



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Incineración electroquímica de una vinaza en un reactor electroquímico FM01-LC empleando un electrodo dimensionalmente estable (DSA).

T E S I S.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO.

PRESENTA:

DÍAZ RAMÍREZ YAZMIN

Asesor: Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Mayo de 2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JUQ/007/09

ASUNTO: Asignación de Unidad

ALUMNO: DÍAZ RAMÍREZ YAZMIN
PRESENTE

En respuesta a su solicitud de asignación de (unidades) la relación a mi cargo, se propone a
los siguientes miembros:

PRESIDENTE	I. Q. Miguel José Flores Galaz
VOCAL	Dr. José Luis Nava Montes de Oca
SECRETARIO	Q. F. B. José Ponce Guerrero
SUPLENTE	M. en C. Esteban Minor Pérez
SUPLENTE	I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D. F., a 18 de Febrero de 2009
JEFA DE LA CARRERA



I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE



Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. José Luis Nava Montes de Oca[†] en las Instalaciones del laboratorio de Electroquímica aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

[†] Adscrito actualmente al Departamento de Ingeniería en Geomática e Hidráulica. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato

Agradecimientos:

Primero que nadie a Dios por darme vida, salud, prosperidad y a una familia tan maravillosa.

A mis padres; Ruperta y Marcos, quienes definitivamente les debo la vida y el enseñarme a ser una persona honesta, responsable y trabajadora. Por respetar y apoyar siempre mis decisiones *“Gracias por estar conmigo, no se como pagarles todo lo que me han dado”*.

A mis hermanos; Lupita por ser mi modelo a seguir, por tus consejos y apoyo, ya que siempre te preocupaste por mi educación y el habernos dejado a ese angelito “Aylin”, quien me ha dado fuerza y alegría. *“Gracias, se que me apoyas desde donde estas”*. A Eduardo y Karina por apoyarme y el estar al tanto de mi educación. *“Gracias, son únicos”*

A Claudia Guerrero por ser más que una amiga, una hermana. *“Gracias por todo el apoyo brindado”*

A ti Adrian que eres muy especial en mi vida. Por apoyarme, darme alegría y estar a mi lado escuchándome y aconsejándome. *“Gracias amor, te quiero mucho”*.

A mis amigos: Ana teresa, Magaly, Sairi, Araceli, Daniel, Saray, Verónica, Pancho, Ernesto Tuyub y Ernesto Reyes, quienes siempre me han deseado lo mejor y han estado conmigo en las buenas y en las malas, *“Gracias, por compartir su amistad sincera”*.

A mis compañeros de la FES Zaragoza; Jorge, Ernesto, Ino, Omar, Pablo, Esaú, José Manuel, Juan Manuel, Eduardo (modelo), Miguel, Oscar, chucho, Carmen, fercho, Amparo, Ricardo Alamilla y Ricardo Villalpando con quienes compartí gran parte de la carrera y vivimos momentos alegres.

A mis compañeros de Laboratorio de W-003 de la UAM-I; Oscar, quien me apoyo mucho en entender la electroquímica “Gracias por ser mi amigo y consejero”; Rosa Flor, Patricia, Liz, Dorita, Bayardo, Ricardo Huizache, Edgar, Fernando, Richard, Alejandro Recendiz, Rosalina, Milly, Rosita, Héctor, Raciél, Luis cano. Quienes me acompañaron y ayudaron en todo este proceso.

A mi asesor el Dr. José Luis Nava Montes de Oca, por su apoyo y tiempo brindado en la realización de esta tesis, a si mismo, gracias por sus experiencias y consejos académicos y personales. *“Gracias por su confianza y enseñanza”*.

Al Dr. Ignacio González por su amistad, confianza y apoyo económico brindado en el transcurso de esta tesis.

Agradezco a los sinodales la disposición que tuvieron para revisar esta tesis, así como los comentarios y sugerencias, con los cuales se pudo enriquecer aun más este trabajo.

A mi familia: Abuelitos, cuñados, tíos y primos, quienes estuvieron al tanto de mi educación.

Al psicólogo Cipriano Murillo que estuvo al tanto de mi educación media y superior, apoyándome incondicionalmente.

“La mente funciona como un paracaídas; sólo es útil, cuando se abre”

Albert Einstein

“La gota deshace la piedra; no por su fuerza sino por su consistencia”

Ovidio

YO SOY INGENIERO. Siento un profundo orgullo de mi profesión, pero sin vanagloriarme; a ella debo solemnes obligaciones que anhelo poder cumplir.

Como ingeniero no participaré sino en empresas honestas. A quien haya solicitado mis servicios, como empleado o cliente, le daré lo mejor de mi desempeño y fidelidad.

Cuando sea necesario, daré sin reservas mi capacidad y conocimiento para el bien público. Una capacidad especial conlleva la obligación de usarla en beneficio de la humanidad, y acepto el reto que ello implica.

Celoso de la reputación de mi carrera, me esforzaré por proteger los intereses y el buen nombre de cualquier ingeniero que a mi entender lo merezca; pero, si lo dicta el deber, no me acobardaré en revelar la verdad con respecto a cualquiera que, mediante actos sin escrúpulos, se haya mostrado indigno de la profesión.

Desde la edad de piedra, el progreso humano ha sido condicionado por el genio de mis antecesores profesionales. Por ellos ahora son útiles a la humanidad los vastos recursos de la naturaleza, tanto en materiales como en energía. Gracias a ellos se han visitado y han adquirido importancia práctica los principios de la ciencia y los hallazgos de la tecnología. De no ser por esta herencia de experiencia acumulada, mis esfuerzos serían poco efectivos. Prometo dedicarme a difundir el conocimiento de la ingeniería, y especialmente a instruir a los miembros más jóvenes de mi profesión en todas sus artes y tradiciones.

A mis compañeros les prometo, en la misma medida que lo demando de ellos, integridad y trato justo, tolerancia y respeto, devoción hacia los principios y la dignidad de nuestra profesión; siempre con la conciencia de que nuestra capacidad especial lleva consigo la obligación de servir a la humanidad con toda sinceridad. [Comité de ética del consejo de ingenieros para el desarrollo profesional con sede en Nueva York]

“La tragedia de la vida no consiste en dejar de alcanzar una meta, sino en carecer de metas que alcanzar”

Reme

“Un maestro puede mostrarte el camino, pero solo tú puedes recorrerlo”

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN.	i
INTRODUCCIÓN.	ii
JUSTIFICACIÓN.	iii
HIPÓTESIS.	iii
OBJETIVO GENERAL.	iv
OBJETIVOS PARTICULARES.	iv
CAPÍTULO 1. Antecedentes.	1
1.1. Problemática de la Industria Alcohólica en México.	2
1.1.1. Proceso de obtención de etanol.	3
1.2. Tecnología tradicional empleada en el tratamiento de la vinaza.	6
1.3. Incineración electroquímica. Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.	6
1.3.1. Incineración electroquímica con electrodos sintéticos BDD.	7
1.3.2. Incineración electroquímica con electrodos DSA.	8
1.3.3. Mecanismo de oxidación electroquímica en un electrodo DSA de Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₃ O ₅ .	10
1.4. Reactores electroquímicos.	13
1.4.1. Rector FM01-LC.	13
CAPITULO 2. Desarrollo Experimental.	15
2.1. Soluciones empleadas en el estudio electroquímico.	16
2.2. Equipos y materiales.	16
2.2.1. Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis.	17
2.2.2. Reactor FM01-LC utilizado para los estudios de macroelectrólisis.	17
2.2.3. Equipo utilizado para llevar a cabo las electrólisis.	19

2.2.4. Equipo empleado para el seguimiento de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).	20
2.3. Metodología empleada para la caracterización de la interfase electrocatalizador / Vinaza.	20
2.4. Metodología empleada en el estudio de incineración electroquímica de una vinaza sintética en el reactor FM01-LC equipado con los electrocatalizadores DSA (Macroelectrólisis).	21
2.4.1. Seguimiento de la electrólisis mediante DQO.	23
2.4.2. Desempeño del reactor FM01-LC.	23
CAPÍTULO 3. Incineración electroquímica de la vinaza. Estudio de viabilidad técnica.	25
3.1.- Estudio de microelectrólisis en la interfase del DSA.	26
3.2.- Aplicación del reactor electroquímico FM01-LC para la incineración electroquímica de materia orgánica contenida en una vinaza sintética.	29
3.3.- Desempeño de la electroincineración de la vinaza en el reactor FM01-LC equipado con DSA.	31
CAPITULO 4. Estimación económica del proceso de incineración electroquímica de la vinaza sintética.	34
4. Estimación económica del proceso de incineración electroquímica de la vinaza sintética.	35
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.	40
5.1. Conclusiones	41
5.2. Trabajo a futuro.	42
Anexo A	43
BIBLIOGRAFÍA.	49

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades químicas de la vinaza concentrada al 60%.	4
Tabla 1.2. Potenciales estándar de diferentes oxidantes.	9
Tabla 2.1. Parámetros del reactor FM01-LC	22
Tabla 4.1. Dimensiones del FM01-LC y FM21-SP	36
Tabla 4.2. Estimado de costos del FM21-SP	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución de los ingenios azucareros en la República Mexicana	2
Figura 1.2. Diagrama general del proceso de obtención de alcohol etílico a partir de melaza de caña de azúcar.	3
Figura 1.3. Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación del agua sobre electrodos BDD.	7
Figura 1.4 Esquema de un DSA.	8
Figura 1.5. Esquema del mecanismo de oxidación del agua (Michaud et al., 2003).	10
Figura 1.6. Reactor electroquímico FM01-LC	14
Figura 2.1. Celda típica de 3 electrodos empleada para las electrólisis, Re es el electrodo de referencia (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄), Ce contraelectrodo (ánodo de grafito) y We electrodo de trabajo (electrodo DSA).	17
Figura 2.2. (a) Vista vertical del reactor electroquímico FM01-LC utilizado para realizar las pruebas de macroelectrólisis, (b) componentes del reactor.	18
Figura 2.3. Sistema hidráulico usado para la mineralización de la vinaza sintética en la celda FM01-LC. (a) Contenedor del electrolito, (b) rotámetro, (c) electrodo de trabajo, (d) bomba, (e) electrodo de referencia, (f) contraelectrodo.	19

