en ($mol cm^{-3}$).

A partir de los potenciales de celda (E_{celd}), obtenidos a lo largo de la electrólisis, se estimó el consumo de energía (E_c) para la celda FM01-LC, por medio de la ecuación 2.4 [Walsh, 1993].

$$E_c = \frac{4 F E_{celd}}{\phi V_m} * \frac{1}{3.6} \quad (2.4)$$

donde E_{celd} está en volts, V_m es el volumen molar en $cm^3 mol^{-1}$. El valor 3.6 es un factor de conversión que permite obtener E_c en unidades de $KW h m^{-3}$ y a partir del consumo de energía se calcula el costo de energía (\$) por medio de la ecuación 2.5 [Walsh, 1993].

$$\text{\$} = 0.2 \frac{\text{\$}}{Kwh} * E_c \quad (2.5)$$



CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTROCATALIZADORES



Caracterización de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA Y ECP_17T, empleando una solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.

En este capítulo se caracterizaron los electrocatalizadores ECP_16M (Ti/ IrO₂ - SnO₂ - Sb₃O₅), ECP_16MA (Ti/ IrO₂ - SnO₂ - Sb₃O₅) y ECP 17 (Ti/ IrO₂ - SnO₂ - TiO₂); utilizando voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría, con el propósito de seleccionar un electrocatalizador DSA que favorezca la generación de los radicales OH, para ser aplicado en el reactor electroquímico FM01-LC, en pruebas de electro-incineración masiva.

3.1. – Caracterización del estado superficial de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T en 1 M de H₂SO₄.

En la figura 3.1 ((a)-(d)) se muestran cuatro voltamperogramas cíclicos que caracterizan los electrodos ECP_16, ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, respectivamente, en una solución 1M de H₂SO₄ a 25° C. El intervalo de estudio estuvo comprendido entre $1.4 \text{ V} \leq E \leq 0.4 \text{ V}$ vs. SHE.

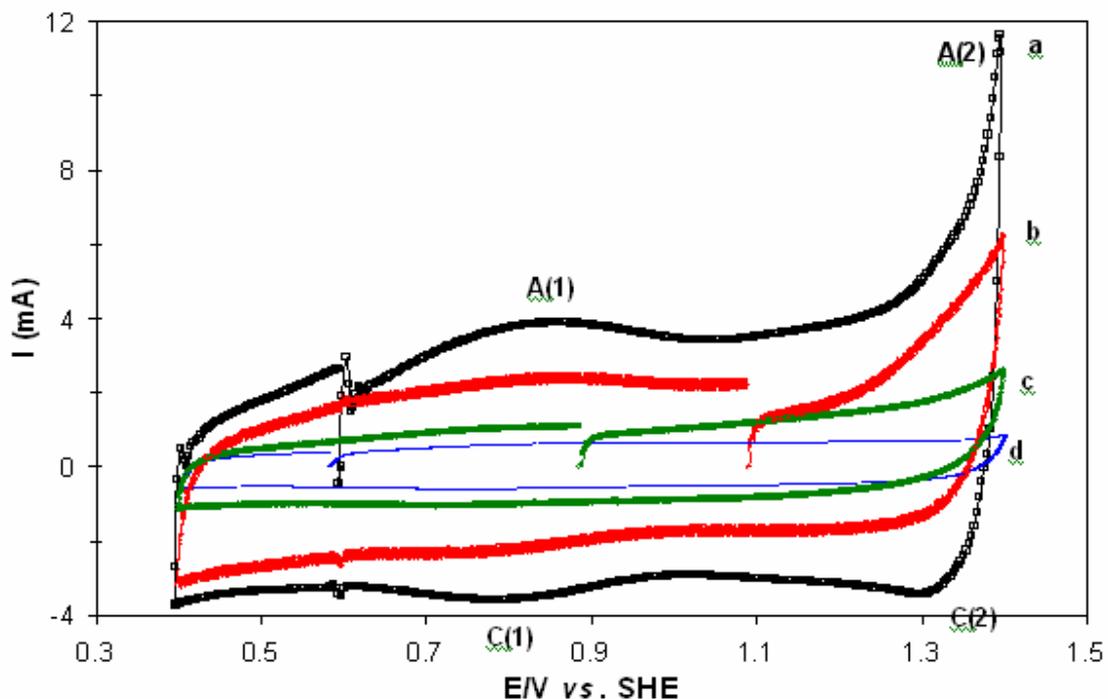


Figura 3.1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 1 M H₂SO₄ A 25° C, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. (a) ECP_16; (b) ECP_16M, (c) ECP_16MA; (d) ECP_17T



De la Figura 3.1, se analizó cada uno de los voltamperogramas comenzando con (a) ECP_16, mostrando un OCP de 0.6 V y detectando dos procesos redox; el primero corresponde A(1)/C(1) y el segundo A(2)/C(2). De acuerdo con la bibliografía el proceso A(1)/C(1) corresponde al par Ir(III)/Ir(IV), mientras que el proceso A(2)/C(2) corresponde al par Ir(IV)/Ir(VI), mostrando un comportamiento típico de los electrodos de IrO₂ [Michaud et al., 2002]. Este voltamperograma se utilizó como patrón de referencia, para observar las modificaciones que se producen al introducir los óxidos de estaño, antimonio y titanio, sobre los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T.

El voltamperograma ECP_16M (Fig. 3.1(b)), muestra una modificación que consiste en el aumento del potencial de circuito abierto de 1.1 V, además no fueron distinguidos los procesos redox mostrados en la figura 3.1(a) y el área de voltamperograma es más pequeña. Esto se debe a la dispersión de los depósitos y al dopaje al electrodo.

El voltamperograma ECP_16MA (Fig. 3.1(c)), muestra un aumento del potencial de circuito abierto de 0.3 V, comparado contra el mostrado en la Fig. 3.1(a); en este voltamperograma tampoco fueron detectados los procesos redox mostrados en la Fig. 3.1(a). Es importante distinguir que el área del voltamperograma es más pequeña, que la obtenida en la Fig. 3.1(a).

En el voltamperograma obtenido sobre el ECP_17 (Fig 3.1(d)), muestra una disminución del potencial de circuito abierto de (0.05 V), que es ligeramente menos negativo que el obtenido en la Figura 3.1(a); así mismo, no se detectaron los procesos redox A(1)/C(1) y A(2)/C(2), y el área del voltamperograma, de la corriente anódica y catódica, es más pequeña que la obtenida en los voltamperogramas antes descritos.



Los voltamperogramas mostrados en la Fig 3.1((b)-(c)), presentaron modificaciones en el potencial de circuito abierto, con respecto al obtenido sobre el electrodo de IrO_2 (Fig 3.1(a)). Por otro lado, en estos mismos voltamperogramas no se detectaron los procesos redox asociados al IrO_2 .

A través de la caracterización voltamperométrica se mostró que los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T (Fig. 3.1(b)-(d)), han sido modificados con los metales Sn, Sb y Ti. Es importante mencionar que las composiciones químicas que se muestra en la tabla 2.2, de cada uno de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, fueron asignadas de acuerdo a las metodologías de proporción, descrita en la referencia [Correa, 2003]. Un análisis de los electrocatalizadores por SEM-EDX o bien rayos X, ayudaría a comprobar los óxidos formados en la superficie de cada electrocatalizador antes mencionados. Sin embargo, esto último estuvo fuera de las posibilidades de este trabajo de tesis.

A continuación, se presenta un estudio de las propiedades electrocatalíticas de estos electrocatalizadores.

