



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

**ELECTROINCINERACIÓN DEL *p* y *o*-CRESOL
SOBRE ELECTRODOS DE DIAMANTE
DOPADO CON BORO (BDD) EN UNA CELDA
ELECTROQUÍMICA FM01-LC**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

P R E S E N T A :

I. Q. FRANCISCO NÚÑEZ ALCÁNTARA

MÉXICO D.F.

OCTUBRE DE 2006

Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Ignacio González Martínez y la co-dirección del Dr. José Luis Nava Montes de Oca, en el área de Electroquímica de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, la beca que se me otorgo durante el desarrollo de estos estudios de maestría.

Agradecimientos:

“Ser realmente sabio consiste en no ser reconocido por los hombres y no afligirse por ello”

Confucio

Agradezco al Dr. Ignacio González Martínez y Dr. José Luis Nava Montes de Oca por que me ayudaron a comprender e interpretar los resultados de este trabajo y por la paciencia que me tuvieron en el proceso de aprendizaje. Además por haberme alentado siempre a seguir y no dejar en segundo termino este trabajo de tesis con el cual ahora me recibo como maestro en ciencias. Pero sobre todo por ser mis amigos antes que todo, muchas gracias.

Agradezco ampliamente a los miembros del jurado:

Presidente: Dr: Ignacio González Martínez (UAM)

Vocal: Dra: M. M. Margarita Teutly León (BUAP)

Secretario: Dr: R. Leonardo Salgado Juárez (UAM)

Por sus valiosísimos comentarios y sugerencias hechos, con los cuales se pudo enriquecer aun más este trabajo de investigación.

A la UAM

Por abrirme sus puertas y haberme dado la oportunidad de estudiar en esta gran institución, lo cual recordare por siempre.

A mis padres

Francisco Núñez y Rosa Alcántara, por haberme dado el bello don de la vida y haberme apoyado siempre.

A mi esposa

Rosa Gonzáles Díaz a quien quiero mucho, y siempre me apoyo.

A mis profesores

Por haberme compartido sus conocimientos y por la gran labor que realizan dentro de esta gran institución.

A mis hermanas

Carmen, Delia, Roció, Gloria, Beatriz
y a mis sobrinos.

A mis amigos.

Bayardo Murillo, Víctor Escobar, Fernando Rivera, Alejandro Recéndiz, D. Patricia Nava, Octavio Pérez, Iris Quiroz, Ángel Meléndez, Gerardo Vázquez, Eloy Juárez, Gloria Trejo, Edgar Butron, Omar Cruz, Teresita Oropeza, Samuel R, Israel Labastida, Javier Barrón, Oscar López, Ricardo, Jerónimo López, Jorge Vázquez.

“Lo que mueve a los hombres de genio, lo que inspira su trabajo, no son ideas nuevas, sino la idea obsesiva de que lo que ha sido dicho no es todavía suficiente”.

Eugenio Delacroix

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. Antecedentes	3
1.1 Métodos no destructivos para el tratamiento de sustancias orgánicas recalcitrantes.	4
1.1.1 Extracción con solventes	4
1.1.2 Carbón activado	4
1.1.3 Electrocoagulación	5
1.2 Métodos destructivos para el tratamiento de sustancias orgánicas recalcitrantes.	5
1.2.1 Degradación biológica	5
1.2.2 Procesos de oxidación avanzada	6
1.2.2.1 Radiólisis del agua	7
1.2.2.2 Sonoquímica	7
1.2.2.3 Reacción de Fenton	7
1.2.2.4 Métodos electroquímicos	8
1.3 Incineración electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos de BDD.	9
1.3.1 Mecanismo de las reacciones de oxidación del agua en electrodos BDD	10
1.4 Reacción indirecta del fenol	13
1.5 Reactores electroquímicos	15
1.5.1 Rector FMO1-LC	17
1.5.2 Transporte de masa en el FM01-LC	18
1.6 Justificación	20
1.7 Hipótesis	21
1.8 Objetivos Generales	21
1.8.1 Objetivos particulares	21
CAPÍTULO 2. Estrategia experimental	22
2.1 Soluciones empleadas en el estudio electroquímico	22
2.2 Soluciones empleadas para la determinación de la DQO y HPLC	23

2.3 Equipos y materiales empleados en el estudio de la electrólisis	23
2.3.1 Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis	23
2.3.2 Reactor FM01-LC utilizado para los estudios de macroelectrólisis	24
2.3.3 Equipo utilizado para llevar a cabo las electrólisis	27
2.3.4 Equipo analítico utilizado para el seguimiento de la electrólisis.	27
2.4 Metodología empleada en el estudio de la electrólisis	29
2.4.1 Experimentos de microelectrólisis	29
2.4.2 Experimentos de macroelectrólisis	31
2.4.3 Seguimiento de la electrólisis mediante HPLC	33
2.4.4 Seguimiento de la electrólisis mediante DQO	34
2.4.5 Desempeño del reactor FM01-LC	35
CAPÍTULO 3. Resultados de microelectrólisis	37
3.1 Estudios de microelectrólisis en la interfase BDD-H ₂ SO ₄	37
3.2 Estudios de microelectrólisis en la interfase BDD- H ₂ SO ₄ - <i>p</i> y <i>o</i> -cresol	42
CAPÍTULO 4. Resultados de macroelectrólisis	48
4.1 Estudios a 10 mA cm ⁻² del <i>p</i> y <i>o</i> -cresol en el reactor FM01-LC	48
4.2 Influencia de la densidad de corriente a 10 y 20 mA cm ⁻² sobre el <i>p</i> y <i>o</i> -cresol en el reactor FM01-LC	64
4.2.1 Desempeño del reactor FM01-LC para la electrólisis del <i>p</i> y <i>o</i> -cresol a una densidad de corriente de 10 y 20 mA cm ⁻²	64
CAPÍTULO 5. Conclusiones y Trabajo a futuro	70
5.1 Conclusiones	70
5.2 Trabajo a futuro	72
ANEXO A. Desarrollo de la eficiencia de corriente de mineralización.	73
BIBLIOGRAFÍA	76

RESUMEN

La eliminación de contaminantes orgánicos como el *p* y *o*-cresol, constituyen un problema, debido a que los métodos de tratamiento, fisicoquímicos y biológicos, son poco eficientes en la degradación de este tipo de sustancias. Esto ha conducido a la búsqueda de una opción alternativa que permita oxidar este tipo de compuestos, recalcitrantes a métodos convencionales, hasta CO₂.

En esta investigación se muestra una metodología que permite la mineralización de *p* y *o*-cresol, hasta CO₂, y que consistió en emplear un reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC), equipado con electrodos de diamante dopados con boro (BDD, por sus siglas en inglés), destacando que la incineración de la materia orgánica, ocurre por la vía de los radicales OH[•], electro-generados por la oxidación del agua, sobre la superficie del BDD.

Estudios de microelectrólisis en la interfase *BDD/H₂O/H₂SO₄/cresoles* indicaron que en el intervalo de $1.7 \leq E \leq 2.2$ V vs. SSE a $i \approx 10$ mA cm⁻², la oxidación del agua ocurre con un electrón para formar el OH[•]. Mientras que a potenciales mayores de 2.2 V, la oxidación del agua se oxida con más de 1 electrón, formando oxidantes menos potentes que el hidroxiradical. Este mismo estudio indicó que la oxidación del *p* y *o*-cresol se lleva a cabo indirectamente vía radicales hidróxilo.

Estudios de electrólisis en el reactor FM01-LC a 10 y 20 mA cm⁻², indicaron que la mineralización es favorecida a 10 mA cm⁻², respecto de 20 mA cm⁻², debido a que en la primera densidad de corriente, la oxidación de ambos cresoles es conducida a través del radical OH[•], mientras que a 20 mA cm⁻², se comienzan a formar oxidantes más débiles que el hidroxiradical. Es importante mencionar que todas las electrólisis fueron conducidas en el reactor FM01-LC, sin membrana de separación entre el ánodo y el cátodo, por lo que las reacciones catódicas pudieron influenciar en el mecanismo global de mineralización; sin embargo, la reacción anódica en el BDD es la que determina la mineralización.

La caracterización de la incineración electroquímica indicó que la convección favorece la mineralización de ambos cresoles, a 10 mA cm^{-2} . Sin embargo, se observó que su mineralización no se encuentra limitada por la transferencia de masa, debido a que la degradación de ambos cresoles involucra un mecanismo complejo.

La incineración del *p* y *o*-cresol llegaron a tener mineralizaciones hasta de 90 y 86%, respectivamente, después de 3 horas de electrólisis a un $\text{Re} = 42631$. El 10% y 14% faltante en la degradación, son subproductos obtenidos de la oxidación del *p* y *o*-cresol, que son difíciles de degradar. Estos resultados indican que el *o*-cresol es más refractario que el *p*-cresol.

Del estudio llevado a cabo en este trabajo de investigación, se mostró la conveniencia de emplear un reactor FM01-LC con electrodos BDD, para la incineración electroquímica de moléculas orgánicas recalcitrantes, como el *p* y *o*-cresol, hasta CO_2 , observándose que las condiciones hidrodinámicas favorecen la mineralización de las moléculas orgánicas.

INTRODUCCIÓN:

La eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales es un problema de gran importancia y cuya solución es urgente. El tratamiento de estos contaminantes puede ser llevado a cabo por tratamientos fisicoquímicos y/o biológicos. Sin embargo, en algunos casos estos tratamientos suelen ser poco efectivos debido a que ciertos compuestos orgánicos sólo pueden ser oxidados parcialmente y en algunos casos, no sufren modificación alguna. A este tipo de compuestos se les ha dado el nombre de compuestos refractarios o recalcitrantes, los cuales son compuestos cuya persistencia en el medio ambiente es grande debido a su difícil biodegradación [Janssen and Koene, 2002].

Los procesos de tratamiento fisicoquímicos y/o biológicos de compuestos orgánicos recalcitrantes suelen ser muy costosos, haciendo necesaria la búsqueda de una opción más económica, la cual dependerá del control, la rentabilidad y eficiencia del tratamiento. Las tecnologías electroquímicas, como son la electro-coagulación, electro-flotación, electro-oxidación (ver descripción de éstas en el capítulo de antecedentes), entre otras han sido consideradas como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales con estos contaminantes [Janssen and Koene, 2002; Zhi et. al., 2003].

La degradación de contaminantes orgánicos por electro-oxidación puede ser conducida hasta CO_2 (mineralización), lo cual es similar a la incineración térmica, por lo que se le ha dado el nombre de incineración electroquímica o combustión electroquímica fría. Esta mineralización, del compuesto orgánico hasta CO_2 , sólo puede ser llevada a cabo empleando ciertos materiales de electrodos que son dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) [Zhi et. al., 2003; Gandini et. al., 2000].

Diversos estudios han revelado que los electrodos sintéticos de diamante dopados con boro (BDD, por sus siglas en inglés) presentan propiedades únicas en comparación a los electrodos de RuO_2 , PbO_2 , SnO_2 y de platino, destacando su estabilidad química, lo que

permite su aplicación en la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos, incluyendo fenoles [Montilla, et. al 2002; Belhadj and Savall, 1999; Panizza and Cerizola, 2006].

La degradación de materia orgánica sobre electrodos BDD, se puede llevar a cabo de dos maneras, la primera es por oxidación directa en la superficie del electrodo; y la segunda, es mediante la oxidación indirecta, por oxidantes formados en el ánodo como son los radicales hidroxilo, que tienen propiedades únicas, las cuales permiten oxidar compuestos recalcitrantes como bifenilos clorados, dibenzo-p-dioxinas policloradas, difenil tricloroetano, hasta CO₂ [Panizza and Cerizola, 2006; Quiroz and Ferro, 2004].

La mayoría de los trabajos reportados en la bibliografía sobre incineración electroquímica de diversos compuestos orgánicos se han llevado a cabo en celdas de flujo cruzado y en celdas de turbina, a densidades de corriente constantes. Sin embargo no se han encontrado aplicaciones a nivel planta piloto, de este tipo de reactores [Michaud et. al., 2003; Marselli et. al., 2003].

En esta investigación se muestra una metodología para la mineralización de dos moléculas modelo (*p* y *o*-cresol), difíciles de degradar por métodos convencionales, las cuales son encontradas en altas concentraciones en aguas residuales de la industria petroquímica, pintura, papel, textil y en la manufactura de plaguicidas. La metodología consistió en determinar las condiciones de potencial y densidad de corriente, a través de curvas de polarización usando electrodos de BDD. Las electrólisis se llevaron a cabo en el reactor FM01-LC a densidades de corriente constante para mineralizar el *p* y *o*-cresol. Finalmente, se caracterizó la transferencia de masa a diferentes condiciones hidrodinámicas durante la electrólisis de los cresoles, Este estudio hidrodinámico permitió determinar las condiciones de velocidad de flujo en las cuales el reactor opera de manera más eficiente para la degradación de estos cresoles.

CAPÍTULO 1



1 ANTECEDENTES

En los procesos industriales, especialmente en las refinerías de petróleo, en la industria química, metalúrgica y otras, se generan efluentes líquidos con altas concentraciones de compuestos orgánicos, en donde destaca la fuerte presencia de fenoles con diferentes sustituyentes, como son el cloro, nitrógeno, metilos entre otros; los cuales exhiben estabilidad y solubilidad en el agua, por lo que su degradación es difícil. Estas sustancias, llegan a estar presentes en las aguas naturales como resultado de la contaminación ambiental y de procesos naturales de descomposición de la materia orgánica. Los efluentes fenólicos deben ser tratados adecuadamente, debido a que incluso en bajas concentraciones, exhiben alta toxicidad. Estos compuestos se oxidan parcialmente y en muchas ocasiones, los subproductos son más contaminantes y difíciles de degradar por tratamientos convencionales (fisicoquímicos y biológicos) que los fenoles originales [Orris, 2000, Kulkarni and Dixit, 1991; Kuwabata and Tsuda, 1993; Bouwer and Zehender, 1993].

En el tratamiento de estos efluentes industriales, se pueden distinguir dos tipos de métodos: a) los no destructivos, que permiten la recuperación y reutilización de compuestos orgánicos, como la adsorción en carbón activado, extracción por solventes y electrocoagulación; y b) los destructivos, en los que estas sustancias son transformadas por oxidación, ya sea biológica, química o electroquímica, en sustancias menos nocivas, para el medio ambiente y los seres vivos.

A continuación se describen algunos métodos físicoquímicos y biológicos, que suelen ser aplicados en el tratamiento de sustancias recalcitrantes, como los antes mencionados.

