



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRANSPORTE DE MASA EN LA INCINERACIÓN
ELECTROQUÍMICA DE COLORANTES EN UN REACTOR FM01-LC EMPLEANDO
ELECTRODOS DE MALLAS DSA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ROSARIO DOMÍNGUEZ BAUTISTA

ASESOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ



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.



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

U.N.A.M.

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
 PRESENTE

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

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: TESIS

Estudio del efecto del transporte de masa en la incineración electroquímica de colorantes en un reactor FM01-LC empleando electrodos de mallas DSA

Que presenta la pasante: Rosario Domínguez Bautista
 Con número de cuenta: 403061525 para obtener el Título de: Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 01 de marzo de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	Q. Celestino Silva Escalona	
SECRETARIO	IQ. Elvia Mayen Santos	
1er SUPLENTE	IQ. Paula Alvarez Fernández	
2do SUPLENTE	M. en I. Arturo Ortega Díaz	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120)
 HHA/pm

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Sra. Inés Bautista Delgado
Sr. Feliciano Domínguez Villedas

Que me dieron todo el impulso para llegar a esta meta.

A mis hermanos:

Ing. Fernando Domínguez Bautista
C. Jesús Domínguez Bautista

Por todo el apoyo y compañía que me brindaron.

A mis amigas:

M. en C. Alicia Rodríguez Pérez
Q. Gabriela Vera Moreno
Lic. Erika Salvador Rodríguez

Que me apoyaron en los experimentos y me alentaron

A todos mis profesores de la carrera de Ingeniería Química por brindarme el conocimiento.

Y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica PAPIIT, proyecto IN224711, el cual financió este proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	4
INTRODUCCIÓN.....	6
OBJETIVO GENERAL.....	7
OBJETIVOS PARTICULARES.....	7
HIPÓTESIS.....	7
CAPÍTULO 1 GENERALIDADES.....	8
1.1. La industria textil.....	9
1.2. Contaminación del agua.	10
1.3. Colorantes.....	13
1.4. Estrategias ambientales	14
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	16
2.1. Oxidación electroquímica.....	17
2.1.1. Tratamientos electroquímicos.....	18
2.2. Electrodo DSA.....	19
2.3. Reactor electroquímico FM01-LC.....	19
2.4. Electrodo tridimensional.....	20
2.5. Transferencia de Masa.....	21
2.6. Trabajos reportados.....	23
CAPÍTULO 3 Estudio experimental de transferencia de masa.....	24
3.1. Metodología.....	25
3.2. Equipo.....	27
3.3. Preparación de soluciones.....	29
3.4. Preparación de equipo.....	29
3.4.1. Electrodo.....	29
3.4.2. Sistema de electro reducción.....	30
3.5. Condiciones experimentales.....	31
3.6. Resultados experimentales.....	32
3.6.1. Transferencia de masa hacia una placa con 5 mallas.....	32
3.6.2. Transferencia de masa utilizando 1 placa y 5 mallas aisladas.....	35
3.6.3. Transferencia de masa utilizando 1 placa, 3 mallas y 2 mallas aisladas.....	36
3.7. Discusión de resultados.....	38
CAPÍTULO 4 Estudio experimental de la incineración del colorante índigo carmín.....	43

4.1. Metodología.....	44
4.2. Equipo utilizado.....	45
4.3. Preparación de soluciones.....	46
4.4. Preparación de los electrodos de mallas DSA (Método Pechini).....	46
4.4.1. Preparación de la mezcla polimérica.....	46
4.4.2. Pretratamiento.....	47
4.5. Condiciones experimentales.....	48
4.6. Métodos experimentales.....	48
4.6.1. Método argentométrico para la medición de cloruros.....	48
4.6.2. Demanda Química de Oxígeno.....	49
4.7. Resultados experimentales.....	49
4.8. Discusión de resultados.....	58
4.9. Conclusiones.....	60
BIBLIOGRAFÍA.....	62

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas de contaminación es la presencia de compuestos recalcitrantes en efluentes industriales, como son los colorantes que provienen de la industria textil para el teñido de la mezclilla. Entre los procesos que se han utilizado para el tratamiento de estas aguas se tiene a los fisicoquímicos ⁽¹⁾, biológicos ⁽²⁾, fotoquímicos ⁽³⁾, tratamiento fenton ⁽⁴⁾ y electro-oxidación avanzada ⁽⁵⁾. En el proceso de electro-oxidación avanzada, la materia orgánica puede ser degradada directamente en el electrodo anódico o indirectamente con oxidantes fuertes como el radical hidroxilo (OH^{*}), cloro (Cl₂), ion hipoclorito (ClO⁻), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ozono (O₃) que son generados in situ (en el seno de la solución) y posteriormente se encargan de degradar la materia orgánica ⁽⁶⁾.

En el proceso de electro-oxidación avanzada los electrodos desempeñan un papel central, ya que favorecen las reacciones electroquímicas, como la formación de oxidantes fuertes, para la degradación de la materia orgánica. Entre los electrodos utilizados para este tipo de procesos se encuentran los BDD (diamante dopado con boro) y los DSA (ánodos dimensionalmente estables). Los electrodos DSA han sido utilizados en los procesos de electrodeposición de metales, protección catódica y tratamiento de aguas residuales; en este último proceso, los electrodos DSA han dado buenos resultados en la degradación de la materia orgánica y podrían usarse a nivel industrial ⁽⁷⁾.

En este trabajo se pretende mejorar la degradación electroquímica del colorante índigo carmín usando electrodos de mayor capacidad que suministren mayor área con mejores propiedades hidrodinámicas. En este sentido, la geometría tridimensional de los electrodos (mallas) ha sido reconocida para aumentar la transferencia de masa en reactores electroquímicos ⁽⁸⁾.

La transferencia de masa fue estudiada mediante la técnica de corriente límite, usando el sistema K₃Fe(CN)₆ / K₄Fe(CN)₆. Se obtuvieron correlaciones empíricas de los coeficientes de transferencia de masa para conocer el efecto de la hidrodinámica del reactor con el uso de electrodos de mallas tipo D. Con los datos de corriente límite se fijaron parámetros para llevar a cabo la degradación electroquímica del colorante índigo carmín.

OBJETIVO GENERAL

Determinar, a partir de un estudio experimental, el transporte de masa y su efecto en la incineración electroquímica de colorantes para establecer las condiciones hidrodinámicas y la densidad de corriente para una operación eficiente del reactor FM01-LC usando electrodos tridimensionales de mallas tipo DSA.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Determinar la corriente límite en el sistema $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ con electrodos tridimensionales de acero inoxidable, a diferentes números de Reynolds.
2. Establecer la densidad de corriente con la que se debe llevar a cabo la incineración electroquímica.
3. Determinar la velocidad de degradación del colorante bajo diferentes *Reynolds* y diferentes densidades de corriente.
4. Establecer las condiciones hidrodinámicas que permitan un alto desempeño del reactor electroquímico.

HIPÓTESIS

En la incineración electroquímica de colorantes mediante cloro activo generado en electrodos DSA, el uso de electrodos tridimensionales tipo mallas permiten mejorar el transporte de masa debido a un mejor comportamiento hidrodinámico, y consecuentemente aumentar la velocidad de degradación.

CAPÍTULO 1

Generalidades

"No se puede resolver un problema desde el mismo nivel mental que lo produce."

Albert Einstein

1.1 LA INDUSTRIA TEXTIL

En México, la industria maquiladora de exportación nace a mediados de la década de los sesentas como una respuesta económica al encarecimiento de la mano de obra que tuvo lugar en Japón y Estados Unidos, países altamente industrializados. El propósito central fue que las empresas maquiladoras se responsabilizaran de crear fuentes de empleo, fortalecer la balanza comercial del país a través de una mayor aportación neta de divisas, contribuir a una mayor integración interindustrial, coadyuvar a incrementar la competitividad y la capacitación de los trabajadores en la industria nacional e impulsar el desarrollo y la transferencia de tecnología en el país.

Según las cifras de la Secretaría de Economía, la industria del vestido representa el 10.3% de la industria en México. Hasta agosto del 2011, el empleo aumentó a 400,696 personas. En el año 2010 la cadena textil-vestido mexicana ha generado 6,265.5 millones de dólares, equivalentes al 2.6% en exportaciones manufactureras, principalmente hacia Estados Unidos de Norteamérica y Canadá. De acuerdo con los datos de los censos económicos de 2010 reportados por INEGI, la industria textil-vestido contribuye con el 0.7% de la producción del PIB nacional y con el 4% del PIB manufacturero.

En el estado de Puebla se encuentra la mayor parte de la maquila textil formal e informal; como consecuencia de ello el corredor industrial Puebla- Tlaxcala (figura 1) es el cuarto en importancia del país; un gran número de tales instalaciones industriales se encuentran en el valle de Tehuacán, en la Sierra Negra que se expande hacia el norte de Veracruz, y en la región serrano-costeña.



Figura 1. Corredor Industrial Puebla-Tlaxcala

Los pantalones de mezclilla tienen más de 131 años. Fueron creados originalmente para labores agrícolas y mineras porque se requerían prendas duraderas y de gran resistencia, hace años que ocupan un lugar destacado en la mayoría de los guardarropas. Se estima que anualmente se comercializan alrededor de mil millones de pantalones de mezclilla en el mundo.

Estas prendas están confeccionadas con denim como se muestra en la figura 2, un tejido duro de algodón elaborado mediante el sistema sarga, en el que los hilos longitudinales (urdimbre) están teñidos de azul índigo, y los hilos transversales (trama) son blancos. Es por eso que los llamados pantalones vaqueros tienen colores distintos en el anverso y en el reverso.



Figura 2. Pantalones de mezclilla denim

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un recurso natural no renovable indispensable para el bienestar social puesto que se trata de un líquido vital para el ser humano, plantas y animales debido a sus propiedades únicas; además, posee valor material y su demanda radica en que es un elemento estratégico en el desarrollo de diferentes actividades productivas, como la agricultura, la industria, la generación de energía eléctrica, la pesca, la navegación y el turismo.

En los últimos años ha habido una grave contaminación del agua disponible debido a productos químicos como fertilizantes, pesticidas y colorantes. La industria textil tiene en ello una aportación relevante.

Con la creciente demanda de productos textiles, este sector maquilador y las aguas residuales que genera se han incrementado proporcionalmente, por lo que es hoy una de las principales fuentes de contaminación en todo el mundo.

La industria textil sufre excesivo consumo de agua asociado con varios de los procesos involucrados durante la manufactura de fibras; por cada kilogramo de fibra tratada comúnmente se requiere arriba de 80 a 100 litros de agua. Grandes volúmenes de agua se necesitan principalmente para el teñido y lavado de las telas.⁽⁹⁾

La liberación de efluentes coloreados de las industrias textiles representa un serio problema ambiental y una preocupación para la salud pública. En particular, las descargas de efluentes coloreados al medio ambiente es indeseable no solo debido a su color, sino también porque algunos colorantes de estas aguas residuales y sus productos son tóxicos o mutagénicos para la vida. Sin tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado "blue 19", utilizado en textiles como la mezclilla, es cercana a los 46 años.

La industria textil consume una enorme cantidad de agua potable. Si tomamos en cuenta el volumen de descarga y la composición del efluente, encontraremos que dicha industria se encuentra actualmente entre las actividades más contaminantes de todo el sector industrial. En algunos países donde el agua potable es escasa, el gran consumo de agua ha llegado a ser intolerable.

La mayor parte del color que pasa del proceso a estos efluentes y más tarde al medio se origina en el proceso de lavado (o desgaste) y blanqueado de fibras naturales como el algodón, y también de las etapas de secado y terminado de las prendas en las lavanderías de las maquiladoras. Dada la variedad de fibras, colorantes y productos utilizados, estos procesos generan efluentes de gran diversidad y complejidad química, los cuales no se tratan adecuadamente en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional. La composición química de los efluentes textiles cambia rápidamente como resultado de las diferentes preferencias de los consumidores y de la moda, lo cual hace más difícil el trabajo de remoción de contaminantes.

La contaminación provocada por las maquilas, según un buen número de estudios, es alarmante. Hay discrepancia en las cifras que manejan el número de maquiladoras existentes en la región; de acuerdo con el INEGI, en Puebla hay 189 maquilas; sin embargo, según la Cámara Nacional de la Industria del Vestido (Canaives), en Tehuacán hay más de 300, y más de 500 según algunos organismos no gubernamentales.

Actualmente, en Tehuacán hay más de 25 lavanderías (unas doce legales y las demás clandestinas), la mayoría de las cuales no tiene plantas de tratamiento. Éstas gastan grandes cantidades de agua, y sus aguas residuales contienen diversos compuestos químicos que se utilizan durante el proceso de lavado, envejecimiento y desgaste artificiales de la mezclilla.

En Tehuacán, las descargas de agua residual se vierten a los ríos y terminan por ser utilizadas como aguas de riego, contaminando así los cultivos de poblados aledaños. Debido al intensivo uso del agua, los mantos freáticos disminuyen entre 1 y 1.5 metros anualmente, al tiempo que la población crece a razón de 10 mil a 13 mil habitantes por año. Diversos estudios apuntan que antes se perforaba en los pozos hasta 15 metros para encontrar agua, pero actualmente se tiene que buscar el vital líquido hasta 200 metros de profundidad.

Teziutlán, la ciudad más importante del norte del estado de Puebla, representa para las maquiladoras un polo económico estratégico porque es el punto de intersección de la sierra y la costa. Hoy se habla de la existencia de 1,200 instalaciones -entre talleres y fábricas maquiladoras-, todas ellas dedicadas a la confección de ropa; algunas son casi familiares, pero otras son de gran tamaño. Independientemente de su magnitud, las que elaboran jeans recurren a lavanderías propias o ajenas para completar el proceso de manufactura.

En esta población, las descargas son vertidas directamente en los ríos contaminando estos como se observa en la figura 3, como es el caso del Xoloatl y del Chorrillo, que se comunican vía diferentes afluentes con el río Tecolutla, o los ríos Ixtipan e Ixtlahuaca, que desembocan cerca de la costa, al norte de Nautla.



Figura 3. Contaminación de ríos

Es tal la contaminación de algunos de estos ríos provocada por las aguas residuales provenientes de las maquiladoras textiles de la zona, que hablar de las "riberas color índigo" de los ríos de la región, lejos de ser una metáfora, es evocar la condena a muerte dictada a la población, a la flora y a la fauna por la masa de desechos que tiran las lavanderías de mezclilla que contienen residuos de este colorante.

1.3 COLORANTES

Los tintes son compuestos naturales o artificiales que hacen el mundo más hermoso gracias a su colorido. Los colorantes se clasifican de acuerdo a sus aplicaciones y estructura química. Están compuestos de un grupo de átomos responsable del color, llamados grupos cromóforos, y también por un electrón traslapado o donador sustituyente causante de la intensidad del color, llamado auxocromo. Los cromóforos más importantes son los azo, el carbonilo, el metilo, el nitro y los grupos quinoides. Los auxocromos más importantes son las aminas, carboxilos, sulfonatos e hidroxilo. Vale mencionar que los grupos sulfonatos dan una alta solubilidad acuosa a los tintes.

Se estima que se producen anualmente en todo el mundo al menos 10 millones de toneladas de colorante, de las cuales los colorantes azo representan cerca de 70%. Este grupo de colorantes se caracteriza por grupos reactivos que forman enlaces covalentes con grupos hidroxilo, aminas o sulfonatos en las fibras (algodón, lana, seda, nylon). Los colorantes azo son los más usados para colores como el amarillo, el naranja y el rojo. Para obtener el color objetivo, normalmente se aplica un baño de una mezcla de tintes rojo, amarillo y azul. Esos tres colores no tienen necesariamente la misma estructura química y podrían contener algunas cromóforos diferentes, como los colorantes azo, antraquinonas y ftalocianinas, que son los grupos más importantes. Los colorantes antraquinónicos constituyen la segunda clase más importante de los colorantes textiles, después de los azo. Los colorantes antraquinónicos tienen un amplio rango de colores, algunos en el espectro visible, pero ellos se utilizan más comúnmente para colores como el violeta, el azul y el verde.

El azul índigo es uno de los colorantes naturales más conocidos y utilizados desde la antigüedad, su estructura molecular se observa en la figura 4. Se extrae en su forma natural de la planta *Indigofera tinctoria*, que lo contiene en forma de glucósido; este se hidroliza por ácidos o por fermentos en glucosa e indoxilo, se oxida de forma natural por el oxígeno del aire y se transforma en el colorante azul índigo o añil. Fue hasta el siglo XIX que se comenzó a producir de forma artificial.

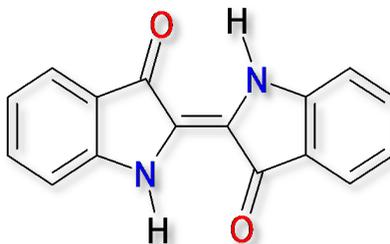


Figura 4. Azul índigo

Una vez que se consiguió aislar esta sustancia, su producción química ha hecho que el azul índigo, como colorante artificial, sea más barato y abundante que el natural.

1.4 ESTRATEGIAS AMBIENTALES

Alrededor del mundo, una nueva legislación ambiental para los productos textiles y restricciones más severas para las descargas de aguas residuales están forzando a las procesadoras húmedas textiles a reutilizar agua y químicos en sus procesos. Este desafío ha desatado una intensa búsqueda de nuevos avances en la tecnología de tratamiento.

La remoción del color, sobre todo en los efluentes textiles, ha sido un gran desafío durante las décadas pasadas, y hasta ahora no hay ningún tratamiento económicamente atractivo que permita remover de un modo efectivo los tintes.

En años pasados se hicieron notables avances en el empleo de aplicaciones biotecnológicas en los efluentes textiles no solo para remover el color, sino también para la completa eliminación del colorante. Entre ellos se hallan el mejoramiento de los tratamientos mediante filtración, oxidación química y técnicas especializadas de floculación, así como pretratamientos que incluyen digestión anaeróbica, biorreactores de película fija, reactivos de oxidación fenton, electrólisis o flotación por espuma. Algunas de esas nuevas tecnologías son prometedoras en cuanto a su costo y presentación, pero todas ellas tienen limitaciones, por lo que requieren una investigación más a fondo y una mayor validación.

La remediación de las aguas residuales industriales que contienen agentes orgánicos contaminantes se puede realizar por diversos métodos, como se puede ver en la figura 5.

Sin embargo, la clase de tratamiento depende de factores físicos y químicos, así como regeneración, control, economía y eficacia del tratamiento.

El proceso de oxidación electroquímica se puede considerar como alternativa en el tratamiento de aguas residuales porque promete versatilidad, compatibilidad ambiental y rentabilidad para la degradación de diversos agentes orgánicos contaminantes.