3.2 Estudio de las propiedades electrocatalíticas de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, en la interfase electrocatalizador / NaCl / índigo / H_2O .

En la Figura 3.2 ((a)-(c)), se muestran las curvas I vs. E ; construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos sobre los electrodos ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, respectivamente, en la solución modelo que contiene el colorante índigo.

En la Figura 3.2 ((a)-(c)), se observa que a valores de potencial entre $0.6 \leq E \leq 1.40$ V vs. SHE, se tiene una zona de corrientes capacitivas. Es importante remarcar que a potenciales comprendidos entre $1.40 \leq E \leq 1.7$ V vs. SHE, las



corrientes obtenidas en los electrocatalizadores ECP_16M (Fig 3.2(a)) y ECP_17T (Fig, 3.2(c)), presentan una tendencia, y a $E > 1.7$ V, ésta se modifica, indicando una modificación en el mecanismo de la oxidación del agua. Sin embargo, el electrocatalizador ECP_16MA (Fig 3.2(b)), presenta un comportamiento diferente a los electrocatalizadores, antes descritos, en el intervalo $1.40 \leq E \leq 1.7$ V vs. SHE.

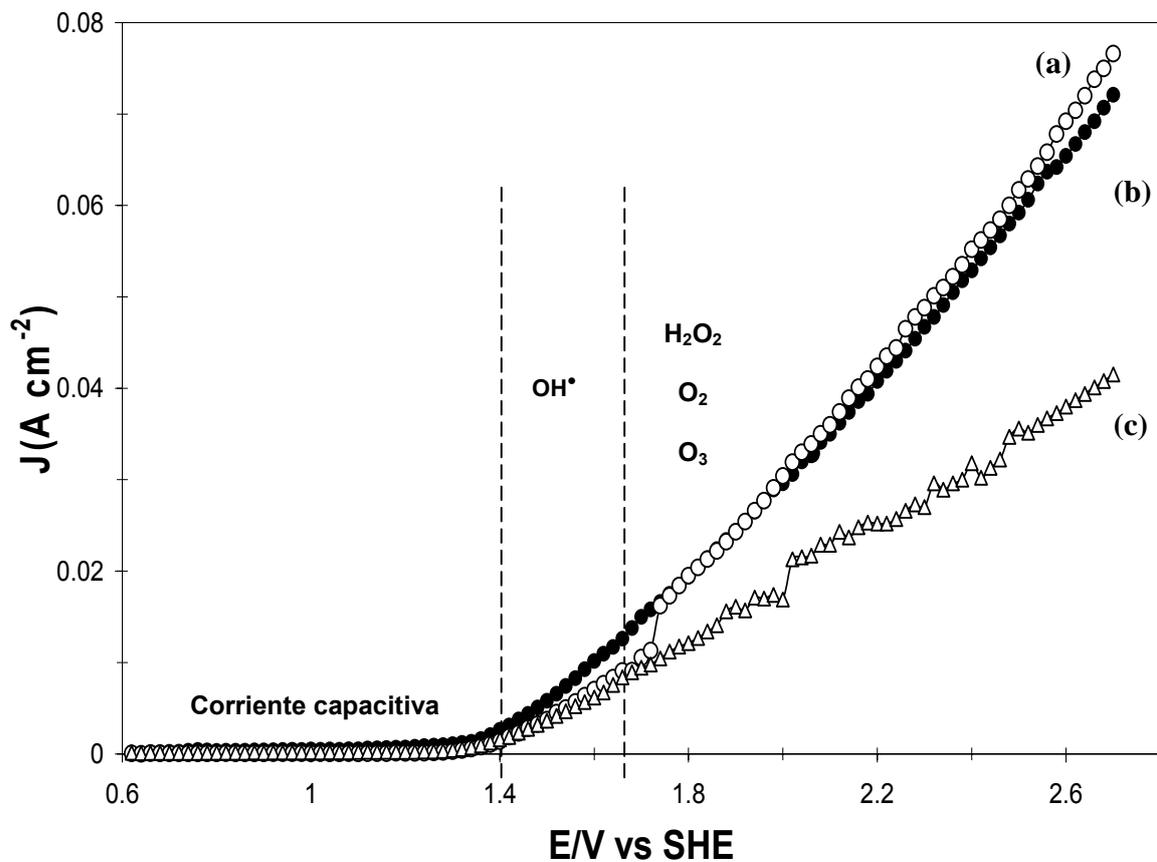


Figura 3.2. Curva de j vs. E , construida a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos: (a) ECP_16M, (b) ECP_16MA y (c) ECP_17T, en la solución modelo que simula un efluente generado por la industria textil (3000 ppm de NaCl y 340 ppm de índigo (536 ppm DQO)), a un tiempo de muestreo de 10 seg.

En la Figura 3.3 ((a)-(c)) se muestran las pendientes Táfel para los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, respectivamente, en presencia de la solución modelo, obtenidas del análisis de la Figura 3.2.

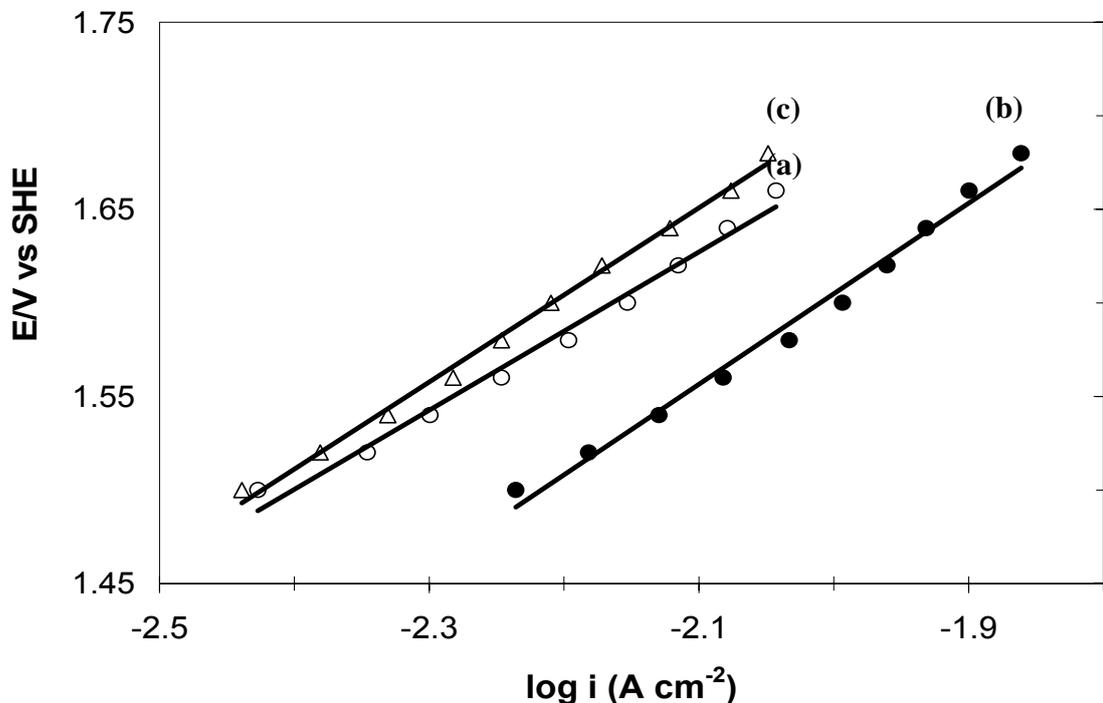


Figura 3.3 Curva E vs. log j construida a partir de las curvas J-E (similares a las mostradas en la Fig. 3.2), (a) ECP_16M, (b)ECP_16MA y (c) ECP_17T.