1.1 Métodos no destructivos para el tratamiento de sustancias recalcitrantes.

1.1.1 Extracción con solventes

La extracción de sustancias orgánicas mediante solventes, es un método económico y eficaz para su recuperación, cuando se tienen concentraciones elevadas. Esta técnica no destruye los contaminantes, sino que los concentra para su re-uso. Sin embargo, cuando se tienen sustancias orgánicas recalcitrantes en bajas concentraciones, se requieren grandes cantidades de solventes para su extracción, por lo que se emplean operaciones unitarias a gran escala. Por otro lado, una vez que el compuesto ha sido concentrado en el solvente, se tiene que llevar a cabo un proceso de separación. Este segundo proceso eleva el costo global. Es evidente que el tratamiento de efluentes de aguas contaminadas, que contienen compuestos recalcitrantes, por este método es complejo y costoso [Gatchett, 1993].

1.1.2 Carbón activado

El carbón activado es muy poroso y tiene una gran área de superficie, usualmente $400-1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que le permite adsorber gran cantidad de adsorbatos. La superficie del carbón activado tiene carácter no-polar, es por ello que proporciona afinidad para aquellos adsorbatos no-polares, tales como los compuestos orgánicos. El tratamiento con carbón activado puede proporcionar buenos resultados en una amplia gama de compuestos químicos como pueden ser combustibles, bifenilos policlorados y dioxinas. El tratamiento con carbón activado puede resultar más económico que otros métodos de limpieza. Sin embargo, el carbón activado no destruye los contaminantes, por lo que los contaminantes retenidos en el carbón y el carbón gastado son desechados en un vertedero controlado [Boronat, 2001].

1.1.3 Electrocoagulación

El proceso de coagulación puede ser definido como la desestabilización, mediante un agente externo, de especies químicas suspendidas o disueltas presentes en una solución. En la electrocoagulación se sumergen un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro (Al / Fe); y se aplica un determinado potencial, formando especies catiónicas (Al^{+3}) en el ánodo, que en condiciones adecuadas de pH producen flóculos ($Al(OH)_3$), que adsorben a los compuestos orgánicos presentes. Por otra parte, en el cátodo se produce hidrógeno en forma de burbujas, éstas pueden arrastrar a los flóculos formados, hacia la parte superior de la celda de electrocoagulación (electroflotación), de la que pueden ser retirados mediante un barrido mecánico. El método de electrocoagulación disminuye la cantidad de lodos hasta un 50% menos, respecto al proceso de coagulación tradicional, en donde se utilizan sales metálicas para formar los flóculos. Actualmente las tecnologías de electrofloculación se encuentran en desarrollo; por lo que este tipo de procesos todavía no han mostrado su conveniencia en aplicaciones industriales [Chem and Lin, 2003; Xueming et. al., 2002; Feng et. al., 2003].

1.2 Métodos destructivos para el tratamiento de sustancias recalcitrantes.

Entre los métodos más empleados para la mineralización de sustancias orgánicas refractarias se encuentran; los procesos de degradación biológica y los procesos de oxidación avanzada.

1.2.1 Degradación biológica

La degradación biológica de materia orgánica, se lleva a cabo a través de microorganismos recuperados de efluentes, los cuales pueden incluir bacterias y hongos que sobreviven, utilizando diferentes tipos de químicos, como fuentes de alimentación. Estos microorganismos son los mejores candidatos para la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, los procesos biológicos requieren de mayores tiempos de

tratamiento, que pueden medirse en meses o en años, dependiendo de que tan recalcitrante es el compuesto, y de la adaptabilidad de los microorganismos al medio donde se desarrolla la degradación. Por otra parte, es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos, ya que en ocasiones se generan compuestos más tóxicos que los originales, provocando la muerte a los microorganismos. Esto último hace poco eficiente este tipo de proceso [Abramovic, 1990].

1.2.2 Procesos de oxidación avanzada

La generación por medio de radiólisis, sonoquímica o electroquímica de agentes oxidantes como OH^\bullet , O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , O_2 degradan a la mayor parte de las moléculas orgánicas. En la tabla 1.1 se ofrece una comparación de los agentes oxidantes con base en su potencial redox. Se incluye como referencia el par F_2 / F^- ; este último es un agente oxidante que exhibe alta reactividad y toxicidad.

Tabla 1.1 Potencial redox de algunos pares redox empleados como agentes oxidantes en los procesos de oxidación avanzada [Egerton and Christensen, 2004].

Agente oxidante	E / V vs SHE
F_2/F^-	3.06
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^\bullet$	2.80
O_3/O_2	2.08
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.78
Cl_2/Cl^-	1.34
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1.23

El cloro es un agente oxidante muy activo que se genera con gran facilidad y economía, pero tiene el inconveniente de que provoca la formación de derivados organoclorados, que pueden ser muy peligrosos.

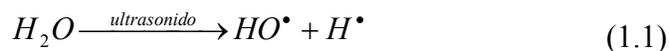
Por otra parte el radical hidróxilo es un compuesto benigno con los seres vivos y el ambiente, el cual tiene el potencial de oxidación más alto, después del Flúor. El OH• es generado por radiólisis, sonoquímica, químicamente por la reacción de Fenton ó bien electroquímicamente.

1.2.2.1 Radiólisis del agua

La radiólisis del agua consiste en irradiar una solución acuosa saturada con aire [Wojarovits et. al., 2002]. Generalmente, la fuente más usada es el $^{60}\text{Co}(\gamma)$. La irradiación provoca la formación de estados excitados y radicales libres electrónicamente. Los radicales hidroxilos son producidos durante los primeros 30 segundos. Después de este tiempo, otros intermediarios son producidos y pueden interferir con los radicales OH•.

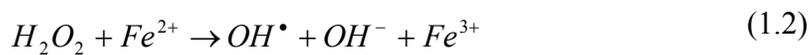
1.2.2.2 Sonoquímica

Es conocido que el ultrasonido produce cavitación en un medio líquido. Las burbujas por cavitación son generadas durante el movimiento cíclico de las ondas acústicas. El rompimiento sonolítico de las moléculas de agua produce radicales hidroxilo (reacción 1.1) muy reactivos [Lima, et. al 2003]. Sin embargo, los OH• pueden producir algunas reacciones secundarias formando peróxido de hidrógeno o agua.



1.2.2.3 Reacción de Fenton

La reacción de Fenton se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno utilizando el hierro (II) como catalizador, a un pH ácido, con lo cual se generan radicales OH•.



Los radicales OH^\bullet , actúan sobre moléculas consideradas recalcitrantes y logran la mineralización total de los compuestos orgánicos residuales de difícil degradación. Es importante hacer notar que cuando se lleva a cabo la degradación de los compuestos orgánicos, es muy complicado controlar la cantidad de radicales OH^\bullet , debido a su corto tiempo de vida media (10^{-9} s) [Komatsu et al., 2003]. Esto es una desventaja para la reacción de degradación de compuestos orgánicos, ya que los radicales no aprovechados, se convierten nuevamente en H_2O_2 (reacción inversa de la ec. 1.2). Por otro lado, una vez degradado el compuesto orgánico, es difícil retirar de la solución el Fe(II) utilizado y oxidado a Fe(III), por lo que debe ser precipitado y confinado [Chen and Pignatello, 1997].

1.2.2.4 Métodos electroquímicos

Investigaciones recientes han demostrado que la electroquímica ofrece una alternativa atractiva con respecto a los métodos antes mencionados. La degradación de la materia puede tomar lugar en la superficie del electrodo (oxidación directa), o bien a través de la generación de oxidantes formados en la superficie del electrodo, los cuales son responsables de la oxidación de la materia orgánica (oxidación indirecta). Los electrodos más empleados son el carbón vítreo, IrO_2 , PbO_2 , SnO_2 [Friedrich, et. al., 2004; Bonfatti et. al., 1999], estos electrodos permiten la oxidación del agua a H_2O_2 , O_3 y O_2 , estos oxidantes son los responsables de la degradación de la materia orgánica. Sin embargo, al tener potenciales inferiores a los reportados para el radical hidroxilo (Tabla 1.1), en ocasiones, sólo degradan parcialmente a los compuestos orgánicos. Por otro lado, estos electrodos, muestran una rápida pérdida de actividad debido a la corrosión de la superficie, mostrando un tiempo corto de vida útil [Gattrell and Kira, 1990; Comninellis, 1994; Tahar and Savall, 1998; Correa et. al., 1997].

Recientemente los electrodos sintéticos de BDD, se han utilizado para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes. Este tipo de electrodos han sido utilizados en esta Tesis, y debido a sus características de preparación y operación, se tratan en una sección por separado.

1.3 Incineración electroquímica de compuestos orgánicos sobre electrodos de BDD

Los electrodos sintéticos de BDD son preparados mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), utilizando un filamento caliente sobre un sustrato calentado a temperaturas entre 800-850 °C (Ti/BDD). El gas precursor suele ser una mezcla de un compuesto orgánico volátil metano e hidrógeno. Sobre el filamento incandescente, usualmente Talio, a temperaturas de 2000 °C, se produce la reacción de descomposición de hidrógeno. Estas especies reaccionan con las moléculas orgánicas y los radicales carbonosos generados, y éstos se transfieren a la superficie del sustrato, promoviendo el depósito. El dopante más utilizado es el boro que confiere una semi conductividad tipo *p* a la capa de diamante. La fuente de boro puede ser un compuesto volátil que se introduce en los reactivos, como el trimetil borato o puede ser una fuente de boro sólido situada cerca del sustrato durante el crecimiento del depósito. Este procedimiento de preparación hace costosos estos materiales, actualmente su precio es de 5 \$ USD cm⁻² de material.

El primer artículo reportado sobre la electroquímica del electrodo de diamante dopado con boro (BDD) fue publicado por Pleskov et. al., en 1987, en el escrito se demostró que estos ánodos pueden tomar un electrón del agua, para producir radicales hidroxilo. Por otra parte, estos mismos autores demostraron que la adición de boro como impureza, incrementa la conductividad de este material. Sin embargo, dependiendo de la cantidad de dopante (boro) puede comportarse como semiconductor o semimetal. La aplicación de los BDD ha tenido un gran impacto, debido a las múltiples aplicaciones a diversos campos del electroanálisis, fotoelectroquímica, electrocatálisis [Pleskov et. al., 1999; Angus et. al., 1999] y en la electo-oxidación de diversos compuestos orgánicos, que por otros métodos han demostrado ser refractarios [Panizza et. al., 2005].

Es importante mencionar que los electrodos de BDD permiten obtener productos, tales como H₂O₂, O₃, con potenciales de oxidación muy cercanos al OH^{*}, no obstante, éstos son menos activos que los OH^{*} [Alves, et. al 2004]. Los electrodos BDD a diferencia de Pt,

PbO₂, SnO₂ y TiO₂ favorecen la formación de los OH[•]. Dos ventajas importantes de los electrodos BDD han sido identificadas: primero, éstos son hidrofílicos y permiten tomar sólo un electrón del agua generando radicales OH[•]. La segunda ventaja, es su estabilidad química y mecánica en ambientes químicos corrosivos severos, tales como ácido sulfúrico ó fluorhídrico. Esto último es una de las primicias de este tipo de materiales, por lo que se les consideran como ánodos dimensionalmente estables [Comninellis et. al., 1994; Comninellis et. al., 1996].

Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos sobre electrodos de BDD pueden ser de dos tipos, oxidación directa o bien, a través de una oxidación indirecta. En la oxidación directa, los compuestos orgánicos son oxidados sobre la superficie del electrodo formando polímeros, los cuales no son deseados, ya que se adhieren a la superficie del electrodo desactivándolo. Mientras que en la oxidación indirecta, los compuestos orgánicos son mineralizados por radicales hidroxilo, formados por la oxidación del agua sobre la superficie del electrodo [Palomar, 2005]. A continuación se describe el mecanismo de oxidación del agua, sobre electrodos BDD.

1.3.1 Mecanismo de las reacciones de oxidación del agua en electrodos BDD

En la Fig. 1.1 se muestra esquemáticamente el mecanismo propuesto por Comninellis y colaboradores [Michaud et. al., 2003; Alves et. al., 2004] para la oxidación del agua. En este esquema de reacciones, se observa la formación de radicales OH[•], debido a la oxidación del agua, sobre los electrodos de BDD y los otros subproductos, como son el H₂O₂ y O₂.

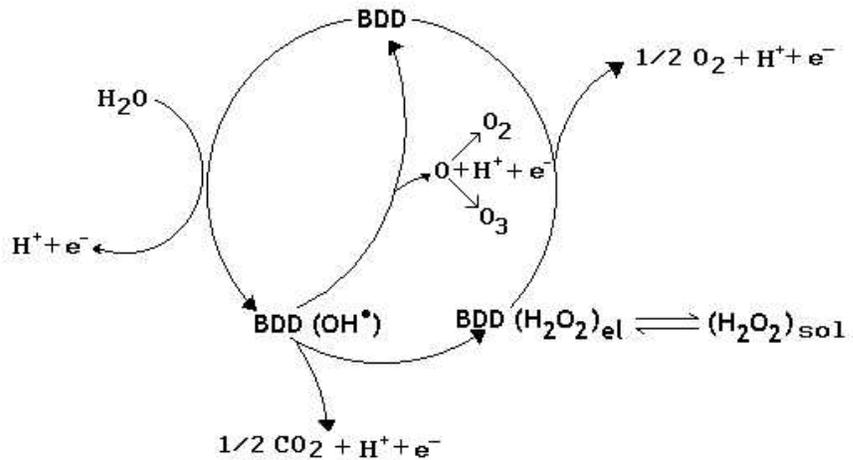
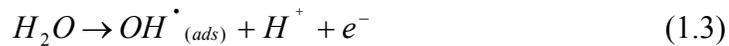


Fig. 1.1 Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación del agua sobre electrodos de BDD en solución ácida de HClO_4 [Michaud et. al., 2003].

A continuación se describen las reacciones de oxidación del agua:

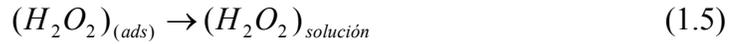
La primera reacción que se lleva a cabo es la oxidación del agua, con lo cual se producen H^+ , e^- y la formación de OH^\bullet de acuerdo a la siguiente ecuación.



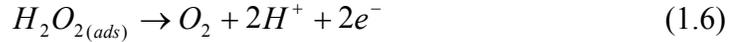
Si no son utilizados los radicales hidroxilos, ocurre que un radical electro-generado en la superficie, puede reaccionar con otro radical, formado en otro sitio, produciendo H_2O_2 .



Este H_2O_2 adsorbido se desorbe y difunde a la solución (reacción 1.5), donde puede oxidar a la materia orgánica, pero la degradación ocurre con una eficiencia menor a la obtenida con el OH^\bullet , lo cual es un efecto no deseado.



Si el peróxido, permanece adsorbido, posteriormente puede ser oxidado en la superficie del BDD formando O_2 .



Si este fenómeno, ocurre en paralelo a la oxidación del OH^\bullet formando oxígeno monoatómico (reacción 1.7)



la combinación de los productos O_2 y O^\bullet llega a producir ozono. El ozono degrada la materia orgánica; sin embargo, este proceso tiene una eficiencia menor que el H_2O_2 y el OH^\bullet (Tabla 1.1).