Figura 2.4. LAB LINE modelo 2008.	20
Figura 2.5. Espectrofotómetro Genesys 20.	20
Figura 2.6. Esquema del procedimiento de construcción de las curvas de intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) Curva i vs. E .	21
Figura 3.1. Curva J vs. E construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos con el electrodo ECP_16MA, a diferentes concentraciones de vinaza sintética: (a) 1000, (b) 5000 y (c) 35 000 ppm de DQO. La conductividad fue 0.350, 0.947 y 1.8 mS cm^{-1} , respectivamente. La J fue muestreada a un tiempo de 10 seg. $A_{\text{ECP}_16\text{MA}} = 1 \text{ cm}^2$, $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. El pH para las soluciones fue de 3.5, 2.8 y 2.5 .Sin agitación del electrolito.	27
Figura 3.2. Curva E vs. $\text{Log } j$ construida a partir de las curvas J - E (similares a las mostradas en la Figura 3.1(a)-(b).	28
Figura 3.3. Influencia de la hidrodinámica en el decaimiento normalizado de la DQO vs. tiempo, en el reactor FM01-LC equipado con los electrodos ECP_16MA. Solución vinaza sintética (1000 ppm DQO). $j = 2.68 \text{ mA cm}^{-2}$, $A_{\text{ECP}_16\text{MA}} = 112 \text{ cm}^2$, $V_s = 1000 \text{ cm}^3$, $\text{pH} = 3.2$, $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.	30
Figura 3.4. Eficiencia de corriente de mineralización durante las electrólisis mostradas en la figura 3.3.	31
Figura. 3.5. Consumo de energía vs. Re en el electrolizador FM01-LC, evaluando al final de las electrólisis mostradas en la Figura 3.3.	32
Figura 4.1 Costo de mineralización por electrólisis vs. Re , para las electrólisis mostradas en la figura 3.3.	35
Figura 4.2 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el FM21-SP con electrodos ECP_16MA. Solución de vinaza sintética (1000 ppm DQO). Base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$.	38

RESUMEN

En este trabajo se propone el empleo de un reactor electroquímico FM01-LC equipado con ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés), para degradar la materia orgánica contenida en una vinaza sintética. El proceso de oxidación consiste en la generación de radicales hidroxilo, fisisorbidos sobre el DSA ($M(OH^{\bullet})$), a través de la oxidación del agua. Estos radicales son los responsables de mineralizar la materia orgánica, es decir oxidarlos hasta CO_2 .

Se llevaron a cabo estudios de microelectrólisis aplicados al electrocatalizador ECP_16MA ($Ti/IrO_2 - SnO_2 - Sb_3O_5$), empleando la solución de vinaza sintética a diferentes valores de demanda química de oxígeno (DQO), (1000, 5000 y 35000 ppm DQO; pH= 3.22, 2.81 y 2.50; conductividad de 0.350, 0.947 y 1.712 $mS\ cm^{-1}$, respectivamente). Estos estudios indicaron la formación de radicales OH^{\bullet} , en un intervalo de potencial comprendido entre $1.2 \leq E \leq 1.6\ V$ vs. SHE (electrodo normal de hidrógeno, por sus siglas en inglés), y a una densidad de corriente comprendida entre $1 \leq J \leq 22\ mA\ cm^{-2}$.

La electroincineración de la vinaza sintética (1000 ppm DQO) 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 300 minutos, para una densidad de corriente constante de $J= 2.68\ mA\ cm^{-2}$ y un número de Reynolds de 295.

La eficiencia integral de corriente de mineralización en el reactor FM01-LC presentó valores del 98%, para un 100% de mineralización, con un costo promedio de energía de electrólisis de 0.144 dólares USD m^{-3} .

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural, escaso e indispensable para la vida. En años recientes, los efectos acumulativos de la contaminación en cuerpos de agua han llevado a una mayor preocupación por controlar las emisiones industriales contaminantes. Es por ello que se impone la necesidad de tratar las aguas residuales de las industrias; para mantener el equilibrio ecológico [Carreño, 2002].

La industria azucarera y la del alcohol, son algunas de las industrias más contaminantes en términos de volumen y complejidad de los efluentes que descarga [Goyes et al., 2005]. En México, del total de las fuentes puntuales de contaminación correspondientes a instalaciones industriales y agropecuarias, destaca la industria alcoholera, que contribuye, con un caudal descargado del 27%, del total industrial, y con el mayor aporte de descarga de materia orgánica (28%) del total producido. Por ello, este es el sector con mayor incidencia en la contaminación de las aguas terrestres y costeras en términos de materia orgánica biodegradable [Cámara Azucarera, 2004].

Una de las fuentes renovables de producción de etanol es la caña de azúcar, siendo la vinaza el principal efluente de la destilación de etanol a partir de mostos fermentados de melazas de caña de azúcar. Por cada litro de alcohol se producen de 12 a 15 litros de vinaza. Este efluente tiene una elevada carga orgánica, con una DQO que se ubica entre 30 y 70 g L⁻¹.

Tradicionalmente, el tratamiento de estas vinazas es llevado a cabo por procesos biológicos y/o fisicoquímicos; sin embargo, en la mayoría de los casos estos tratamientos suelen ser poco efectivos debido a las altas concentraciones de compuestos orgánicos.

La incineración electroquímica de las vinazas, empleando electrodos de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) ha demostrado ser eficiente [Nava et al., 2008]. Sin embargo, estos materiales son extremadamente costosos, haciendo poco posible su aplicación industrial.

Por lo antes mencionado, en este trabajo se propone la aplicación de un ánodo tipo DSA, alternativo al BDD, empleando un electrolizador FM01-LC como reactor de prueba.

JUSTIFICACIÓN

La vinaza se considera una fuente de contaminación por su elevada concentración de materia orgánica ($30 < \text{DQO} < 70 \text{ g L}^{-1}$). Para tratar las vinazas se han desarrollado tecnologías biológicas y/o fisicoquímicas [Halku, 1990, De la Cruz, 2002], que son poco eficientes en el tratamiento de estos efluentes. Recientemente, electrodos de diamante dopados con boro (BDD, por sus siglas en inglés) han mostrado su efectividad, sin embargo sus costos han impedido su aplicación comercial. Por esto último, en este trabajo se propone utilizar un proceso de electroincineración empleando electrodos DSA de $\text{IrO}_2\text{-SnO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, para mineralizar a las vinazas, reutilizar el agua tratada, y disminuir los costos del proceso electroquímico propuesto.

HIPÓTESIS

Con el empleo de un electrodo DSA de $\text{IrO}_2\text{-SnO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ que produzca radicales hidroxilo se obtendrá una mineralización completa de la vinaza sintética.

OBJETIVO GENERAL

Mineralizar una vinaza sintética empleando un reactor electroquímico FM01-LC equipado con ánodos DSA de $\text{IrO}_2\text{-SnO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5/\text{Ti}$.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Realizar un estudio de microelectrólisis para caracterizar la interfase DSA-vinaza
2. Encontrar las condiciones de densidad de corriente óptima que permita la producción de grandes cantidades de radicales hidroxilo, para llevar a cabo la mineralización completa de la vinaza.
3. Caracterizar el proceso de electroincineración global en una celda de flujo FM01-LC con un electrodo DSA a diferentes condiciones hidrodinámicas.
4. Analizar el desempeño del reactor FM01-LC.
5. Estimar los costos de operación y de construcción del reactor electroquímico para la implementación de la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo para una futura aplicación.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



ANTECEDENTES

1.1. Problemática de la industria azucarera en México

Desde sus inicios en México, la industria azucarera-alcoholera, ha estado ligada al desarrollo del país. Es uno de los sectores que más contribuye a la contaminación de suelos, aguas continentales y costeras del país en cuanto al aporte de materia orgánica biodegradable. Siendo las vinazas el principal subproducto con mayor impacto ambiental, descargadas comúnmente en los suelos aledaños (como agua de riego) y en los cuerpos de aguas naturales [Cámara Azucarera, 2004].

Actualmente en México existen 58 ingenios azucareros, cuya distribución se muestra en la Fig. 1.1 [CNIAA, 2007]. La mayor parte de estos ingenios se encuentran localizados al sur de México.



Figura 1.1 Distribución de los ingenios azucareros en la República Mexicana

Del total de los ingenios, 27 son propiedad del gobierno federal y los 31 ingenios restantes son de propiedad privada [Cámara Azucarera, 2004].



1.1.1. Proceso de obtención de etanol

En la obtención de alcohol etílico, las melazas deben de ser diluidas para realizar la fermentación (Figura 1.2). Posteriormente el caldo se introduce en una batería de torres de destilación, donde se separa el alcohol etílico, generando como subproducto grandes cantidades de aguas residuales.

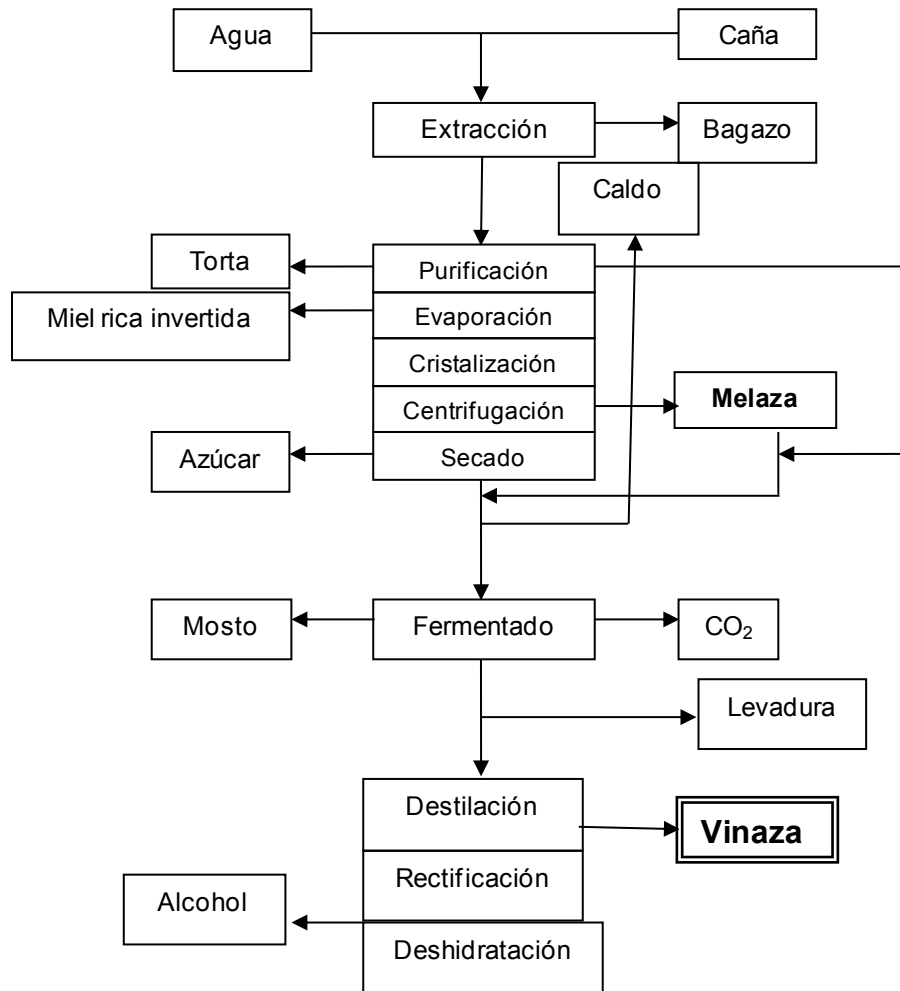


Figura 1.2. Diagrama general del proceso de obtención de alcohol etílico a partir de melaza de caña de azúcar.