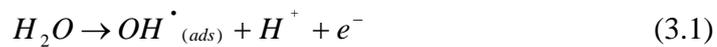
Del análisis de la Figura 3.3 ((a)-(c)), se evaluaron las pendientes Tafel dando valores de $0.489 \text{ V década}^{-1}$ para el ECP_16M, $0.428 \text{ V década}^{-1}$ para el ECP_16MA y $0.503 \text{ V década}^{-1}$ para el ECP_17T. La modificación de los dominios de potencial, donde se evalúa la pendiente Tafel, consideró la linealidad de la curva E vs. Log j, en el intervalo de potencial de $1.45 \leq E \leq 1.7 \text{ V vs. SHE}$.

Los valores obtenidos para las pendientes Tafel de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, obtenidos en este trabajo, son superiores a los reportados por Comninellis y colaboradores [Comninellis et al., 2002], quienes reportan valores de $0.25 \text{ V por década}$. Sin embargo, es importante mencionar que Comninellis y colaboradores trabajaron con un electrocatalizador $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_3\text{O}_5$. La diferencia entre los electrocatalizadores obtenidos en este trabajo y el



realizado por Comninellis, puede ser debida a la preparación del electrocatalizador y al medio electrolítico de caracterización.

Por otro lado, a través del análisis de las pendientes obtenidas en este trabajo, se observó que la cinética de reacción es más lenta respecto a las obtenidas por Comninellis y colaboradores [Correa et al., 2003]. No obstante de lo antes mencionado, en este trabajo se asume que a potenciales comprendidos entre $1.45 \leq E \leq 1.7$ V, la oxidación del agua ocurre con un electrón para formar el OH^\bullet de acuerdo con la reacción 3.1.



Una manera de demostrar la formación del OH^\bullet , es corroborada por medio de estudios de macroelectrólisis, que se mostrará en el siguiente capítulo.

3.3 Prueba de vida acelerada de los electrocatalizadores.

Estas pruebas tienen como finalidad demostrar cuanto tiempo durarán los electrodos trabajando continuamente, es decir, trabajando todos los días del año las veinticuatro horas.

Las pruebas de vida acelerada fueron llevadas a condiciones extremas de electrolisis a $J=1 \text{ A cm}^{-2}$ en la solución modelo que contiene índigo. Es importante mencionar, que en una operación de electrolisis normal, para la generación de OH^\bullet , se debe aplicar una densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} , como fue descrita en la sección 2.3. De esta manera en las pruebas de vida acelerada se imponen 200 veces la densidad de corriente que en una electrolisis normal.



Del análisis de la Fig 3.4 se observa que el potencial del ECP_16MA comienza alrededor 2.5 V, manteniéndose constante hasta un $t \sim 85000$ s, indicando un tiempo de vida de 6 meses con 17 días. El electrodo ECP_16M y ECP_17T, presentaron un tiempo de vida de 5 meses con 26 días y 5 meses con 7 días, respectivamente.

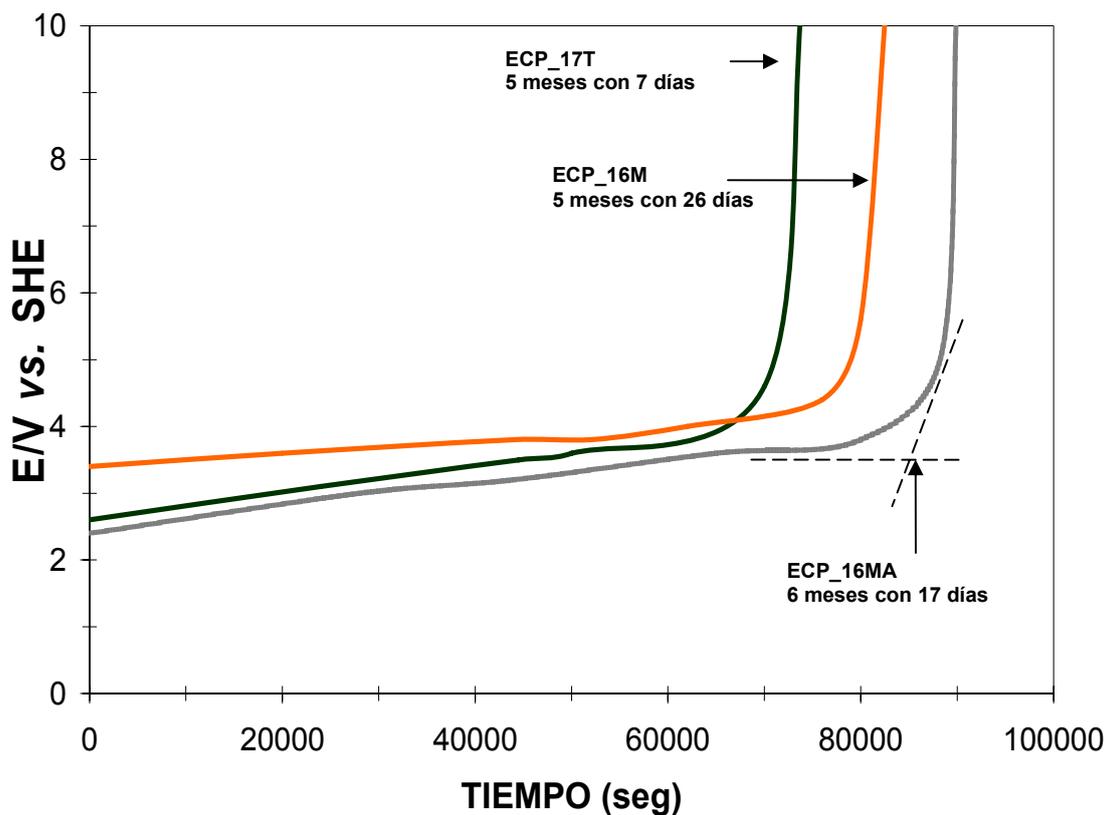


Figura 3.4.- Pruebas de vida aceleradas de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA Y ECP_17T; evaluados en solución modelo que simula un efluente generado por la industria textil, $J_{ap} = 1 \text{ amp cm}^{-2}$

Las pruebas de vida acelerada indicaron que el electrocatalizador ECP_16MA tiene un tiempo de vida mayor, comparadas con los electrocatalizadores ECP_16M y ECP_17T.

La desactivación de estos electrodos se suele producir por una combinación de los diversos mecanismos, que ocurren en las dos interfases clave que controlan la



estabilidad de estos sistemas: la interfase sustrato-óxido y la interfase óxido-disolución [Montilla, 2003] los posibles mecanismos de desactivación pueden ser por: pasivación del sustrato metálico, disolución del depósito o bien decapado del depósito.

El análisis de los rayos X a los diferentes tiempos que dura la vida acelerada, ayudaría a la determinación de la causa de la desactivación de los electrocatalizadores. Esto último estuvo fuera de las posibilidades de este trabajo de tesis.

Conclusiones

Con la caracterización voltamperométrica llevada a cabo a los diferentes electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, se observaron las modificaciones sobre la superficie de los electrodos, indicando que estos electrocatalizadores base IrO₂, habían sido modificados con los metales Sn, Sb y Ti.