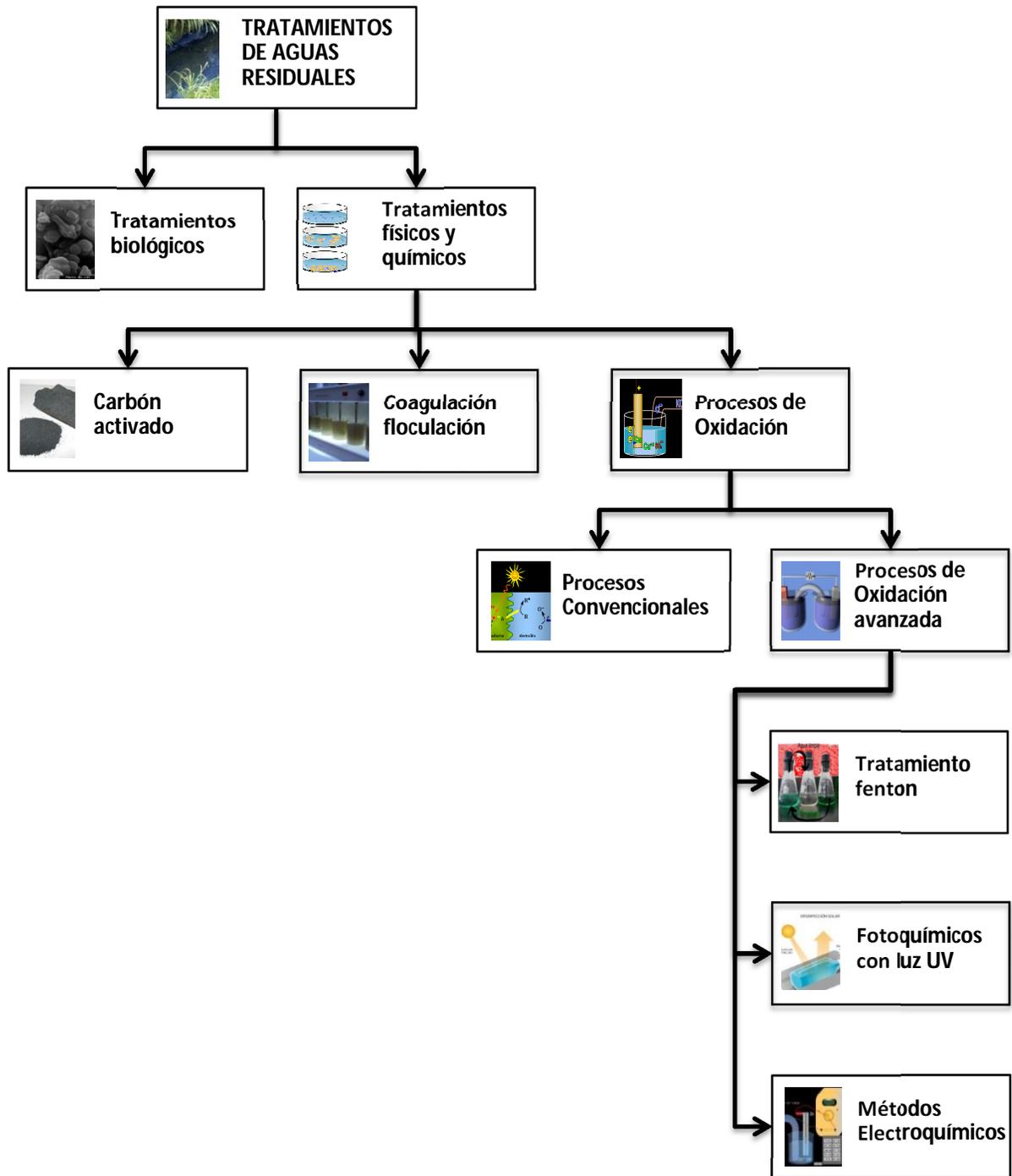


Figura 5. Clasificación de diversos métodos para el tratamiento de aguas residuales

CAPÍTULO 2

Antecedentes

“El hombre que piense y razone correctamente, cualquiera que sea el sendero que siga para resolver los problemas de la vida, inevitablemente se volverá hacia sí mismo y comenzará a descubrir que es él y cuál es su lugar en el mundo que lo rodea.”

George Ivanovich Gurdjieff

2.1 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

La utilización de electricidad para tratar aguas residuales tiene una larga tradición, siendo utilizada por primera vez en Inglaterra en 1889. La utilización de procesos electrolíticos en la recuperación de metales fue patentada por Elmore en 1904 y el proceso de electrocoagulación (EC) con aluminio y hierro fue patentado en Estados Unidos en 1909. La primera utilización a gran escala de la EC para el tratamiento de aguas potables fue en 1946. Dado al relativo alto coste de las instalaciones y el alto consumo en energía eléctrica estas tecnologías no tuvieron una buena aceptación en esa época, no obstante distintos países como Estados Unidos o la antigua Unión Soviética continuaron con las investigaciones durante los siguientes años lo que permitió acumular una gran experiencia y conocimiento sobre estos procesos.

La promulgación de leyes cada vez más estrictas concernientes a los límites de vertido de distintas sustancias en las aguas residuales así como la mejora en los estándares de calidad del agua potable han hecho que los procesos electroquímicos ganen cada vez más importancia en las últimas dos décadas y hoy en día hay compañías que suministran sistemas electroquímicos para la recuperación de metales, tratamiento de aguas provenientes de procesos textiles, curtidurías, papeleras, tratamiento de aguas residuales con alto contenido en aceite o emulsiones aceite-agua.

Hoy en día los procesos electroquímicos han alcanzado un estado en el cual no son solamente comparables desde el punto de vista económico con otros procesos sino que también son más eficientes, compactos y automatizados. Los procesos electroquímicos utilizados en el tratamiento de aguas utilizan electricidad para producir una reacción química destinada a la eliminación o destrucción del contaminante presente en el agua. Básicamente el sistema electroquímico está formado por un ánodo, donde ocurre la oxidación, un cátodo, donde tiene lugar la reducción y una fuente de corriente continua encargada de suministrar la electricidad. Los parámetros claves a la hora de aplicar un proceso electrolítico son: diseño del reactor, naturaleza de los electrodos y diferencia de potencial y/o corriente de trabajo. Dentro de los procesos electroquímicos se tienen los siguientes:

- Electrodeposición
- Electrocoagulación
- Electro flotación
- Electro desinfección
- Electro oxidación

2.1.1 Tratamientos electroquímicos

Los procesos de oxidación electroquímica son uno de los más interesantes y sus estudios se remontan a finales del siglo XIX, cuando se estudió la descomposición química de cianuro.

La idea básica de estos procesos es la oxidación total (mineralización) o parcial (conversión de la materia orgánica a compuestos más sencillos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica utilizando la corriente eléctrica. Estos procesos están íntimamente relacionados con procesos anódicos. La oxidación se divide en dos.

1.- DIRECTA. En este caso, el contaminante es oxidado directamente en la superficie del ánodo mediante la generación de oxígeno activo fisorbido en la superficie del ánodo (radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ adsorbidos en la superficie del ánodo) u oxígeno activo quimisorbido en la superficie del ánodo (oxígeno en la red del óxido de metal del ánodo MO_{x+1}). El oxígeno activo fisorbido, produce la combustión completa de los compuestos orgánicos, mientras que el oxígeno activo quimisorbido produce una oxidación parcial de los compuestos orgánicos.

2.- INDIRECTA. La oxidación no ocurre en la superficie del ánodo, en estos casos en el ánodo se generan especies oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro, proveniente de la oxidación de los cloruros presentes en el agua, que son liberados al agua y son éstos los que realmente oxidan a la materia orgánica presente en el agua (in situ).

En el caso de reacciones directas el principal inconveniente viene dado por la reacción de oxidación de agua para generar oxígeno ya que esta reacción tiene lugar sobre el ánodo, teniendo en cuenta que el agua es el disolvente y está en mayor concentración que el contaminante esta reacción se vería favorecida lo que ralentizaría o evitaría la reacción deseada de oxidación de materia orgánica, disminuyendo la eficiencia de la corriente empleada. Esto se puede evitar parcialmente usando ánodos con materiales con un alto sobre potencial de oxígeno, es decir materiales que necesitan un mayor potencial eléctrico para sobrepasar la energía de activación para la producción de oxígeno molecular. Los materiales más estudiados han sido Pt (1,3 V potencial de formación de oxígeno), PbO_2 (1,9 V), SnO_2 (1,9 V), IrO_2 (1,6 V) y últimamente electrodos de capas de diamante dopado con boro (BDD) sobre distintos materiales conductores como silicio, niobio o titanio, donde dependiendo del espesor de la capa de BDD y la cantidad de boro usado como dopante se alcanzan valores de hasta 2.8 V.

2.2 ELECTRODOS DSA

Los electrodos DSA (Ánodos Dimensionalmente Estables, por sus siglas en inglés), fueron diseñados para la producción de cloro (Cl_2), sustituyendo los ánodos de grafito, los cuales presentaban un desgaste rápido, lo que implicaba mayor consumo de energía y un continuo cambio de electrodos. El DSA, no presenta un desgaste en sus dimensiones durante los procesos de operación, por lo que recibe el nombre de “ánodo dimensionalmente estable”.

⁽¹⁰⁾ Los DSA también han sido utilizados en los procesos de electrodeposición de metales, protección catódica y tratamiento de aguas residuales. En este último proceso, los DSA están dando buenos resultados en la degradación de materia orgánica, además son más económicos que los electrodos BDD y podrían usarse a nivel industrial. ^{(7) (11) (12)}

Investigaciones realizadas por León y colaboradores ⁽¹³⁾, informaron la degradación del colorante naranja 24, utilizando un ánodo DSA (de óxidos de iridio) en forma de malla y un cátodo de acero inoxidable. Los autores mostraron la degradación por dos vías, la primera por oxidación directa en un medio de sulfatos y la segunda por oxidación indirecta en un medio de cloruros. La segunda vía mostró mejor velocidad de degradación de materia orgánica, ya que la degradación fue a través de “cloro activo”. Malpass y colaboradores ⁽¹¹⁾ informaron sobre el estudio de la degradación de materia orgánica en una muestra real, donde se utiliza un reactor filtro prensa, como ánodo un DSA ($\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$), y como cátodo una placa de acero inoxidable; se muestra que al aumentar la cantidad de NaCl a la solución, se obtiene una mayor velocidad de decoloración. Rajkumar y colaboradores ⁽¹⁴⁾ informaron sobre, la mineralización del colorante reactivo azul 19, vía “cloro activo” en un reactor de laboratorio usando como ánodo una malla de DSA ($\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$); se obtuvo que a mayor densidad de corriente y mayor concentración de NaCl , mayor es la velocidad de degradación de la materia orgánica. No se encontraron compuestos organoclorados.

2.3 REACTOR ELECTROQUÍMICO FM01-LC

Los reactores electroquímicos han jugado un papel muy importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. La amplia disponibilidad de la electricidad y el crecimiento constante de la introducción de nuevas tecnologías durante este siglo, ha producido un gran crecimiento en el número, tipos y aplicaciones de los reactores electroquímicos. Antes de 1900 los reactores electroquímicos eran ampliamente usados en celdas galvánicas. Hoy en día vemos que se emplean en diversas aplicaciones como: metales, producción de químicos, fuentes de alimentación portátiles y móviles, control de la corrosión, ambiental, purificación ambiental, sensores y dispositivos médicos.

El reactor de placas paralelas tipo filtro-prensa, es el reactor 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. Un gran número de reactores están ahora disponibles para diversos procesos, los cuales han sido bien caracterizados y se encuentran reportados en la literatura, dentro de los cuales se encuentran el reactor Electrocell AB, el reactor FM01-LC y el reactor FM21; el primero de estos reactores se utiliza para estudios a nivel laboratorio, el segundo a nivel planta piloto y el tercero se ha utilizado a escala industrial, principalmente para la producción de cloro-sosa.

Los trabajos reportados en la bibliografía sobre incineración en reactores empleando electrodos BDD, han sido llevados a cabo en celdas de flujo cruzado, donde los electrodos de trabajo y auxiliar son de geometría circular, y en celdas Turbocell; Panizza y colaboradores ⁽¹⁵⁾, Polcaro y colaboradores ⁽¹⁶⁾ incluyen un estudio hidrodinámico de la incineración, indicando que la incineración se incrementa con el aumento en la velocidad de flujo, sin embargo, todos sus estudios presentan eficiencias de corriente muy pobres. Estas bajas eficiencias son debidas a que en este tipo de celdas se tiene una deficiente transferencia de masa.

El reactor FM01-LC es una versión más pequeña del reactor FM21-SP (2100 cm² de área de electrodo de trabajo) desarrollada por ICI (Imperial Chemical Industries), utilizado a nivel industrial. Este reactor ha demostrado su versatilidad, ya que permite 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 deflectores, así como promotores de turbulencia.

2.4 ELECTRODOS TRIDIMENSIONALES

Los electrodos tridimensionales pueden ser divididos en 2 grupos. El primero comprende lecho fijo, lecho fluidizado y electrodos slurry. El segundo comprende mallas, redes o electrodos de metal expandido (flujo a través de electrodos porosos).

Es ampliamente reconocido que la tasa de conversión en un reactor electroquímico se puede aumentar considerablemente por el uso de electrodos tridimensionales. En general, se acepta que los electrodos de tres dimensiones son particularmente apropiados cuando la tasa de conversión es baja y limitada, ya sea por la baja concentración de reactivo o una etapa química lenta. Hay sin embargo limitaciones en el diseño y escalamiento.

Brown y colaboradores ⁽¹⁷⁾, en 1992 investigaron el efecto de diferentes tipos de promotores de turbulencia (figura 6), considerando factores tales como, la orientación, tamaño de la malla y velocidad del electrolito, utilizando el reactor FM01-LC. Estos promotores permiten incrementar el transporte de masa proporcionando una mayor uniformidad en la distribución del fluido. Por otra parte, estos mismos autores reportan que la orientación, geometría y la fracción vacía juegan un papel muy importante e influyen en la hidrodinámica y transferencia de masa. En los casos de los promotores de turbulencia A-D, la fracción vacía es mayor que la de los promotores E y F, por lo que tienen el mayor porcentaje de área abierta. Estos mismos autores reportaron que los promotores con una fracción vacía mayor a 0.80 (A-D), presentan un transferencia de masa más eficiente que los que tenían menores fracciones vacías (E y F). En este trabajo se utilizó el promotor de turbulencia tipo D

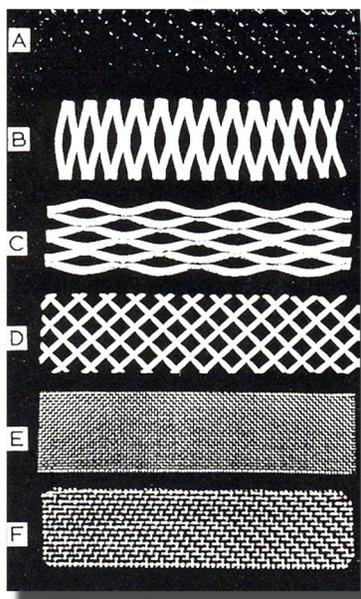


Figura 6. Promotores de turbulencia para aumentar el transporte de masa en el reactor FM01-LC

Por otra parte, el transporte de masa puede ser caracterizado por medio de correlaciones adimensionales, que establecen que el coeficiente de transferencia de masa (k_m), es función de las dimensiones y forma del electrodo de trabajo, propiedades del electrolito, y velocidad de flujo. A continuación se describen a detalle estas correlaciones.

2.5 TRANSFERENCIA DE MASA

Cuando la velocidad del proceso activado en un electrodo es más rápida que los valores de transporte de reactivos y productos hacia y desde la interfaz electroquímica, un gradiente máximo de concentración de estas especies pueden ser alcanzadas. Bajo estas condiciones,

la velocidad del proceso total se convierte en la velocidad de transferencia de masa de las especies en el máximo gradiente de concentración. Esta corresponde a la velocidad más grande de la reacción electroquímica y en ésta velocidad es donde se presenta la corriente límite.

Muchos procesos electroquímicos son llevados a cabo en la corriente límite o cerca de ella, con el propósito de maximizar el rendimiento espacio tiempo del reactor electroquímico. Bajo condiciones de control por transporte de masa, la corriente límite está relacionada con el coeficiente global de transferencia de masa, definido como:

$$i_L = AzFCk_m \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, i_L es la corriente límite para la reacción electroquímica (ampere), A es el área del electrodo (m^2), z es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), C es la concentración de la especie electroactiva (mol m^{-3}) y k_m es el coeficiente de transferencia de masa (m s^{-1}).

La medición de la corriente límite es usada para caracterizar el transporte de masa en el reactor electroquímico. Se usan correlaciones adimensionales empíricas que describen la dependencia del transporte de masa con la hidrodinámica del reactor, estas correlaciones tienen la siguiente forma:

$$Sh = aRe^bSc^{1/3} \quad \text{Ecuación 2}$$

La ecuación anterior indica que el valor de a , está asociado a la forma y magnitud del electrodo, mientras que b , se encuentra relacionado con el régimen hidrodinámico dentro del reactor FM01-LC ^{(18) (19) (20)}. Los números Reynolds (Re), Sherwood (Sh) y Schmidt (Sc), de la ecuación anterior, describen la hidrodinámica, el transporte de masa, y las propiedades de transporte del electrolito, respectivamente. El número de Reynolds está definido como:

$$Re = \frac{d_{eq} * v * \rho}{\eta} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde v es la velocidad lineal de flujo a través de la celda (m s^{-1}), d_{eq} es el diámetro equivalente del canal de flujo, η es la viscosidad dinámica ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$) y ρ es la densidad del sistema (kg m^{-3}). El número de Sherwood está definido como:

$$Sh = \frac{k_m * d_{eq}}{D} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (m^2s^{-1}), k_m el coeficiente de transferencia de masa (m s^{-1}) y d_{eq} el diámetro equivalente (m); y el número de Schmidt se define como:

$$Sc = \frac{\eta}{D * \rho}$$

Ecuación 5

Donde η es la viscosidad dinámica ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), ρ es la densidad del sistema (kg m^{-3}) y D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).⁽²¹⁾

2.6 TRABAJOS REPORTADOS

C. J. Brown y colaboradores⁽²²⁾; realizaron la caracterización de la transferencia de masa para varios tipos de electrodos (EXP S, EXP L, Twin grid, Staked net, Metal foam) en el reactor FM01-LC con el uso de la técnica de corriente límite y la correlación $k_L A_e = p v^q$, donde p y q con constantes empíricas. k_L es el coeficiente de transferencia de masa y A_e es el área de superficie específica. Estos autores encontraron que para electrodos tridimensionales tipo D (como el utilizado en este trabajo) las constantes empíricas $p = 66$ y $q = 0.50$.

Mark Griffiths y colaboradores⁽²⁰⁾, caracterizaron la transferencia de masa con la medición de la corriente límite, realizaron experimentos con y sin promotor de turbulencia, utilizando como electrodos de placas planas de Níquel. Con la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.33}$ obtuvieron las constantes empíricas a y b ; encontraron que la correlación sin un promotor de turbulencia es $Sh = 0.18 Re^{0.74} Sc^{0.33}$, y con promotor de turbulencia tipo D la correlación es $Sh = 0.71 Re^{0.55} Sc^{0.33}$.

W.M. Taama y colaboradores⁽²⁴⁾, realizaron un estudio de transferencia de masa en una celda electroquímica DEM (Dished Electrode Membrane) utilizando un promotor de turbulencia tipo malla de plástico Netlon. Determinaron los coeficientes de transferencia de masa con la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.33}$, utilizando la técnica de corriente límite con Reynolds desde 550 a 4000 a una temperatura constante de 20°C y un número de Schmidt de 1465.4. Sus resultados mostraron que la presencia de un promotor de turbulencia incrementa la transferencia de masa entre un 50 y 100% y la distribución del flux de transferencia de masa en la superficie del electrodo es más uniforme.