La problemática de la industria azucarera y en particular de las destilerías, es la alta producción de vinazas, que se generan en una proporción aproximada de 15 a 20 litros por cada litro de alcohol destilado [Cortés et al., 1997]. Además, la disposición de las vinazas sin tratamiento tiene un grave impacto ambiental,



siendo un problema no sólo de la industria azucarera si no en general de las destilerías.

La composición de la vinaza depende de las características de la materia prima usada en la producción de alcohol. La vinaza, resultante de la destilación de melaza fermentada, contiene todos los componentes que han sido arrastrados por el vapor de agua, así como azúcares y componentes volátiles, en la Tabla 1 se muestra la composición de una vinaza concentrada al 60%.

Tabla 1. Propiedades químicas de la vinaza concentrada al 60% [Laboratorio I & D., Sucromiles S.A. y Agrilab Ltda.].

Compuesto	Concentración	
	%	kg/m ³
Sólidos totales	60	
Materia orgánica	40	598
No volátiles:		
Glicerol	2.70	
Ácido aconítico	1.76	
Sorbitol	1.39	
Fructosa + glucosa	1.30	
Ácido láctico	1.28	
Ácido cítrico	0.80	
Ácido 2,4 dihidroxipentanodioico	0.71	
Ácido quínico	0.71	
Trehalosa	0.31	
Ácido málico	0.23	
Sacarosa	0.21	
2,3 Butanodiol	0.21	
Ácido succínico	0.07	
Ácido gicólico	0.06	
Fenólicos:	mg/kg	
Ácido Piroglutámico	165	



Ácido Itacónico	93	
Ácido Fumárico	93	
3-metoxi-4-hidroxifenilglicerol	54	
Ácido p-hidroxi-benzoico	48	
Ácido Palmítico	34	
Carbono oxidable	18	234
Nitrógeno	0.95	12.35
Fósforo (como P ₂ O ₅)	0.04	0.52
Potasio (como K ₂ O)	4.88	63.44
Calcio (como CaO)	1.31	17.11
Magnesio (como MgO)	0.67	8.71
Sulfatos (SO ₄)	2.59	33.67
Elementos en menor proporción	mg/kg	
Manganeso (Mn)	43	
Cobre (Cu)	10	
Zinc (Zn)	19	
Boro (B)	6	
Características adicionales		
Densidad (kg/m)	1300	
pH	4.5 - 5	
Conductividad Eléctrica (dS/m)	17	
Viscosidad (cps)	450	

Para la determinación de estos compuestos orgánicos se concentró la vinaza hasta 64.8 grados Brix, valor aproximadamente equivalente a un porcentaje de sólidos de 67% m/m.



1.2. Tecnologías empleadas en el tratamiento de la vinaza

Para tratar las vinazas se han desarrollado tratamientos biológicos y fisicoquímicos [Halku, 1990]. El tratamiento biológico se lleva a cabo mediante el uso de microorganismos, que se alimentan de materia orgánica. Los reactores biológicos empleados suelen ser anaerobios, de lodos de flujo ascendente, reactores de lechos fluidizados, entre otros. Sin embargo, el tratamiento biológico ha sido poco eficiente, ya que los costos son altos y la degradación de materia orgánica es mínima [G. Carreño, 2002].

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos se encuentran el método de coagulación, donde se utilizan sales metálicas que desestabilizan a la materia orgánica presente en el efluente, generando lodos, que después tienen que ser dispuestos.

Otro tratamiento utilizado es el proceso de Fenton donde se trata la carga contaminante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso, generando OH^\bullet ; sin embargo, este proceso es difícil de controlar haciéndolo ineficiente [X. Doménech, 2000].

1.3. Incineración electroquímica. Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

La incineración electroquímica de la materia orgánica, es una alternativa que ha llamado la atención para eliminar a los contaminantes contenidos en los efluentes generados por las industrias y que consisten en degradar la materia orgánica hasta CO_2 [Nava et al., 2007].

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 .

1.3.1. Incineración electroquímica con electrodos sintéticos BDD.

Recientemente los electrodos sintéticos de diamante dopados con boro (BDD), fabricados por deposición de vapor químico, se han utilizado para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, ya que favorecen la formación de radicales 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., 1996].

Sin embargo, el procedimiento de preparación hace costosos estos materiales, actualmente su precio es de 5 \$ USD cm^{-2} de material.

La formación del radical OH^\bullet proviene de la oxidación del agua sobre el BDD, ver Fig.1.3; 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 [Zhi et. al., 2003].

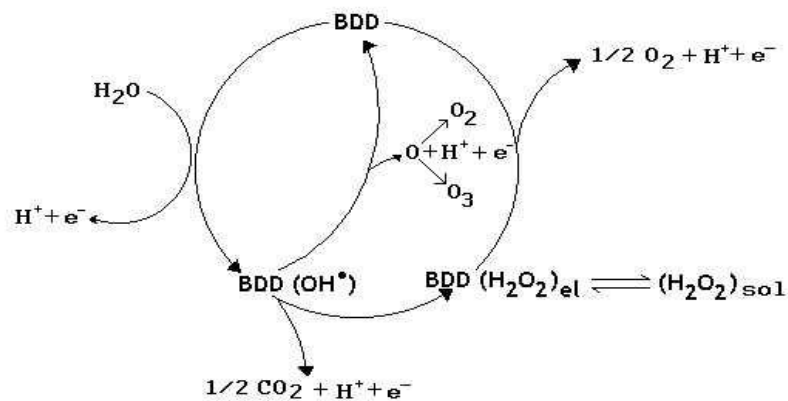


Fig.1.3. Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación del agua sobre electrodos de BDD.



El electrodo BDD ha sido usado en la incineración electroquímica de la vinaza, obteniendo una condición de operación óptima para el tratamiento de este efluente con un $Re=87$ y una $j=5 \text{ mA/cm}^2$. Con estas condiciones de operación, se ha informado que la vinaza se mineraliza hasta un 97% con un costo de $\$493.9 \text{ pesos m}^{-3}$ vs. DSA [Nava et al., 2008].

1.3.2. Incineración electroquímica con electrodos DSA.

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. 1.4.).



Fig. 1.4. Esquema de un DSA

Trabajos previos desarrollados por Vlyssides, han reportado la electroincineración de vinazas en un reactor electroquímico cilíndrico usando ánodos DSA. La degradación de la Vinaza fue inducida por cloro activo (cloro (Cl_2), ácido hipocloroso (HOCl) y el ión hipoclorito (OCl^-)) electro generado por los DSA en una solución previamente adicionada con cloruro de sodio; esta degradación se llevo a cabo en una vinaza con un rango de DQO (72000 ppm hasta 8000 ppm) [Vlyssides et al., 1997]. De lo anterior, la generación del compuesto cloro aromático del siguiente electro tratamiento hace que el efluente tratado sea más tóxico. La degradación parcial de las Vinazas se debe por la oxidación del cloro



activo, como oxidante débil, menos potente que los radicales hidroxilos (OH^\bullet) como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Potenciales estándar de diferentes oxidantes
[Rajkumar et al., 2005; Vallet et al., 1995; Trasatti et al., 1999].

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 per hidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Acido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
yodo	0.54

Investigaciones desarrolladas por Comninellis y colaboradores, han demostrado la generación de radicales OH^\bullet , en la superficie de un electrodo DSA de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_3\text{O}_5$, similar a como ocurre en los BDD [Correa et al., 1997, Vicent et al., 1998]. Es importante mencionar que el electrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_3\text{O}_5$ informado por los autores antes mencionados, fue preparado por “*spray pirolisis*”. El mecanismo de oxidación sobre este electrodo se muestra en la Figura 1.5.

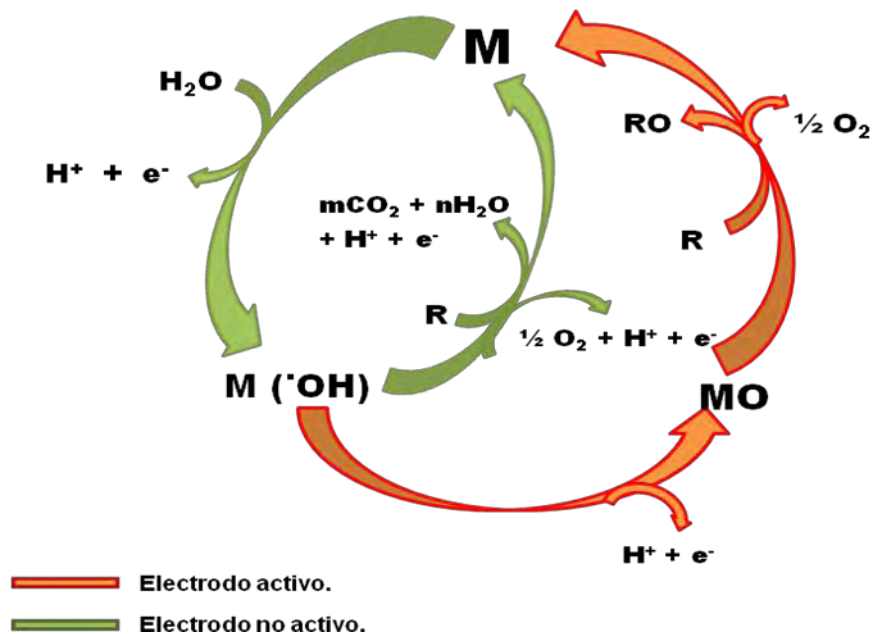


Figura 1.5.- Esquema del mecanismo de oxidación del agua sobre un electrodo DSA de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅) [Michaud et al., 2003].

A continuación se describe el mecanismo de oxidación del agua en el electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅.