El estudio de microelectrólisis en la interfase EC/NaCl/índigo/H₂O, indicó que en los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, se forman los radicales OH[•], en un intervalo de potencial comprendido entre $1.40 \leq E \leq 1.7$ V vs. SHE, y de densidad de corriente comprendida entre $5 \leq J \leq 10$ mA cm⁻²

Por otro lado, la vida media favorece al electrocatalizador ECP_16MA debido a que este presentó una vida de trabajo de 6 meses y medio. Los electrocatalizadores ECP_16M y ECP_17T, presentaron un tiempo de vida de 5 meses con 26 días y 5 meses con 7 días, respectivamente. Es importante mencionar que el siguiente capítulo se evaluará el electrocatalizador ECP_16MA en estudios de incineración electroquímica (macroelectrólisis) en un reactor FM01-LC, con el propósito de evaluar la viabilidad técnica y económica de estos materiales en la electroincineración de materia orgánica, con respecto a los electrodos BDD.



CAPÍTULO 4.

Aplicación del reactor FM-01LC para
la incineración electroquímica
empleando una solución modelo
que simula un efluente textil que
contiene azul índigo.



4.1 Aplicación del reactor electroquímico FM-01LC para la incineración electroquímica de la materia orgánica contenida en una solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.

En este capítulo se muestra la electro-incineración de la solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo en un reactor FM01-LC equipado con los electrocatalizadores ECP_16MA. Las electrólisis fueron conducidas a una densidad de corriente de 6.94 mA cm^{-2} , donde se favorece la generación de radicales OH^\bullet sobre el electrodo ECP_16MA, a diferentes números de Reynolds, comprendidos entre $70 \leq \text{Re} \leq 300$.

La cinética de degradación del colorante textil índigo en el reactor FM01-LC se realizó mediante la determinación de color, demanda química de oxígeno (DQO) y concentración de cloruros. Además, se muestra el desempeño de la tecnología electroquímica, así como un estimado preliminar de los costos de dicho reactor electroquímico.

En la Figura 4.1 se muestran los resultados experimentales del decaimiento normalizado de color como función del tiempo de la electrólisis a los diferentes números Re mostrados dentro de la Figura, aplicando una $J = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$ para todas las condiciones hidrodinámicas.

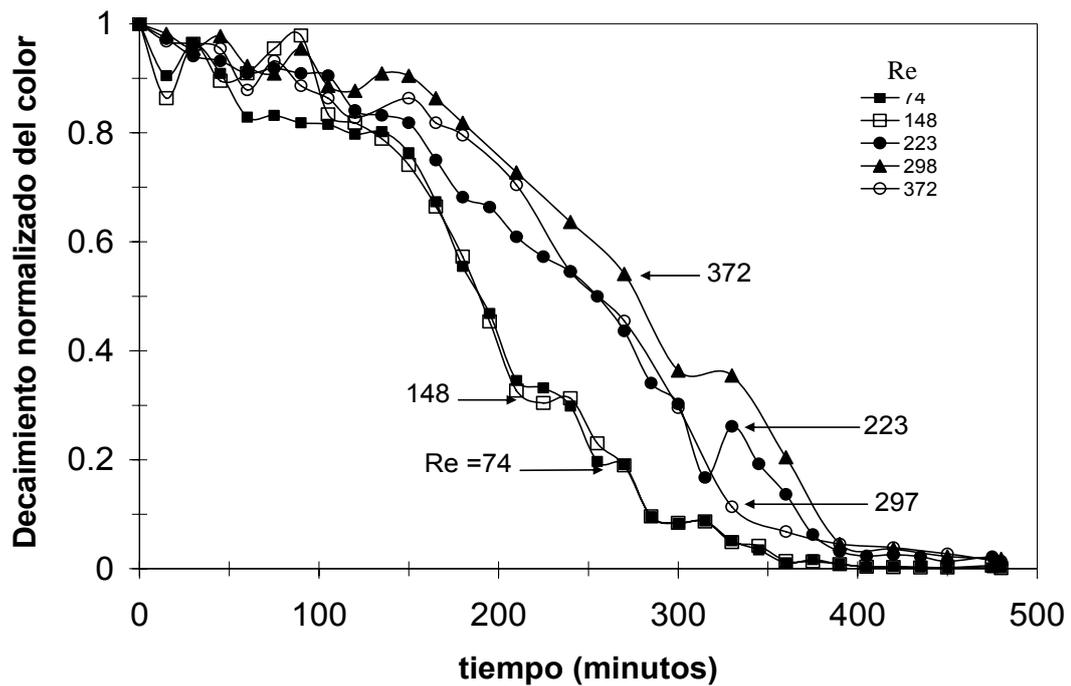


Figura 4.1 Decaimiento normalizado del color ($\lambda = 639 \text{ nm}$) vs. tiempo, en el reactor FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$.

Del análisis de la Figura 4.1 se observa que en los dos primeros valores del número de Reynolds (Re) en 74 y 148, se presenta un mayor decaimiento de color en comparación con los otros Re . Por otro lado, al tiempo de 400 minutos para los cinco Re se obtiene la eliminación del color del $\sim 99\%$. Así mismo, se observó que no existe una relación directa con el decaimiento de color y la hidrodinámica. Esto último puede estar asociado a un mecanismo complejo de degradación del colorante. Además, es importante recordar, que el reactor FM01-LC no tiene una membrana de separación entre el ánodo y cátodo; esto puede dar lugar a reacciones subsecuentes, reducción en el cátodo de los productos de oxidación inducidos en el ánodo.

Por otro lado, en la Figura 4.2 se muestran los resultados del decaimiento normalizado de la demanda química de oxígeno (DQO), de las electrólisis similares a las obtenidas en la Figura 4.1.

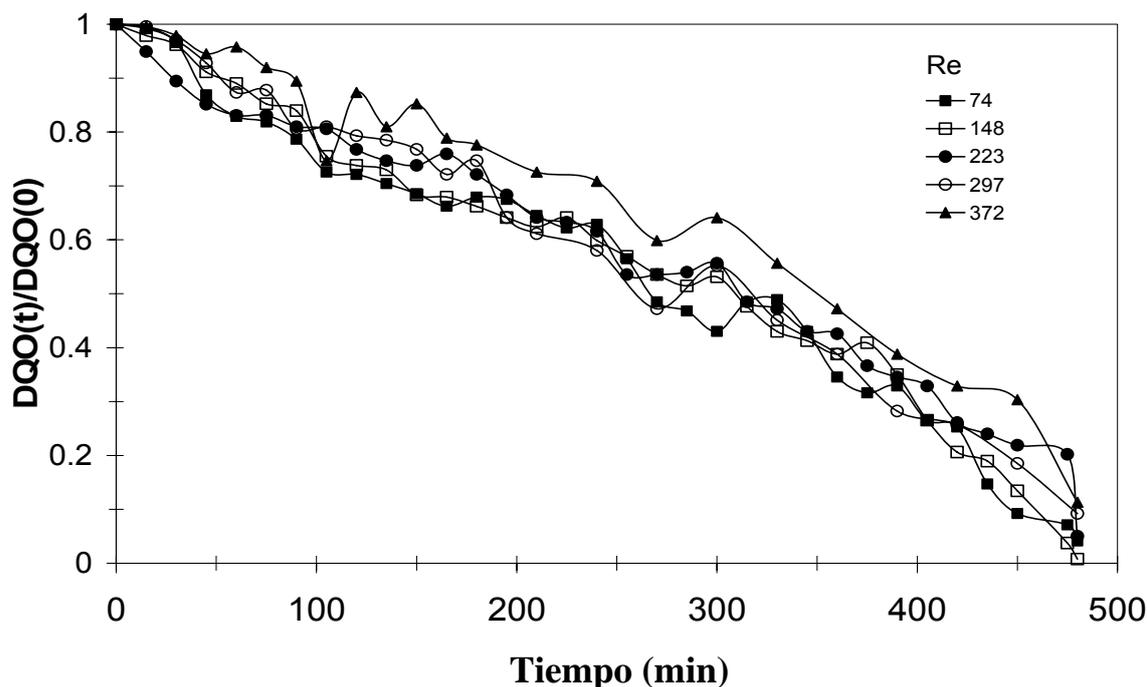


Figura 4.2 Decaimiento normalizado de la DQO vs. tiempo, en el reactor FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$