T.R. Ralph y colaboradores⁽²⁵⁾, estudiaron el comportamiento de la transferencia de masa en un reactor electroquímico tipo filtro prensa. Ellos experimentaron con ocho tipos de promotores de turbulencia de diferentes materiales plásticos, con electrodos de Pt/Ti. Utilizaron la correlación $Sh = a Re^b Sc^{0.33}$ y mostraron que el uso de promotores de turbulencia mejoran la transferencia de masa en factores desde 1,05 a 2.20.

CAPÍTULO 3

Estudio experimental de transferencia de masa

“En el proceso de transferencia de conocimientos y de mañas, se hace a velocidad de acuerdo a la ley fundamental: si hay un gran potencial, la velocidad de transferencia de conocimiento es grande, pero si ponen resistencia el proceso se hace lento.” “La Ingeniería Química es una forma de Ser y Hacer.”

Fernando Orozco Ferreira

El estudio de transferencia de masa se llevó a cabo mediante la técnica de corriente límite en el sistema ferrocianuro/ferricianuro. En el procedimiento que se describe en este capítulo se mide la densidad de corriente para la reducción del ion ferricianuro a ferrocianuro a diferentes potenciales. Las condiciones de concentración permiten obtener la corriente límite para esta reacción de reducción, la cual está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa por medio de la ecuación 1.

$$i_L = AzFCk_m \quad \text{Ecuación 1}$$

Todo esto se realiza con el objetivo de obtener una correlación entre el coeficiente de transferencia de masa y las condiciones hidrodinámicas impuestas a través de números adimensionales para una geometría particular del electrodo tridimensional.

3.1 METODOLOGÍA

La metodología experimental se resume en la figura 7. Las condiciones de flujo seleccionadas corresponden a las condiciones de interés en el estudio de degradación de índigo carmín. Los experimentos se plantean para diferencias de potencial en la celda entre 0 y 2 V. Se prepararon soluciones de ferricianuro de potasio y ferrocianuro de potasio, con un exceso del segundo, en un medio de sulfato de sodio con el fin de obtener la intensidad de corriente límite de la reacción de reducción.

Los experimentos de corriente límite se llevaron a cabo con diferentes arreglos del electrodo para analizar la diferencia entre la transferencia de masa hacia una placa plana o un conjunto de mallas.

El tratamiento de los resultados experimentales obtenidos se resume en la figura 8. A partir de las curvas intensidad potencial se determina gráficamente la zona de potencial donde se alcanza la corriente límite. Con los valores de corriente límite se determina la densidad de corriente y subsecuentemente los números adimensionales para la transferencia de masa que se describe más adelante. Finalmente se lleva a cabo el ajuste de los datos para encontrar los parámetros de la correlación empírica del coeficiente de transferencia de masa.

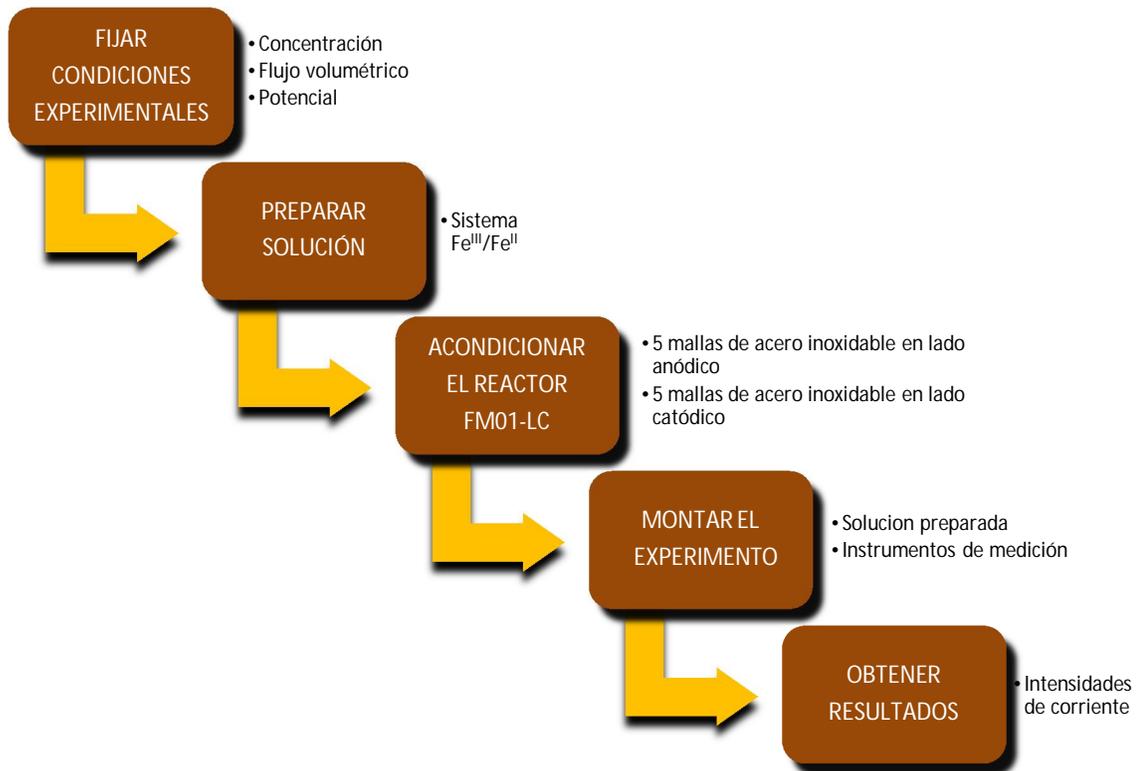


Figura 7. Metodología experimental para obtener intensidades de corriente utilizando el sistema Fe^{III}/Fe^{II} en el estudio de corriente límite

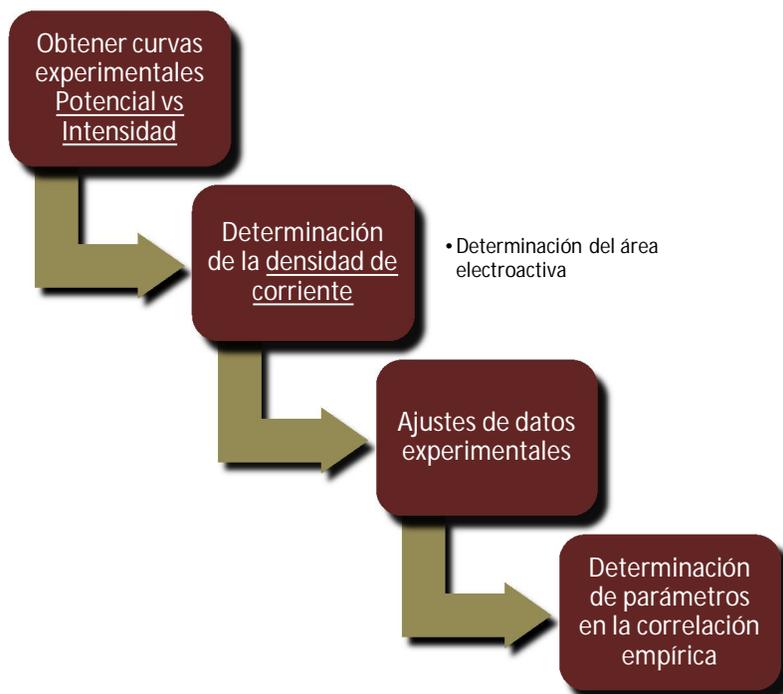


Figura 8. Metodología experimental para obtener la corriente límite usando el sistema ferricianuro/ferrocianuro de potasio en un reactor de flujo continuo con electrodos 3D tipo mallas

3.2 EQUIPO

El equipo utilizado en la experimentación para el estudio de transferencia de masa es el siguiente.

- 1.- Fuente de poder BK PRECISION modelo1635
- 2.- Multímetro digital de alta impedancia Agilent Technologi 344 10A
- 3.- Reactor FM01-LC. Los componentes del reactor FM01-LC utilizado en el presente estudio se muestran en la Figura 9. El ánodo del reactor está constituido por 5 mallas y una placa plana que funciona también como alimentador de corriente. Las mallas son de acero inoxidable cuya forma geométrica se muestra en la figura 13. El cátodo del reactor está constituido también por cinco mallas del mismo tipo y material. Entre las mallas anódicas y catódicas se coloca un promotor de turbulencia tipo D como se muestra en la figura 9 B, que permite además de promover el mezclado del electrolito, la separación eléctrica entre el ánodo y el cátodo.

Todos los electrodos de mallas se colocan dentro de un canal de flujo (figura 9A y figura 11) de 1.95 cm de espesor, cuyo diseño se muestra en la figura 10. El canal con los electrodos se cierra con dos placas de polipropileno (Fig. 9) y el conjunto completo, incluyendo los empaques o juntas, es aprisionado por dos placas de acero inoxidable como se muestra en la misma figura.

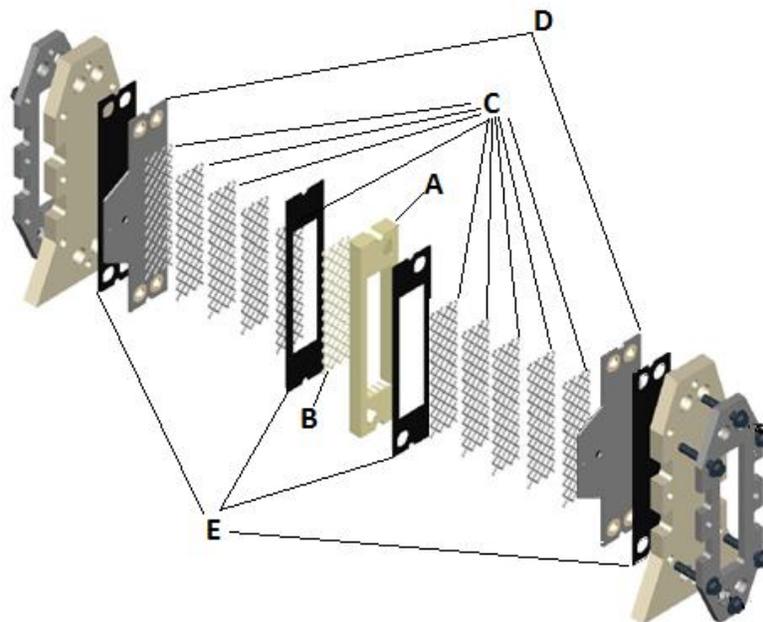


Figura 9. Reactor electroquímico FM01-LC. A Canal de distribución, B promotor de turbulencia, C mallas de acero inoxidable, D placas de acero inoxidable y E empaques

Todos los componentes son unidos con tornillos, dejando al reactor ensamblado y listo para usarse, como se muestra en la figura 10.



Figura 10. Reactor FM01-LC ensamblado

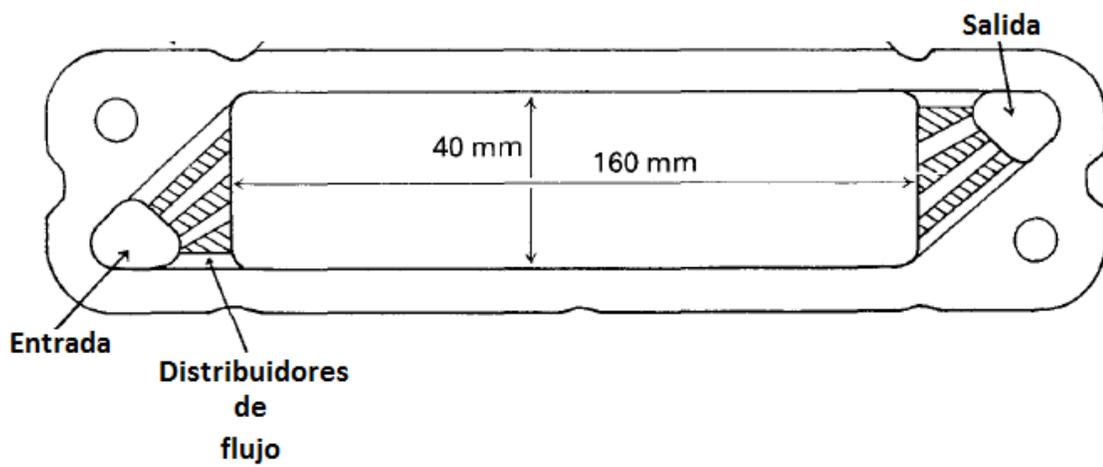


Figura 11. Canal de distribución para el reactor FM01-LC

3.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Se prepararon 2 litros de solución 0.01M de $Fe(CN)_6^{4-}$, 0.002M de $Fe(CN)_6^{3-}$ y 0.5M de Na_2SO_4 en agua desionizada (figura 12). Los reactivos fueron grado analítico.



Figura 12. Sistema Fe^{III}/Fe^{II}

La especie $Fe(CN)_6^{4-}$ debe estar en exceso para medir solo la corriente límite de la especie $Fe(CN)_6^{3-}$ ⁽⁸⁾. El sulfato de sodio funciona como electrolito soporte

3.4 PREPARACIÓN DEL EQUIPO

3.4.1 Electrodos

Se calculó el área activa total del electrodo anódico, éste comprende una placa plana y 5 mallas de acero inoxidable (figura 13). El estimado se hizo con base en las dimensiones geométricas de las mallas y la placa, tomando en consideración el traslape entre las mallas y placa el valor de área considerado fue 0.0424 m².

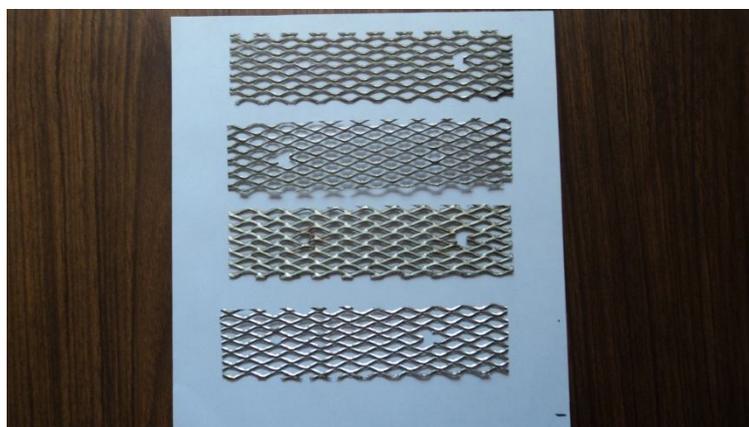


Figura 13. Mallas de acero inoxidable utilizadas en los experimentos de corriente límite en el reactor FM01-LC

En los arreglos del electrodo catódico que se utilizaron para el estudio de transferencia de masa se colocaron en todos los casos cinco mallas y una placa (ver figura 9), pero se aislaron eléctricamente algunas mallas de acuerdo los siguientes casos:

Arreglo 1.- 1 placa y cinco mallas sin aislar

Arreglo 2.- 1 placa y cinco mallas aisladas

Arreglo 3.- 1 placa, 3 mallas sin aislar y 2 mallas aisladas

Esto con la finalidad de tener una comparación de los parámetros **a** y **b** de la ecuación $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$.

3.4.2 Sistema de electro-reducción

El montaje del sistema de electro-reducción se arma utilizando tubería de PVC y varios accesorios. Se hace una conexión del contenedor o reservorio (E-1) a una bomba centrífuga (E-2), esta se conecta al reactor FM01-LC previamente ensamblado con los electrodos respectivos, utilizando entre estos dos elementos una válvula (V-5) y un rotámetro (I-6) para manipular y medir el gasto volumétrico, posteriormente el Reactor FM01-LC es conectado al contenedor (E-1) para medir la recirculación del efluente del reactor al tanque reservorio y finalmente se realiza una conexión adicional de la bomba al contenedor para la recirculación del tanque reservorio utilizando una válvula (V-4). Se coloca una línea adicional para drenar el sistema mediante una válvula V-3. El diagrama del montaje experimental se muestra en la figura 14. Las conexiones se fijan con teflón para evitar fugas en el sistema.

El reactor FM01-LC (R-7) utiliza una fuente de poder (f) conectada a los alimentadores de corriente del reactor (d y e) y a los electrodos para que se lleve a cabo la reacción. En la medición de corriente límite se utiliza un multímetro para medir la intensidad de corriente, este es conectado en serie con la fuente de poder y el reactor electroquímico.

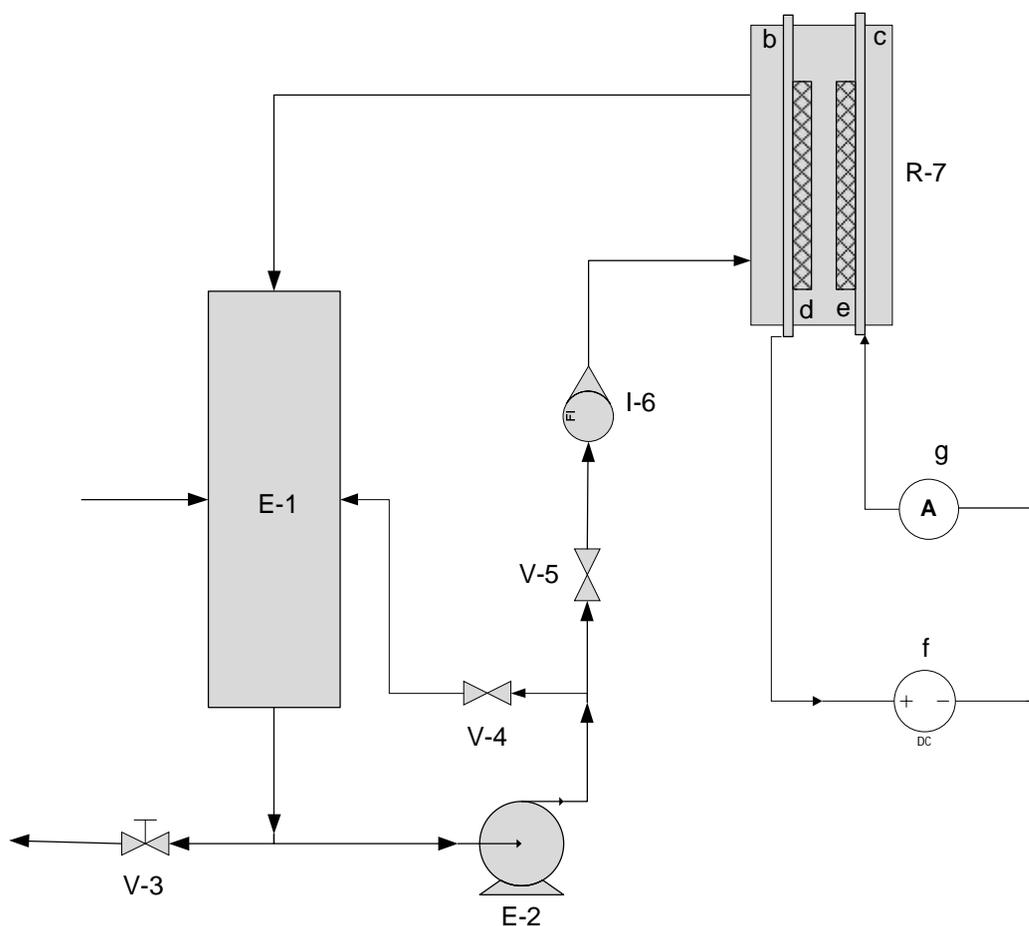


Figura 14. Sistema de electro-reducción. E-1 Contenedor, E-2 Bomba centrífuga, I-6 Rotámetro, R-7 Reactor FM01-LC, b-d Electrodo Anódico, c-e Electrodo catódico, f Fuente de poder, g Amperímetro V-3, V-4, V-5 Válvulas de compuerta.