1.3.3. Mecanismo de oxidación electroquímica en un electrodo DSA de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅.

En la Fig. 1.5, 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[•]; sin embargo, esta oxidación puede ser llevada hasta especies de oxígeno o bien peróxido de hidrógeno, si no se controlan los potenciales del electrodo y 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[•] y tiempo de vida media, todavía no han sido optimizadas.

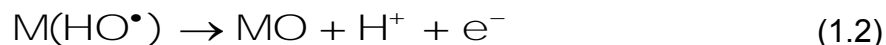


La primera reacción de oxidación del agua sobre electrodos DSA forma OH^\bullet , que queda adsorbido en la superficie del electrodo (M), de acuerdo a la siguiente reacción (ec. (1.1)):



Además la reactividad electroquímica y química del OH^\bullet adsorbido depende 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 óxido (ec. (1.2)), que es producto de una subsecuente transferencia de carga.

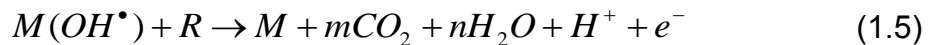


Por otro lado, el par redox MO/M actúa como un mediador en la oxidación de compuestos orgánicos (ec. (1.3)). Esta reacción está en competencia con la reacción de evolución de oxígeno, que es debida a la descomposición química del súper óxido (ec. (1.4)):





Con un electrodo no-activo, existen interacciones débiles entre el radical hidroxilo y la superficie del electrodo. En este caso, la oxidación de compuestos orgánicos es mediada por los radicales hidroxilos, en forma indirecta (ec. (1.5)) y da como resultado una mineralización completa, hasta CO_2 .



Siendo R el compuesto orgánico a mineralizar, 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 de la densidad de corriente en el electrodo, por lo que se debe encontrar el dominio de potencial apropiado para favorecer una ruta de oxidación.

Por otro lado, los trabajos desarrollados sobre los electrodos DSA, han mostrado dos limitaciones: 1) inestabilidad durante la incineración, con tiempos de vida útil corto [Pilla et al., 2003]; 2) generalmente suelen oxidar el cloro presente en el efluente generando cloro activo (Cl_2 / HOCl / Cl^\bullet), que son oxidantes menos potentes que el OH^\bullet [Comninellis et al., 2000].

Actualmente, en el laboratorio de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa se desarrolló un electrocatalizador de tipo DSA (ECP_16MA con la siguiente composición: $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_3\text{O}_5$), que evita la evolución de cloro, y que en medios neutros permite la incineración de efluentes orgánicos generados por la industria textil [López, 2008]. Sin embargo, este material no ha sido utilizado para la incineración de vinaza.



Por tal motivo en este trabajo se propone utilizar un proceso de electroincineración empleando electrodos DSA (ECP_16MA Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅), para mineralizar una vinaza sintética que simula un efluente generado por la industria alcoholera.

1.4 Reactores electroquímicos

Los reactores electroquímicos han jugado un papel importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Existen diferentes tipos de reactores de flujo que se clasifican de acuerdo al tipo de electrodo, como son los de cilindro rotatorio, de placas paralelas, o bien con electrodo tridimensional [Genders and Weinberg, 1992]. De los antes mencionados, destaca el electrolizador tipo filtro prensa FM01-LC, que es uno de los más comúnmente usados 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].

1.4.1 Reactor FM01-LC

El reactor FM01-LC, Figura 1.6, 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, 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 eficiente mediante el uso de promotores de turbulencia [Núñez, 2006].

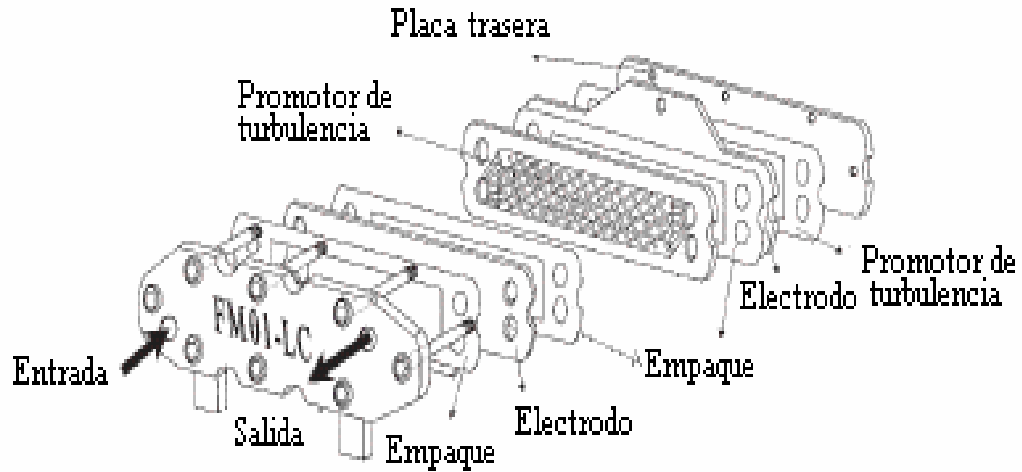


Figura 1.6. Reactor electroquímico FM01-LC [Brown et al., 1994].

El reactor FM01-LC ha sido usado en la incineración electroquímica de índigo, empleando electrodos BDD [Butrón et al., 2007] y electrodos DSA [López et al., 2008]. Además, este reactor ha sido también aplicado para la incineración electroquímica de *p* y *o*-cresol y vinaza con electrodos BDD [Núñez et al., 2007; Nava et al., 2008].



CAPÍTULO 2

DESARROLLO

EXPERIMENTAL



2. Desarrollo experimental

En el presente capítulo se muestran las soluciones y equipos empleados para los estudios experimentales. Asimismo, se describe la metodología experimental de la caracterización de los electrocatalizadores, para determinar el intervalo de corriente óptima que permite la producción de grandes cantidades de radicales hidroxilo. Posteriormente, se describe la metodología del proceso de electro incineración 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 la marca J.T. Baker R. A. y agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en un sistema Mill-Q™. La vinaza sintética fue preparada con 14.4 g L^{-1} de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 11.2 g L^{-1} de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), 19.2 g L^{-1} de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) y 26.88 g L^{-1} de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$); obteniendo una DQO de 71.68 g L^{-1} , una conductividad de 1.883 mS cm^{-1} y un pH de 2.5. La composición de la solución preparada se asemeja a las vinazas procedentes de la producción industrial de alcohol de aguas residuales.

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 .



2.2. Equipos y materiales

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

2.2.1. Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis

Se empleó una celda típica de 3 electrodos, con capacidad de 100 mL fabricada de vidrio Pyrex. Como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo (ECP_16MA con la siguiente composición: $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_3\text{O}_5$), con un área expuesta de 1cm^2 . Como contraelectrodo fue usada una barra de carbono, y como electrodo de referencia se empleó un electrodo saturado de sulfatos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4$) (Fig. 2.1). Es importante mencionar que todos los potenciales fueron corregidos y reportados vs. SHE (electrodo normal de hidrógeno, por sus siglas en inglés), 615 mV vs. SSE.



Figura 2.1. Celda típica de 3 electrodos empleada para las electrólisis, Re es el electrodo de referencia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$), Ce contraelectrodo (ánodo de grafito) y We electrodo de trabajo (electrodo DSA).



2.2.2. 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 (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅), con un área disponible en la celda de 112 cm², como contraelectrodo se empleó una placa de acero inoxidable con un área de 64 cm² y para medir el potencial de electrodo se utilizó un electrodo de referencia Hg/Hg₂SO₄ (s) /K₂SO₄(sat) (Fig. 2.2).

a)



b)



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 vinaza sintética. Como se muestra en la Figura 2.3 el sistema consta de una bomba centrífuga marca MARCH MFG modelo MDX-MT-3 para mantener la recirculación constante de la solución, un rotámetro Flow-Meter modelo F-44376LH-8, tubería de



material Master Flex C-Flex 6424-16 de 0.5 pulgadas, y válvulas y conexiones de PVC.

Esta celda no empleó membrana de separación entre ánodo y cátodo, así como ningún promotor de turbulencia.

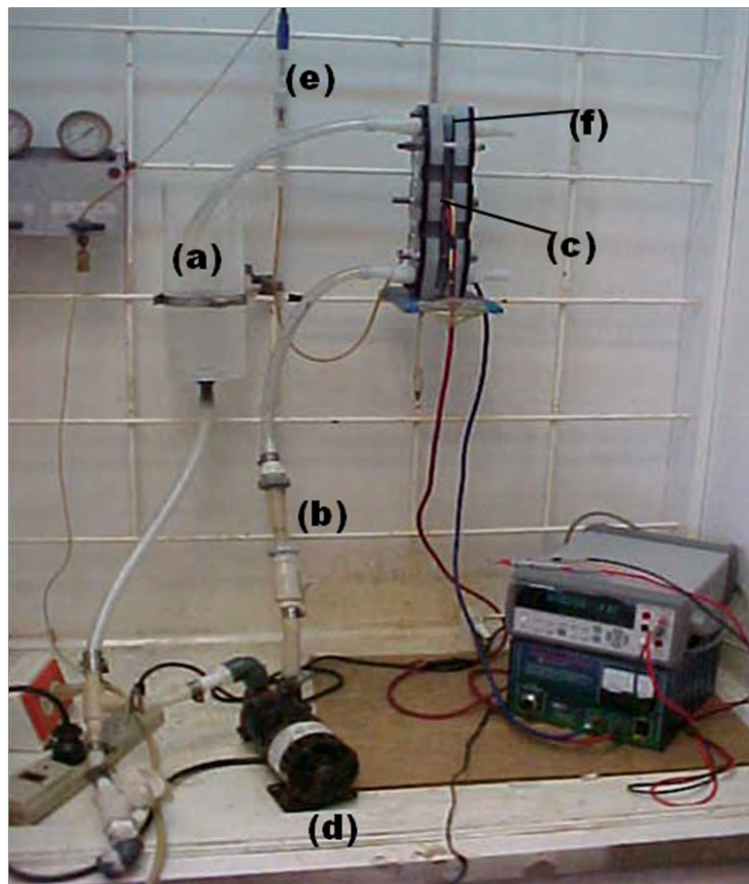


Figura 2.3. Sistema hidráulico usado para la mineralización de la vinaza sintética en la celda FM01-LC. (a) Contenedor del electrolito, (b) rotámetro, (c) electrodo de trabajo, (d) bomba, (e) electrodo de referencia, (f) contraelectrodo.