Del análisis de la Figura 4.2, se observa que conforme el tiempo de electrólisis avanza, disminuye el DQO para cada Reynolds de manera lineal, indicando que la materia orgánica está siendo oxidada por la presencia de los radicales hidroxilos, formados sobre el electrodo. Por otra parte, el decaimiento de la demanda química de oxígeno tampoco se ve favorecida con la hidrodinámica, como fue mostrada en el decaimiento de color en la Figura 4.1. El hecho que no se favorezca la mineralización con respecto con la convección, sugiere que el mecanismo de oxidación del colorante es complejo.

Estudios de mineralización de *p*- y *o*-cresol empleando electrodos BDD, obtenidas en el reactor FM01-LC, indicaron una mejora en la mineralización en ambas moléculas orgánicas, como función de la convección, cuando la mineralización era inducida por la acción BDD(OH[•]) [Nava et al., 2007]. Sin embargo, estos mismos autores informaron que dicha mineralización no estaba limitada por la transferencia materia, debido a un mecanismo complejo de mineralización. Por otro lado, estudios similares al presentado en este trabajo fueron conducidos para la degradación del índigo en el reactor FM01-LC



utilizando electrodos BDD, obteniendo una degradación del 100%, llamando la atención, que la mineralización fue independiente de la *convección* [Butrón et al., 2007]. El hecho que en este trabajo se ha llegado a una mineralización del 100% a los diferentes números de Reynolds, indica que la oxidación es conducida por la acción del $M(OH^{\bullet})$. Esto último es mejor a lo reportado por Dogan y Turkdemir [Dogan et al., 2005], quienes reportaron una mineralización parcial del índigo (60%) sobre electrodos de platino. La baja mineralización obtenida por Dogan y Turkdemir esta asociada con el material empleado como ánodo (platino), debido a que este electrodo favorece la reacción de evolución de cloro activo (cloro (Cl_2), ácido hipocloroso ($HOCl$) y ion hipoclorito (OCl^-)), que es una mezcla de agentes oxidantes más débiles que el OH^{\bullet} .

La figura 4.3 muestra la cinética de la degradación de cloruros en el reactor FM01-LC de las electrólisis similares mostradas en la figura 4.1 y 4.2.

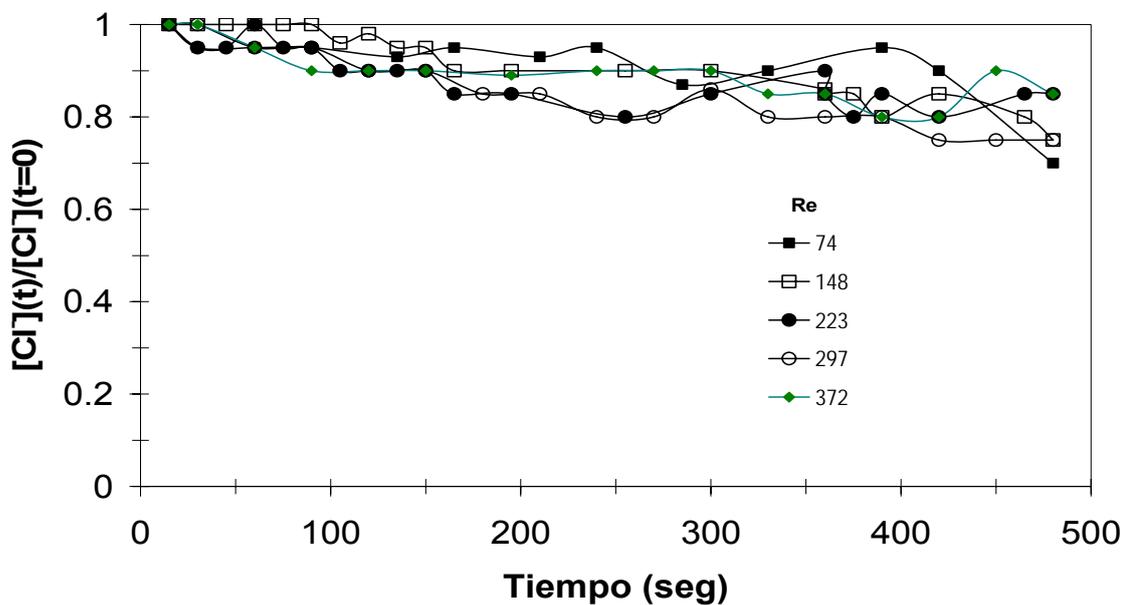


Figura 4.3 Decaimiento normalizado de cloruros vs. tiempo, en el reactor FM01-LC equipado con el electrodo ECP_16MA. Solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO)), $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, $A = 72 \text{ cm}^2$ y $V_s = 1000 \text{ cm}^3$.



Del análisis de la figura 4.3, se observa que la degradación de cloruros disminuye ligeramente durante el transcurso de la electrólisis entre un 10 y 25%. Además la cinética tampoco es favorecida con la hidrodinámica. Estos últimos resultados comparados con los obtenidos con los electrodos de platino, donde la reacción de cloro activo es importante [Dogan et al., 2005], indican que la degradación de la materia orgánica, por vía de radicales $M(OH^{\bullet})$, es la reacción que predomina en el electrocatalizador ECP_16MA, como fue indicado por los experimentos de DQO previamente discutidas y de los estudios de microelectrólisis mostrados en el capítulo 3.

4.2 Desempeño de la electro incineración del índigo en el reactor FM01-LC equipado con electrocatalizador ECP_16MA

Un parámetro importante para caracterizar el desempeño de la electro incineración en el reactor FM01-LC es la eficiencia integral de corriente de mineralización (ec. 2.3), que fue calculada a partir de los valores obtenidos de DQO mostrados en la Figura 4.2, para cada una de las electrólisis llevadas a cabo a los diferentes número de Reynolds. En la Figura 4.4 se muestra la eficiencia de corriente de mineralización vs. mineralización del índigo.