3.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se utilizó una fuente de poder para aplicar el potencial desde 0 hasta 2 volts y un multímetro de alta impedancia para medir la intensidad de corriente a cada potencial. Se realizó este experimento a flujos volumétricos de 0.9, 1.8, 2.7 y 3.6 LPM.

Se colocó la solución preparada en el punto 3.3 en el contenedor E-1 y se burbujó nitrógeno (ver figura 15) en la solución Fe^{II} / Fe^{III} por 10 minutos para eliminar la mayor cantidad de oxígeno, ya que éste puede afectar la determinación de corriente límite de reducción de ferricianuro a ferrocianuro por la presencia de una reacción catódica adicional.

(8)

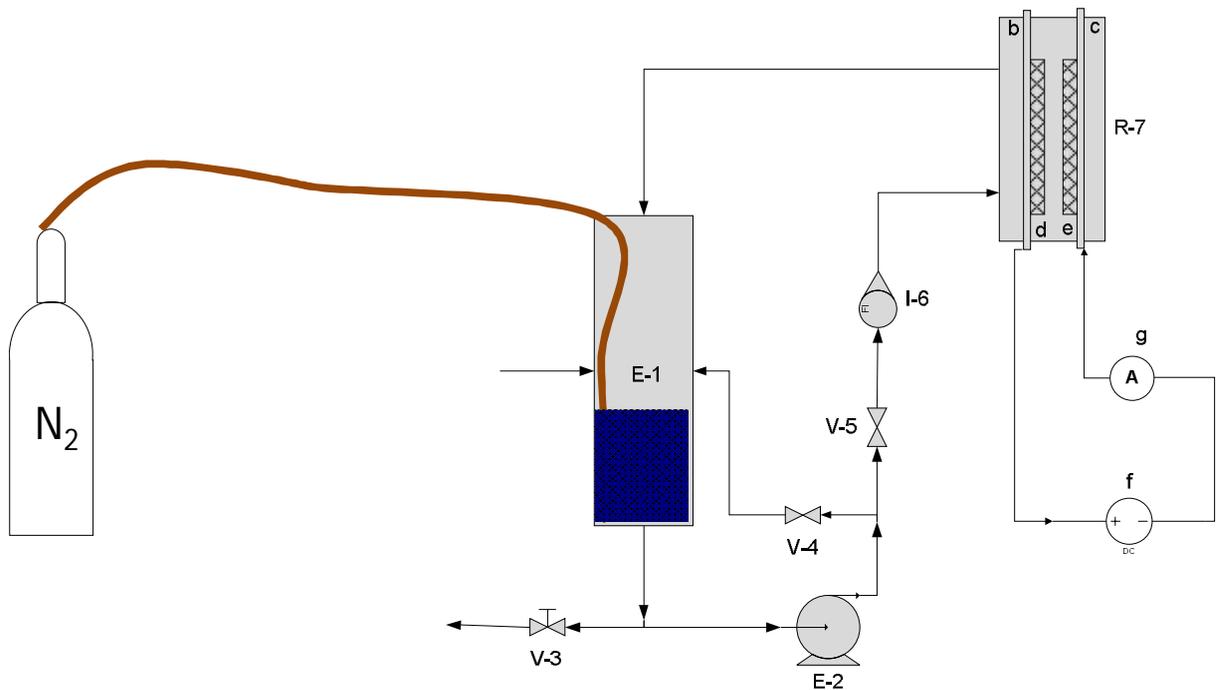


Figura 15. Eliminación de Oxígeno en el sistema $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ con nitrógeno

3.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se presentan los resultados experimentales obtenidos de transferencia de masa desde el seno del fluido hacia el cátodo, donde se lleva a cabo la reducción del ion ferricianuro. Se utilizaron tres diferentes arreglos del cátodo para analizar la diferencia entre los coeficientes de transferencia de masa hacia la placa y hacia las mallas manteniendo constante la geometría dentro del reactor, de acuerdo a lo explicado en la sección 3.4.

3.6.1 Transferencia de masa hacia una placa con 5 mallas

Los resultados corresponden al caso de transferencia de masa del ion ferricianuro hacia la superficie del electrodo compuesto por 1 placa y 5 mallas. Los resultados experimentales de densidad de corriente contra la diferencia de potencial en la celda de electrólisis se muestran en la figura 16, donde se graficó la densidad de corriente obtenida en la experimentación para cada flujo volumétrico.

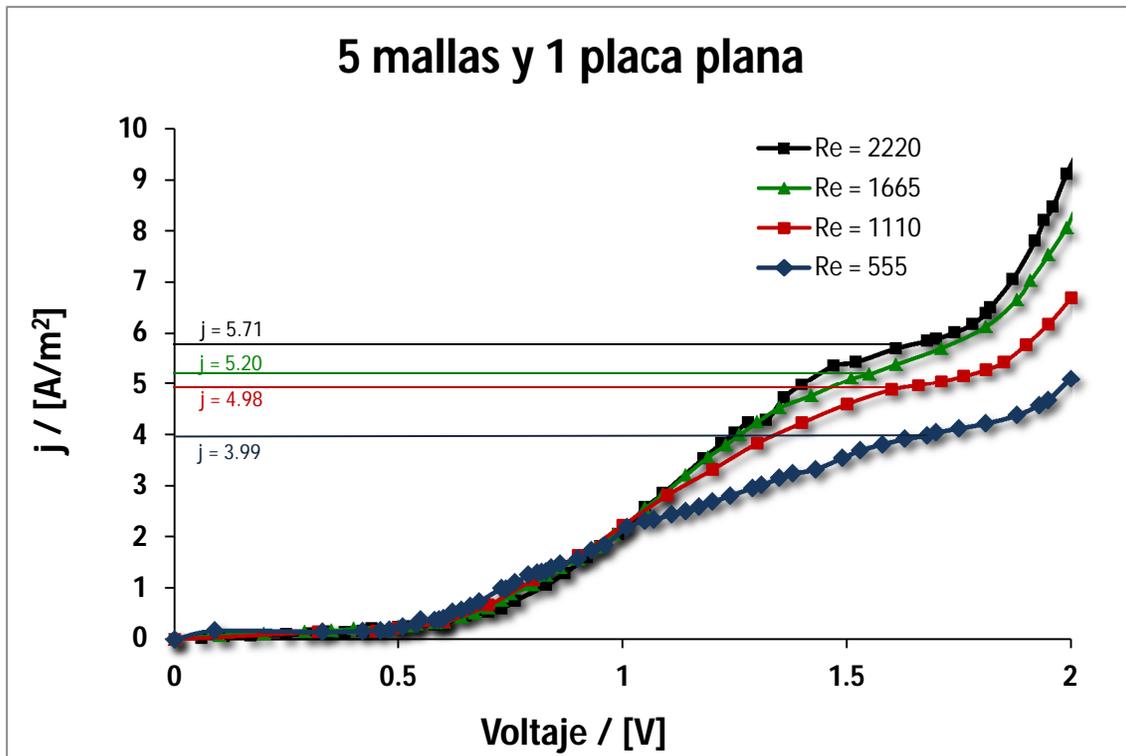


Figura 16. Densidad de corriente vs potencial a diferentes velocidades de flujo. $0.002M Fe(CN)_6^{4-}$, $0.01M Fe(CN)_6^{3-}$ y $0.05M Na_2SO_4$. Área electro activa $0.0424 m^2$.

A partir de estos resultados experimentales se obtiene la densidad corriente límite para cada Reynolds utilizando el método de la segunda derivada teniendo los siguientes resultados en la tabla 1.

Tabla 1. Densidad de corriente experimental a diferentes Re

Re	$j_{lim} / [A / m^2]$
555	3.99
1110	4.98
1665	5.20
2220	5.71

La j_{lim} está dada por la ecuación 6

$$j_{lim} = \frac{i_{lim}}{A} = k_m z F C_{Fe^{III}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde j_{lim} es la densidad de corriente límite dada en A/m^2 .

Con los datos experimentales obtenidos se obtiene el coeficiente de transferencia de masa (k_m) a partir de la ecuación 6, por lo que se trabaja con la ecuación 7.

$$k_m = \frac{j_{lim}}{n \cdot F \cdot C_{FeIII}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Se obtiene el número de Sherwood, definido en la ecuación 8

$$Sh = \frac{k_m \cdot d_{eq}}{D} \quad \text{Ecuación 8}$$

Y el número de Schimich definido en la ecuación 9.

$$Sc = \frac{\eta}{D \cdot \rho} \quad \text{Ecuación 9}$$

Los coeficientes de transferencia de masa a diferentes números de Re, se correlacionan utilizando la expresión de números adimensionales de la forma dada en la ecuación 2, o en su forma logarítmica siguiente:

$$\log Sh = b \cdot \log Re + \log a + 0.33 \cdot \log Sc \quad \text{Ecuación 10}$$

La relación logarítmica entre el número de Sherwood y el número de Reynolds se muestra en la figura 17.

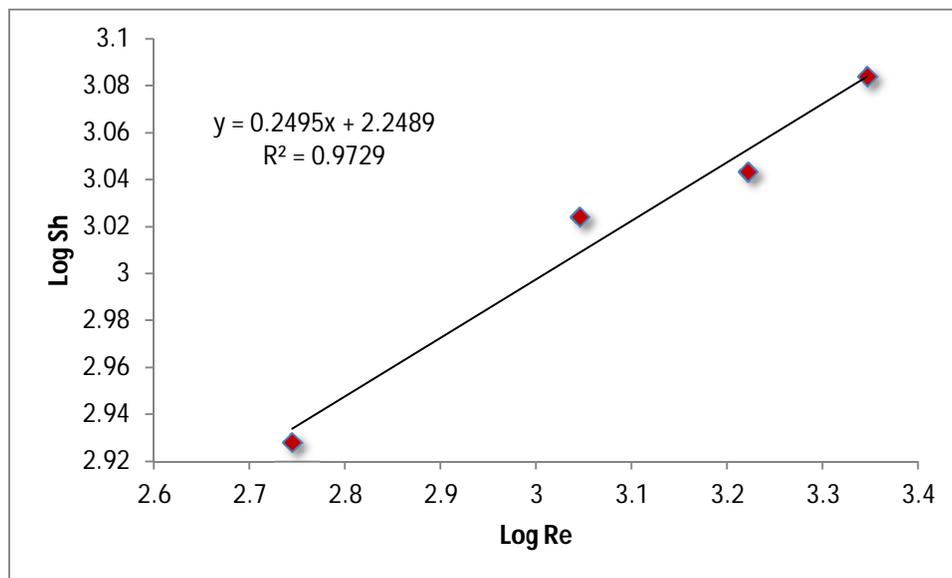


Figura 17. Gráfica logarítmica para placas y mallas

El ajuste por mínimos cuadrados produce la pendiente y ordenada de la recta mostrada en la figura 17 de donde se calculan los siguientes valores de los parámetros a y b de la ecuación 2. **a** = 16.1690 y **b** = 0.2495

3.6.2 Transferencia de masa utilizando 1 placa y 5 mallas aisladas

En este arreglo se realizaron experimentos de corriente límite, utilizando la misma configuración de electrodos pero aislando 5 mallas. Estos experimentos corresponden a la transferencia de masa hacia una placa plana en un canal con mallas que no participan en el proceso de reducción del ion ferricianuro pero que generan turbulencia y favorecen la transferencia de masa.

Los resultados obtenidos de densidad de corriente contra diferencia de potencial en la celda a diferentes números de Reynolds se observan en la figura 18.

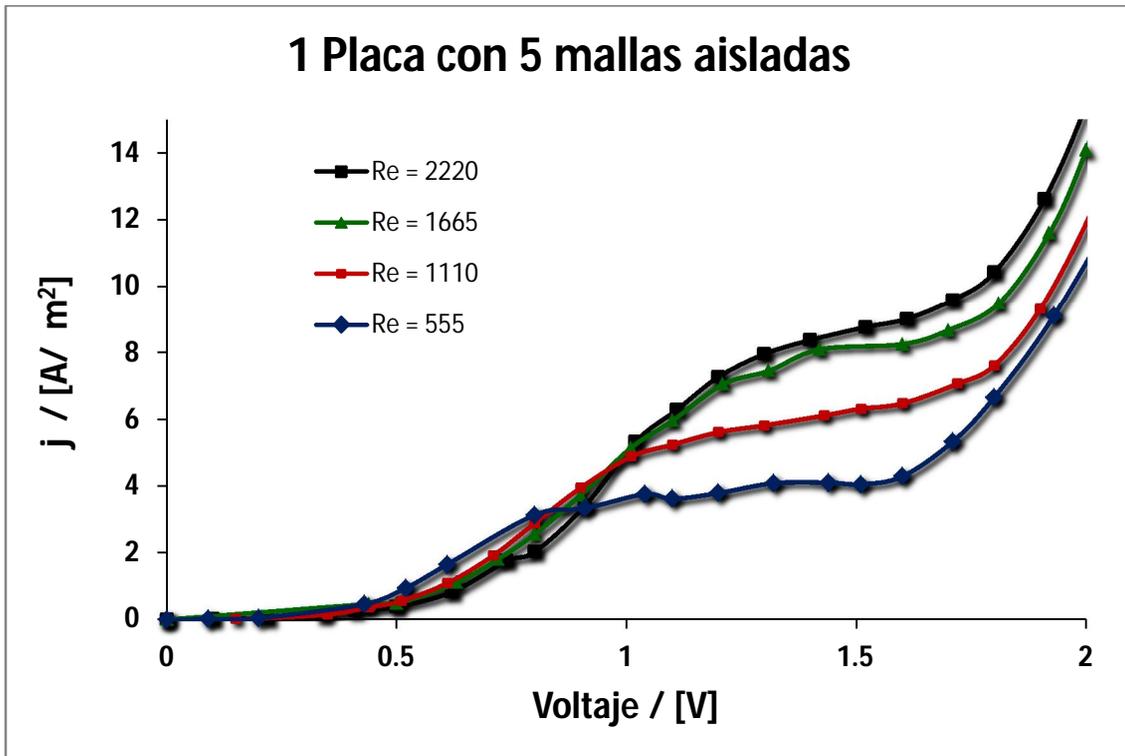


Figura 18. Densidad de corriente vs potencial a diferentes velocidades de flujo. $0.025M Fe(CN)_6^{4-}$, $0.005M Fe(CN)_6^{3-}$ y $0.5M Na_2SO_4$. Área electroactiva $0.0064 m^2$.

A partir de estos resultados experimentales se obtuvieron las densidades de corriente límite correspondientes a cada número de Reynolds como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Densidad de corriente límite a diferentes números de Reynolds en 1 placa y 5 mallas aisladas

Re	$j_{lim} / [A / m^2]$
555	4.0625
1110	6.4844
1665	8.2656
2220	9.0313

Con los datos de corriente límite se obtiene la relación logarítmica entre el número de Sherwood y el número de Reynolds. Los resultados se muestran en la figura 19 de donde se calculan los valores de los parámetros empíricos a y b mediante el ajuste por mínimos cuadrados.

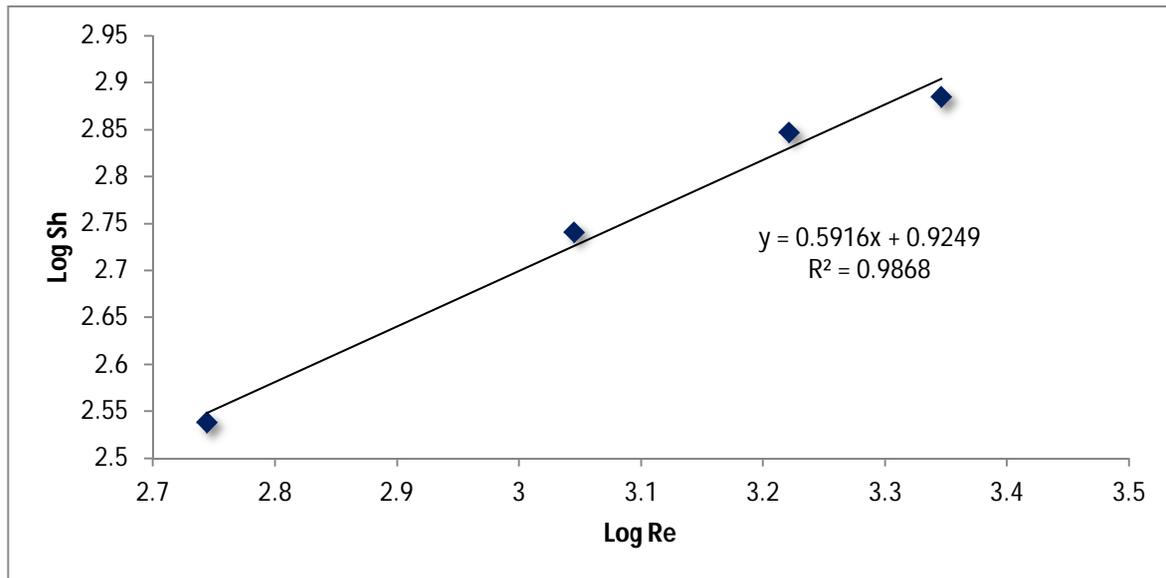


Figura 19. Gráfica logarítmica para 1 placa y 5 mallas aisladas

Los valores obtenidos de los parámetros, son: $a = 0.7668$ y $b = 0.5916$

3.6.3 Transferencia de masa utilizando 1 placa, 3 mallas y 2 mallas aisladas

En este arreglo se llevaron a cabo experimentos de corriente límite, utilizando la misma configuración de electrodos pero aislando 2 mallas. Estos experimentos corresponde a la transferencia de masa hacia una placa plana + 3 mallas en un canal con 2 mallas adicionales que no participan en el proceso de reducción del ion ferricianuro pero que influyen en el patrón hidrodinámico favoreciendo la transferencia de masa.

Los resultados de densidad de corriente a diferentes números de Reynolds se observan en la figura 20.

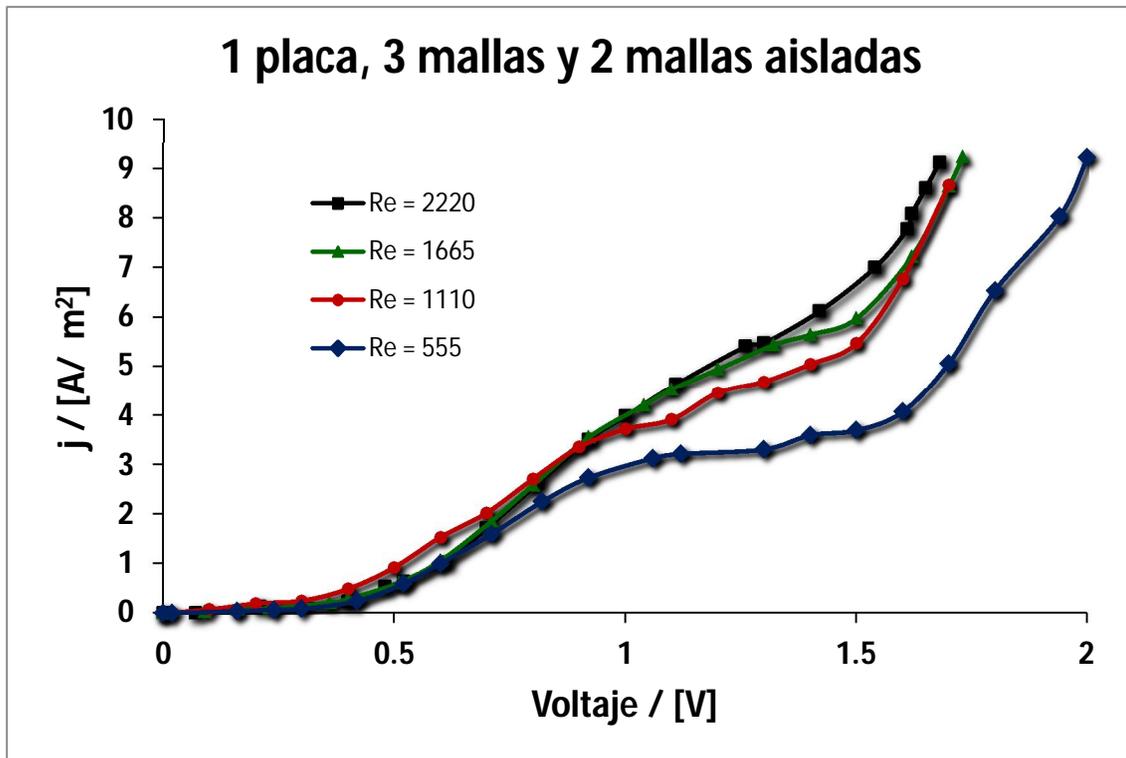


Figura 20. Densidad de corriente vs potencial a diferentes velocidades de flujo. Con 0.025M de $Fe(CN)_6^{4-}$ 0.005M de $Fe(CN)_6^{3-}$ y 0.5M de Na_2SO_4 . Con una placa = 0.0216 m².