2.2.3. Equipo utilizado para las electrólisis

En los estudios de microelectrólisis, se empleó un potencióstato - galvanostato PARTM modelo 273 A, conectado a una computadora personal con interfase de adquisición GPIB, que trabaja con el software Echem M270. Para los estudios



de macroelectrólisis se adaptó una fuente de poder marca SEA TECH LAB donde se pueden obtener corrientes de hasta 10 Amperes, y para la determinación del potencial de celda en el reactor FM01-LC, se utilizó un multímetro digital de alta impedancia Agilent™.

2.2.4 Equipo empleado para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Para el seguimiento de la DQO se empleó un baño seco LAB LINE Modelo 2008 (Fig. 4) y un espectrofotómetro Genesys 20 (Fig. 5).



Fig.2.4 LAB LINE modelo 2008



Fig. 2.5 espectrofotómetro Genesys 20

2.3. Metodología empleada para la caracterización de la interfase electrocatalizador / Vinaza

En este estudio, se realizó una serie de cronoamperogramas obtenidos sobre el electrodo ECP_16MA (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅), en la celda mencionada en punto 2.2.1, empleando la vinaza sintética para estos estudios.

Se aplicaron una serie de pulsos anódicos de potencial sobre un electrodo de DSA, a diferentes concentraciones de vinaza, sin agitación del electrolito. Los pulsos de potencial fueron aplicados a partir del OCP, en el intervalo de $0.4 \leq E \leq 2.0$ V, durante 10 segundos. Las concentraciones de vinaza estudiadas en este trabajo fueron: 35, 5 y 1 g L⁻¹ DQO. A partir de estos cronoamperogramas se construyeron curvas I-E de corriente muestreada a diferentes tiempos de



muestreo. A través del análisis de las curvas de polarización fue posible encontrar los dominios de potencial de las diferentes reacciones de oxidación del agua.

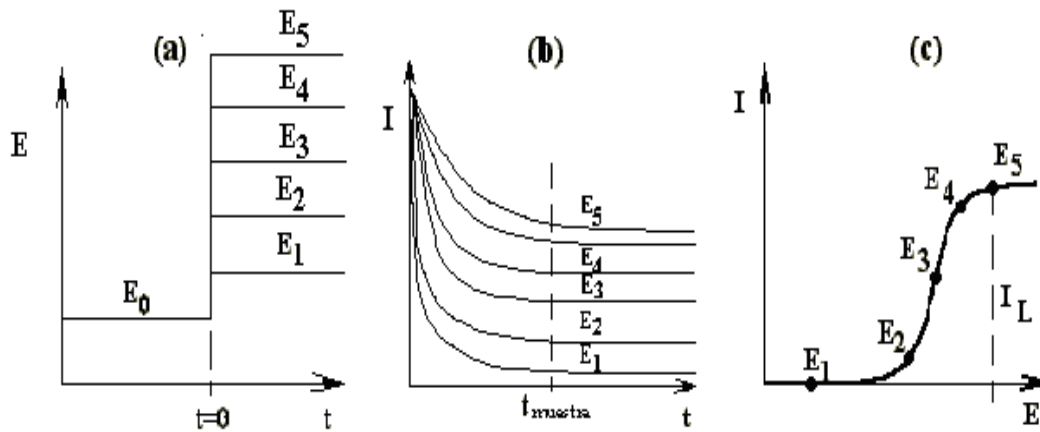


Figura 2.6.- Esquema de la construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E .

2.4. Metodología empleada en el estudio de incineración electroquímica de una vinaza sintética 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 de una vinaza sintética, utilizando un reactor FM01-LC (Fig. 2.2), el cual ha sido descrito en la sección 2.2.2, equipado con el electrocatalizador ECP_16MA.

El seguimiento de la cinética de mineralización de la vinaza se realizó mediante la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Esta técnica determina la cantidad de materia orgánica presente en el agua electrolizada.



Los parámetros del reactor FM01-LC, se muestra en la siguiente Tabla 2.1:

Tabla 2.1. 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 $V_c=B*S*L$	57.6 cm ³
Fracción vacía adimensional $\epsilon=1-(VPT/V_c)$	0.93
Área transversal $A_T=B*S$	3.6 cm ²
Volumen del reactor $V_R=B*S*\epsilon*L$	52.41 cm ³
Diámetro equivalente $d_e=2*B*S/(B+S)$	1.47 cm
Volumen a electrolizar (V_E)	1000 cm ³
Viscosidad cinemática (ν)	0.01 cm ² s ⁻¹
Diámetro de partícula (dp)	0.08 cm

Los estudios de macroelectrólisis se llevaron a cabo a diferentes condiciones hidrodinámicas, por medio del número de Reynolds a partir de la ec. 2.1, [Walsh, 1993]:

$$Re = v dp / (1-\epsilon) \nu \quad (2.1)$$

El número de Reynolds relaciona las fuerzas de inercia respecto de las fuerzas viscosas, donde dp es el diámetro de partícula (cm), v es la velocidad considerando un canal vacío (cm s⁻¹) y ϵ es la porosidad y ν es la viscosidad cinemática (cm² s⁻¹).

Los números de Reynolds calculados y utilizados para la electrólisis estuvieron comprendidos entre $59 \leq Re \leq 295$, los cuales se encuentran a condiciones de flujo turbulento.



2.4.1. 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 espectrofotómetro Genesys 20 a una longitud de onda de 620 nm. La descripción detallada de esta técnica se encuentra en el Anexo A.

2.4.2. Desempeño del reactor FM01-LC

El análisis de desempeño de las electrólisis 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 es descrita por la ecuación 2.2:

$$\phi = 4FV \frac{[DQO_{t=0} - DQO_{t+\Delta t}]}{i\Delta t} \quad (2.2)$$

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 para la celda FM01-LC, por medio de la ecuación 2.3 [Walsh, 1993].

$$E_c = \frac{4FE_{celd}}{\phi V_m} * \frac{1}{3.6} \quad (2.3)$$

Donde E_{celd} está en volts, V_m es el volumen molar en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. 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 2.4 [Walsh, 1993].

$$\text{\$} = 0.2 \frac{\text{\$}}{\text{Kwh}} * E_{s,vol} \quad (2.4)$$



CAPÍTULO 3

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA VINAZA SINTÉTICA. ESTUDIO DE VIABILIDAD TÉCNICA



3. INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA VINAZA SINTÉTICA. ESTUDIO DE VIABILIDAD TÉCNICA.

En este capítulo se presenta el estudio de microelectrólisis de la interfase DSA/vinaza, empleando como electrodo DSA el electrodo ECP_16MA, con el propósito de encontrar las condiciones de densidad de corriente que favorezcan la formación de radicales OH^\bullet , para la degradación de la materia orgánica contenida en la vinaza sintética. Por otro lado, se presentan estudios de macroelectrólisis, en un reactor electroquímico FM01-LC equipado con los electrocatalizadores ECP_16MA. Las electrólisis fueron conducidas a una densidad de corriente de 2.68 mA cm^{-2} , obtenida a partir de los estudios de microelectrólisis, a diferentes números de Reynolds comprendidos entre $59 \leq \text{Re} \leq 295$.

3.1. Estudio de microelectrólisis en la interfase del DSA

En las figura 3.1 (a)-(c) se muestra la curva J vs. E ; construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos sobre el electrodo ECP_16MA, de vinaza sintética a valores de 1000, 5000 y 35 000 DQO, respectivamente.

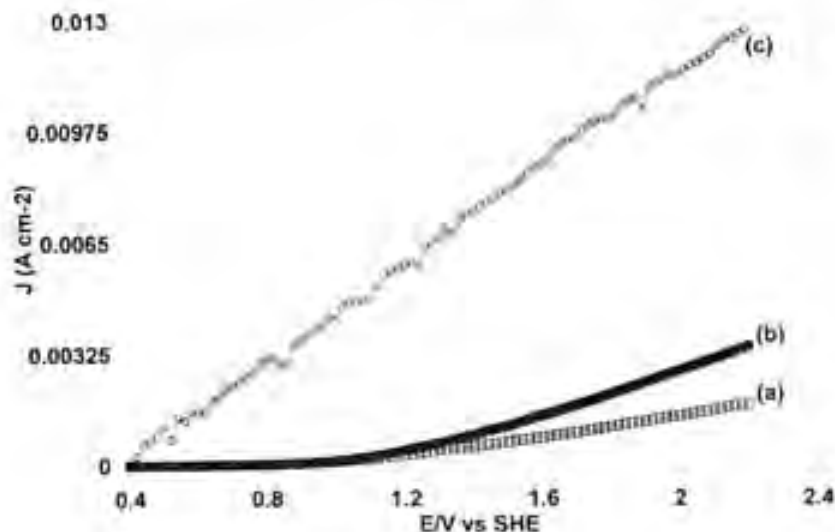


Fig. 3.1. Curva J vs E construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos con el electrodo ECP_16MA, a diferentes concentraciones de vinaza sintética: (a) 1000, (b) 5000 y (c) 35 000 ppm de DQO. La conductividad fue 0.350, 0.947 y 1.8 mS cm⁻¹, respectivamente. La J fue muestreada a un tiempo de 10 seg. $A_{ECP_16MA} = 1$ cm², $T = (25 \pm 1)$ °C. El pH para las soluciones fue de 3.5, 2.8 y 2.5. Sin agitación del electrolito.

En la figura 3.1 ((a) y (b)), se observa que los valores de potencial entre $0.4 \leq E \leq 1.2$ V vs. SHE, se tiene una zona de corriente capacitiva. A potenciales comprendidos entre $1.20 \leq E \leq 1.78$ V vs. SHE, las corrientes obtenidas, presentan una tendencia a incrementar en valor, destacando que a DQO mayor se favorece la corriente de oxidación. Por otro lado, en la Figura 3.1 (c), no se detectó zona de corriente capacitiva; sin embargo, los valores de corriente fueron superiores a las obtenidas en la Figura 3.1(a)-(b).