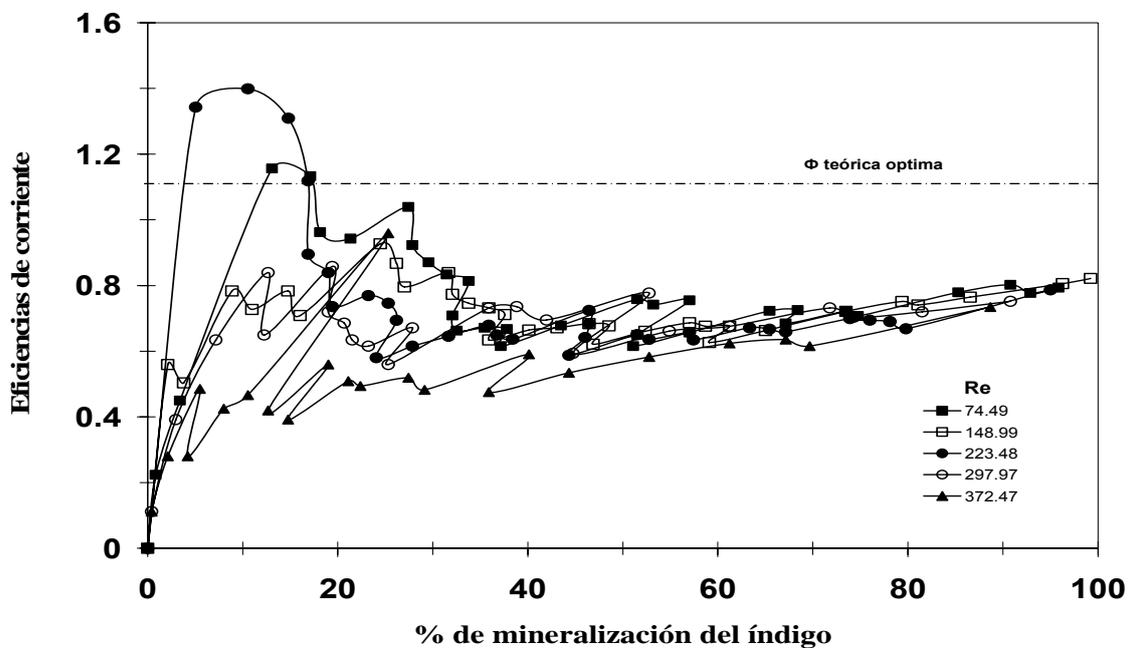


Figura 4.4 Eficiencia de corriente de mineralización durante las electrólisis mostrada en la Figura 4.2.



Del análisis de las Figuras 4.4 se observa que en el intervalo del 0-20% de mineralización, se presenta un máximo de eficiencia integral de corriente para todos los diferentes Reynolds. Es importante mencionar que en este dominio se obtuvieron eficiencias de corrientes mayores que la teórica ($\phi = 1$). Esto puede estar asociado a que la oxidación inicial del índigo forma subproductos oxidantes, los cuales auto-catalizan la oxidación de la materia orgánica, favoreciendo la eficiencia de corriente de mineralización. Posteriormente, a mineralizaciones $>20\%$, se presenta una disminución de la eficiencia de corriente de mineralización, debido a la disminución de cantidad de subproductos oxidantes y de materia orgánica.

No obstante, de lo antes mencionado, la eficiencia de corriente de mineralización de la solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo es satisfactoria debido a que en todos los Re estudiados, ésta eficiencia integral de corriente de mineralización (Φ) obtuvo valores del 80%, para un 100% de mineralización. Es importante mencionar que la eficiencia de corriente de mineralización tampoco fue favorecida con la convección, debido a la complejidad del mecanismo global de degradación de la materia orgánica.

A continuación se muestran estudios sobre consumo de energía (E_c), para la solución modelo como función del número de Reynolds para un 88% de mineralización, Fig.4.5. La estimación del consumo de energía fue por medio de la ecuación 2.4.

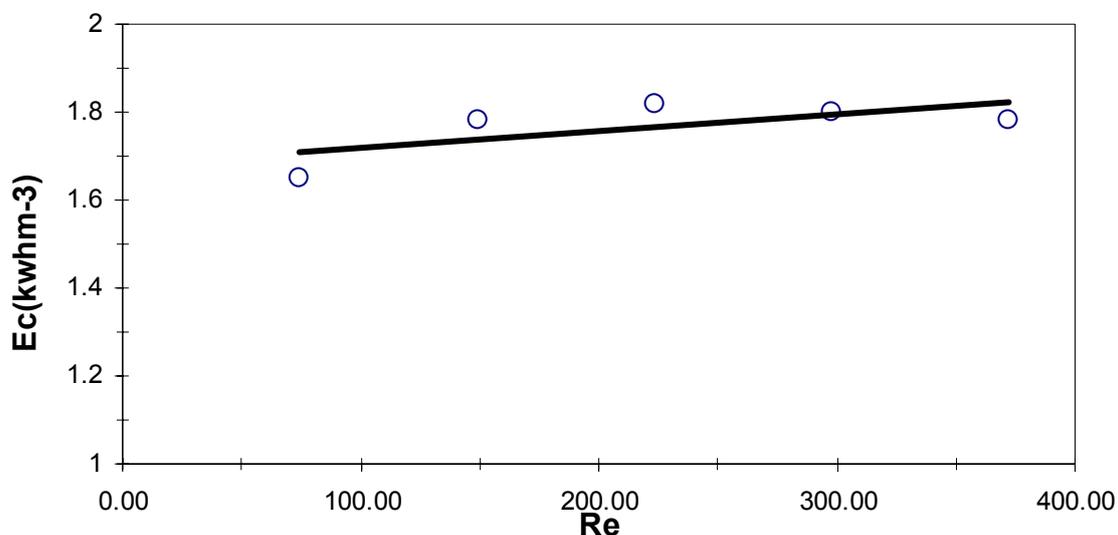




Figura 4.5 Consumo de energía vs. Re en el electrolizador FM01-LC, evaluando al 88% de degradación de índigo a partir de las electrólisis mostradas en la Figura 4.2

Del análisis de la Figura 4.5, se observa que el consumo de energía es invariante con la convección, indicando que el desempeño de la electrólisis es independiente de la hidrodinámica.

A partir de los datos de consumo de energía mostrados en la Figura 4.5, se calcularon los costos de energía por electrólisis (Figura 4.6), empleando la ecuación 2.5. Los costos en el consumo de energía por m^3 de solución modelo tratado, esta dado en dólares americanos por m^3 .

Del análisis de la Figura 4.6, se observa un costo promedio de \$ 0.35 dólares para los Re estudiados en este trabajo.

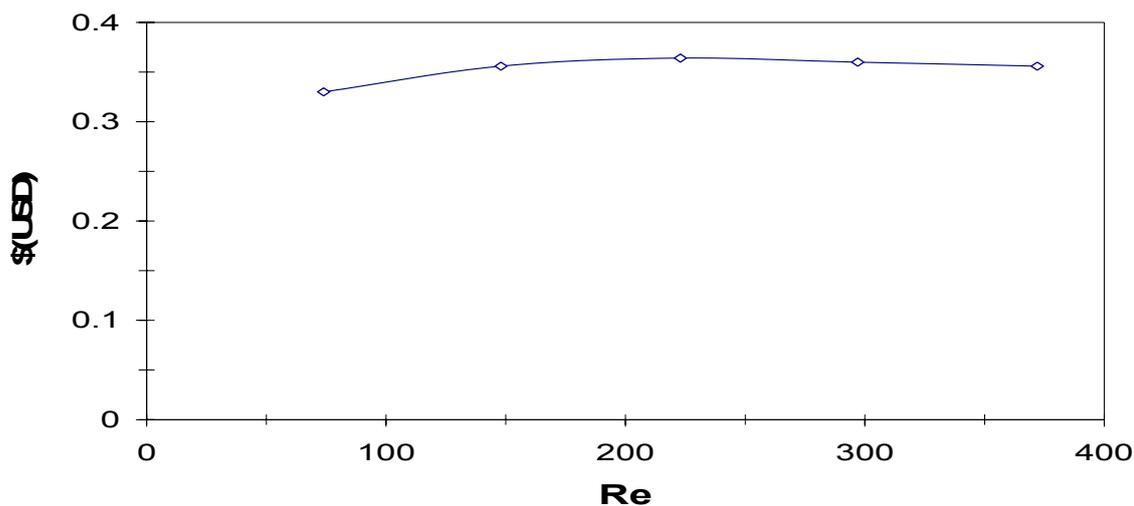


Figura 4.6 Costo de mineralización por electrólisis vs. Re, para las electrólisis mostradas en la figura 4.2.