A partir de las curvas de densidad de corriente se obtienen las densidades de corriente límite correspondientes a cada número de Reynolds como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad de corriente límite a diferentes números de Reynolds en 1 placa, 3 mallas y 2 mallas aisladas

Re	$j_{lim} / [A / m^2]$
554.9472324	3.311748381
1109.894465	4.463459759
1664.841697	5.647548566
2219.78893	5.476410731

Con los datos de corriente límite se obtienen los coeficientes de transferencia de masa y los valores del número adimensional de Sherwood. La relación entre los números de Sherwood y Reynolds se presenta en la figura 21, de donde se determinan los valores de las constantes de la ecuación 2, a y b, siguientes: **a** = 6.57 y **b** = 0.328

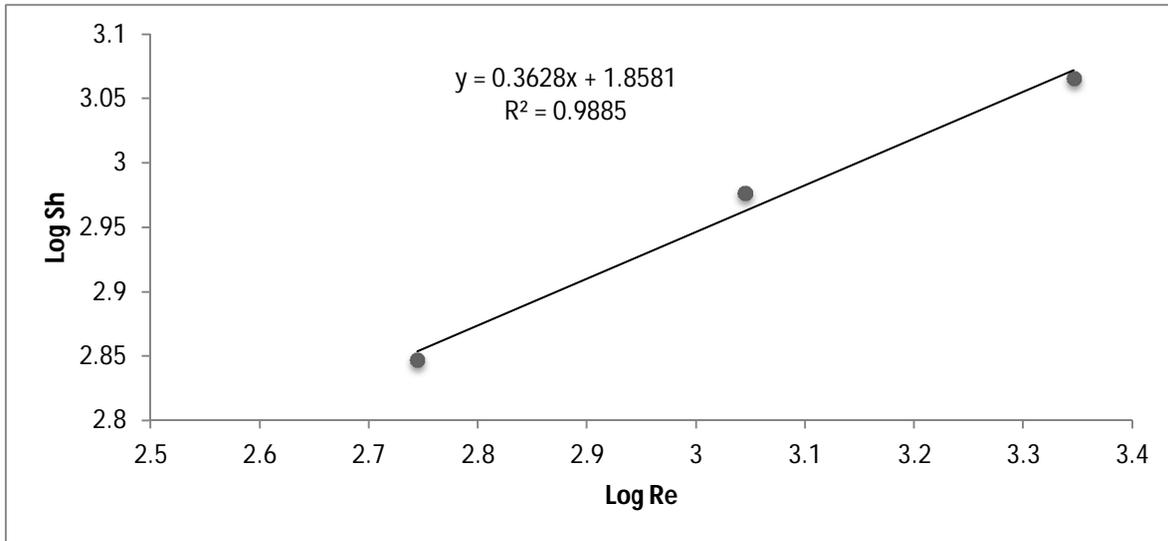
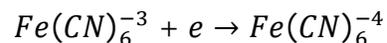


Figura 21. Gráfica logarítmica para 1 placa, 3 mallas y 2 mallas aisladas

3.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados experimentales de corriente - potencial presentados en las figuras 16, 18 y 20 para todos los casos estudiados exhiben un comportamiento general similar. Para diferencias de potencial entre 0 y 0.5 V aproximadamente, la corriente permanece casi constante; posteriormente la corriente aumenta conforme aumenta el potencial, lo que muestra la presencia de una corriente farádica asociada a las reacciones de oxidación y reducción. La reacción que se lleva a cabo en el cátodo es la reducción del ion ferricianuro siguiente:



y en el ánodo se lleva a cabo la reacción inversa, la oxidación del ion ferrocianuro.

Un segundo cambio de pendiente ocurre en las curvas densidad de corriente contra potencial en un intervalo de 1 y 1.4 V dependiendo del tipo de arreglo de electrodos y el valor de Reynolds. A mayor número de Re, mayor es el potencial en el cual se presenta el cambio de pendiente. Este es un fenómeno que ocurre frecuentemente, asociado probablemente a la caída óhmica de potencial. Posteriormente a este segundo cambio de pendiente, la densidad de corriente cambia en menor proporción al variar el potencial. Esta región de las curvas se asoció a la corriente límite, donde la concentración del ion ferricianuro en el líquido cercano al electrodo es cero y la velocidad de reacción de reducción, y en consecuencia la densidad de corriente, queda limitada por la velocidad de transferencia de masa. Bajo estas circunstancias la velocidad de transferencia de masa es:

$$N_{Fe(CN)_6^{-3}} = k_m(C - C_s)_{Fe(CN)_6^{-3}} = k_m C_{Fe(CN)_6^{-3}}$$

donde N es la rapidez de transferencia de masa en $\text{mole}/(\text{m}^2 \text{ s})$, C es la concentración en el seno de la solución y C_s la concentración en la superficie del electrodo. La densidad de corriente, de acuerdo a la ley de Faraday, suponiendo que la única reacción que se lleva a cabo en el cátodo es la reducción del ion ferricianuro está dada por la ecuación 6. En esta zona de las curvas, después del segundo cambio de pendiente, se observa claramente el efecto del Reynolds, Re , sobre el valor de la densidad de corriente límite; a mayor Re mayor densidad de corriente límite. Un tercer cambio de pendiente se observa en las gráficas de densidad de corriente contra potencial (figuras 16, 18 y 20) a potenciales de celda entre 1.5 y 1.9 V. Este cambio de pendiente (una pendiente mayor) se asoció a la aparición de nuevas reacciones en el cátodo: la reducción del medio.

Los coeficientes de transferencia de masa y los números de Sherwood obtenidos a partir de la corriente límite produjeron correlaciones empíricas para cada arreglo de electrodos. Los resultados se resumen en los renglones 7-9 de la tabla 4 donde se presentan además los valores de a y b reportados en la literatura para el reactor FM01-LC con diferentes arreglos.

No todos las correlaciones reportadas en la literatura son comparables con los del presente estudio, debido a que no se encontraron informes de correlaciones empíricas para electrodos tipo mallas. El arreglo más parecido es el de la referencia 22 (renglón 2) con los resultados obtenidos para la transferencia de masa hacia la placa plana exclusivamente (renglón 8). En este caso, el valor obtenido de a es 0.7668 contra el valor reportado 0.71; y el valor obtenido de b es 0.5916 contra el valor reportado 0.55. Estos valores muestran una concordancia aproximada de los resultados con los reportados en la literatura.

En el caso de transferencia hacia las placas y 5 mallas se observan valores de los parámetros a y b completamente diferentes dando cuenta de un proceso de transferencia de masa más complejo. La complejidad se puede advertir desde las curvas de densidad de corriente contra potencial (figuras 16) donde no se observa con suficiente claridad la zona de corriente límite, en comparación con las curvas correspondientes a la transferencia de masa a una placa plana (figura 18). Finalmente, los valores de a y b obtenidos en el caso de una placa, tres mallas sin aislar y 2 mallas aisladas (renglón 9), se encuentra intermedio entre los dos casos anteriores (renglones 7 y 8). Estos resultados muestran una menor dependencia del coeficiente de transferencia de masa con el Reynolds.

Tabla 4. Tabla comparativa de constantes a y b ($Sh = aRe^b Sc^{0.33}$) determinadas por diferentes autores

Fuentes de las constantes a y b		a	b	c	Re
1	Reactor FM01-LC sin promotor de turbulencia (20)	0.18	0.73	0.33	500-2200
2	Reactor FM01-LC con una malla como promotor de turbulencia (20)	0.71	0.55	0.33	500-2200
3	Reactor FM01-LC sin promotor de turbulencia (26)	0.24	0.7	0.33	200-1000
4	Reactor FM01-LC con una malla como promotor de turbulencia tipo D (26)	0.56	0.62	0.33	200-1000
5	Valores ideales Flujo laminar completamente desarrollado (26)	2.54	0.33	0.33	<2300
6	Valores ideales Flujo turbulento completamente desarrollado (26)	0.023	0.8	0.33	>2300
7	Reactor FM01-LC con promotor de turbulencia tipo D. Arreglo catódico 1: 5 mallas y una placa (este trabajo)	16.16	0.2495	0.33	555-2220
8	Reactor FM01-LC con promotor de turbulencia tipo D. Arreglo catódico 2: 5 mallas aisladas y una placa (este trabajo)	0.7668	0.5916	0.33	555-2220
9	Reactor FM01-LC con promotor de turbulencia tipo D. Arreglo catódico 3: 3 mallas sin aislar, 2 mallas aisladas y una placa (este trabajo)	6.57	0.328	0.33	555-2220

La figura 22 muestra la comparación gráfica del número de Sherwood obtenido en el presente estudio en función de número de Reynolds para el reactor FM01-LC con 1 placa y 5 las mallas y las correlaciones de la literatura. Se observa un valor significativamente mayor del Sherwood en el caso de 1 placa y 5 mallas lo que implica que los fenómenos de transferencia de masa se llevan a cabo con mayor efectividad, lo cual es una gran ventaja para las aplicaciones en reactores electroquímicos.

Con los parámetros empíricos obtenidos, se realiza una comparación gráfica de la ecuación $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$ que se muestra en la figura 23 de los 3 experimentos trabajados en el presente estudio, donde se observa el desempeño de cada tipo de arreglo.

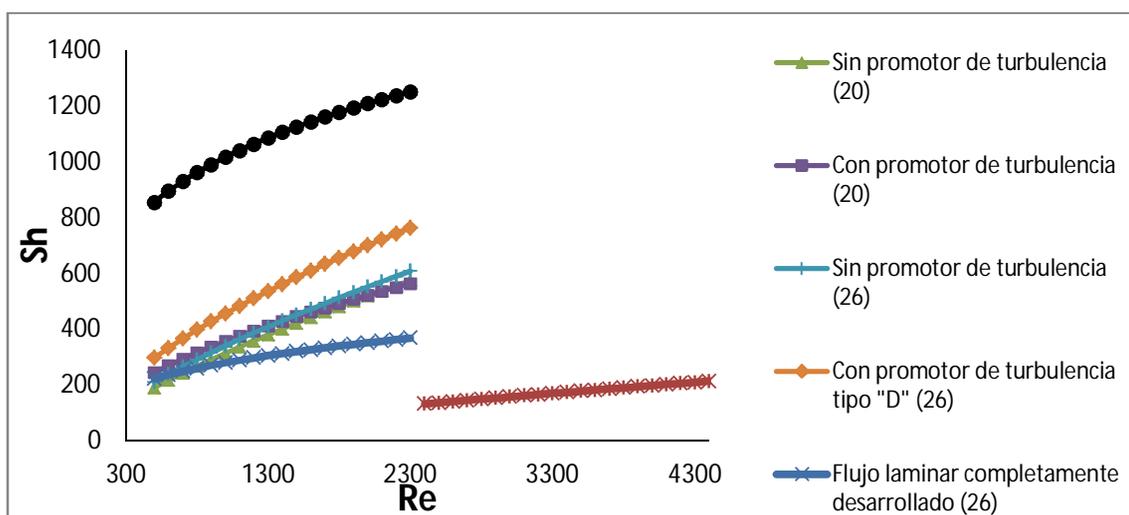


Figura 22. Comparación gráfica de los parámetros a y b de la ecuación $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$ de diferentes autores.

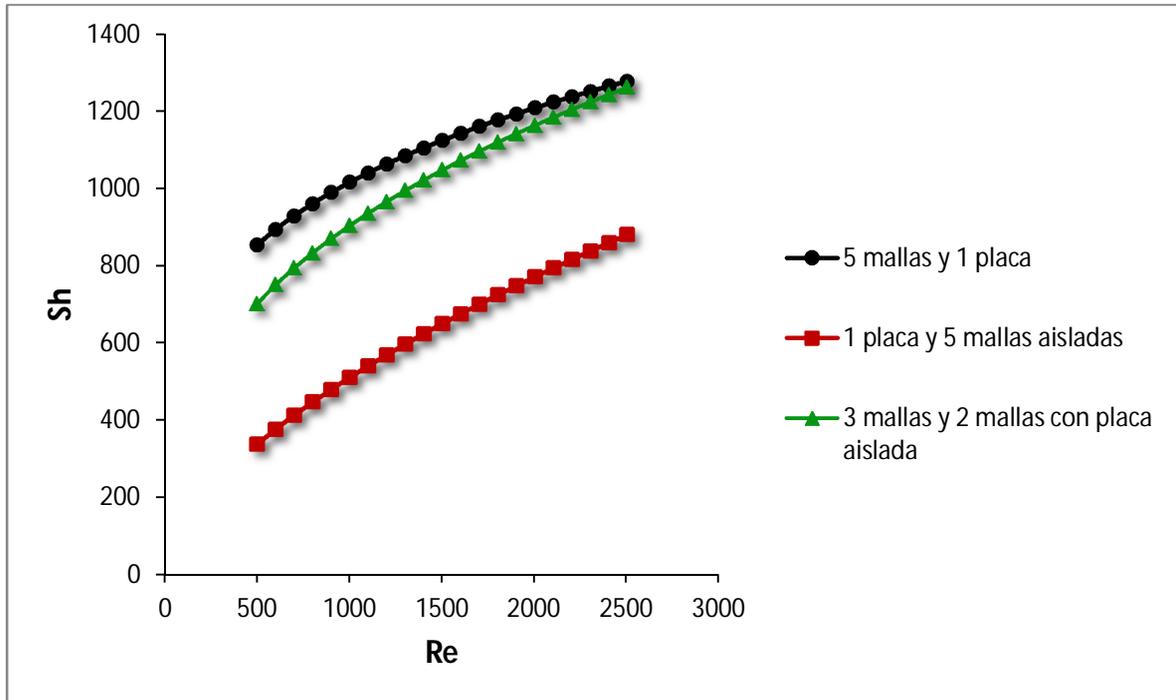


Figura 23. Comparación gráfica de los parámetros a y b de la ecuación $Sh = aRe^b Sc^{0.33}$ de los experimentos realizados con mallas.

Ya que la corriente límite para la degradación del colorante índigo carmín no puede determinarse directamente debido a que la reacción de degradación se lleva a cabo in situ; por lo tanto; se utilizan los parámetros a y b obtenidos del experimento de corriente límite con la primera configuración de electrodos mencionada en el punto 3.6.2. para obtener los coeficientes de transferencia de masa para la degradación del colorante índigo carmín utilizando la ecuación 11.

$$k_m = \frac{D_{\text{índigo}}}{d_{eq}} * aRe^b * Sc^{0.33} \quad \text{Ecuación 11}$$

El número de Sc para el proceso de degradación del colorante se define como:

$$Sc = \frac{\eta_{\text{índigo}}}{D_{\text{índigo}} * \rho_{\text{índigo}}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde $\eta_{\text{índigo}}$ es la viscosidad de la solución acuosa índigo carmín 0.001M medida a una temperatura de 309.15 K, con un valor de 9.065×10^{-4} kg/ms, $\rho_{\text{índigo}}$, es la densidad de la

solución acuosa índigo carmín 0.001M a una temperatura de 309.15 K con un valor de 1000.62 kg/m³ y $D_{\text{índigo}}$ es el coeficiente de difusión del colorante índigo carmín con un valor de 1.92×10^{-10} m²/s, éste fue calculado utilizando la ecuación 13.

$$D_{AB} = 1.173 \times 10^{-16} (\varphi * M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde:

A = Índigo carmín

B = Agua

D_{AB} = Difusividad del índigo carmín en el agua (m²/s)

φ = Parámetro de disociación del agua = 2.6

M_B = Peso molecular del agua = 18.02

T = Temperatura en kelvin = 309.15 K

μ = viscosidad del agua (kg/ms)

V_A = Volumen molar del índigo carmín a su punto de ebullición normal (m³ /kg mol)

A partir de los coeficiente de transferencia de masa se obtiene la densidad de corriente límite y por ende la corriente límite para el proceso de degradación del colorante índigo carmín como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Densidad y corriente límite a diferentes números de Reynolds para placa y mallas para el proceso de degradación electroquímica del colorante índigo carmín.

Re	$j_{lim} / [A / m^2]$	$i_{lim} / [A]$
557	141.97	5.38
1113	168.78	6.40
1670	186.74	7.08
2226	200.64	7.61

CAPÍTULO 4

Estudio experimental de la incineración electroquímica de índigo carmín.

"Todo Ser al ser tiene una actividad que se deriva de su propia existencia. Si no realiza esta actividad es solo porque está muerto o no existe."
Martín Aparicio

El estudio de la incineración electroquímica de soluciones modelo de índigo carmín se llevó a cabo en un reactor de placas paralelas FM01-LC en modo no dividido. El cátodo consistió de una placa y cinco mallas de acero inoxidable y el ánodo de una placa y cinco mallas de titanio recubiertos de electrocatalizador (óxidos de iridio, estaño y antimonio). Las soluciones de índigo se asemejan a los efluentes de lavado de la industria textil. Durante la degradación del compuesto orgánico se determinó pH, color, DQO y potencial de la electrólisis.

4.1 METODOLOGÍA

La metodología experimental se resume en la figura 24. Las condiciones de flujo seleccionadas son del estudio de interés correspondiente.