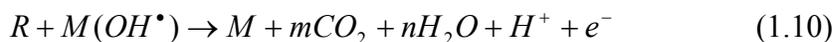


Por otro lado, el oxígeno monoatómico puede formar O_2 , de acuerdo con la reacción:



Para los propósitos de mineralización, se pretende que la mayor cantidad de OH^\bullet producidos, permanezcan adsorbidos sin generar los otros subproductos de oxidación del agua. Es importante puntualizar que las reacciones de oxidación del agua en los electrodos BDD, son función del potencial, por lo que se debe encontrar el dominio de potencial de electrodo o bien la densidad de corriente apropiada para favorecer la formación del OH^\bullet .

En la ecuación 1.10 se plantea la generación de una reacción de incineración, por medio de OH^\bullet en forma indirecta.



Siendo M el sitio activo donde se forma el OH^\bullet sobre la superficie del BDD y R el compuesto orgánico a mineralizar, m y n son los coeficientes estequiométricos correspondientes.

Se asume que debido al corto tiempo de vida media del radical hidroxilo, la reacción entre el radical hidroxilo y la materia orgánica mostrada en la reacción 1.10, se debe llevar a cabo sobre la superficie del electrodo, lo cual implica que la materia orgánica debe ser transportada a la superficie del electrodo para ser mineralizada. Por otro lado, la oxidación instantánea de la materia orgánica con el radical hidroxilo, impide la formación de peróxido de hidrógeno. De esta manera se deberá eficientar la transferencia de masa de la materia orgánica, para llevar a cabo una completa mineralización del compuesto orgánico.

Considerando que el fenol es un producto intermediario en la oxidación de diferentes compuestos aromáticos, a continuación se describe la oxidación indirecta del fenol, reacción que ha sido ampliamente estudiada sobre diferentes materiales de electrodos, incluyendo el BDD.

1.4 Reacción indirecta del fenol

En el caso de una reacción indirecta, donde se producen radicales hidroxilo, el primer paso es un ataque electrofílico muy rápido del OH^\bullet sobre el anillo aromático del fenol, las posiciones factibles son la, orto y para, ya que son ricas en electrones [Baizer, 1983]. Los trabajos reportados en la literatura, coinciden en que el mayor producto obtenido es el catecol (60%), seguido de la hidroquinona (40%) y posteriormente la benzoquinona, formada a partir de la oxidación de la hidroquinona sobre la superficie del electrodo. En la literatura se ha reportado que la benzoquinona es más difícil de degradar

respecto del catecol e hidroquinona [Rajkumar et. al., 2005]. La hidroquinona y la benzoquinona son oxidadas a 1,2,4-benzenotriol e hidroxibenzoquinona, respectivamente; mientras que la oxidación del catecol conduce a tres reacciones cuyos productos son el 1,2,3-benzenotriol, 1,2,4-benzenotriol e hidroxibenzoquinona. Estos tres últimos intermediarios son fáciles de degradar, conduciendo finalmente a ácidos carboxílicos y aldehídos de cadena corta y éstos a su vez a CO_2 y H_2O , un esquema se muestra en la Fig.1.2 [Zhi et. al., 2003; Li et. al., 2005].

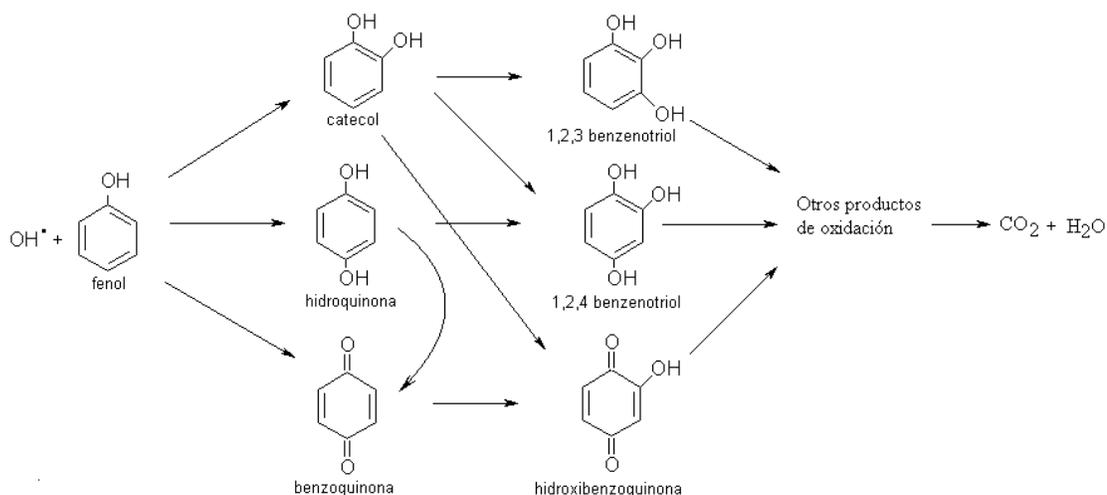


Fig.1.2 Reacciones involucradas en la oxidación indirecta del fenol en fase acuosa.

En el caso del *p*-cresol D. Rajkumar et. al., en 2003, utilizando electrodos de Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂, propusieron que los posibles intermediarios en la oxidación de *p*-cresol son la benzoquinona y posteriormente compuestos alifáticos de bajo peso molecular. Es importante mencionar que el ataque del OH^\bullet sobre el fenol, ocurre en la posición *orto* y *para* por lo que en la oxidación del *p* y *o*-cresol habrá un impedimento estérico que hará más complicado el mecanismo de mineralización.

1.5 Reactores electroquímicos

Los reactores electroquímicos han jugado un papel muy importante en el avance tecnológico durante los últimos 30 años. Los reactores 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 [Walsh and Robinson, 1995]. Un gran número de reactores están ahora disponibles para diversos procesos, los cuales han sido bien caracterizados en la literatura [Pletcher and Walsh, 1990], 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 [Arthur and Forrest, 1889].

Los trabajos reportados en la bibliografía sobre incineración en reactores empleando electrodos BDD, han sido llevados a cabo en celdas de flujo cruzado [Panizza et. al., 2005, Michaud and Panizza, 2003], donde los electrodos de trabajo y auxiliar son de geometría circular (Fig. 1.3), y en celdas Turbocell [Polcaro et. al., 2003, Polcaro et. al., 2005] (Fig. 1.4). Panizza et. al., 2005 y Polcaro et. al., 2003 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.

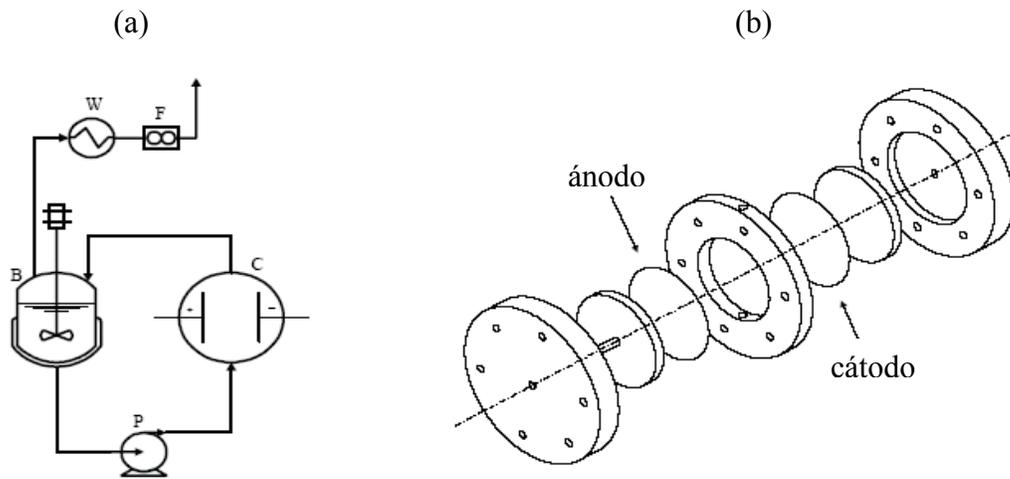


Fig. 1.3 (a) Esquema de la celda electroquímica de geometría circular B: tanque, P: bomba; (b) esquema tridimensional de la celda [Panizza et. al., 2005, Michaud and Panizza, 2003].

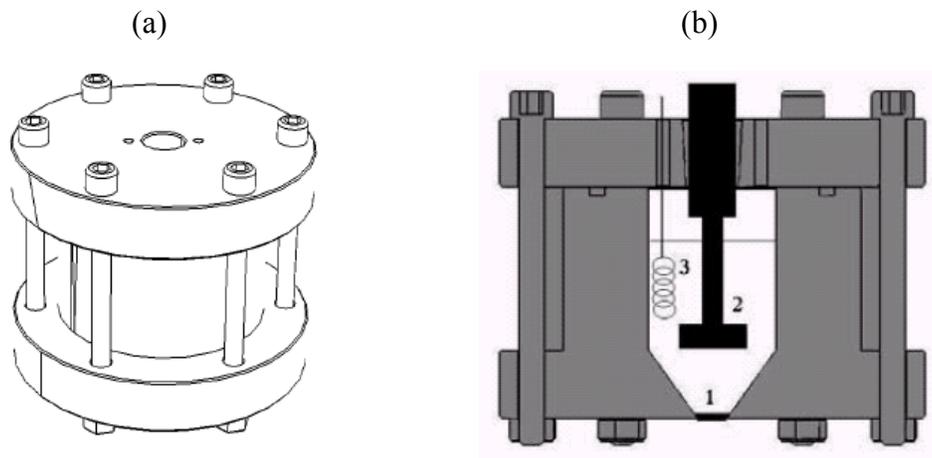


Fig. 1.4 (a) Descripción esquemática de la celda de turbina electroquímica. (b) Sección transversal de la celda turbina (1) electrodo de trabajo, (2) turbina, (3) contraelectrodo [Polcaro et. al., 2003, ibid, 2005].

El reactor FM01-LC es una celda electroquímica de flujo cruzado, que ha sido ampliamente aplicada a diferentes procesos electroquímicos, nivel laboratorio, sin embargo no existen trabajos a propósito de la incineración electroquímica.

1.5.1 Reactor FM01-LC

El reactor FM01-LC es una versión más pequeña del reactor FM21-SP (2100 cm² de área de electrodo de trabajo) desarrollada por ICITM, utilizado a nivel industrial [Walsh et. al., 1993]. Este reactor ha demostrado su versatilidad, ya que permite 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 [Wragg et. al., 1997; Ralph et. al., 1996].

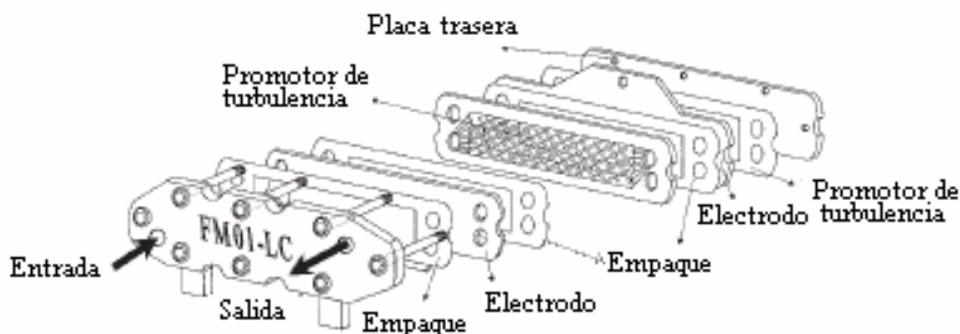


Figura 1.5. Reactor electroquímico FM01-LC [Brown et al., 1994].

Brown et. al., en 1992 investigaron el efecto de diferentes tipos de promotores de turbulencia (Fig. 1.6), 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, debido a que es con el que se contaba en el laboratorio.

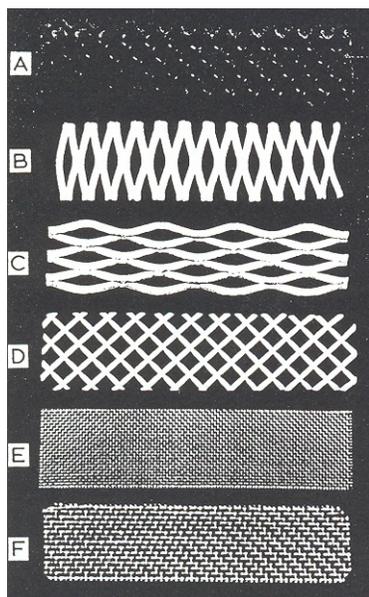


Fig.1.6 Diferentes tipos de promotores de turbulencia, clasificados con las letras A-F (mostradas en la figura), que son utilizados para aumentar el transporte de masa en la celda FM01-LC [Brown et. al., 1992].

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.

1.5.2 Transporte de masa en la FM01-LC

Muchos procesos electroquímicos son llevados a cabo en la corriente límite o cerca de la corriente límite, con el propósito de maximizar el rendimiento espacio tiempo del electrolizador. Bajo condiciones de control por transporte de masa, la corriente límite está relacionada con el coeficiente global de transferencia de masa, definido como [Griffiths et. al., 2005]:

$$k_m = \frac{I_L}{AzFC} \quad (1.11)$$

donde, I_L es la corriente límite para la reacción electroquímica (ampere), A es el área del electrodo (cm^2), z es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), y C es la concentración de la especie electroactiva (mol cm^{-3}).

El transporte de masa en la práctica es usualmente caracterizado por la medición de la corriente límite, sobre un intervalo de velocidad del electrolito. La dependencia del transporte de masa con respecto a la hidrodinámica es descrita por correlaciones adimensionales empíricas de la forma [Brown et. al., 1992; Griffiths et. al., 2005; Brown et. al., 1994]:

$$\text{Sh} = a\text{Re}^b\text{Sc}^{0.356} \quad (1.12)$$

Existen diferentes correlaciones empíricas que han sido reportadas para el transporte de masa en el reactor FM01-LC. Estas correlaciones indican que los valores de a (ec. 1.12) están asociadas a la forma y magnitud del electrodo, mientras que b , se encuentra relacionado con el régimen hidrodinámico dentro del reactor FM01-LC [Genders and Pletcher, 1991; Pickett, 1979; Ralph et. al., 2005; Griffiths et. al., 2005].

Los números Reynolds, Sherwood y Schmidt, de la ec. 1.12, describen la hidrodinámica, el transporte de masa, y las propiedades de transporte del electrolito, respectivamente. El número de Reynolds (Re) está definido como:

$$\text{Re} = \frac{ud_e}{\nu} \quad (1.13)$$

donde u es la velocidad lineal de flujo a través de la celda (cm s^{-1}), d_e es el diámetro equivalente del flujo canal (cm), y ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Por otro lado, el número de Sherwood (Sh) se define como:

$$Sh = \frac{k_m d_e}{D} \quad (1.14)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); y el número de Schmidt es definido como:

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (1.15)$$

1.6 JUSTIFICACIÓN

Los compuestos fenólicos se encuentran comúnmente en las aguas residuales de varias industrias, entre ellas, las industrias del petróleo, papelera, química, y preservación de la madera.