En la Figura 3.2 ((a)-(b)), se muestran las pendientes Tafel de las curvas J vs. E mostradas en la Figura 3.1(a)-(b). 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 $1.2 \leq E \leq 1.8$ V vs. SHE. Es importante mencionar que no se realizó este análisis para la curva correspondiente a 35 000 ppm, debido a la carencia del significado del modelo de Tafel. Los valores de las pendientes Tafel fueron de 0.19 y 0.26 mV decada⁻¹, para 1000 y 5000 ppm DQO, respectivamente. El incremento de la pendiente con la concentración es característico de proceso de adsorción de materia orgánica en la interfase DSA/vinaza

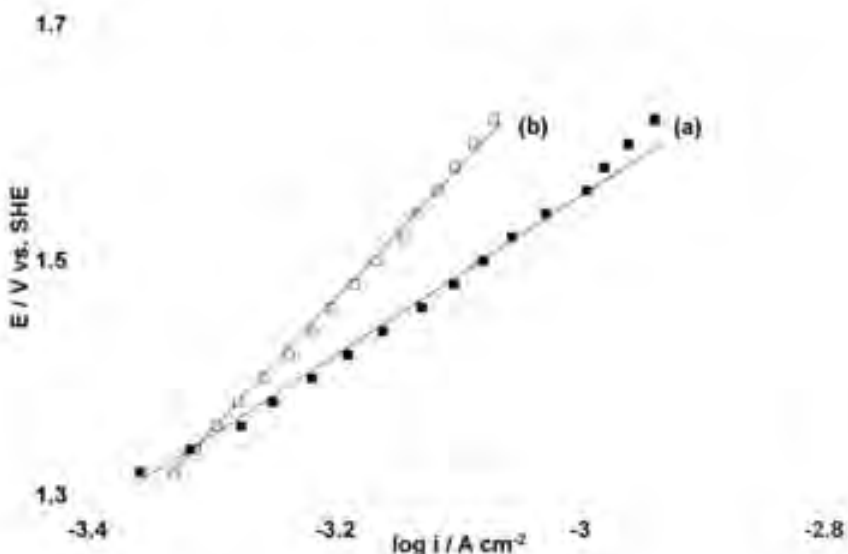


Figura 3.2. Curva E vs. $\log j$ construida a partir de las curvas J - E (similares a las mostradas en la Figura 3.1(a)-(b))



Los valores obtenidos para las pendientes Tafel en este trabajo son similares a los obtenidos por Comninellis y colaboradores [Comninellis et al., 2002], quienes reportan valores de 250 mV década⁻¹. Es importante mencionar que Comninellis et al. trabajaron con un electrocatalizador de TiO₂/IrO₂/SnO₂-Sb₃O₅/H₂SO₄. Estos mismos autores proponen que sobre el electrodo TiO₂/IrO₂/SnO₂-Sb₃O₅ se generan radicales OH[•] fisisorbidos de acuerdo con la reacción 3.1. En este trabajo de tesis también se propone el mecanismo descrito por la ecuación 3.1, que predomina en el intervalo de potencial comprendido entre 1.2 ≤ E ≤ 1.6 V vs. SHE.



Una manera de demostrar la formación del OH[•], es corroborada por medio de estudios de macroelectrólisis, que son mostrados a continuación.

3.2. Aplicación del reactor electroquímico FM01-LC para la incineración electroquímica de materia orgánica contenida en una vinaza sintética.

La cinética de degradación de la vinaza sintética, se realizó mediante la determinación de la DQO. Además se muestra el desempeño de la tecnología electroquímica, a través de la eficiencia de corriente de mineralización y del consumo de energía de electrólisis.

En la figura 3.3 se muestra el seguimiento de la mineralización de la vinaza, como función del Reynolds. Todas la electrólisis fueron llevadas a cabo a $j=2.68 \text{ mA cm}^{-2}$ en la solución de 1000 ppm de DQO.

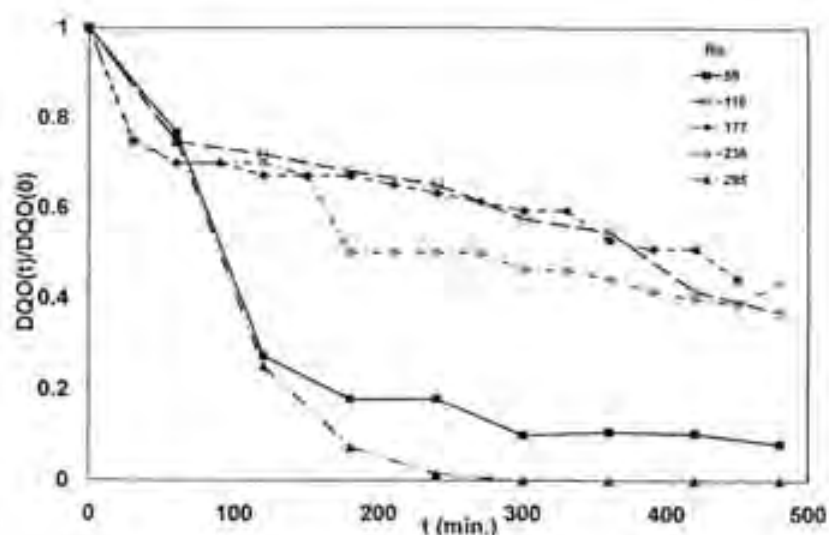


Figura 3.3. Influencia de la hidrodinámica en el decaimiento normalizado de la DQO vs tiempo, en el reactor FM01-LC equipado con los electrodos ECP_16MA. Solución vinaza sintética (1000 ppm DQO). $j = 2.68 \text{ mA cm}^{-2}$, $A_{\text{ECP}_{16\text{MA}}} = 112 \text{ cm}^2$, $V_r = 1000 \text{ cm}^3$, $\text{pH} = 3.2$, $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Del análisis de la Figura 3.3. Se observa que a medida que el tiempo de electrólisis avanza, la DQO disminuye. Por otra parte, se puede observar que a un Re de 295, se presentó una degradación total, a un Re de 59, una degradación del 90%, mientras que para los Re 118 – 236 se presentó una degradación del 60% al final de la electrólisis. Esto último indica que el proceso de incineración electroquímica es complejo y no se encuentra limitado por la transferencia de masa del orgánico en la superficie del DSA.

Electrólisis aplicadas a las soluciones de 5000 y 35 000 ppm (no mostradas) indicaron pobres degradaciones de la materia orgánica, pudiendo estar asociado a una interacción vinaza-DSA que modificó el mecanismo de oxidación mediado por



los radicales hidroxilo. El estudio de la modificación de la ruta de degradación de la vinaza estuvo fuera de los alcances de este trabajo de tesis.

3.3. Desempeño de la electroincineración de la vinaza en el reactor FM01-LC equipado con DSA.

Un parámetro importante para caracterizar el desempeño de la electroincineración 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 3.3, para cada una de las electrólisis llevadas a cabo a los diferentes Reynolds. En la Figura 3.4 se muestra la eficiencia de corriente de mineralización vs. % mineralización de la vinaza

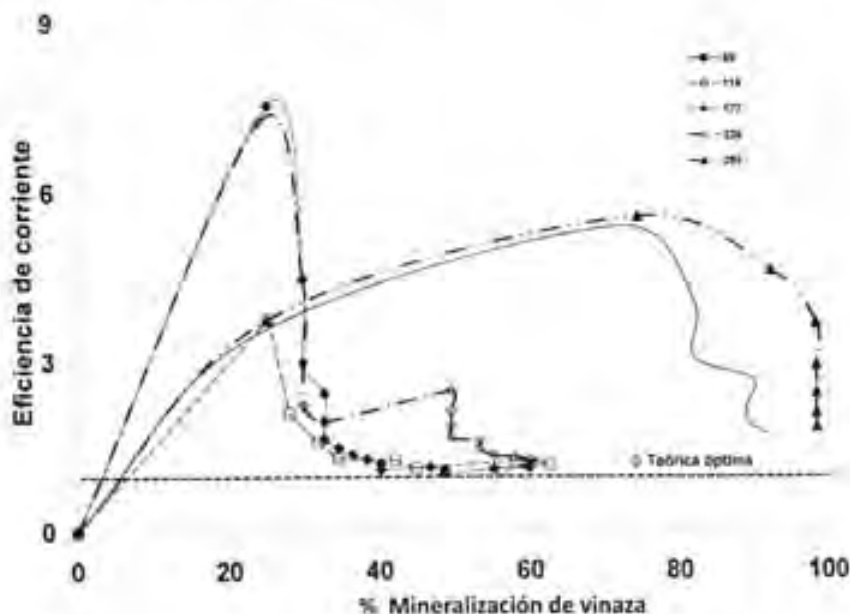


Figura 3.4 Eficiencia de corriente de mineralización durante las electrólisis mostradas en la figura 3.3



Del análisis de la figura 3.4. Se observa que la eficiencia integral de corriente de mineralización se encuentra por encima del teórico ($\Phi = 1$), para todos los Re calculados en este trabajo, esto indica que los subproductos de la mineralización de la vinaza, auto oxidan a los compuestos orgánicos remanentes.

Este comportamiento auto oxidativo, es benéfico desde el punto de vista económico, debido a que el consumo de energía por electrólisis disminuye, ya que parte de la oxidación se lleva a cabo por la acción de la auto oxidación combinado con la incineración electroquímica.

A continuación se muestran estudios sobre consumo de energía (E_c), para la solución modelo como función del número de Reynolds para un 98 % de mineralización, Fig. 3.5. La estimación del consumo de energía fue por medio de la ecuación 2.3.

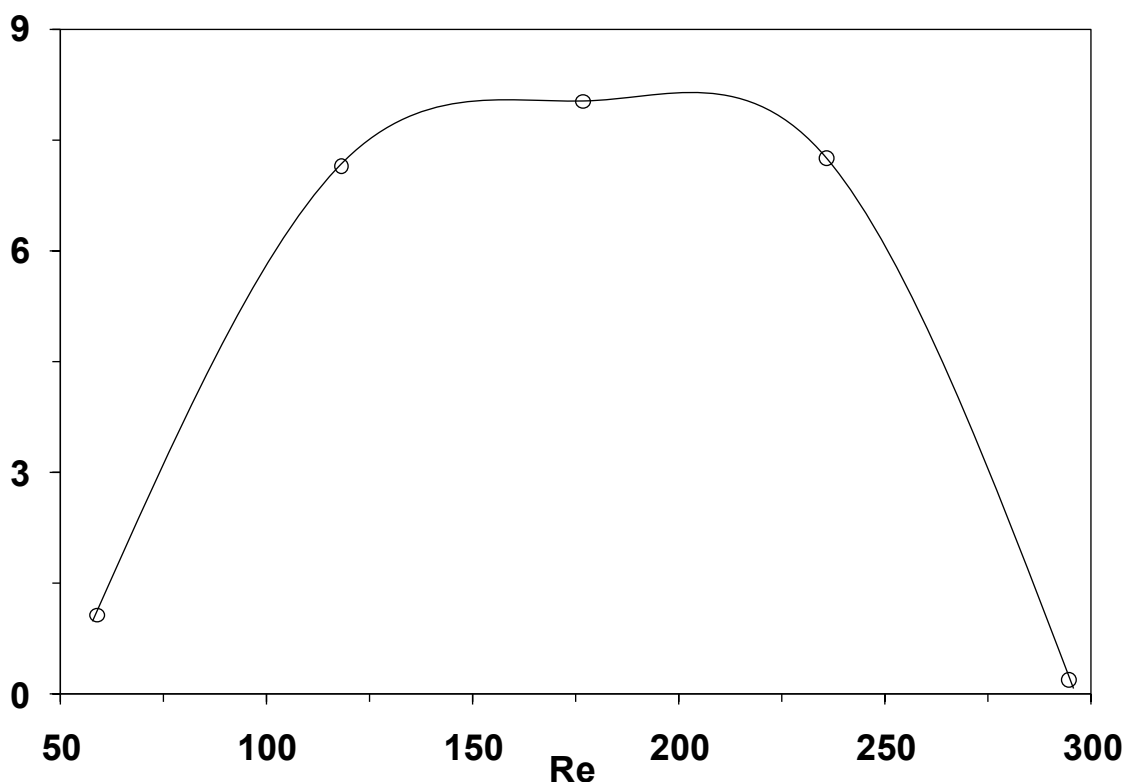


Figura. 3.5. Consumo de energía vs. Re en el electrolizador FM01-LC, evaluando al final de las electrólisis mostradas en la Figura 3.3.