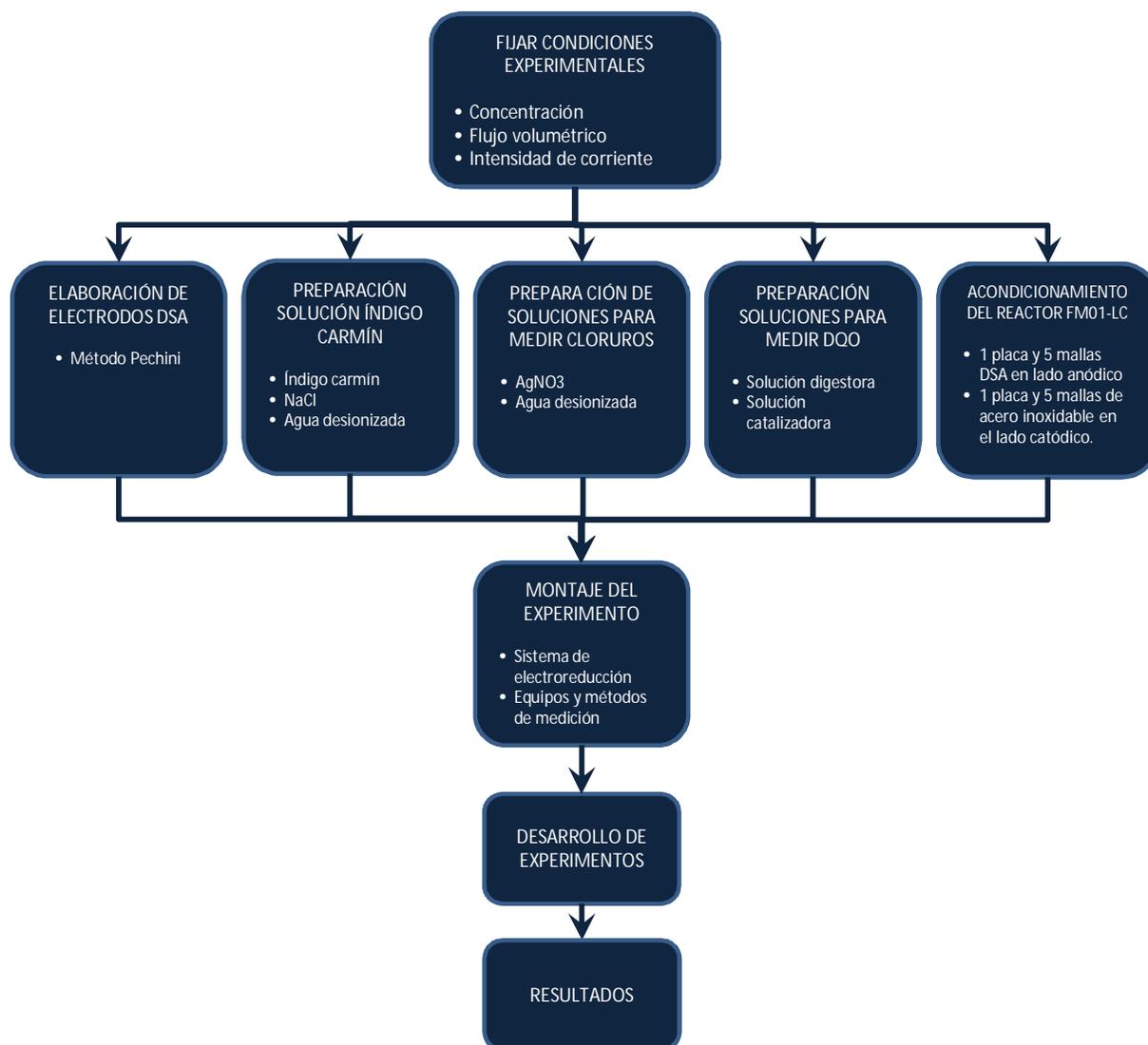


Figura 24. Diagrama de flujo de la metodología experimental

4.2 EQUIPO UTILIZADO

- 1.- Una fuente de poder BK PRECISION modelo1635
- 2.- Calentador de tubos de ensayo Microprocessor blok heater LAB-LINE
- 3.- Una minicentrífugadora Mini-10k-003
- 4.- Un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Genesis 10 uv
- 5.- Medidor de pH/ V/mS/°C/C PR-2021
- 6.- Reactor electroquímico FM01-LC

Se equipó el reactor FM01-LC con 1 electrodo tipo placa plana y 5 electrodos tipo mallas de acero inoxidable para el cátodo y 1 electrodo tipo placa plana y 5 electrodos tipo mallas DSA para el ánodo. Como se observa en la figura 25. Se limpió bien para dejarlos libres de grasa y de cualquier otro contaminante.⁽²⁷⁾

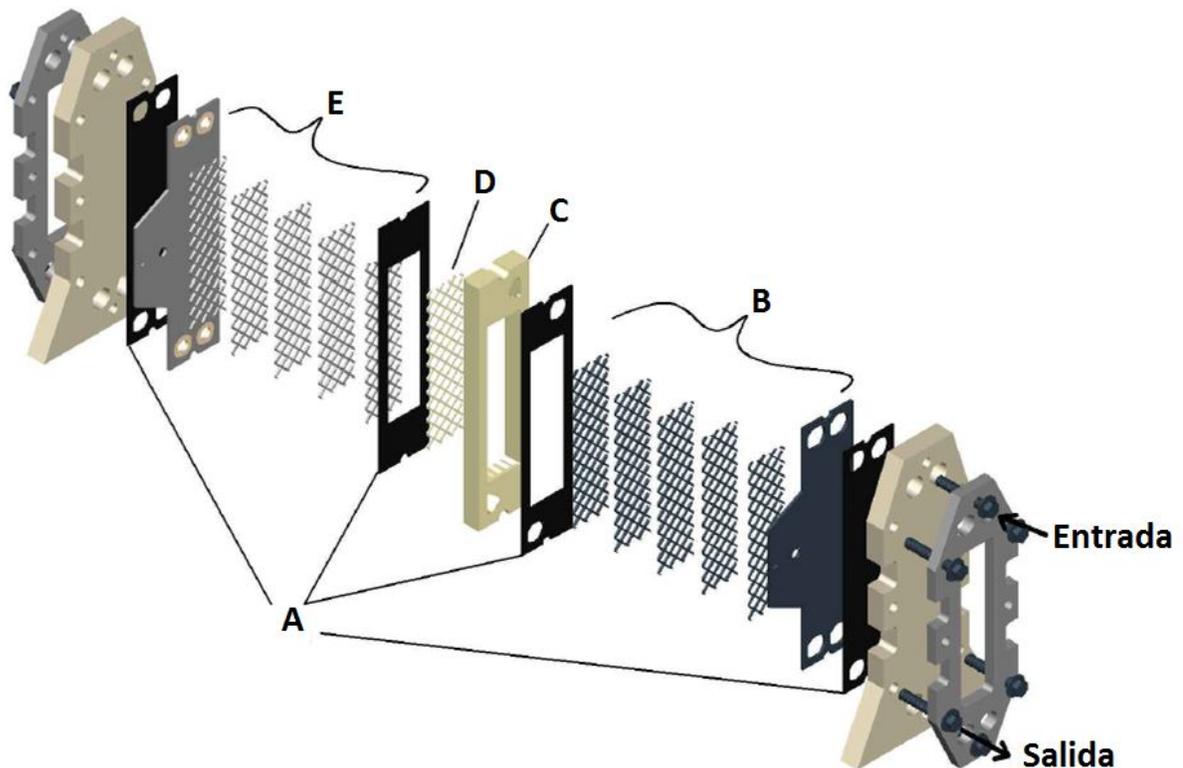


Figura 25. Reactor FM01-LC, A Empaques, B 5 electrodos tipo mallas y electrodo tipo placa DSA, C canal de distribución, D promotor de turbulencia y E 5 electrodos tipo mallas y 1 electrodo tipo placa de acero inoxidable

4.3 PREPARACION DE SOLUCIONES

Se preparó 2 litros de solución con 0.001M de colorante índigo carmín y 0.05M de NaCl en agua desionizada como se observa en la figura 26. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.



Figura 26. Solución modelo de índigo carmín.

4.4 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE MALLAS DSA (MÉTODO PECHINI)

Se utilizan mallas de titanio que son tratadas utilizando el método Pechini, para obtener mallas DSA (figura 27). El método Pechini se basa en la formación de complejos metálicos entre ácidos alfa-hidroxicarboxílicos que contienen por lo menos un grupo hidroxílico. Cuando los quelatos son mezclados con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol, una reacción de esterificación lleva a la formación de una resina polimérica.⁽⁶⁾

A partir de las relaciones molares; que se dan en la tabla 6; se calculan las cantidades que se necesitan para hacer la mezcla polimérica y obtener los óxidos de Ir, Sn y Sb en la superficie del electrodo.

Tabla 6. Relaciones molares para la preparación de la mezcla polimérica

Compuesto	Relación molar
H_2IrCl_6	0.0296
$SbCl_3$	0.0004
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0296
Etilenglicol	16
Ácido cítrico	0.12

4.4.1 Preparación de la mezcla polimérica

1. Lavar previamente un vaso de precipitados de 100 ml con HNO_3 al 10%
2. Calentar 50 ml de etilenglicol a una temperatura de $60^\circ C$
3. Se pesan 1.4168 g de ácido cítrico.

4. Agregar lentamente el ácido cítrico al etilenglicol
5. Esperar a que se disuelva el ácido cítrico.
6. Adicionar 0.676 g de Ir
7. Subir la temperatura a 75°C
8. Adicionar 0.3748 g de Sn
9. Adicionar 0.00512 g de Sb
10. Dejar 30 min disolviendo a 75°C

4.4.1 Pretratamiento

1. Se preparan 2 litros de solución de ácido oxálico al 10%
 - i. Pesar 200 gr de ácido oxálico
 - ii. Adicionar 1800 mililitros de agua desionizada
 - iii. Agitar y calentar a una temperatura de 60°C hasta disolver
2. Enjuagar las mallas de titanio con agua desionizada.
3. Se adicionan las mallas a la solución de ácido oxálico
4. Esperar una hora (manteniendo la agitación)
5. Mantener la agitación en la mezcla polimérica durante la aplicación
6. Sacar las mallas del ácido oxálico
7. Enjuagar las mallas con agua desionizada y después con acetona (para quitar los óxidos)
8. Aplicar la mezcla polimérica a las mallas con una brocha (aplicando en un solo sentido)
9. Pasar las mallas a la mufla a una temperatura de 100°C por 5 minutos
10. Sacar las mallas de la mufla (Teniendo cuidado de los vapores)
11. Esperar a que se enfríen de 3 a 5 minutos
12. Repetir 8 veces el procedimiento desde el paso No. 8
13. Calentar la mufla hasta una temperatura de 550 °C
14. Pasar las mallas a la mufla y esperar 1 hora para activarlas.
15. Repetir TODO el procedimiento 8 veces.

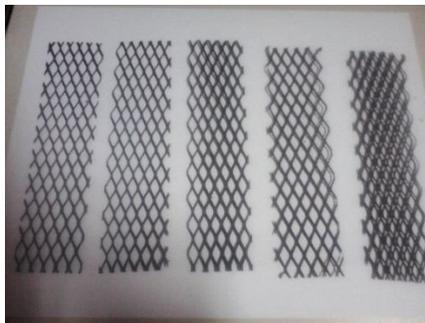


Figura 27. Mallas DSA elaboradas con el método Pechini.

4.5 CONDICIONES EXPERIMENTALES

La solución es colocada en el sistema de electro-oxidación como se ve en la figura 28, que se compone de un contenedor, una bomba centrífuga, un rotámetro, una fuente de poder y el reactor FM01-LC,

Se utilizó una fuente de poder para aplicar una intensidad de corriente de 2.16 amperes con flujos volumétricos de 0.9, 1.8, 2.7 y 3.6 litros/minuto y una intensidad de corriente de 7.58 amperes con flujos volumétricos de 0.9, 1.8, 2.7 y 3.6 litros/minuto.

Se burbujeó nitrógeno en la solución modelo para eliminar la mayor cantidad de oxígeno y evitar reacciones indeseables con este, como se observa en la figura 28.

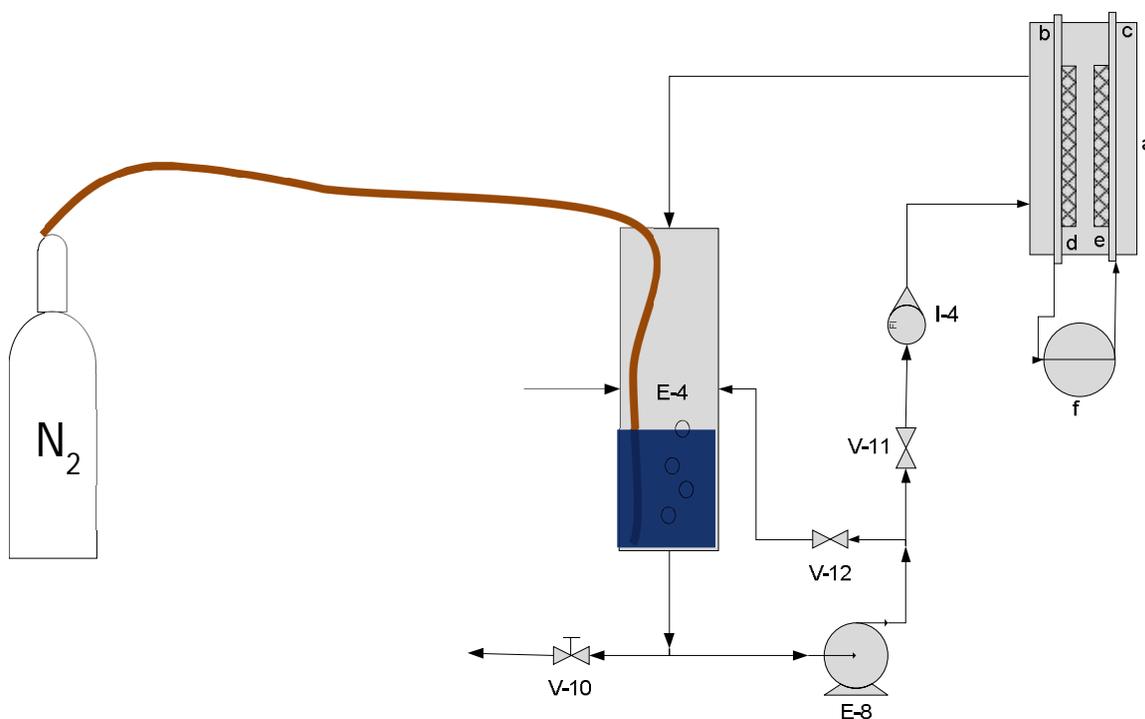


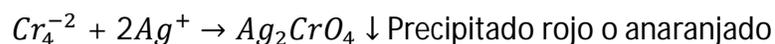
Figura 28. Sistema de electro-oxidación para el Índigo carmín. E-4 Contenedor, E-8 bomba centrífuga, I-4 rotámetro, f fuente de poder, a Reactor FM01-LC.

4.6 MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.6.1 Método argento métrico para la medición de cloruros

Para seguir la cantidad de cloruros durante la incineración electroquímica a cada muestra se valoró con AgNO_3 y se utilizó como indicador K_2CrO_4 .

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



4.6.2 Demanda Química de Oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica. Se prepararon las soluciones de acuerdo al método estandarizado.⁽²⁸⁾

Solución digestora

1. Se pesan 1.5 gr de dicromato de potasio
2. Secar a 103°C por 2 horas
3. Pesar 1.0216 g de dicromato de potasio seco
4. Añadir el dicromato seco en 50 ml de H₂O
5. Adicionar 16.7 ml de H₂SO₄
6. Disolver y enfriar a temperatura ambiente
7. Aforar a 100 ml de H₂O
8. Dejar agitando 24 hr

Solución Catalizadora

1. Pesar 1.5 g de disulfato de plata
2. Adicionarlo a un matraz
3. Medir 100 ml de H₂SO₄
4. Agregar el H₂SO₄ al matraz
5. Disolver
6. Cubrir el matraz con papel aluminio para evitar la luz
7. Dejar agitando

4.7 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la primera oxidación electroquímica del colorante índigo carmín, se utilizó una intensidad de corriente de 5 amperes, una concentración de índigo carmín de 1 mM y 0.05 M de NaCl, obteniéndose los siguientes resultados.

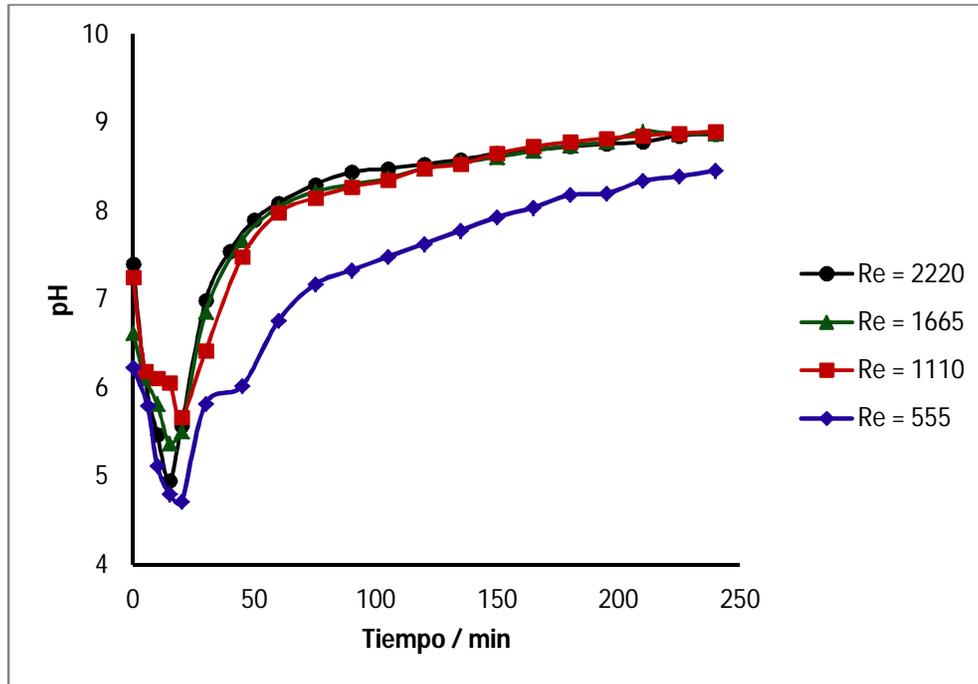


Figura 29. Comportamiento del pH en un tiempo de 4 horas con una intensidad de corriente de 5 amperes

En la figura 29 se observa que durante la degradación del colorante, las condiciones hidrodinámicas no afectan el pH, excepto por el flujo más bajo.

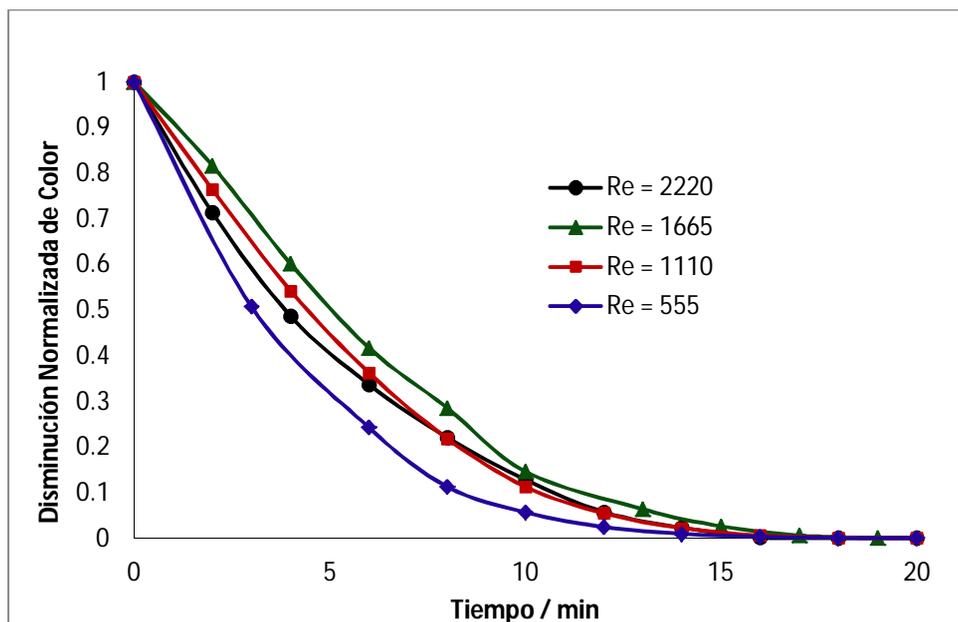


Figura 30. Disminución del color en un tiempo de 4 horas con una intensidad de corriente de 5 amperes

En la figura 30 se tiene el comportamiento de la disminución del color durante la experimentación, observándose que el color desaparece prácticamente a los 16 min, antes

de este tiempo se observa que las condiciones hidrodinámicas si tienen un ligero efecto en la caída de color.