En el tratamiento de aguas residuales de estas industrias, la oxidación química tradicional es generalmente costosa por la demanda de reactivo y el control que el proceso exige. Por otra parte, los procesos biológicos utilizan el carbono como fuente de energía y los transforman en otros intermediarios; estos procesos generalmente son más económicos pero son altamente sensibles, a cambios inesperados en la composición de las corrientes de alimentación y requieren grandes volúmenes de almacenamiento, debido a que los tiempos de residencia pueden ser de varios días, por lo que son adecuados sólo para cierto tipo de aplicaciones. Otros procesos como la electrocoagulación, sonoquímica, radiólisis son más económicos, pero han mostrado poca eficiencia en la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes [Chem and Lin, 2003, Lima, et. al 2003, Wojarovits and Foldiak, 2002].

Por lo antes mencionado, este trabajo pretende demostrar la viabilidad técnica de la mineralización de sustancias orgánicas recalcitrantes empleando un reactor FM01-LC equipado con electrodos BDD bidimensionales.

1.7 HIPÓTESIS

Los compuestos recalcitrantes como los cresoles, al igual que el fenol, pueden ser mineralizados en la interfase BDD/OH[•]. La mineralización de los cresoles puede incrementarse, si el proceso se realiza en un reactor FM01-LC. En este reactor se pueden controlar las condiciones hidrodinámicas, con lo cual se favorecerá el contacto cresol-OH[•] y por lo tanto, se incrementará la mineralización de los cresoles.

1.8 OBJETIVO GENERAL

Utilizar un reactor FM01-LC con electrodos bidimensionales de BDD para la incineración electroquímica de dos moléculas modelo (*p* y *o*-cresol) hasta CO₂, aplicando diferentes condiciones hidrodinámicas, dentro de esta celda para incrementar la mineralización de las moléculas orgánicas.

1.8.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Hacer estudios de microelectrólisis para caracterizar la interfase BDD/medio.
- Encontrar las condiciones para obtener la densidad de corriente óptima, que permita la producción en grandes cantidades, de radicales hidroxilo, y por consecuencia, obtener una alta eficiencia de mineralización de la sustancia modelo utilizada.
- Estudiar la oxidación del *p* y *o*-cresol en la interfase BDD/ H₂SO₄/ cresoles.
- Caracterizar el proceso de electroincineración global en una celda de flujo FM01-LC, a diferentes densidades de corriente y condiciones hidrodinámicas.
- Analizar el desempeño de la electroincineración de los cresoles en el reactor FM01-LC utilizando electrodos BDD.

CAPÍTULO 2



2 Estrategia experimental

En el presente capítulo se muestra el procedimiento llevado a cabo para la mineralización del *p* y *o*-cresol, para lo cual primero, se describe cómo se determina el intervalo de corriente óptima, que permite la producción en grandes cantidades de radicales hidroxilo y; posteriormente, se describe la caracterización del proceso de electroincineración global en una celda de flujo FM01-LC, a diferentes condiciones hidrodinámicas.

2.1 Soluciones empleadas en el estudio electroquímico

Se prepararon soluciones empleando reactivos grado analítico y agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en un sistema Mill-Q™, las cuales fueron burbujeadas con nitrógeno gas, durante 10 minutos. Para la mineralización se utilizaron [*p* y *o*-cresol] = 0, 0.5, 2, 5, 7mM.

2.2 Soluciones empleadas para la determinación de la DQO y HPLC

Las mezclas utilizadas para la digestión, en la determinación del DQO fueron, el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgSO_4 y H_2SO_4 , los cuales se combinan formando, la mezcla A (42.26, 33.3, 0.31 g L^{-1} , respectivamente), y en una segunda mezcla B, se combinan 5.5 g Ag_2SO_4 en 1000 g H_2SO_4 . Los reactivos empleados fueron de la marca J.T. Baker, grado analítico. En el análisis por HPLC fueron empleados acetonitrilo y agua de la marca J.T. Baker grado HPLC.

2.3 Equipos y materiales empleados en el estudio de las electrólisis

2.3.1 Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis

Se empleó una celda típica de tres electrodos, con capacidad de 100 mL fabricada de vidrio Pyrex. Como electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) se utilizó un electrodo BDD (METAKEM^{MR}) con un área expuesta de 1 cm^2 , como contraelectrodo (CE, por sus siglas en inglés) fue usada una barra de carbono, y como electrodo de referencia (RE por sus siglas en inglés), se empleó un $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat})$ (SSE, por sus siglas en inglés). Todos los potenciales reportados en este trabajo son reportados con respecto a este electrodo. Esta celda contó con un baño de temperatura marca HAAKE-L, para controlar la temperatura. La disposición de la celda y accesorios se muestran en la Fig. 2.1a y b. Debido a que el electrodo BDD se encuentra soportado sobre una placa de Niobio, es difícil el corte de éste, por lo cual se utilizó silicón para aislar la parte de la placa no requerida y sólo dejar 1 cm^2 expuesto a la solución (ver recuadro de la Fig. 2.1).

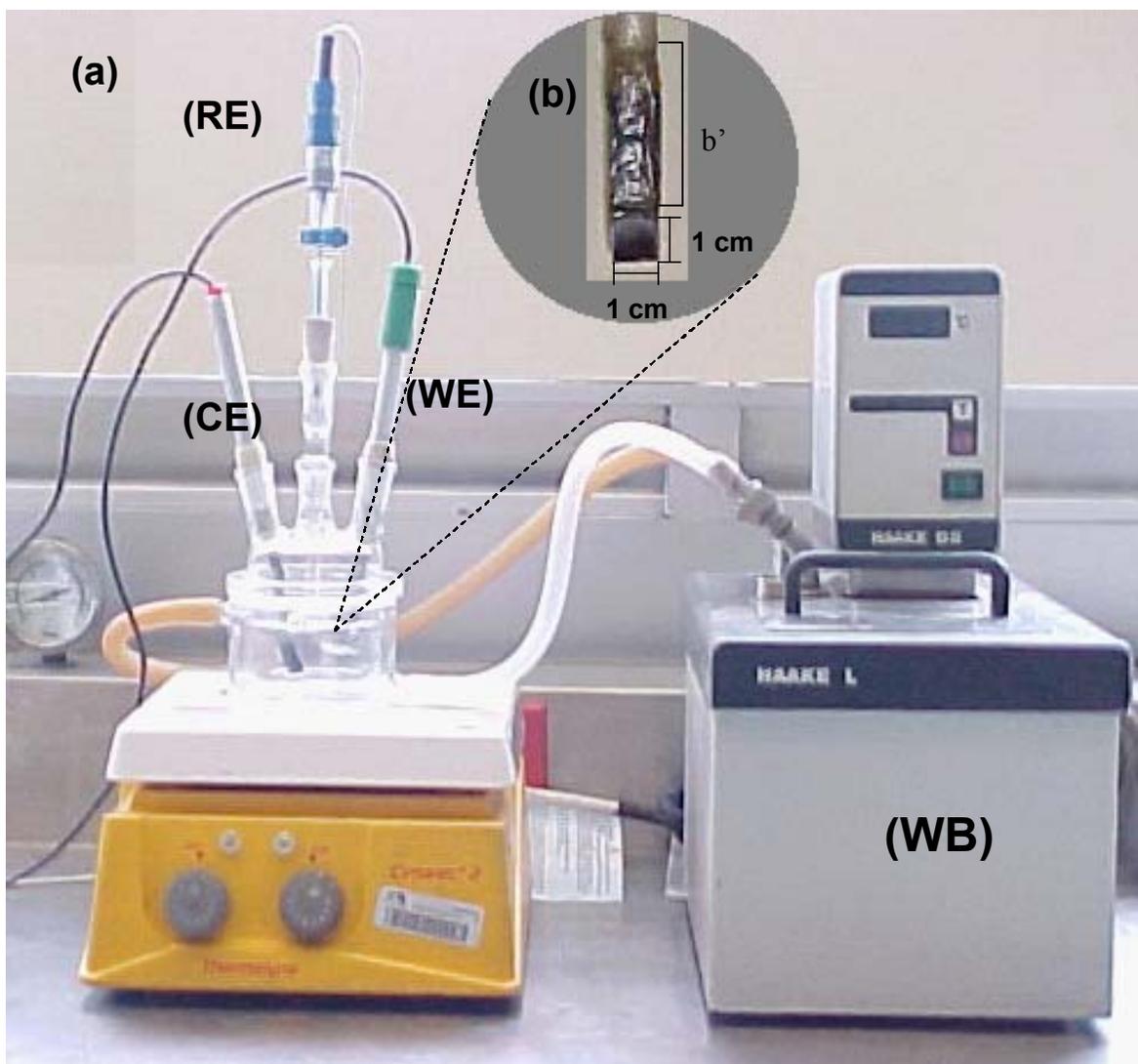
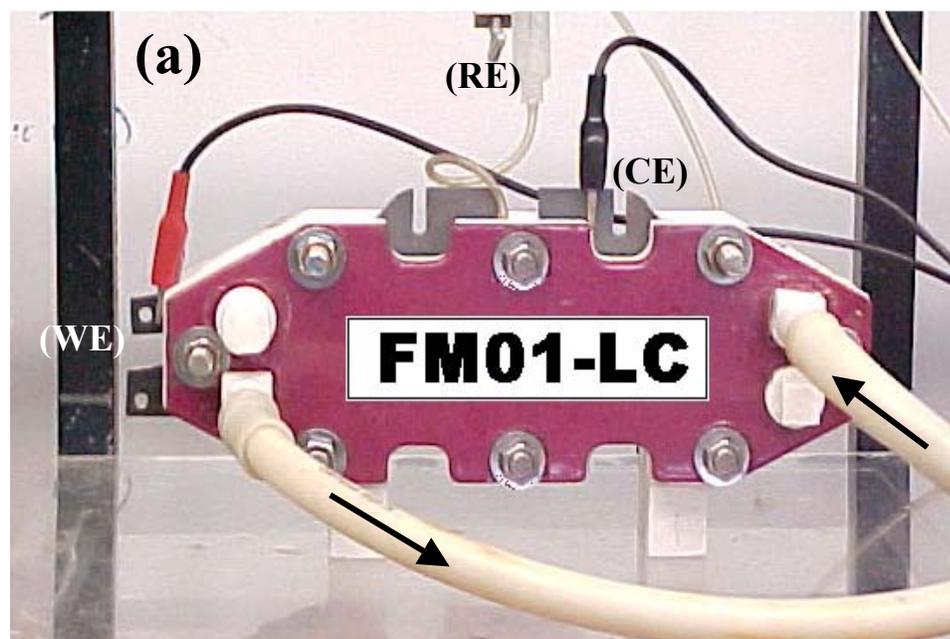


Fig. 2.1 (a) Celda típica de tres electrodos, empleada para estudios de microelectrólisis. CE es el contraelectrodo (ánodo de grafito), WE es el electrodo de trabajo (electrodo de BDD; $A=1 \text{ cm}^2$), RE es el electrodo de referencia (SSE) y WB es el baño de temperatura, (b) es un inset del electrodo BDD, b' es la recubierta de silicón.

2.3.2 Reactor FM01-LC utilizado para los estudios de macroelectrólisis

Se empleó una celda electroquímica tipo filtro prensa FM01-LC (64 cm^2 de área de electrodo de trabajo), Fig. 2.2a, la cual ya ha sido muy estudiada y caracterizada en la literatura [Griffiths et. al., 2005; Szanto et. al., 1997]. En la Fig. 2.2b se muestran los componentes de esta celda, donde se utilizó un electrodo de trabajo, BDD de la marca METAKEM^{MR}, con un área disponible en la celda de 64 cm^2 , como contraelectrodo se empleó una placa de titanio platinada con un área de 136 cm^2 . Además, la celda contó con

una placa con deflectores y un promotor de turbulencia del tipo “D” [Brown et. al., 1992], y para medir el potencial de electrodo se utilizó un electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (s) / K_2SO_4 (sat).



(b)

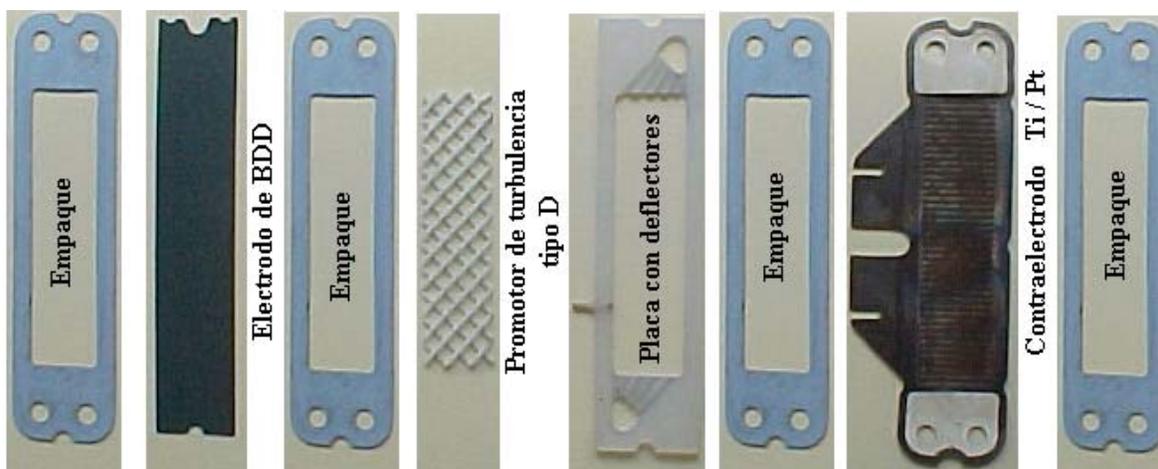


Fig. 2.2 (a) Vista frontal del reactor electroquímico FM01-LC utilizado para realizar las pruebas de macroelectrólisis a escala banco, (b) componentes internos del reactor.

El reactor FM01-LC se acopló a un sistema hidráulico que permite la recirculación segura de los cresoles. Como se muestra en la Fig. 2.3 el sistema consta de una bomba centrífuga marca Cole-Palmer modelo TE-5-MD-HC para mantener la recirculación constante de la solución, un rotámetro Flow-Meter modelo F-44376LH-8 con una capacidad de $0.8 \leq Q \leq 8.0 \text{ L min}^{-1}$, la tubería es de material Master Flex C-Flex 6424-16 de 0.5 pulgadas, mientras que las válvulas y conexiones son de PVC.