Es importante destacar que los costos mostrados en la Figura 4.6, solamente considera el consumo de energía por electrólisis.

Con el estudio presentado en este capítulo, se demostró que la degradación del índigo fue llevada a cabo por vía de los radicales $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ formados por la oxidación del agua en la superficie del ECP_16MA. Esto último fue obtenido mediante la aplicación de una densidad de corriente de $j = 6.94 \text{ mA cm}^{-2}$, que es la condición de operación donde se da la formación de $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$. Además, el



mecanismo de mineralización de la materia orgánica obedece a un mecanismo complejo. Es importante mencionar que un estudio HPLC (cromatografía de líquidos de alta presión, por sus siglas en inglés) ayudaría identificar los subproductos de oxidación del índigo, sin embargo, esto último estuvo fuera de los alcances de este trabajo.

4.3 Estimado preliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP (industrial) equipado con el electrocatalizador ECP_16MA para la incineración electroquímica de una solución que simula un efluente textil que contiene azul índigo generado por la industria textil.

Para tener un panorama más amplio del impacto de la tecnología electroquímica propuesta, se realizó un estudio preliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP, utilizado a nivel industrial [Walsh et. al., 1993]. La base de cálculo para el estimado fue de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($8 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$).

Para el escalamiento del reactor FM01-LC ($A_{\text{anódica}} = 112 \text{ cm}^2$) a FM21-SP ($A_{\text{anódica}} = 6610 \text{ cm}^2$), se consideraron las semejanzas geométricas de los electrodos y manteniendo constante el espesor del canal. Es importante mencionar, que estas consideraciones son elementales para el escalamiento de un reactor (semejanzas geométricas) [Goodridge *et al.*, 1995]. Sin embargo, un diseño a detalle de un reactor para su aplicación comercial requiere de otro tipo de parámetros que en este trabajo no fueron considerados, sin que esto implique que no son importantes. Para la base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ se requiere de un electrodo ECP_16MA con una $A_{\text{anódica}} = 297\,600 \text{ cm}^2$. Las dimensiones obtenidas para el escalamiento del FM01-LC a FM21-SP, se muestran en la Tabla 4.1

Del análisis de la tabla 4.1, se puede observar que las dimensiones de los ánodos entre el FM01-LC y el FM21-SP, se incrementan 59 veces, mientras que el área del cátodo incrementa 39 veces. El hecho de que el ánodo



incrementa su área por un factor de 59 es debido a la forma tridimensional del ánodo que además se encuentra soportado sobre una placa; mientras que el cátodo es bidimensional como se mostró en la figura 2.2.

Tabla 4.1 Dimensiones del FM01-LC y FM21-SP

	FM01-LC	FM21-SP
Volumen del reactor en un canal (cm ³) ($V_r=B*S*H$)	52	2044
Ancho (B) (cm)	4	25
Longitud en un canal (H) (cm)	16	100
Espesor (S) (cm)	0.9	0.9
Area transversal $A_T=B*S$ (cm ²)	3.6	22.5
Número de canales	1	45
Área del ánodo en contacto con la solución en un canal (cm ²)	112	6610
Área del cátodo en contacto con la solución en un canal (cm ²)	64	2500
Área total del ánodo en contacto con la solución en los canales (cm ²)	111.6	297600
Área total del cátodo en contacto con la solución en los canales (cm ²)	64	112500
Diámetro hidráulico $d_e=(2*B*S)/(B+S)$	1.5	1.7
Volumen a electrolizar por día V_e (L)	3	8000

Por otra parte, en la tabla 4.2 se muestra un estimado preliminar de costos considerando un área del ánodo de 297 600 cm² para escala industrial (FM21-SP).

Tabla 4.2. Estimado de costos del FM21-SP

Descripción	Costo (\$ USD)	porcentajes
Costo de las placas frontales (polipropileno de alta densidad)	\$7 958	8.2%
Costo total de los electrodos ECP_16MA(Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅)*.	\$68 448	70.1%
Costo total de los electrodos platinizados (cátodos)**.	\$15 188	15.6%
Costo de mano de obra por construcción del reactor.	\$6 000	6.1%
Costo total aproximado del reactor electroquímico.	\$97 594	100.00%

* \$ 0.2 USD cm⁻².

**\$ 0.31 USD cm⁻².



Del análisis, de la Tabla 4.2, se observa que el 70.1% del costo total de la tecnología propuesta en este trabajo, está determinada por el costo de los electrodos ECP_16MA. Cabe mencionar que el grupo de electroquímica de la UAM-I, realizó un trabajo para incineración electroquímica del índigo en el reactor REM-CL equipado con BDD; así mismo realizó un estimado de operación y de construcción del reactor electroquímico, tomando una base de calculo para el estimado de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($8 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$) [Butrón, 2007], observándose que el estimado de costo de la tecnología fue 4.6 veces mayor con respecto al obtenido en este trabajo.

Por otro lado, en la figura 4.7 se muestran los costos estimados de operación para el tratamiento de un efluente textil, empleando la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo y considerando una base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$. Este cálculo fue realizado considerando la solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo.

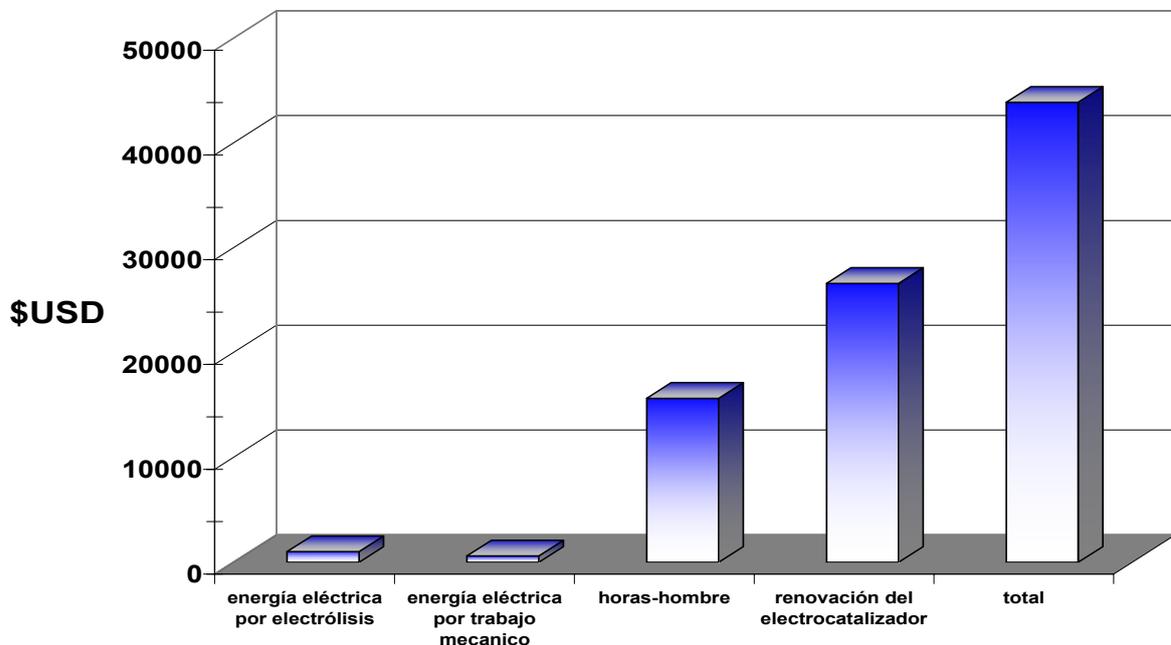


Figura 4.7 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el FM21-SP con electrodos ECP_16MA. Solución modelo que simula un efluente textil que contiene azul índigo (3000 ppm NaCl y 340 ppm índigo (536 ppm DQO).Base de calculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$.