Del análisis de la Figura 3.5, se observa que el consumo de energía es invariante con la convección, indicando que el desempeño de la electrólisis es independiente de la hidrodinámica.

Con el estudio presentado en este capítulo, se demostró que la degradación de la vinaza fue llevada a cabo por vía de los radicales $M(OH^{\bullet})$ 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 $j = 2.68 \text{ mA cm}^{-2}$, que es la condición de operación donde se da la formación de $M(OH^{\bullet})$. Además, el mecanismo de mineralización de la materia orgánica obedece a un mecanismo complejo.



CAPÍTULO 4

ESTIMACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA VINAZA SINTÉTICA



4. ESTIMACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA VINAZA SINTÉTICA.

Para tener un panorama más amplio del impacto de la tecnología electroquímica propuesta, en este capítulo se llevó a cabo un estimado preliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP utilizado a nivel industrial [Walsh et. al., 1993]. La base de cálculo del estimado fue de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ ($8 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$). Es importante mencionar que para el diseño del FM21-SP se toma como referencia los resultados obtenidos en el reactor FM01-LC (nivel laboratorio). La metodología considera las semejanzas descritas en [Goodridge et al., 1995].

A partir de los datos de consumo de energía mostrados en la Figura 3.5, se calcularon los costos de energía por electrólisis (Figura 4.1), empleando la ecuación 2.4. Los costos en el consumo de energía por m^3 de vinaza sintética, esta dado en dólares americanos por m^3 .

Del análisis de la Figura 4.1, se observa un costo promedio de 0.03465 dólares para los Re estudiados en este trabajo.

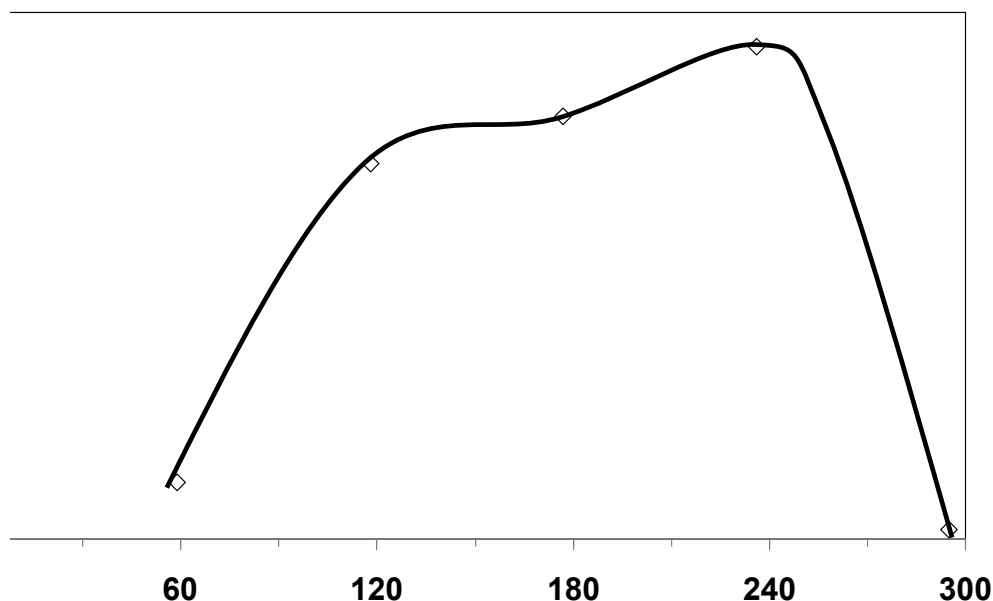


Figura 4.1 Costo de mineralización por electrólisis vs. Re, para las electrólisis mostradas en la figura 3.3.



Los costos mostrados en la Figura 4.1, solamente consideran el consumo de energía por electrólisis.

Para el escalamiento del reactor FM01-LC ($A_{\text{anódica}} = 112 \text{ cm}^2$) a FM21-SP ($A_{\text{anódica}} = 14\,933 \text{ cm}^2$), 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). Para la base de cálculo de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$ se requiere de un electrodo ECP_16MA con una $A_{\text{anódica}} = 44\,799 \text{ cm}^2$. 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) ($V_r = B \cdot S \cdot H$)	52	2044
Ancho (B) (cm)	4	25
Longitud en un canal (H) (cm)	16	100
Espesor (S) (cm)	1.2	1.2
Area transversal $A_T = B \cdot S$ (cm^2)	3.6	22.5
Número de celdas idénticas	1	3
Área del ánodo en contacto con la solución en un canal (cm^2)	112	14933



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)	112	44799
Área total del cátodo en contacto con la solución en los canales (cm ²)	64	7500
Diámetro hidráulico $d_e = (2*B*S)/(B+S)$	1.5	1.7
Volumen a electrolizar por día V_e (L)	6	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)	\$6 517	7.97%
Costo total de los electrodos ECP_16MA (Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅)*.	\$68 448	83.73%
Costo total de los electrodos de acero inoxidable tipo 316-L (cátodos)**.	\$787	0.96%
Costo de mano de obra por construcción del reactor.	\$6 000	7.34%
Costo total aproximado del reactor electroquímico.	\$81 752	100.00%

* \$ 0.2 USD cm⁻².

**\$ 0.06 USD cm⁻².



Del análisis, de la Tabla 4.2, se observa que el 83.73% del costo total de la tecnología propuesta en este trabajo, está determinada por el costo de los electrodos ECP_16MA.

Por otro lado, en la figura 4.2 se muestran los costos estimados de operación para el tratamiento de una vinaza sintética, empleando la tecnología electroquímica propuesta en este trabajo y considerando una base de cálculo de 2900 m³ año⁻¹ (8 m³ día⁻¹).

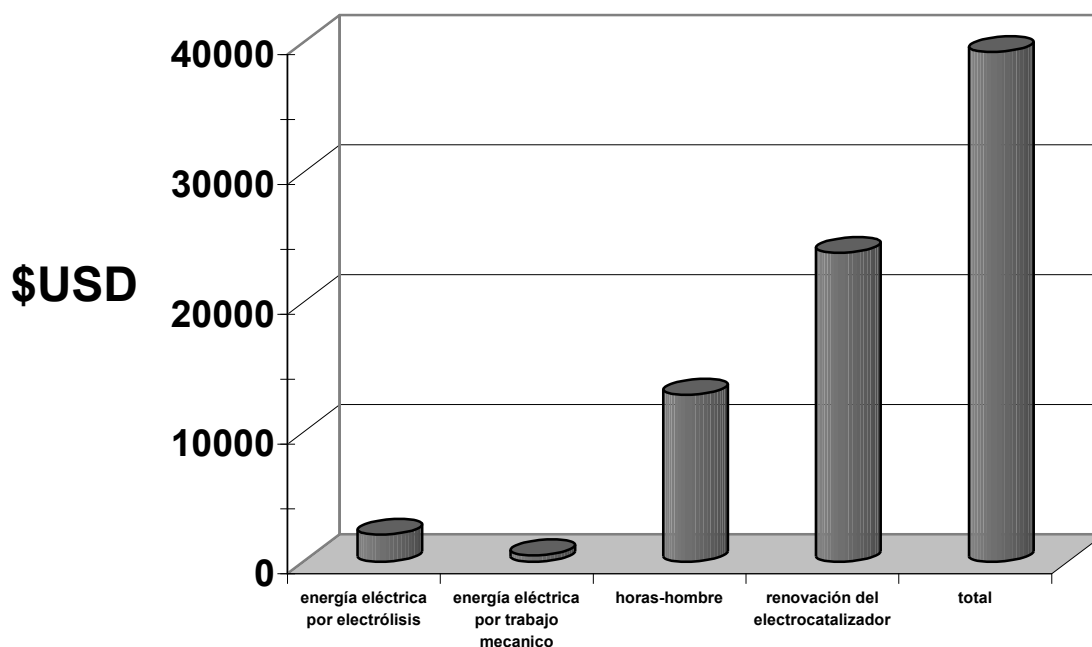


Figura 4.2 Costos estimados de operación para el tratamiento electroquímico propuesto en este trabajo empleando el FM21-SP con electrodos ECP_16MA. Solución de vinaza sintética (1000 ppm DQO). Base de cálculo de 2900 m³ año⁻¹.

Del análisis de la figura 4.2 se observa que el mayor costo de operación para el tratamiento electroquímico, esta asociado a la renovación semestral de los electrocatalizadores. Es importante destacar que la vida de este electrocatalizador



es alrededor de 6 meses con 17 días. Los costos de operación incluye las horas-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 \$ 39,280 USD para el tratamiento de $2900 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO



CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1. Conclusiones.

Estudios de microelectrólisis en la interfase DSA/vinaza indicaron que a potenciales comprendidos entre $1.2 \leq E \leq 1.6$ V vs. SHE, y $1 \leq J \leq 22$ mA cm⁻² se favorece la formación de radicales OH•.

La eficiencia integral de corriente en el reactor FM01-LC equipado con el electrocatalizador ECP_16MA, presentó valores del 98%, para un 100% de mineralización, con un costo promedio de tratamiento global de 13.5 USD m⁻³.