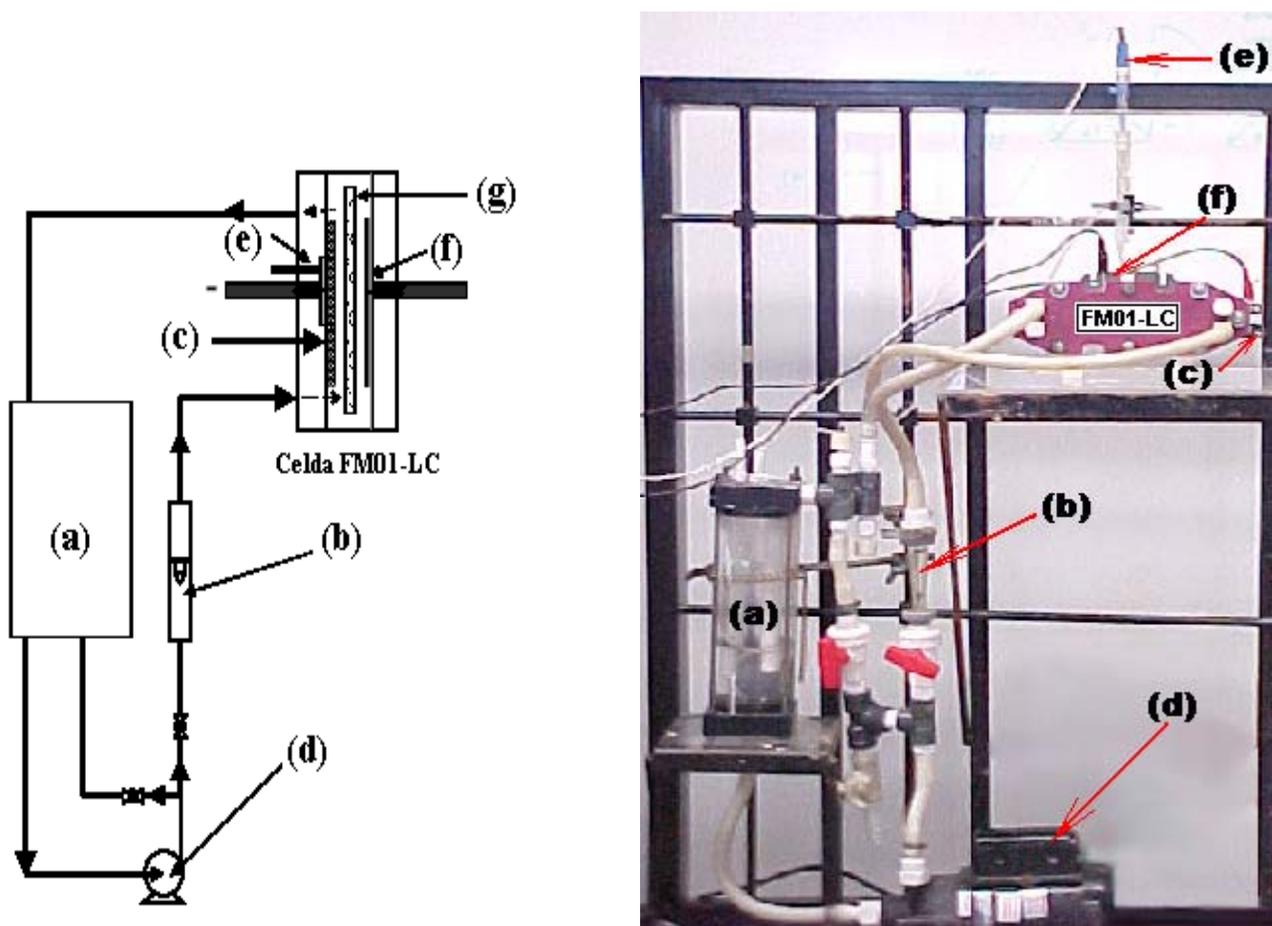


Fig.2.3 Sistema hidráulico usado para la mineralización del *p* y *o*-cresol en la celda FM01-LC (a) contenedor de la solución del electrolito, (b) rotámetro, (c) electrodo de trabajo, (d) bomba, (e) electrodo de referencia, (f) contra electrodo, y (g) promotor de turbulencia del tipo D.

El promotor de turbulencia tipo D (mostrado en la Figura 2.2(b)), fue seleccionado de diversos promotores de turbulencia (mostrados en la Figura 1.6), utilizados para este reactor, cuyas características son descritas en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Características de los promotores de turbulencia.

Tipo de promotor	Material	DC*/mm	DL**/mm	Orientación en la dirección de flujo	Fracción [‡] vacía
A	Polietileno de alta densidad	7	9	DL	0.8
B	Poliolfeno de alta densidad	7	28	DC	0.84
C	Poliolfeno de alta densidad	7	28	DL	0.86
D	PTFE	11	11	N/A	0.83
E	Polipropileno	1.0	1.0	N/A	0.63
F	polipropileno	1.7	1.7	N/A	0.57

* DC = Dimensión interna de la diagonal corta de la maya.

**DL = Dimensión interna de la diagonal larga de la maya.

‡Fracción vacía en el volumen del canal

La selección de este material fue debido a la disponibilidad que se tenía de éste en el laboratorio de electroquímica aplicada.

2.3.3 Equipo utilizado para llevar a cabo las electrólisis

En todos los estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis (a 10 mA cm^{-2}), se empleó un potencióstato-galvanostato PARTM modelo 273 A, el cual está conectado a una computadora personal con interfase de adquisición GPIB, que trabaja con el software Echem M270. Por otra parte, para los estudios a 20 mA cm^{-2} , el potencióstato-galvanostato fue conectado a un Booster, que a su vez se adaptó a una fuente de poder KepcoTM. Con este dispositivo, se pueden obtener corrientes de hasta 10 Amperes, con un potencial de acoplamiento de 20 V y para la determinación del potencial de celda en el reactor FM01-LC, se utilizó un multímetro de alta impedancia AgilentTM.

2.3.4 Equipo analítico utilizado para el seguimiento de la electrólisis

El seguimiento de la cinética de mineralización del *p* y *o*-cresol, se realizó mediante la determinación de la concentración con un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC, por sus siglas en inglés) y de la materia orgánica total, determinada por la demanda química de oxígeno (DQO).

En el seguimiento de la cinética de mineralización del *p*-cresol y *o*-cresol por HPLC, se utilizó un equipo Waters™ 600 Controller, el cual está conectado a un detector de arreglo de diodos (PAD, por sus siglas en inglés) Waters™ 2996 (Fig.2.4). Este equipo tiene un intervalo de longitud de onda comprendido; entre 195-600 nm y la resolución es de 0.3 nm. La separación se realiza en una columna analítica Bonedclone 10 μ C-18 (fase inversa 300 mm x 3.9 mm ID).

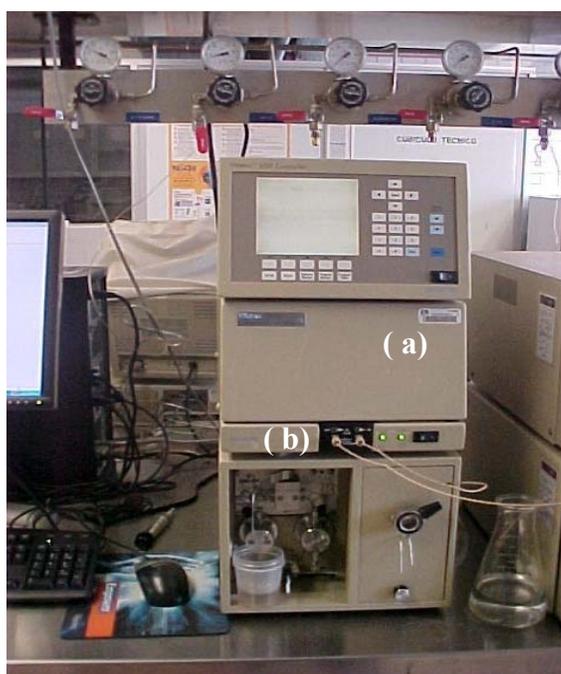


Fig. 2.4 Equipo de HPLC Waters™ 600 Controller (a) y PDA Waters™ 2996 (b) utilizados para llevar a cabo el seguimiento de la electrólisis.

Por otra parte, en la determinación del DQO se utilizó, un digestor LAB LINE Modelo 2008 y un espectrofotómetro Genesys 20.

2.4 Metodología empleada en el estudio de las electrólisis

2.4.1 Experimentos de microelectrólisis

Para estabilizar la superficie del electrodo y obtener resultados reproducibles, el electrodo de diamante fue pre-tratado por polarización anódica en 1M HClO₄ a 10 mA cm⁻², durante 30 minutos, en la celda de microelectrólisis. En la Fig. 2.5(a) y (b) se muestra la imagen del SEM para la superficie del electrodo de BDD, antes y después del pretratamiento. Este tratamiento permite remover contaminantes formados durante el crecimiento del diamante [Michaud et. al., 2003].

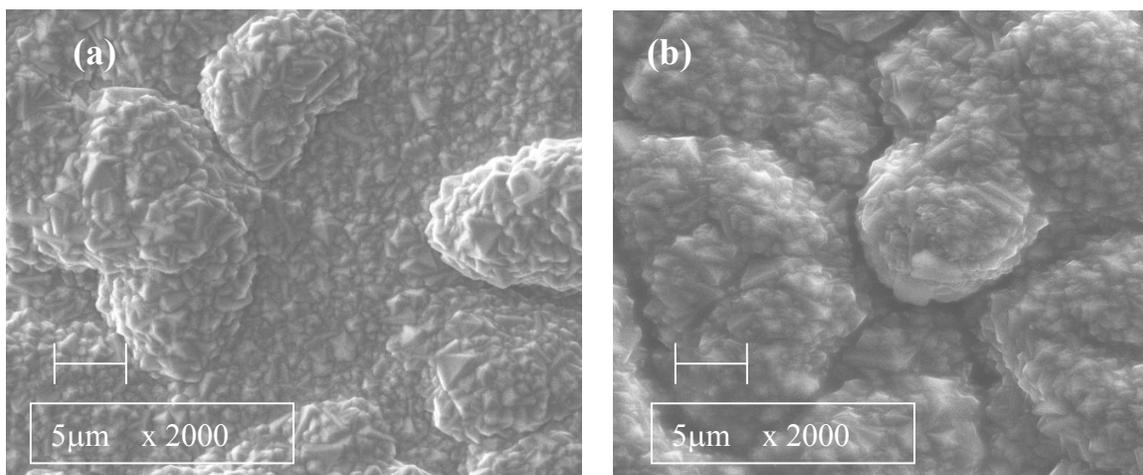


Fig. 2.5 Imagen de SEM del electrodo BDD x 2000, LC 45 µ . (a) antes de la electrólisis, y (b) después de la electrólisis a 10 mA cm⁻² (vs SSE) por 30 minutos, 1M HClO₄.

Se realizaron una serie de curvas de polarización de corriente muestreada, para determinar los intervalos de potencial donde el proceso produce la mayor cantidad de radicales hidroxilo. En la Fig. 2.6, se presenta la secuencia de procedimientos para construir las curvas i-E. En la Fig. 2.6a se tiene la aplicación del programa de pulso de potencial

impuesto al electrodo a $t=0$, la respuesta de corriente a diferentes pulsos aplicados se presenta en Fig. 2.6b. A partir de las curvas $i-t$, se evaluó la densidad de corriente, establecido un tiempo de muestreo, que fue constante en cada uno de los cronoamperogramas obtenidos a los diferentes pulsos de potencial y se graficaron contra las densidades de corriente muestreada contra el E , Fig. 2.6c. Este último gráfico permitirá determinar la el dominio de potencial y de densidad de corriente, donde se producen los radicales hidroxilo, disminuyendo la evolución de O_2 .

Estos estudios se llevaron a cabo en una celda típica de tres electrodos, descrita en la sección 2.1.1, utilizando un ánodo de BDD ($A=1\text{cm}^2$) como electrodo de trabajo, en un medio de ácido sulfúrico 1M, a diferentes concentraciones de *p* y *o*-cresol (0, 0.5, 2, 5, 7 mM), sin agitación del electrolito. Primero se aplica un pulso de potencial al electrodo. Estos pulsos de potencial fueron aplicados a partir del potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), $OCP=0.06\text{V}$ vs SSE, en el intervalo de $0.06\text{ V} \leq E \leq 2.4\text{ V}$ vs SSE, durante 10 segundos. Este intervalo fue seleccionado de acuerdo a estudios previos sobre el comportamiento electroquímico del BDD en H_2SO_4 [Michaud et. al., 2003; Alves et. al., 2004].

A partir de curvas $i-t$ obtenidas, se construyeron las curvas $i-E$ (Fig. 2.6c) de corriente muestreada a diferentes tiempos de muestreo comprendidos entre $1 \leq t_s \leq 5$ segundos.

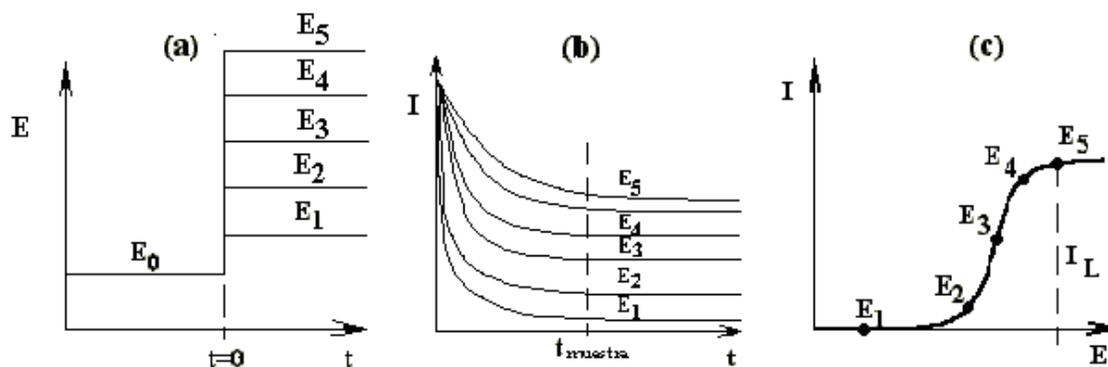


Fig.2.6 Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E .

2.4.2 Experimentos de macroelectrólisis

Para el estudio de macroelectrólisis, en la degradación de los cresoles, se utilizó un reactor FM01-LC (Fig. 2.2), el cual ha sido descrito en la sección 2.3.2.

Para incinerar trazas de compuestos orgánicos, formados durante la preparación del BDD se requirió que la superficie del BDD fuera tratada electroquímicamente utilizando una solución 1M HClO_4 aplicando 10 mA cm^{-2} durante 30 minutos, a una velocidad de flujo volumétrico de $58.33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

En la Tabla 2.1 se observan los parámetros del reactor FM01-LC. Es importante hacer notar que en este trabajo, el FM01-LC se empleó en configuración de celda no dividida, es decir que no se empleó ninguna membrana de separación entre ánodo y cátodo, y se utilizó un promotor de turbulencia del tipo “D”.