La figura 31 muestra la disminución de la concentración de cloruros durante la electrólisis en el reactor FM01-LC a diferentes números de Reynolds. Los productos de oxidación de los cloruros, generados durante la electrólisis, forman lo que se llama cloro activo (principalmente hipoclorito) que es el responsable de degradar la materia orgánica. ⁽³⁰⁾

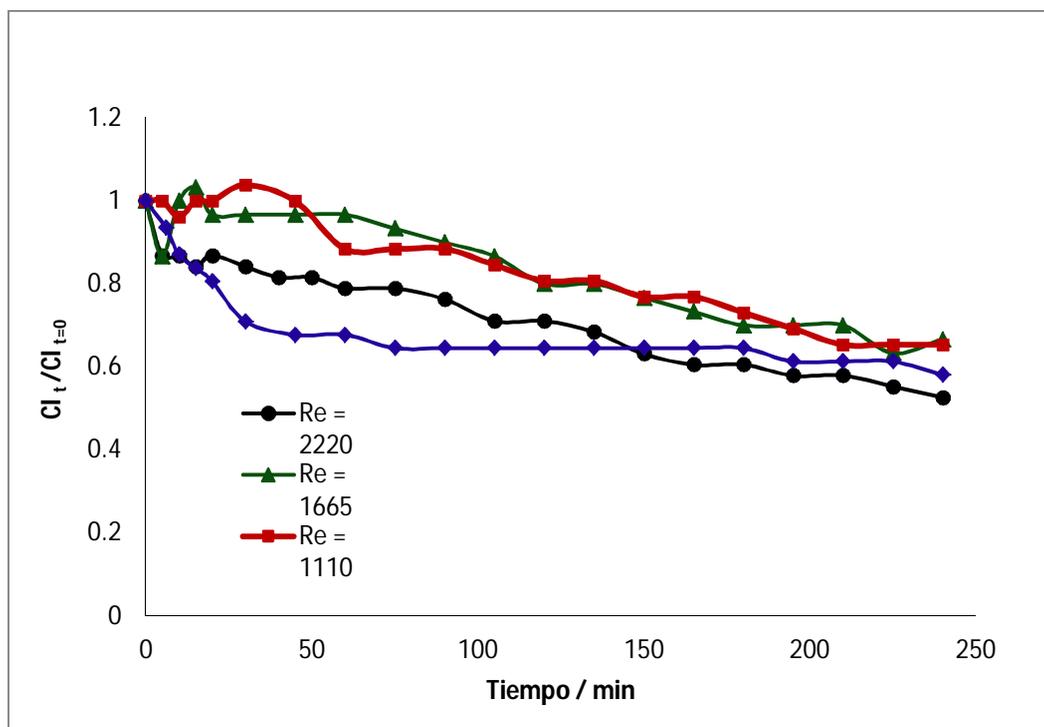


Figura 31. Comportamiento de la disminución de cloruros en un tiempo de 4 horas

Se observa que las condiciones hidrodinámicas si tienen un ligero efecto sobre la disminución de cloruros y en un tiempo de 4 horas disminuyeron en un 40% del total aproximadamente.

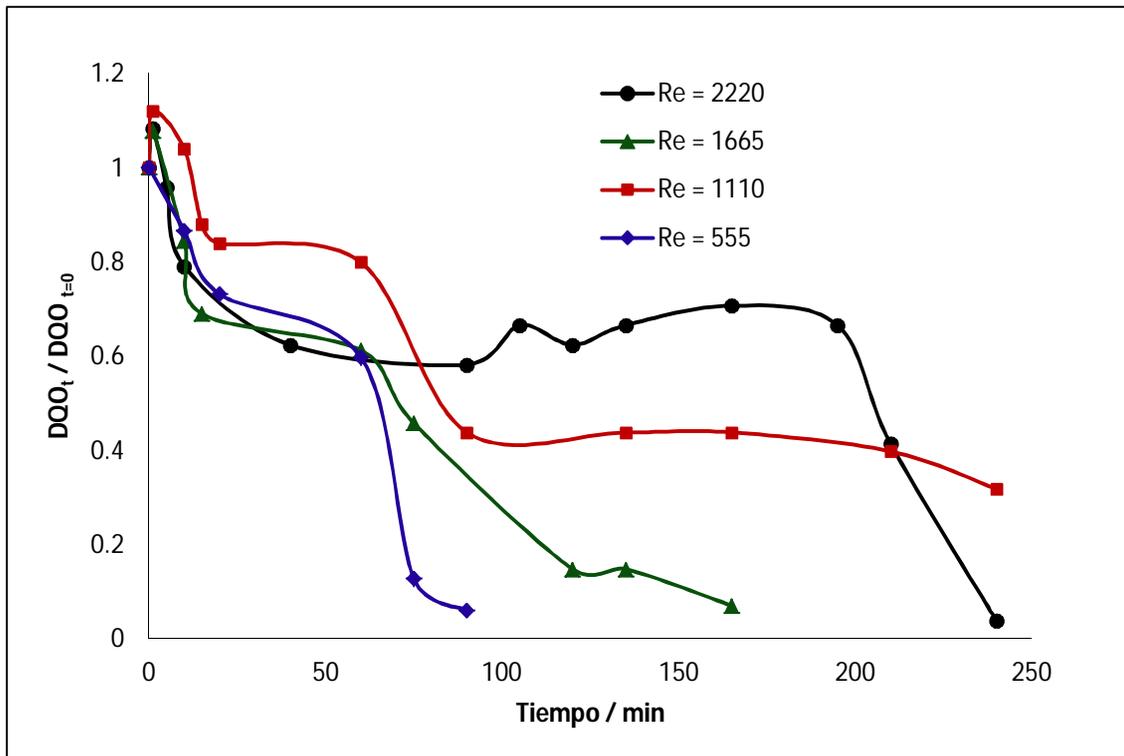


Figura 32. Comportamiento de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en la electro-oxidación del colorante indigo carmín.

La figura 32 muestra el comportamiento de la demanda química de oxígeno durante la degradación del colorante y se observa que antes de los 50 minutos existe una uniformidad en el comportamiento y que prácticamente las condiciones no afectan la disminución de la DQO. Después de los 50 minutos se observa el efecto contrario dando lugar a una complicada interpretación de los datos.

La eficiencia de corriente es la medida de la corriente que se requiere para la electro-oxidación del colorante indigo carmín con respecto a la corriente que se le suministra al sistema, esta es obtenida a través de la siguiente ecuación.

$$\varphi = \frac{4FV[DQO_{t=0} - DQO_t]}{It} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde F es la constante de Faraday (C/mol), V el volumen del electrolito en el sistema, $DQO_{t=0}$ es la demanda Química de oxígeno en el tiempo cero (ppm), DQO_t es la demanda Química de oxígeno durante la experimentación (ppm), I es la intensidad de corriente (amperes) y t es el tiempo en segundo (s)

Con la ecuación anterior se obtiene de manera gráfica el comportamiento de la eficiencia de corriente como se muestra en la figura 33.

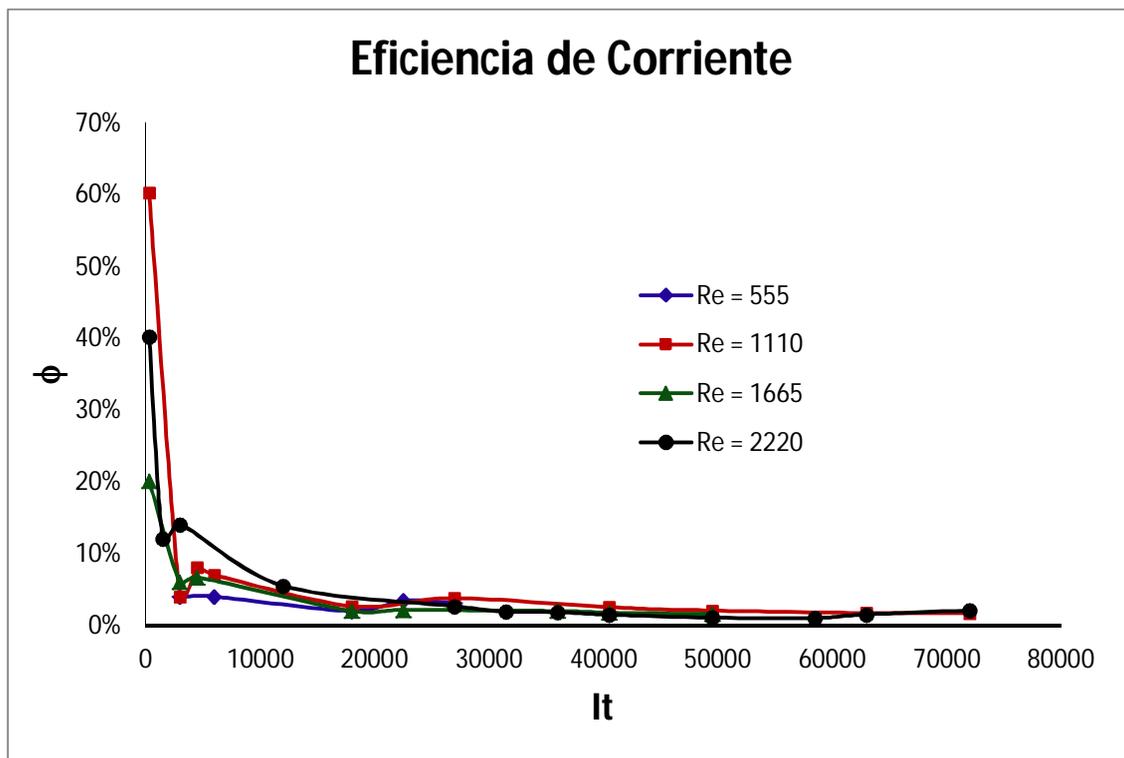


Figura 33. Eficiencia de corriente para la degradación del colorante índigo carmín a una $I = 5$ amperes y a diferentes condiciones hidrodinámicas

En la figura 33 se observa que la eficiencia de corriente es mayor en condiciones hidrodinámicas altas aunque estas no llegan al 100%

En la segunda oxidación electroquímica del colorante índigo carmín, se utilizó una intensidad de corriente de 7.58 amperes, una concentración de índigo carmín de 1 mM y 0.05 M de NaCl, obteniéndose los siguientes resultados.

En la gráfica 33 se observa que el pH baja entre 4 y 5 y después comienza a subir hasta un 9 aproximadamente. La presencia de pHs ácidos puede ser debido a la formación del ácido istatín sulfónico.

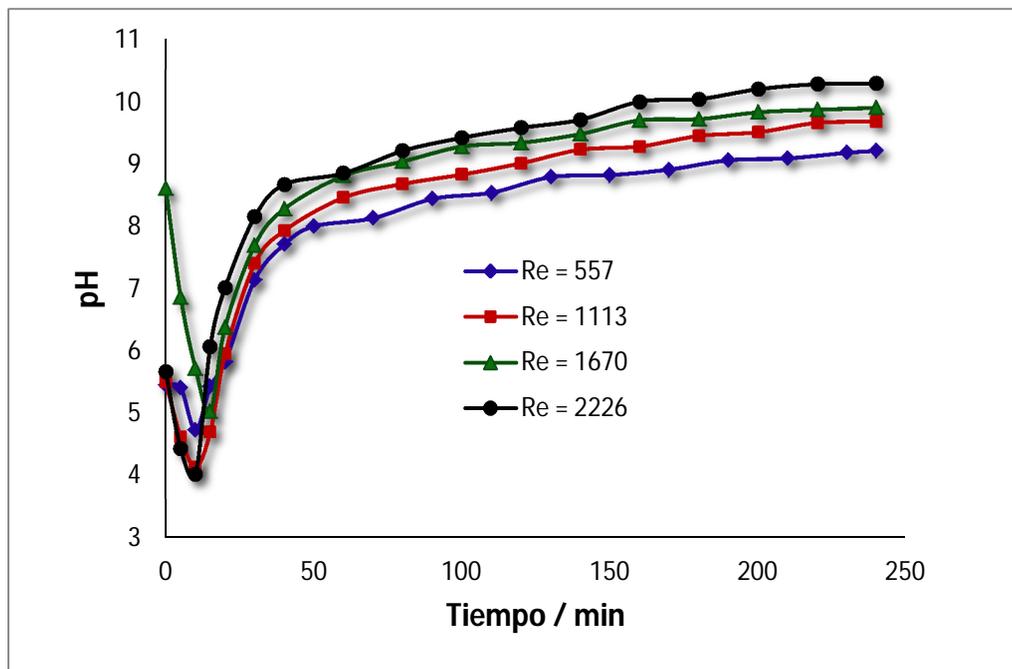


Figura 34. Comportamiento del pH en la electro-oxidación del colorante índigo carmín con una $I = 7.58$ amperes

También se observa que las condiciones de hidrodinámicas (el flujo volumétrico incluido en el Reynolds) si tienen un efecto en el comportamiento de color.

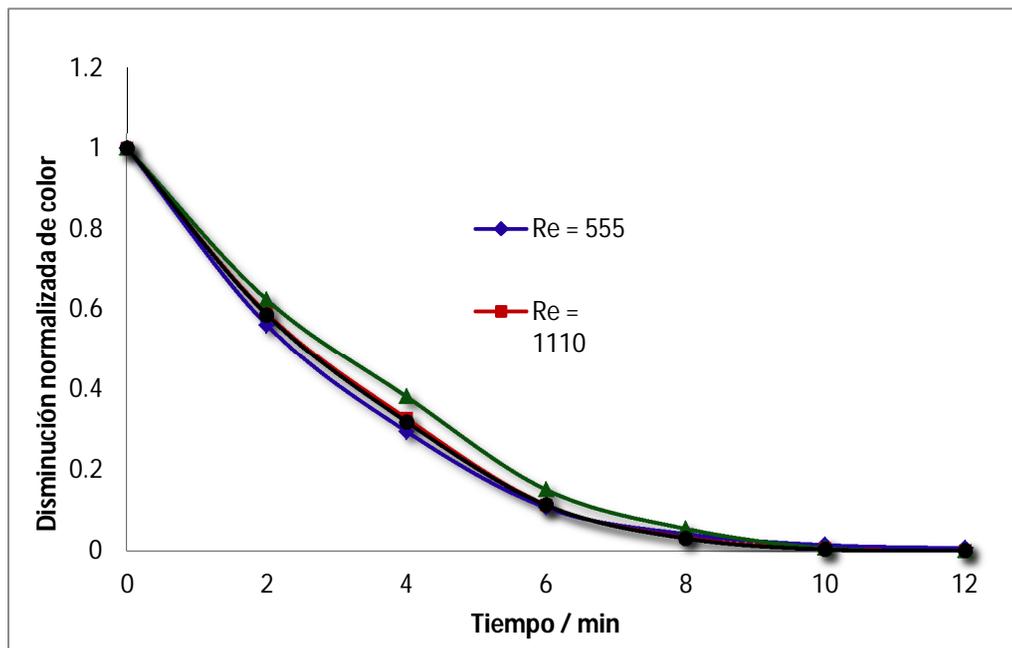


Figura 35. Disminución de color del colorante índigo carmín con una $I = 7.58$ amperes a diferentes condiciones hidrodinámicas.

En la figura 35 se observa que el color del índigo carmín desaparece en el minuto 10, también se observa que las condiciones hidrodinámicas no tiene efecto en el comportamiento del color.

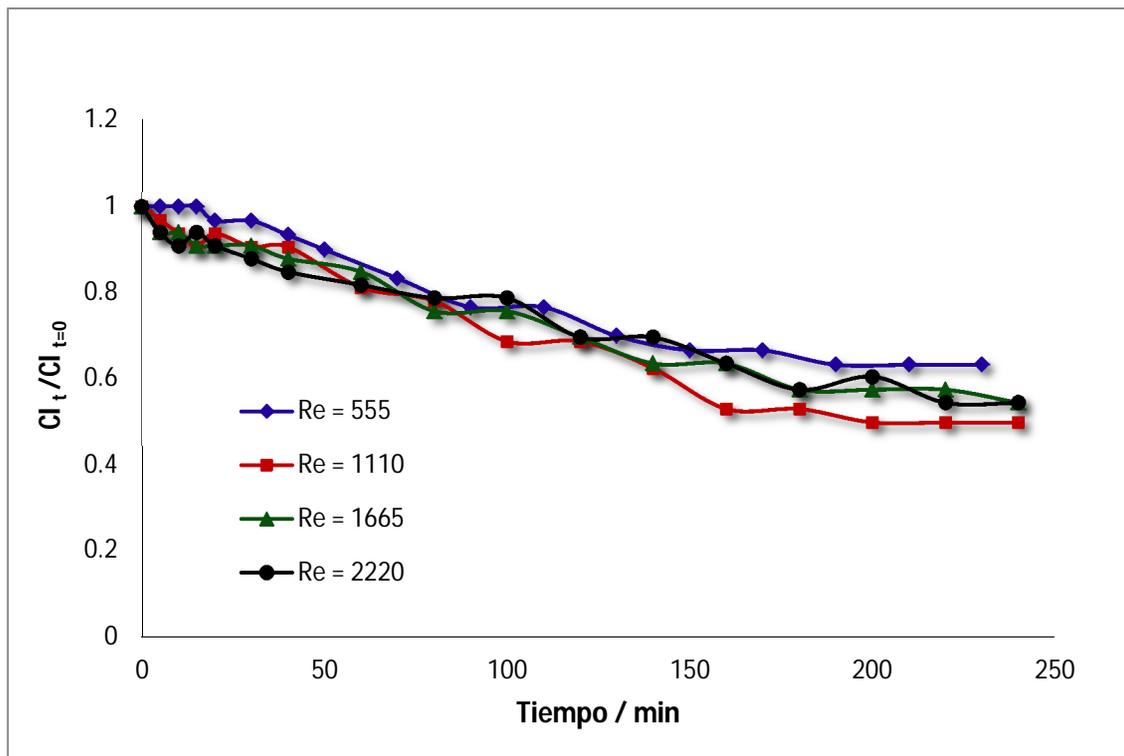


Figura 36. Disminución de cloruros del colorante índigo carmín con una $I=7.58$ amperes a diferentes condiciones hidrodinámicas

En la figura 36 se muestra disminución de cloruros durante la electro-oxidación del colorante en un tiempo de 4 horas y se observa que hasta este tiempo los cloruros disminuyen un 40 o 50 % aproximadamente. También se observa que las condiciones hidrodinámicas prácticamente no tienen efecto en la disminución de cloruros.