Finalmente, se llevó a cabo un estimado preliminar de costos de operación y construcción del reactor FM21-SP (industrial) equipado con el electrocatalizador ECP_16MA para una base de cálculo de 2900 m³ año⁻¹. Este estudio preliminar mostró que el costo del reactor, está determinado por el empleo del electrodo ECP_16MA (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₃O₅), con un costo del reactor integral de \$81 752 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 de vinaza sintética (1000 ppm DQO). Esto permitirá la aplicación de este proceso de electroincineración para soluciones diluidas de vinaza.



5.2. Trabajo a Futuro.

- Incinerar la vinaza a concentraciones de 35000 y 70000 ppm deDQO.
- Optimizar el tiempo de vida del DSA.
- Realizar un estudio de HPLC (cromatografía de líquidos de alta presión, por sus siglas en inglés) para identificar los subproductos de degradación que se producen en el transcurso de la mineralización de la vinaza e identificar las especies difíciles de degradar.
- Tratar una vinaza real con el proceso propuesto en este trabajo.
- Estudiar la composición química del efluente tratado al final de la electrólisis con el propósito de ubicar su posible re-uso en alguna etapa del proceso de obtención de alcohol a partir de la caña de azúcar. Esto último impactará en el consumo de agua además de que se tendría una tecnología de circuito cerrado.
- Recuperar el CO_2 producido durante del 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.



ANEXO A



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

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

A.1. EXPERIMENTAL:

A.1.1. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DIGESTORA.

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

A.1.2. PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN CATALIZADORA.

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

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

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



A.1.3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

1. Homogenizar la muestra a la que se le va a determinar la DQO.
2. Tomar 2 ml de muestra y adicionarla en un tubo con tapa roscada (se realiza la operación por duplicado para cada muestra).
3. Adicionar a cada tubo 1 ml de solución digestora y 2 ml de solución catalizadora (verificar que el tubo quede bien cerrado).

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

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

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

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

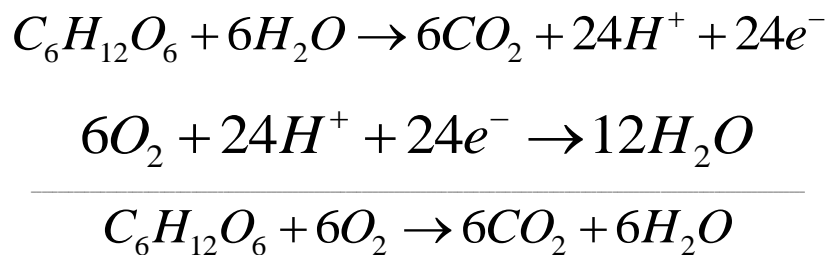
Nota: Calibrar el espectrofotómetro.

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

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

**A.2. CURVA DE CALIBRACIÓN.**

1. Una vez preparada la solución digestora y la solución catalizadora, lo primero que se debe de hacer es realizar una curva estándar con concentraciones conocidas.
2. Para la elaboración de esta curva se preparan soluciones con diferentes concentraciones de materia orgánica, por ejemplo: 0, 80, 100, 200, 800, 1100, 1300 y 1500 ppm de DQO. (Las concentraciones son a criterio del experimentador).
3. Cada muestra se prepara de la misma manera como lo mencionado en el punto A.1.3. (preparación de la muestra).

A.2.1. EJEMPLO DE CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN. VINAZA SINTÉTICA (GLUCOSA $C_6H_{12}O_6$).

El balance anterior, indica que se necesitan 6 moles de O_2 para mineralizar 1 mol de glucosa hasta CO_2 . A partir de este balance, se puede determinar la cantidad necesaria para oxidar 10 g L^{-1} de glucosa a partir de la siguiente relación estequiométrica:

$$10 \text{ g L}^{-1} C_6H_{12}O_6 \left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{6 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \right) \left(\frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \right) = 10.6 \text{ g } O_2 \text{ L}^{-1}$$



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

Tabla A.1. Datos para la construcción de la curva de calibración.

Concentración de glucosa / mg L⁻¹.	*DQO / mg O₂ L⁻¹	Promedio de Absorbancia
80	85	0.092
100	107	0.116
200	213	0.158
300	320	0.209
400	427	0.219
500	533	0.302
600	640	0.34
800	853	0.423
1000	1067	0.486
1100	1173	0.526
1200	1280	0.578
1300	1387	0.629
1400	1493	0.66
1500	1600	0.702

* Calculado a partir de la relación estequiométrica.

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

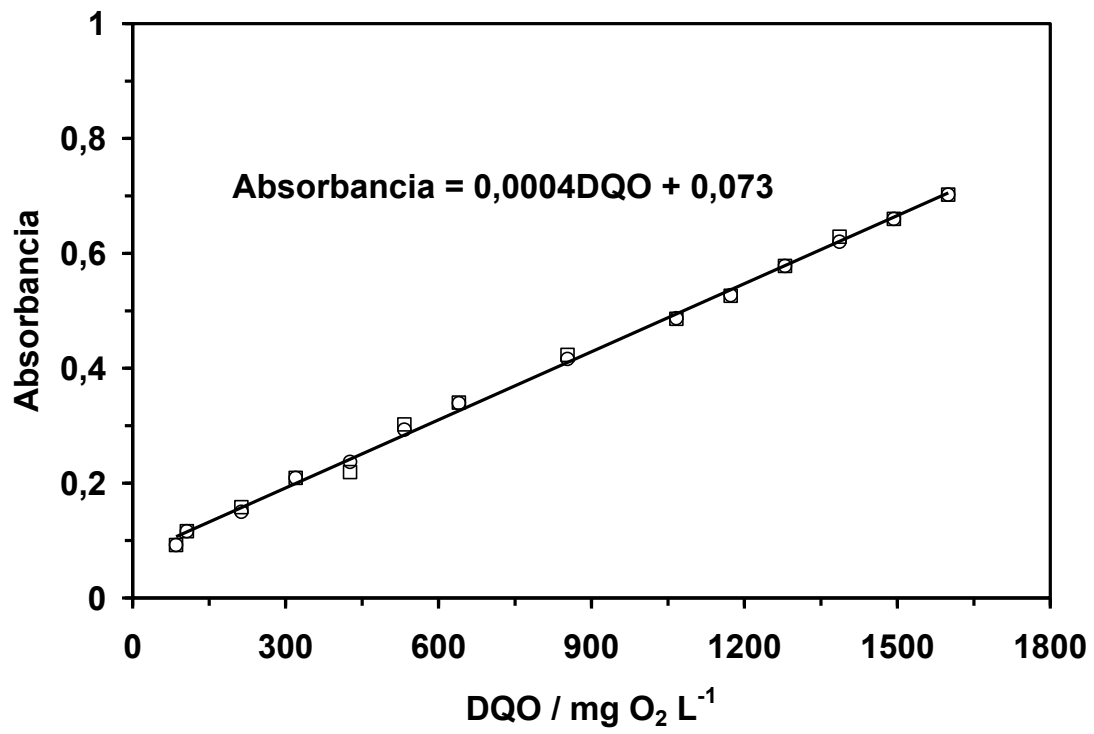


Figura A.1. Curva de calibración de la vinaza sintética a diferentes concentraciones.



REFERENCIAS



Referencias

APHA, Standard Methods for the examination of water and wastewater. 19th Ed. American Public Health Association, Washington, DC. (1995).

E. J. 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. Tesis Licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (UNAM), 2007.

G. Carreño Aguilera."Destrucción Electroquímica de los Compuestos Orgánicos contenidos en las Aguas de Desecho Industrial de la Tequilera Corralejo y su Decoloración, 2002.

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

B. Correa, Ch Comninellis, A. de Battisti. Service life of Ti/SnO₂-SbO₅ anodes. J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 970-974.

L. A. B. Cortés, L.E. B. Pérez and D. (1997). Pant. Experiences on vinasse disposal. Part. III. Combustion of vinasse-6 fuel oil emulsions. Braz. J. Chem. Eng. 14 (1). doi: 10.1590/S0104-66321997000100002.

X. Doménech, F. Wilson y M. I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, 2000.



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

J. D. Genders and N. L. Weinberg (Eds.), *Electrochemical Technology for a Cleaner Environment*, the electrosynthesis Co., Lancaster, 1992.

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

A. Goyes, G. Bolaños. *Un estudio preliminar sobre el tratamiento de las vinazas en aguas supercríticas*, 2005.

O. A. Halku. *Conservacao de Energia ná industria do Açúcar é alcool*. Manual de recomendaciones (IPT) Apéndice G. 471-487 (1990).

O. López Jiménez. *Preparación y evaluación de un Ánodo Dimensionalmente Estable (DSA) para la incineración electroquímica del colorante azul índigo contenido en una solución que simula un efluente textil*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (UNAM), 2008.

O. López, I. González, J. L. Nava. *Electrochemical Incineration of indigo textile Dye in filter-press- type FM01-LC electrochemical cell using mesh-DSA anode*. *ECS Transactions* 15 (1) 395-402 (2008).

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



P. A. Michaud, M. Panizza, 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.

J. L. Nava, A. Récondiz, J. C. Acosta, I. González. Electrochemical incineration of vinasse in filter-press-type FM01-LC reactor using 3D BDD electrode. *Wat. Sci. Tech.* 58.12 (2008) 2413-2419.

J. L. Nava, F. Núñez and I. González (2007). 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, 3229-3235.

F. Núñez Alcántara. Electroincineración del *p* y *o*-cresol sobre electrodos de Diamante Dopado con Boro (BDD) en una celda electroquímica FM01.LC. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias (química). Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, 2006.

A. S. Pilla, E. O. Cobo, M. E. Duarte, D. R. Salinas. Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells. *J. Appl. Electrochem.* 27 (2003) 1283-1289.

D. Rajkumar, K. Palanivelu, N. Balasubramanian. Combined electrochemical degradation and activated carbón adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds. *J. Environ. Eng. And Soc.* 4 (2005) 1.

F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 607-612.



A. G. Vlyssides, C. J. Israilides, M. Loizidou, G. Karvouni, V. Mourafeti. Electrochemical Treatment of vinasse from beet Molasses. Wat. Sci. Tech. 36 (1997) 271-278.

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

F. C. Walsh and D. Robinson. Chemical Technology Europe, May/June, (1995) 16.

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

<http://www.camaraazucarera.org.mx/>

<http://www.camaraazucarera.org.mx/informeproduccion.asp>

<http://www.mollabs.com/>

<http://www.procazucar.com.mx/CNIAA%202004/INDICE/INDICE%20DESA04.htm>