Tabla 2.1 Parámetros del reactor FM01-LC

Altura del electrodo (B)	4.0 cm
Espacio del canal (S)	0.9 cm
Longitud del electrodo (L)	16 cm
Área del electrodo (A)	64 cm ²
Volumen del promotor de turbulencia (VPT)	7.0 cm ³
Volumen del canal del reactor $V_c=B*S*L$	57.6 cm ³
Fracción vacía adimensional $\varepsilon=1-(VPT/V_c)$	0.878
Área transversal $A_T=B*S$	3.6 cm ²
Volumen del reactor $V_R=B*S*\varepsilon*L$	50.6 cm ³
Diámetro equivalente $d_e=2*B*S/(B+S)$	1.47 cm
Volumen a electrolizar (V_E)	1000 cm ³
Temperatura	298 K
Promotor turbulencia	malla plástica tipo D; *DC y **DL = 11 mm

* DC =Dimensión interna de la diagonal corta de la maya.

**DL =Dimensión interna de la diagonal larga de la maya.

En un sistema hidráulico, se pueden estudiar diferentes condiciones hidrodinámicas en términos del número de Reynolds (el cual fue definido en la sección 1.5.1) [Bart, 1980]:

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

En este número se establece una proporción entre las fuerzas de inercia (ud_e) y las fuerzas viscosas (ν). Esta velocidad lineal de flujo (u) puede ser calculada a partir de:

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

donde Q es el flujo volumétrico ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). Los flujos volumétricos utilizados para llevar a cabo las electrólisis estuvieron comprendidos entre $58.33 \leq Q \leq 91.66 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a partir de estos valores de flujo volumétrico, se calcularon los correspondientes Reynolds, utilizados en las electrólisis, los cuales estuvieron comprendidos entre $27129 \leq Re \leq 42631$, que corresponde a un régimen turbulento [Walsh, 1993].

Es importante mencionar que en la mayoría de estudios descritos en la literatura, con electrodos BDD, han sido conducidos a una densidad de corriente entre 10 a 30 mA cm^{-2} [Quiroz and Ferro 2004]. En este trabajo, la densidad de corriente fue calculada a partir de las curvas i - E obtenidas en el estudio de microelectrólisis. Esta densidad de corriente permitirá mantener el potencial del electrodo, en el intervalo $1.7 \leq E \leq 2.1 \text{ V}$, donde se lleva a cabo la producción de radicales hidroxilo [Michaud et al., 2003; Alves et al., 2004]. Esta determinación se realizó por medio de los estudios de microelectrólisis antes mencionados.

Las electrólisis se llevaron a cabo con una solución de 2 mM de *p*-cresol y *o*-cresol (208 ppm) en una celda FM01-LC. Los estudios fueron conducidos a dos densidades de corriente, 10 y 20 mA cm^{-2} , la temperatura se mantuvo constante a 298 K y se trabajó a los intervalos de número de Reynolds antes mencionados.

Para el seguimiento de la electrólisis se tomaron muestras a diferentes tiempos de electrólisis para su análisis por HPLC y DQO.

2.4.3 Seguimiento de la electrólisis mediante HPLC.

La concentración de *p*-cresol y *o*-cresol durante la incineración electroquímica fue seguida utilizando HPLC. Para la identificación de los compuestos de cresol, se utilizaron compuestos estándares de éstos, los cuales fueron inyectados a una concentración conocida (50 ppm), determinando su tiempo de residencia (t_R), después se analizaron cada una de las

muestras tomadas durante el transcurso de la electrólisis. Todos los análisis en el HPLC fueron llevados a cabo por duplicado, para cada una de las muestras obtenidas.

Para su inyección, las muestras fueron diluidas para entrar en el intervalo de lectura donde opera el detector (0-100 ppm), y ajustadas hasta un pH de 4.0, donde la columna no corre el riesgo de ser dañada ($2 \leq \text{pH} \leq 10$). La columna trabajó a una temperatura constante de 303 °K y a una presión de 1100-1200 Psi. La fase móvil utilizada fue acetonitrilo-agua (70:30). La rapidez de flujo fue de 1 mL min⁻¹. Las concentraciones de *p*-cresol y *o*-cresol fueron calculadas comparando el área bajo la curva de las muestras inyectadas y las obtenidas con estándares a concentraciones conocidas.

2.4.4 Seguimiento de la electrólisis mediante DQO.

La demanda química de oxígeno es una medida del contenido de materia orgánica presente en una muestra de agua. El valor de la DQO está reportado en concentración de oxígeno (mol O₂ L⁻¹). La DQO teórica fue calculada a partir de la reacción:



p y *o*-cresol

De acuerdo a la reacción 2.3, se puede observar que se requieren 8.5 moles de O₂ por cada mol de *p* ó *o*-cresol para ser oxidados hasta CO₂. De esta manera, la medición de la DQO [Kleerebezem and Macarie, 2003], es la equivalencia en oxígeno, del contenido de materia orgánica que es susceptible de ser oxidada mediante un oxidante químico fuerte.

La demanda química de oxígeno fue medida por el método de digestión con dicromato, en un reactor con reflujo cerrado [Moore et. al., 1949; Medalia et. al 1951; Dobbs, et. al 1963].

Para la digestión, se mezclan 2 mL del analito, con 1 mL de la mezcla A (42.26, 33.3, 0.31 g L⁻¹ de K₂Cr₄O₇, HgSO₄, H₂SO₄, respectivamente), y finalmente 2 mL de la mezcla B (5.5 g Ag₂SO₄ en 1000 g H₂SO₄), mencionadas en la sección 2.2. La oxidación se lleva a cabo en un vial de vidrio con capacidad de 10 mL. La plata sirve como catalizador para compuestos resistentes a oxidarse y el sulfato de mercurio para minimizar las posibles interferencias, debidas a la oxidación de productos inorgánicos por el dicromato. Posteriormente la mezcla se calienta por 2 horas, a 150° C a reflujo cerrado. Después se deja enfriar a temperatura ambiente y se realizan las lecturas de cada una de las muestras, en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 620 nm.

Los valores de DQO de las muestras analizadas, se obtuvieron a partir de los valores leídos de absorbancia y la curva de calibración construida a concentraciones conocidas de cresoles. Estos valores de DQO fueron normalizados, con respecto al DQO inicial, conforme a la ecuación:

$$DQO_{normalizada} = \frac{DQO_{t+\Delta t}}{DQO_{t=0}} \quad (2.4)$$

donde DQO_t y DQO_{t+Δt} son los valores de DQO (en mol de O₂ L⁻¹), en los tiempo $t=0$ y $t+\Delta t$, respectivamente y posteriormente fueron graficados contra el tiempo de electrólisis.

2.4.5 Desempeño del reactor FM01-LC

Para cada uno de los Reynolds propuestos a partir de los valores obtenidos de DQO, en cada una de las electrólisis llevadas a cabo, se calcularon las eficiencias integrales de corriente de mineralización, utilizando la ecuación [Gherardini, et. al., 2001].

$$\phi = 4FV \frac{[DQO_{t=0} - DQO_{t+\Delta t}]}{i\Delta t} \quad (2.5)$$

donde i es la corriente en amperes ($A=C\ s^{-1}$), t es el tiempo en s, F es la constante de Faraday ($96487\ C\ mol^{-1}$) y V el volumen del electrolito en el sistema en litros (L). El desarrollo de la eficiencia de corriente de mineralización se muestra en el anexo A.

A partir de los potenciales de celda (E_{celd}) obtenidos a lo largo de la electrólisis, se estimó el consumo de energía para la celda FM01-LC, por medio de la ecuación 2.6 [Walsh, 1993].

$$E_c = \frac{4FE_{celd}}{\phi V_m} * \frac{1}{3.6} \quad (2.6)$$

donde E_{celd} está en $J\ C^{-1}$, V_m es el volumen molar en $cm^3\ mol^{-1}$. El valor 3.6 es un factor de conversión que permite obtener $E_{s,VOL}$ en unidades de $KW\ h\ m^{-3}$ y a partir del consumo de energía se calcula el costo de energía por medio de la ecuación 2.7 [Walsh, 1993].

$$\text{\$} = 2.3 * E_{s,VOL} \quad (2.7)$$

CAPÍTULO 3



En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos en experimentos de microelectrólisis, con el propósito de conocer, si las reacciones de oxidación del *p* y *o*-cresol ocurren sobre la superficie del electrodo, o bien por oxidación indirecta a través del OH^\bullet . Así mismo, en este capítulo se muestran los intervalos de potencial y densidad de corriente, donde el proceso de mineralización toma lugar.

3 Resultados de microelectrólisis

3.1 Estudio de microelectrólisis en la interfase BDD- H_2SO_4

En un primer estudio, se realizaron una serie de cronoamperogramas obtenidos sobre un electrodo de BDD, en un medio de ácido sulfúrico 1M, sin agitación del electrolito. Estos cronoamperogramas fueron obtenidos a potenciales comprendidos entre $0.06 \leq E \leq 2.4 \text{ V}$, ya que en este intervalo se ha reportado que se lleva a cabo la oxidación de agua sobre electrodos BDD [Michaud et al., 2003]. En la Fig. 3.1 se muestran 5 cronoamperogramas obtenidos sobre el electrodo de BDD a diferentes pulsos anódicos.

En estos cronoamperogramas se observó, que conforme se aumenta el potencial se incrementa la densidad de corriente, sugiriendo que hay una oxidación del agua; sin embargo, a través de estos experimentos no se puede establecer, si la oxidación del agua forma el radical hidroxilo, ozono, peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular, de acuerdo con el esquema mostrado en la Fig. 1.1 (sección 1.3.1). Por esta razón, se utilizaron algunas estrategias de análisis que permitieron distinguir el número de electrones involucrados en la oxidación del agua como una función del potencial.

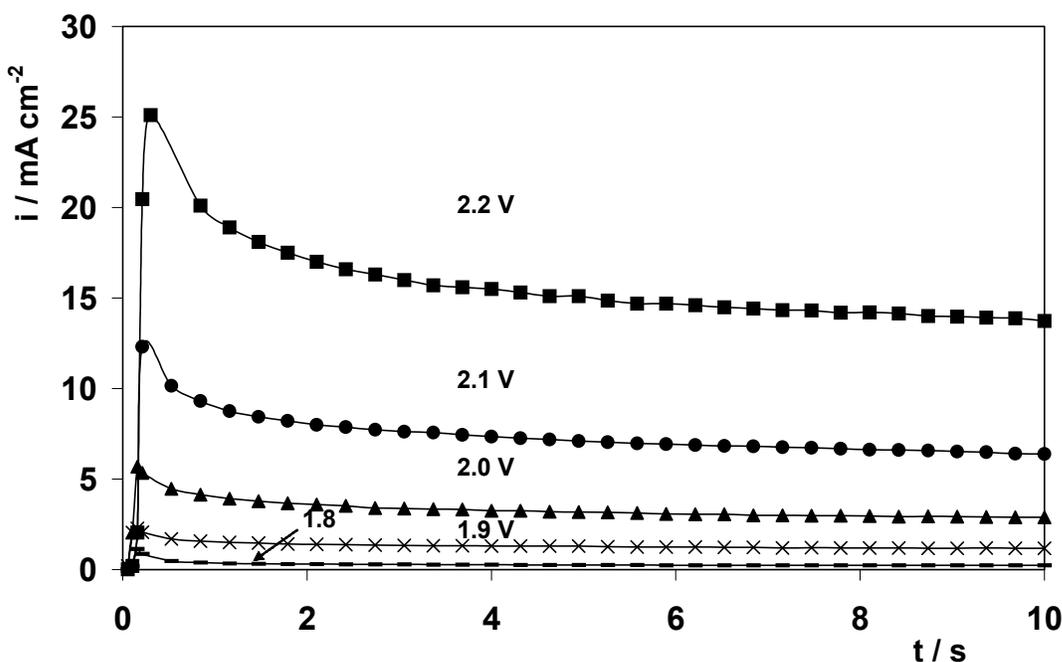


Fig.3.1 Cronoamperogramas obtenidos sobre electrodos BDD en 1M H₂SO₄. Estos fueron obtenidos a diferentes pulsos de potencial, mostrados dentro de la figura, durante un tiempo t=10 s. Todos los cronoamperogramas fueron obtenidos sin agitación del electrolito.

Para encontrar los dominios de potencial de las diferentes reacciones de oxidación del agua, se construyeron curvas i-E a diferentes tiempos de muestreo, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.1, las curvas i-E obtenidas se muestran en la Fig. 3.2.

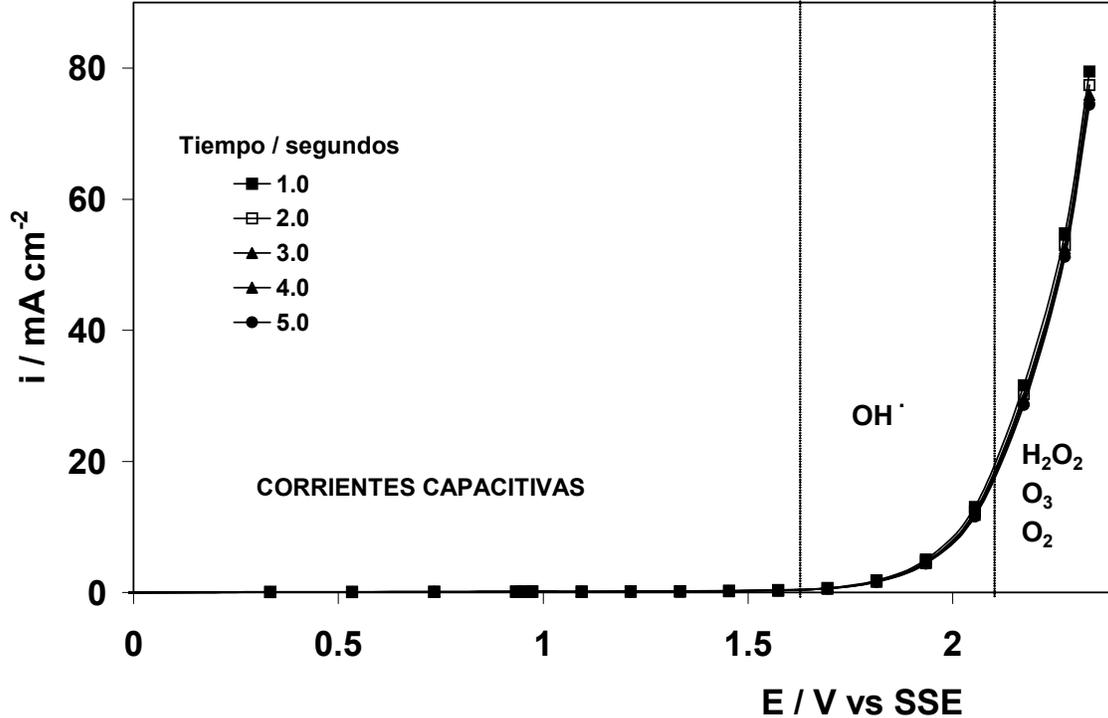


Fig.3.2 Curvas de i vs E , construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos con electrodos de BDD en 1M H_2SO_4 , a diferentes tiempos de muestreo mostrados dentro de la figura.