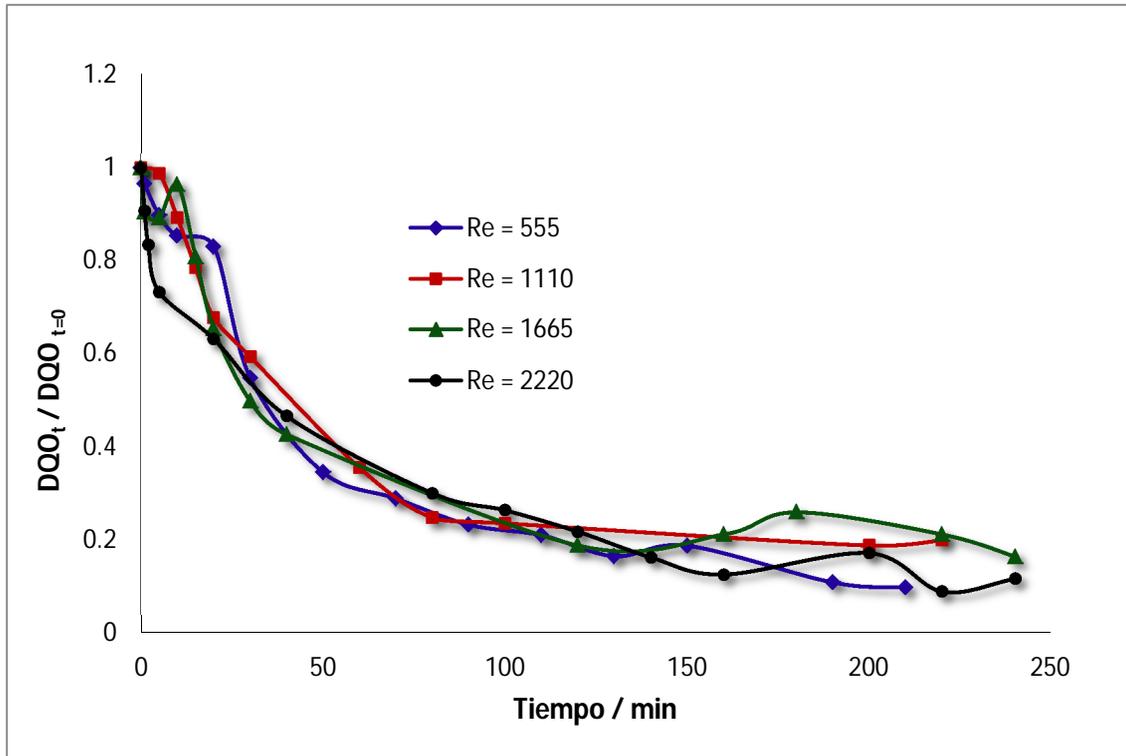


Figura 37. Demanda Química de Oxígeno (DQO) en la electro-oxidación del colorante con una $I = 7.58$ amperes

En la figura 37 se muestra la demanda química de oxígeno del colorante índigo carmín y se observa que al término de las 4 horas la cantidad de materia orgánica no llega a cero, también se observa que las condiciones hidrodinámicas no tienen efecto en el comportamiento de la DQO.

En la figura 38 se muestra la eficiencia de corriente obtenida de la ecuación 14 y se observa que en Reynolds de 1665 y 2220 las eficiencias de corriente son mayores del 100%, mientras que a Reynolds de 0.9 y 1110 son menores del 50%.

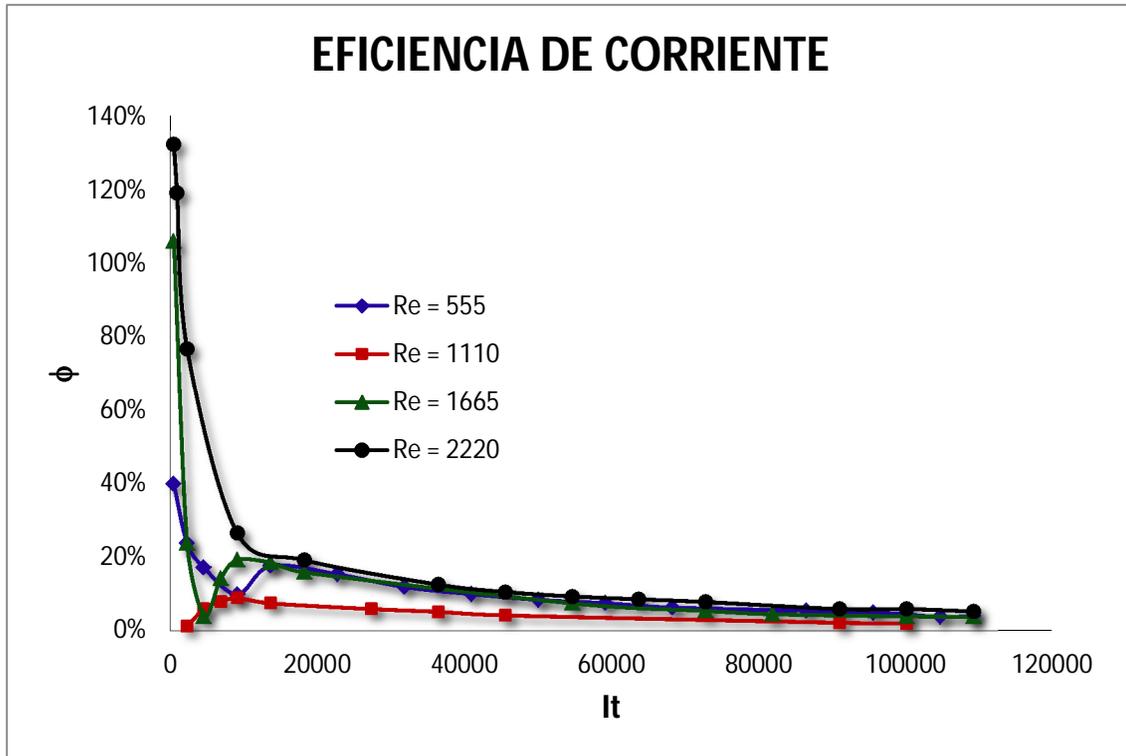


Figura 38. Eficiencia de corriente para la degradación del colorante indigo carmín a una $I = 7.58$ amperes y a diferentes condiciones hidrodinámicas.

En la figura 39 se muestra el costo energético que se requiere para cada número de Reynolds para cada intensidad de corriente. El costo energético se calcula con la ecuación 15.

$$E_c = \frac{4FE_{celda}}{\phi V_m} * 2.78 \times 10^{-7} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde E_c es la energía gastada en KWh/L, F es la constante de Faraday de 96485 C/mol, E_{celda} es el potencial de celda en voltios, ϕ es la eficiencia de corriente, V_m es el volumen molar en L/mol. Considerando que el KWh tiene un precio de \$ 1.37 se obtiene la siguiente gráfica.

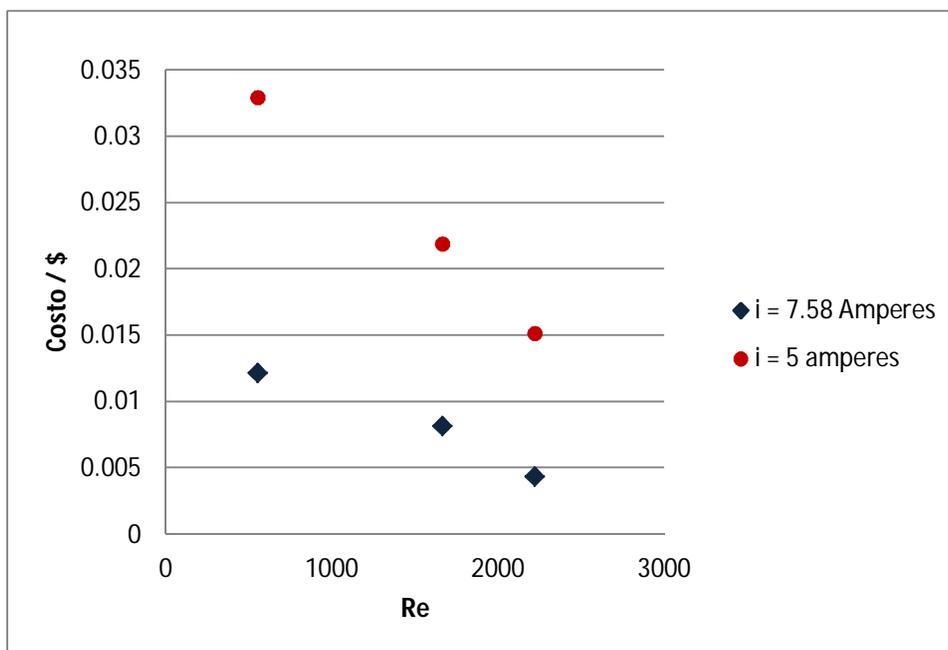


Figura 39. Costo energético para los experimentos realizados a diferentes números de Reynolds y a diferentes intensidades de corriente.

En la figura 39 se muestra que a medida que la intensidad de corriente aumenta, el costo disminuye.

4.8 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados muestran claramente la efectividad de la degradación del colorante índigo carmín en la electrólisis utilizando electrodos DSA (óxidos de iridio, estaño y antimonio). Las figuras 30 y 35 muestran el decaimiento de cloruro durante los experimentos lo cual está relacionado con la oxidación de cloruro para la formación de cloro activo. El cloro activo, principalmente hipoclorito de sodio, es el responsable de degradar la materia orgánica.

Las reacciones que se llevan a cabo son:

En la superficie del ánodo



En la solución



y la reacción global de degradación es:



Las figuras 30 y 35 muestran el decaimiento de color a una intensidad de corriente de 5 y 7.58 A, respectivamente. Se puede observar que el color desaparece aproximadamente en 16 min a una intensidad de corriente, $I = 5$ A y en 10 min a $I = 7.58$ A. Se observa en las figuras de decoloración que la velocidad de flujo no tiene gran influencia en la rapidez de decoloración a las condiciones de densidad de corriente y Re estudiadas. Estos resultados contrastan con estudios previos de decoloración de índigo usando electrodos de placas planas ⁽²³⁾, donde a bajas densidades de corriente no hay un efecto del Re sobre la velocidad de decoloración, pero a densidades altas (200 A m^{-2}) la velocidad de decoloración depende del Re lo que se atribuye a la influencia del transporte de masa de las especies oxidantes. Una explicación de esta discrepancia es que en el presente estudio la velocidad de generación de agentes oxidantes no sobrepasa la velocidad de transferencia de masa de tal manera que la reacción electroquímica es la que controla la velocidad del proceso de descomposición del índigo. Considerando que al utilizar electrodos tipo mallas, el nivel de turbulencia aumenta en todo el canal del reactor provocando un mayor transporte de masa en comparación con reactores vacíos con electrodos planos.

Es importante notar que aun cuando el color desaparezca, la materia orgánica puede estar presente. Las figuras de degradación de materia orgánica medida como DQO, figuras 31 y 36, muestran que al tiempo que el color desaparece (16 y 10 min, respectivamente) la DQO es aún muy alta

Por otro lado, las figuras 32 y 37 muestra la disminución de la DQO a diferentes condiciones de Re . Nuevamente, no se observa una influencia definida del Re en la velocidad de degradación, medida como DQO, y al final de la electrólisis a $I=7.58$ A, la DQO remanente es de aproximadamente 15%. Estos resultados plantean un problema para el diseño de reactores destinados a la oxidación de compuestos orgánicos por cloro activo: por una lado se requieren grandes áreas del electrodo que permitan manejar corrientes totales altas, a la vez que se mejoran las características de flujo para aumentar la transferencia de masa y por otro lado se requiere minimizar las reacciones indeseables, entre otras, la reducción de los agentes oxidantes en el cátodo.

El uso de los electrodos de mallas proveen una mayor área por lo que a una misma densidad de corriente, la corriente total en el reactor es mayor en comparación con

electrodos de placa plana; sin embargo, la rapidez de disminución de cloruros, la velocidad de decoloración y la eliminación de materia orgánica (medida como DQO) no aumentan proporcionalmente, por lo que la corriente se utiliza en reacciones indeseables, como la reducción de los productos de oxidación en el cátodo. La baja eficiencia de corriente se demuestra en la figura 38, donde se grafica la eficiencia de carga, dada por la ecuación 14, contra el tiempo de electrólisis. Se observa que la eficiencia inicialmente alta rápidamente cae a valores muy bajos.

Finalmente el comportamiento del pH (figura 34) durante la degradación muestra un descenso durante los primeros 15 minutos para después elevarse. En los experimentos a 5 A, el pH disminuye de 7 a 5 y posteriormente se incrementa hasta cerca de 9. El descenso inicial del pH puede ser ocasionado por la formación del ácido isatín sulfónico durante el rompimiento inicial de la molécula de índigo carmín. El posterior aumento del pH se debe a las reacciones catódicas. Hay que recordar que la celda trabaja en modo no dividido y las reacciones en el cátodo influyen en la composición del electrolito. Las reacciones que ocurren en el cátodo son la reducción del medio con la formación de iones OH⁻. Algo similar ocurre en los experimentos a 7.58 A, donde además el pH muestra un efecto de las condiciones hidrodinámicas. El mayor pH que se alcanza al aumentar el Re puede ser por efectos de mezclado.

4.9 CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran la capacidad de los electrodos DSA (Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅) para aprovechar la presencia de cloruros en los efluentes de la industria textil para generar cloro activo el cual es el agente oxidante responsable de la degradación del índigo carmín. De acuerdo a los resultados de decaimiento de color, DQO, concentración de cloruros y cambios de pH, se puede establecer que estos cambios son producto de una combinación compleja de reacciones y fenómenos de transferencia de masa donde el cloruro se difunde hacia el ánodo y se oxida para formar cloro activo, posteriormente se difunde hacia el seno de la solución donde se lleva a cabo las reacciones de degradación en fase homogénea. En este esquema, las reacciones en el cátodo también influyen en la degradación debido, entre otros efectos, a los cambios de pH que provoca.

El uso de electrodos 3D tipo mallas permite aprovechar mejor el volumen del reactor aumentando la capacidad de oxidación. Los coeficientes de transferencia de masa determinados en las mallas son más altos que en geometrías simples de placa plana, lo que permite utilizar valores altos de corriente. Sin embargo, la eficiencia de corriente disminuye (en comparación con electrodos planos) ocasionando, bajo las condiciones del reactor

estudiadas, la degradación incompleta del índigo carmín. Se debe por lo tanto lograr un compromiso entre la capacidad de degradación (altos valores de corriente) y la eficiencia de carga.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Lee J. W., Chio S. P., Thiruvengkatachari R., Shim W. G., Moon H.** *Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes.* Dyes and Pigments, 2006, vol. 69, págs. 196-203.
2. **Alinsafí A., Da Mota M., Le Bonte S., Pons M. N., Benhammou.** *Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge.* Dyes and Pigments, 2006, vol. 69, págs. 31-39.
3. **Baird C.** *Química Ambiental.* Editorial Reverte, 2001, págs. 504-513.
4. **Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M. A., Sáenz C.** *Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes.* Electrochim. Acta, 2006, vol. 52, págs. 325-331.
5. **Butrón E., Juárez M. E., Solís M., Teutli M., González I., Nava J. L.** *Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes.* Electrochim. Acta, 2007, vol. 52, págs. 6888-6894.
6. **López O.,** Tesis de licenciatura. *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.* Universidad Nacional Autónoma de México, FES Zaragoza, 2007.
7. **López O., González I., Nava J. L.,** *Electrochemical Incineration of Indigo Textile Dye in Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell Using Mesh-DSA Anode.* ECS Trans., 2008, vol. 15, págs. 395-402.
8. **Pletcher D., Walsh F. C.,** *Industrial Electrochemistry.* Editorial: Chapman and Hall. 1990,
9. **Kritikos Demetrios E., Xekoukoulotakis Nikolaos P., Psillakis E., Mantzavinos D.** *Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation.* Water Research, 2007, vol. 41, págs. 2236-2246.
10. **Åkre, Torjus.** Thesis for the degree of doktor ingeniør. *Electrowinning of Cobalt from Chloride Solutions: Anodic Deposition of Cobalt Oxide on DSA.* Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Materials Science and Engineering. 2008,

11. **Malpass G. R. P., Miwa D. W., Mortari D. A., Machado S. A. S., Motheo A. J.**, *Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration*. Water Research, 2007, vol. 41 págs. 2969-2977.
12. **Hernlem, Bradley J.** *Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell*. Water Research, 2005, vol. 39, págs. 2245–2252.
13. **León M. T., Pomposo G. G., Suárez G. J., Vega S. S.** *Treatment of Acid Orange 24 Solutions with Dimensionally Stable Anodes*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2009, vol. 27(3), págs. 227-236.
14. **Rajkumar D., Byung Joo Song, Jong Guk Kim.** *Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds*. Dyes and Pigments, 2007, vol. 72, págs. 1-7
15. **Panizza M., Cerisola G.**, *Applications of diamond electrodes to electrochemical processes*. Electrochim. Acta, 2005, vol. 34, pág. 3509.
16. **Polcaro A. M., A. Vacca, Palmas S., Mascia M.** *Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: oxidation at boron-doped diamond electrodes*. J. Appl. Electrochem., 2003, vol. 33, pág. 885.
17. **Brown C. J., Pletcher D., Walsh F. C., Hammond J. K., Robinson D.** *Studies of Space-Averaged Mass Transport in the FM01-LC Laboratory Electrolyser*. J. of Appl. Electrochem, 1992, vol. 34, pág. 631.
18. **Pletcher D., Genders J. D.** *Electro synthesis from Laboratory to Pilot to Production*. The Electro synthesis Co. Inc. 1991, pág. 219.
19. **Picket D. J.** *Electrochemical Reactor Design*. Elsevier, Amsterdam, segunda edición, 1979.
20. **Griffiths M., Ponde de León C., Walsh F. C.** *Mass Transport in the Rectangular Channel of a Filter- Press Electrolyzer (The FM01-LC Reactor)*. AIChE 51, 2005, vol. 51, pág. 682-687.
21. **Núñez F.**, Tesis de licenciatura. *Incineración del p y o cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (BDD) en una celda electroquímica FM01-LC*. Iztapalapa : Universidad Autónoma Metropolitana, 2006.

22. **Brown C. J., Pletcher D., Hammond J. K., robinson D.** *Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser.* Great Britain : Journal of Applied Electrochemistry, 1994, vol. 24, págs. 95-106.
23. **Rodríguez F. A., Mateo M. N., Domínguez R., Rivero P., González I.** *Treatment of indigo carmine solutions via active chlorine in a FM01-LC reactor using DSA (Ti/IrO₂/SnO₂/Sb₂O₅) electrodes.* ESC Trans, 2011, Vol. 36 (1), págs. 529 - 538.
24. **Taama W. M., Plimey R. E., Scott K.** *Mass transfer rates in a DEM electrochemical cell.* Great Britain : Electrochimica Acta, 1996, vol. 41, págs. 543-548.
25. **Ralph T. R. Hitchaman M. L., Millington J. P., Walsh F. C.** *Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters.* Great Britain : Electrochimica Acta, 1996, vol. 41, págs. 591-603.
26. **Szánto A., Trinidad P., White I., Walsh F. C.** *Electrosynthesis and Mass Transport Measurements in a Laboratory Filter-press Electrolyzer.* *4th European Symposium on Electrochemical Engineering*, 1996, vol. 273, págs. 25-30.
27. **Szánto D. A., Cleghorn S., Ponde de León C., Walsh F. C.** *The Limiting Current for Reduction of Ferricyanide Ion at Nickel: The Importance of Experimental Conditions.* Southampton : Wiley InterScience, AIChE Journal, 2008, Vol. 54, págs. 802-810.
28. **APHA, AWWA, WPCF.** *Chemical Oxygen Demand. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater.* 1995, pág. 532.