Del análisis de la figura 4.7 se observa que el mayor costo de operación para el tratamiento electroquímico, está asociado a la renovación semestral de los electrocatalizadores. Es importante destacar que la vida acelerada de este electrocatalizador es alrededor de 6 meses con 17 días. Los costos de operación incluye las hora-hombre, considerando tres turnos de una persona, el consumo de energía por trabajo mecánico y por electrólisis, representando un costo estimado total de todo el proceso de \$ 43 896 USD para el tratamiento de 2900 m³ año¹.

Es importante destacar que no se realizó un estudio comparativo entre procesos biotecnológicos, debido a que esto último, esta fuera de los alcances de este trabajo. Sin embargo, es necesario considerar que los tratamientos biotecnológicos, emplean amplias superficies de terreno, con altos costos de funcionamiento (control y personal), y que además presentan lentas cinéticas de degradación. Mientras que el proceso electroquímico propuesto en este trabajo permite cinéticas rápidas y por lo tanto son tecnologías compactas [Butrón. 2007].

.

.



CAPÍTULO 5.

Conclusiones y Trabajo a futuro.



5. Conclusiones y Trabajo a futuro.

5.1 Conclusiones:

Se prepararon tres electrocatalizadores DSA con mezcla de óxidos metálicos por ruta del precursor polimérico, ECP_16M (Ti/ IrO₂ -SnO₂ - Sb₂O₅), ECP_16MA (Ti/ IrO₂ -SnO₂ - Sb₂O₅) y ECP 17 (Ti/ IrO₂ - SnO₂ - TiO₂). Posteriormente, se caracterizaron los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, por medio de voltamperometría, observándose que estos electrodos desfavorecían la evolución de oxígeno como se pretendía.

Estudios de microelectrólisis aplicado a los ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, empleando una solución modelo que simula un efluente real de la industria textil (536 ppm DQO, en 3000 ppm NaCl, pH= 4.79, conductividad de 5 mS cm⁻¹), indicaron que en los tres electrocatalizadores, se forman los radicales M(OH[•]), en un intervalo de potencial comprendido entre $1.40 \leq E \leq 1.7$ V vs. SHE, y de densidad de corriente comprendida entre $5 \leq J \leq 10$ mA cm⁻². Por otro lado, la prueba vida media indicó que el electrocatalizador ECP_16MA, presentó una vida de trabajo 6 meses y medio, siendo este criterio el que permitió seleccionar este electrodo para su aplicación en la mineralización masiva en el reactor FM01-LC.

La electroincineración masiva del índigo en el reactor FM01-LC equipado con los electrodos ECP_16MA, a diferentes condiciones hidrodinámicas y $J= 6.94$ mA cm⁻², mostró un decaimiento normalizado de color, observándose que no existe una relación directa con la degradación de color y la hidrodinámica. Esto último puede estar asociado a un mecanismo complejo de degradación del colorante.

La eficiencia integral de corriente de mineralización en el reactor FM01-LC equipado con electrocatalizador ECP_16MA, presento valores del 80%, para un 100% de mineralización, con un costo promedio de tratamiento global que incluye un balance , materia y horas hombres, 14.8 USD m⁻³.



Finalmente, se llevó a cabo un estimado preeliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP (industrial) equipado con el electrocatalizador ECP_16MA para una base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$. Este estudio preliminar mostró que el costo del reactor, está determinado por el empleo del electrodo ECP_16MA ($\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$), con un costo del reactor integral de \$97 594 USD. Es importante destacar que dichos costos no incluyen la ingeniería civil, ni los servicios dado que esto último estuvo fuera de los alcances de este trabajo.

Este trabajo mostró la viabilidad técnica y económica del proceso de incineración electroquímica de una solución que simula un efluente textil real que contiene azul índigo. Esto permitirá la aplicación de este proceso de electro incineración, algo que con los electrodos BDD es muy costosos (4.6 veces mayor que el obtenido con el ECP_16MA). El proceso electroquímico novedoso de mineralización empleando el reactor electroquímico propuesto en este trabajo rompen un paradigma en el tratamiento de efluentes de la industria textil, debido a que es posible obtener un 100% de mineralización, además, de un 100% de degradación de color, algo que no es posible por las tecnologías híbridas existentes en el mercado, que aplican una combinación de métodos físicos-químicos y biotecnológicos.



5.2 Trabajo a Futuro

- Determinar la composición química de los electrocatalizadores ECP_16M, ECP_16MA y ECP_17T, por SEM-EDX (microspia de barrido electrónico-rayos x de electrones dispersos, por sus siglas en inglés) o bien rayos X.
- Realizar un estudio de HPLC (cromatografía de líquidos de alta presión, por sus siglas en inglés) para identificar los sub-productos de degradación que se producen en el transcurso de la mineralización de índigo, para identificar las especies difíciles de degradar.
- Optimización del ECP_16MA para un tiempo de vida de ≥ 2 años, con el propósito de bajar costos.
- Estudiar la composición química del efluente tratado al final de la electrólisis con el propósito de ubicar su posible reusó en alguna etapa del proceso textil. Esto último impactará en el consumo de agua, además de que se tendría una tecnología de circuito cerrado.
- Recuperar el CO_2 producido durante el proceso de incineración electroquímica, para dar un valor agregado al proceso, y de esta manera con el punto anterior promover un proceso de cero descarga.



REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA



Referencia Bibliográfica

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

S. Trasatti. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. Electrochim. Acta. 45 (2005) 2377-2385.

F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vásquez, A. Aldaz. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. Journal of applied electrochemistry 28 (1998) 607-612.

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

P.M. Pechini. United States Patent office, 3330697, (1967).

C. L.P.S. Zanta, Pierre-Alan Michaud, Ch. Comninellis, Adalgisa R. de Andrade and Julien. F.C Boodts, Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment J. appl electrochem, 33 :1211-1215, (2003).

A. S. Pilla, E. O. Cobo, M. M. E. Duarte, D. R. Salinas. Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells. Journal of applied electrochemistry 27 (1997) 1283-1289.

D. Profeti, T. A. F, Lassali and P. Olivi. Preparation of the polymeric precursor method: characterization and lifetime study. Journal of applied electrochemistry (2006) 36: 883-888.

C.A. Martinez-Huitle, M. A. Quiroz, C. Comninellis, S. Ferro, A. De Battisti. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes. Electrochimica Acta 50 (2004) 949-956.



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

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

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

E. Butrón, Diseño, construcción y caracterización de un reactor electroquímico de flujo cruzado multietapas (REM-CL) para la incineración electroquímica de un efluente textil que contiene azul índigo, UNAM, Fes Zaragoza, (2007).

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

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

B. Marselli, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, and C. Comninellis. Electrogenation of Hydroxyl Radical on Boro-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society.* 150 (3) D79-D83 (2003).

L. Santo, R. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades electrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 6, 866-872, 2004.



X. Chen, F. Gao, G. Chen. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. Journal of applied electrochemistry (2005) 35:185-191.

R.G. Freitas, R.T.S. Oliveira, M. C. Santos, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechine method. Materials Letters 60(2006) 1906-1910.

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

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

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

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

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

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

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



Referencia Bibliográfica

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

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

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