En la Fig. 3.2 se observa que las curvas corriente potencial no mostraron un efecto por el tiempo de muestreo, esto se debe probablemente a que la especie electroactiva (H_2O), se encuentra en altas concentraciones, por lo que esto pudiera estar indicando que el mecanismo de oxidación del agua no presenta procesos difusionales, ya que ésta se encuentra en exceso. Por otra parte, el potencial requerido para que las corrientes de oxidación fueran significativas es de ≈ 1.70 V; a partir de este potencial, se observa que las corrientes incrementan ligeramente su valor hasta un potencial de 2.2 V, a partir de este potencial, la densidad de corriente se incrementó de manera significativa como función del potencial.

Gandini et. al., en el 2000, propusieron que en el intervalo de potencial $0.0 \leq E \leq 1.7$ V sólo se presentan corrientes capacitivas, mientras que para el intervalo $1.7 \leq E \leq 2.2$ V vs SSE, es posible que se formen los radicales hidroxilo (ec. 1.3) y a $E > 2.2$ V, se propone la presencia de otras reacciones que pueden consumir más de un electrón (ecs. 1.6).

Un segundo análisis de los datos en la Fig.3.2, se realiza al graficar en escala semi-logarítmica, la densidad de corriente contra el sobrepotencial impuesto ($\pi = E_{ap} - E_{i=0}$), para un tiempo de muestreo de 5 segundos, en el intervalo de potencial de $1.75 \leq E \leq 2.2$ V. Es importante hacer notar que en este trabajo se hace una diferencia entre polarización (π) y sobrepotencial (η). Se define sobrepotencial como la diferencia entre el potencial impuesto y el potencial de corriente nula, el cual se considera el par redox (potencial de equilibrio); por otra parte π se considera cuando sólo existe el oxidante. Entonces, el potencial de corriente nula es un potencial mixto.

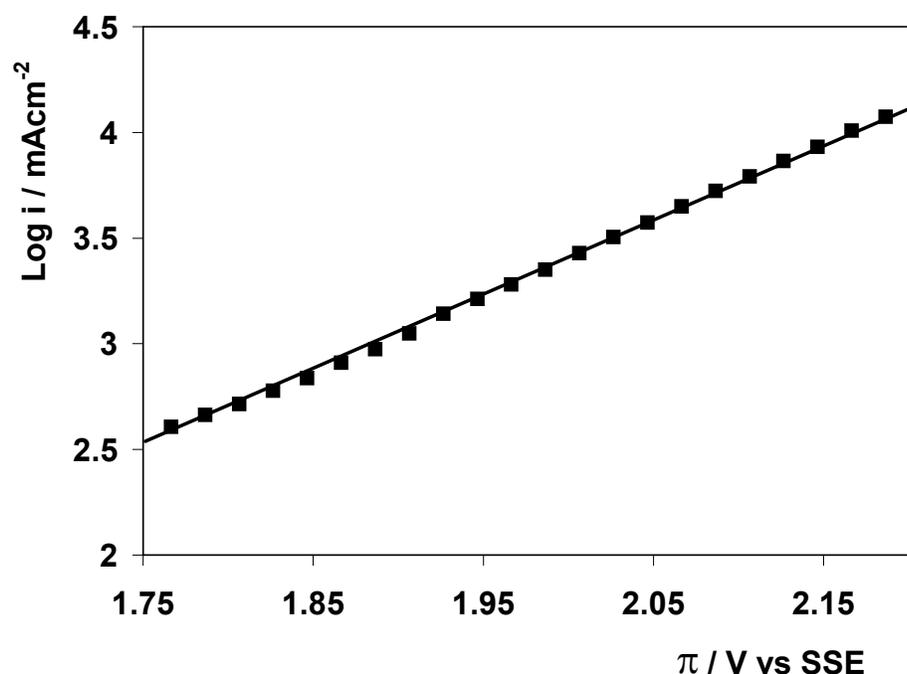


Fig.3.3 Curva Log i vs. π construida a partir de los cronoamperogramas de la Fig.3.1, a un tiempo de muestreo de cinco segundos, a diferentes sobre-potenciales impuestos, $\pi=E_{ap} - E_{i=0}$.

En la Fig. 3.3 se muestra la curva Log i - π , en la cual se observa un comportamiento lineal (con un coeficiente de regresión de 0.998). El comportamiento de la Fig. 3.3 puede ser analizado, por medio de la correspondiente rama de oxidación de la ecuación de Butter Volmer (ecuación 3.1) [Walsh 1993; Pletcher, 1991; Oropeza, 2000].

$$\text{Log}i = \text{Log}i_o + \frac{\alpha_A n F}{2.3 RT} [E_{ap} - E_{i=0}] \quad (3.1)$$

Donde i_o es la densidad de corriente de intercambio, n es el número de electrones del proceso electroquímico más lento, α_A es el coeficiente de transferencia de carga anódico, F es la constante de Faraday, E_{ap} es el pulso de potencial aplicado, y $E_{i=0}$ es el potencial a circuito abierto.

Calculando la pendiente de la curva en la Figura 3.3, para el intervalo $1.75 \leq \pi \leq 2.2$, se obtiene un valor de 4.03. El valor de la pendiente obtenido en este trabajo, coincide con el reportado en la literatura, para trabajos sobre diamante, indicando que en este intervalo de potencial ($1.8 \leq \pi \leq 2.2$ V), la oxidación del agua se lleva a cabo con un electrón, para formar el OH^\bullet [Michaud and Panizza, 2003]. En el caso del valor obtenido para i_o , no fue posible compararlo con algún otra referencia en la literatura, ya que desafortunadamente, hasta donde nosotros sabemos, no existe este tipo de análisis para el par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^\bullet$.

Por otro lado, también se determinó el coeficiente de transferencia de carga anódico (α_A), el cual tuvo un valor de 0.25, que es similar al reportado en la literatura [Gandini et. al., 1999]. La magnitud α_A puede ser debida a que la cinética del proceso de oxidación, es muy lenta. Esto está asociado a que la oxidación del agua forma un hidroxil-radical adsorbido sobre la superficie del BDD, como se muestra en el esquema de la Fig.1.1, por lo que el electrodo gasta una fracción de la energía en adsorber el OH^\bullet , dando un valor pequeño de α_A .

Un análisis similar a $\pi > 2.2$ V indicó un incremento en la pendiente, el cual es característico de la oxidación del agua, involucra la participación de más de un electrón.

Del análisis de la interfase BDD-H₂SO₄ se encontró que en el intervalo $1.7 \leq E \leq 2.2$ V, el agua se oxida con un electrón para formar el OH[•], mientras que a potenciales mayores de 2.2 V la oxidación del agua requiere más de 1 electrón. En la siguiente sección, se presenta un estudio similar, sólo que ahora en presencia del *p* y *o*-cresol.

3.2 Estudio de microelectrólisis en la interfase BDD-H₂SO₄-*p* y *o*-cresol

Las Fig. 3.4 y 3.5 muestran unas curvas similares a las mostradas en la Figura 3.1, sólo que ahora el estudio se realizó en presencia 7.0 mM de *p* y *o*-cresol, respectivamente, en un medio de 1M H₂SO₄, sin agitación del electrolito.

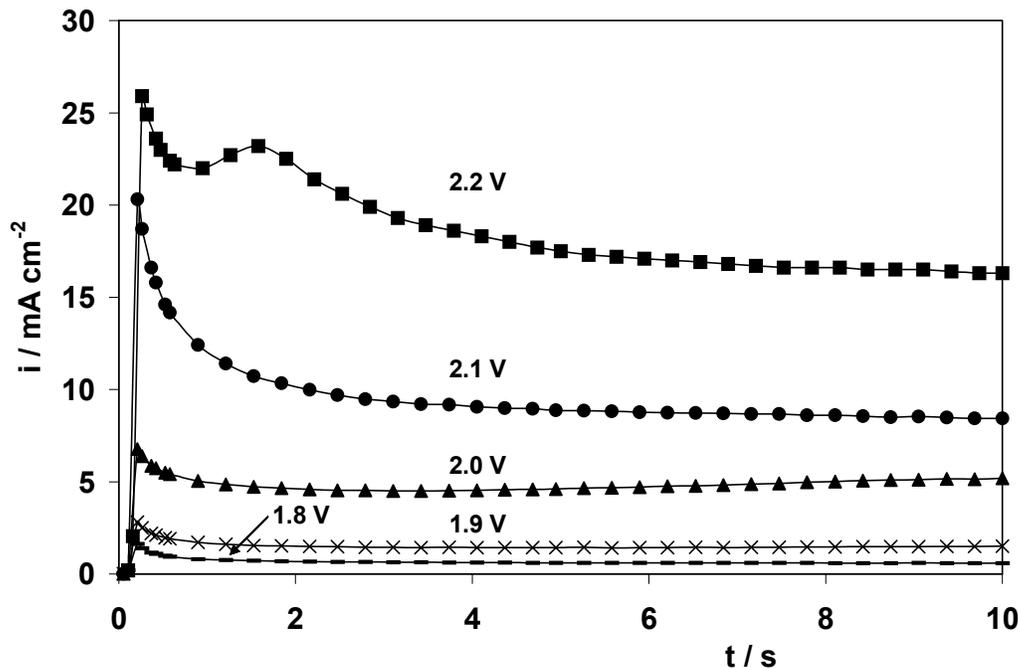


Fig.3.4 Cronoamperogramas obtenidos con electrodos de BDD en 1M H₂SO₄, como electrolito soporte, 7.0 mM de *p*-cresol, fueron obtenidos a diferentes potenciales impuestos, mostrados dentro de la figura, durante $t=10$ s. Los cronoamperogramas fueron obtenidos sin agitación.

Del análisis de la Fig. 3.4 se observa, que conforme se aumenta el potencial se incrementa la densidad de corriente. El “hombro” de corriente que se presentan a $t \approx 2$ s y $E > 2.2$ V, pueden indicar dos situaciones: (i) que la presencia del *p*-cresol está catalizando la formación del radical hidroxilo o (ii) que se está formando un subproducto del *p*-cresol, el

cual se oxida a un potencial menos positivo que el *p*-cresol, aumentando la densidad de corriente.

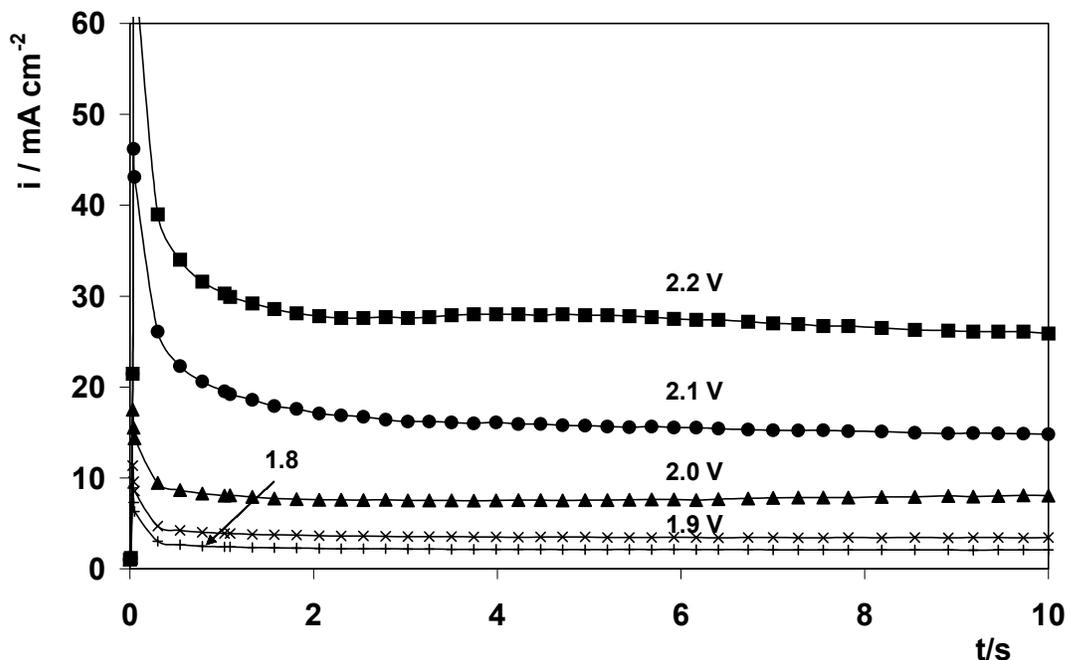


Fig.3.5 Cronoamperogramas obtenidos con electrodos de BDD en 1M H₂SO₄, como electrolito soporte, 7.0 mM de *o*-cresol, fueron obtenidos a diferentes potenciales impuestos, mostrados dentro de la figura, durante t=10 s. Los cronoamperogramas fueron obtenidos sin agitación.

Del análisis de las curvas i - t del *o*-cresol, Fig. 3.5, se observa un comportamiento similar al mostrado en presencia del *p*-cresol. No obstante el hombro detectado en $E > 2.2$ V, para el *p*-cresol, en el *o*-cresol apenas es perceptible a $t \approx 4$ s.

Es importante mencionar que se llevó a cabo un estudio similar a los mostrados en la Figuras 3.4 y 3.5, sólo que a concentraciones de *p* y *o*-cresol, de 0.5, 2, y 5 mM. A partir de estos cronoamperogramas (no mostrados), se procedió a construir las curvas $\text{Log } i$ vs π , seleccionando como ejemplo la corriente a un tiempo de muestreo de 5 segundos, los resultados se muestran en la Fig.3.6.

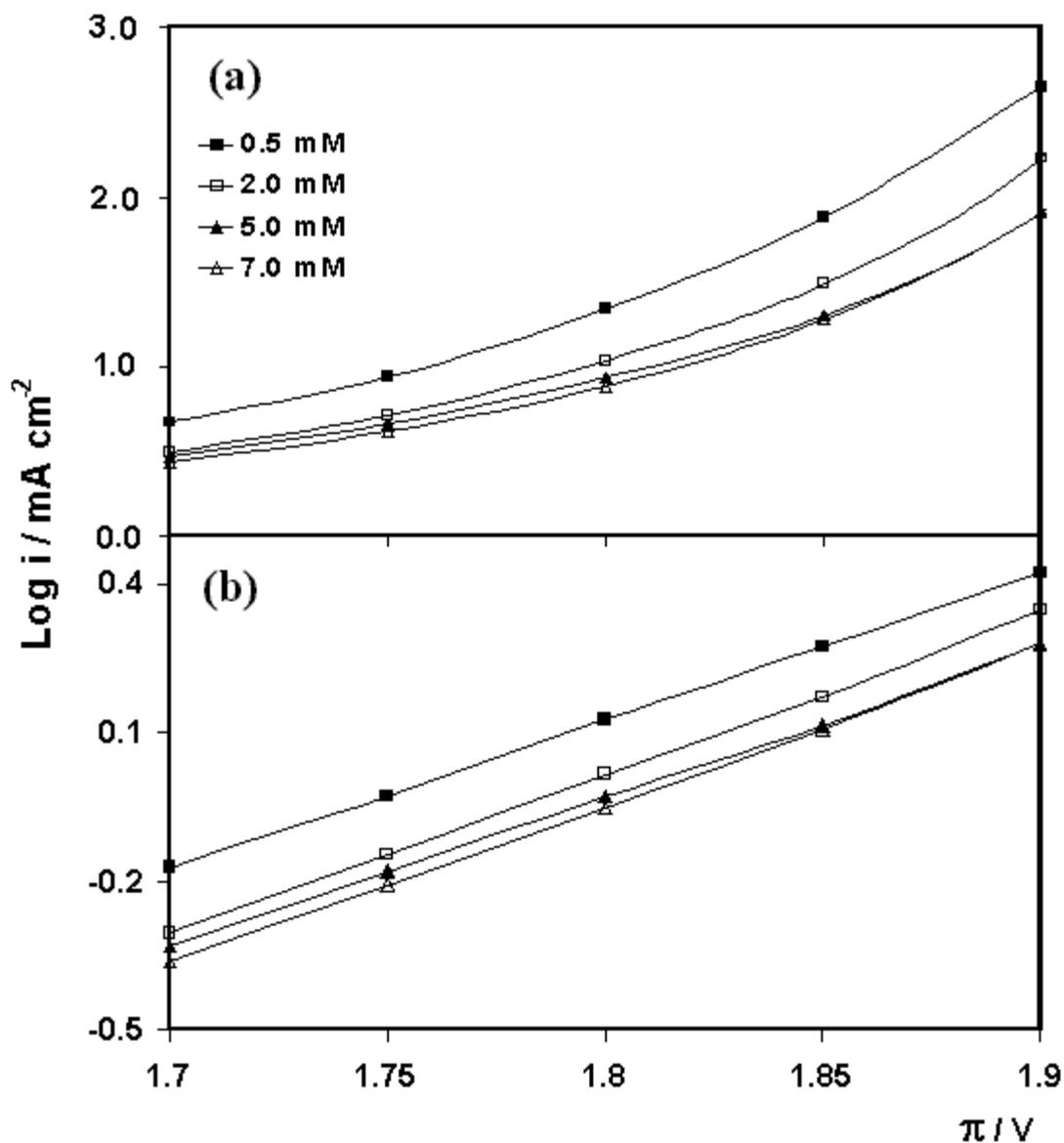


Fig. 3.6 Curvas $\text{Log } i$ vs π , a diferentes concentraciones de *p* y *o*-cresol, mostrados dentro de la Figura. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. *p*-cresol (a), *o*-cresol (b) ($\pi=E_{\text{ap}}-E_{i=0}$).

Un análisis de las curvas de las Fig.3.6(a) y 3.6 (b), empleando la ecuación de Butter Volmer (ecuación 3.1), permite obtener los parámetros cinéticos para *p* y *o*-cresol. En la Fig 3.7 (a), éstos se observa que en el caso del *p*-cresol, la densidad de corriente de intercambio (i_0) disminuye como función de la concentración del *p*-cresol; un comportamiento similar fue detectado para el *o*-cresol, Fig. 3.7 (b).

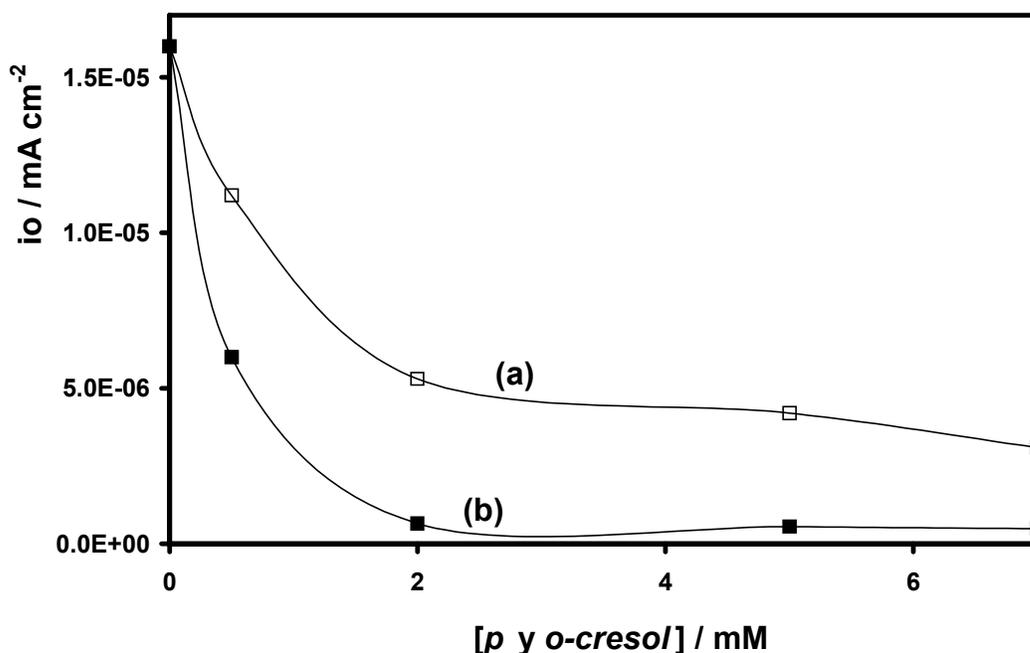


Fig. 3.7 Curvas de i_0 vs $[p \text{ y } o\text{-cresol}] / \text{mM}$. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. p -cresol (a), o -cresol (b).

En la Fig. 3.7(a) y 3.7(b), se observa que en ausencia de ambos cresoles, se tiene un valor mayor de la densidad de corriente de intercambio; y conforme se aumenta la concentración del p y o -cresol, disminuye esta densidad. Este comportamiento indica que ambos cresoles se adsorben sobre el BDD inhibiendo la cinética de formación de OH^\bullet .

Además, es importante distinguir que en presencia de o -cresol, el proceso global es más lento, que con p -cresol. Esto último puede ser debido a que el o -cresol tiene una constante de adsorción mayor que el p -cresol, lo que provoca una disminución en la superficie activa, para la generación de radical OH^\bullet .

Por otra parte en la Fig. 3.8 se muestran las pendientes, obtenidas del análisis tipo Butler-Volmer, como función de la concentración del p y o -cresol.

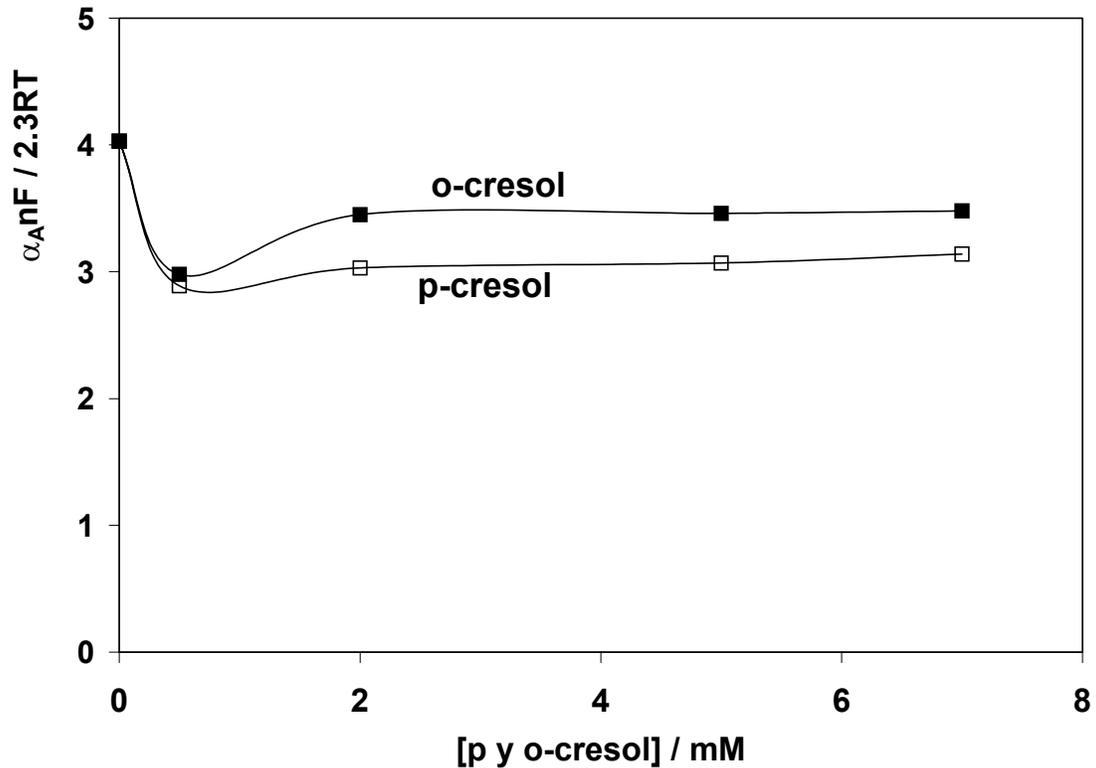


Fig. 3.8 Curvas $\alpha_A nF / 2.3RT$ vs $[p \text{ y } o\text{-cresol}] / \text{mM}$. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Del análisis de la Fig. 3.8, a $[\text{cresoles}]=0$, se observa que las pendientes tipo Butler Volmer tienen valores mayores, mientras que cuando se tienen concentraciones de *p* y *o*-cresol de 0.5 mM, este valor disminuye posteriormente, a concentraciones de *p* y *o*-cresol a valores menores de 0.5 mM estas pendientes permanecen invariantes con la concentración. El hecho de que las pendientes no hayan incrementado su valor, indica que la oxidación del agua ocurre con un electrón para formar el OH^\bullet .

De esta manera, se concluye que en el dominio de potencial comprendido entre $1.7 \leq E \leq 2.2 \text{ V}$, ocurre la formación del OH^\bullet , y por consecuencia, la oxidación del *p*-cresol y *o*-cresol se lleva a cabo de manera indirecta. Por otro lado, la diferencia en los valores de i_0 para el *p* y *o*-cresol, indica diferencias en los mecanismos de degradación, de ambos cresoles.

A continuación se muestran los estudios de macroincineración para el *p*-cresol y *o*-cresol, empleando un reactor tipo filtro prensa FM01-LC, con el propósito de mostrar la mineralización del *p* y *o*-cresol a nivel laboratorio.

CAPÍTULO 4



En este capítulo se muestra la electroincineración del *p* y *o*-cresol en un reactor FM01-LC, utilizando densidades de corriente de 10 y 20 mA cm⁻², las cuales se seleccionan del estudio de microelectrólisis. Las electrólisis fueron conducidas a diferentes números de Reynolds, comprendidos de $27129 \leq Re \leq 42631$ en flujo turbulento, con el propósito de mostrar el efecto de la convección en la incineración electroquímica del *p* y *o*-cresol. Además, se muestra el desempeño de la mineralización de ambos cresoles. Las electrólisis fueron conducidas en un reactor no dividido, en el que seguramente las reacciones que ocurren en el cátodo influyen en la mineralización global.

4 Resultados de macroelectrólisis

4.1 Estudio a 10 mA cm⁻² del *p* y *o*-cresol en el reactor FM01-LC.

Para hacer el estudio de electro-incineración de *p* y *o*-cresol en el reactor FM01-LC, se estudiaron diferentes condiciones hidrodinámicas en términos del número de Reynolds, el cual fue ya definido y calculado en la sección 2.4.2. Los números Reynolds calculados y utilizados para la electrólisis estuvieron comprendidos entre $27129 \leq Re \leq 42631$.

Las electrólisis fueron llevadas a cabo aplicando densidades de corriente tal y como se plantea en la sección 2.4.2. La densidad de corriente $i=10$ mA cm⁻², fue seleccionada de tal manera que el potencial del electrodo se encuentre en el intervalo $1.7 \leq E \leq 2.2$ V, que es donde se generan grandes cantidades de OH[•] en la superficie del BDD (Fig.3.2).

El seguimiento de la cinética de degradación del *p* y *o*-cresol se realizó empleando HPLC, tal y como se describe en la sección 2.4.3, para todos los números Reynolds utilizados en las electrólisis. En las Fig. 4.1(a)-(b)-4.5(a)-(b) se muestran una serie de cromatogramas obtenidos de las electrólisis a los diferentes números Reynolds, comprendidos $27129 < Re < 42631$.

En la Fig. 4.1(a) se observa el cromatograma correspondiente a la electrólisis del *p*-cresol, para un número de Reynolds de 27129. Al tiempo inicial de electrólisis ($t=0$ minutos), y un tiempo de retención (t_R) de 2.9 minutos, se observa un pico correspondiente al *p*-cresol, mientras que el ácido sulfúrico aparece como dos picos a t_R comprendidos entre 1.9 y 2.3 minutos. Conforme el tiempo de electrólisis avanza, el pico del *p*-cresol tiende a disminuir, mientras que aparece un pico “A” a $t_R=2.5$ min. (subproductos del *p*-cresol) que disminuye con el tiempo de electrólisis, aunque no en su totalidad. Por otra parte en la Fig. 4.1(b) se muestra un cromatograma similar al mostrado en la Fig. 4.1(a) sólo que ahora para *o*-cresol. De este cromatograma se observa que conforme la electrólisis avanza, el *o*-cresol desaparece; sin embargo, aparecen tres subproductos que se distinguen por medio de los picos “B, C y D” (subproductos del *o*-cresol). Es importante destacar que conforme el tiempo de electrólisis avanza, los subproductos también tienden a disminuir su concentración, pero no lo hacen en su totalidad. Por otra parte, es necesario mencionar que el pico correspondiente al H_2SO_4 , en el caso de los cromatogramas obtenidos para *p*-cresol tiene una apariencia diferente a la serie de cromatogramas obtenidas para el *o*-cresol. Esta diferencia se debe probablemente a que las columnas utilizadas para cada compuesto fueron del mismo tipo, pero de diferente serie.

En las Fig. 4.2(a) y 4.2(b), se muestran los cromatogramas obtenidos a un número de $Re=31004$. En éstos, se observa un comportamiento similar al mostrado en las Fig. 4.1(a) y 4.1(b). Sin embargo, es importante destacar que para ambos cresoles al aumentar el número de Reynolds se incrementa la desaparición de los picos del *p* y *o*-cresol y subproductos (A subproductos del *p*-cresol y B, C y D subproductos del *o*-cresol).

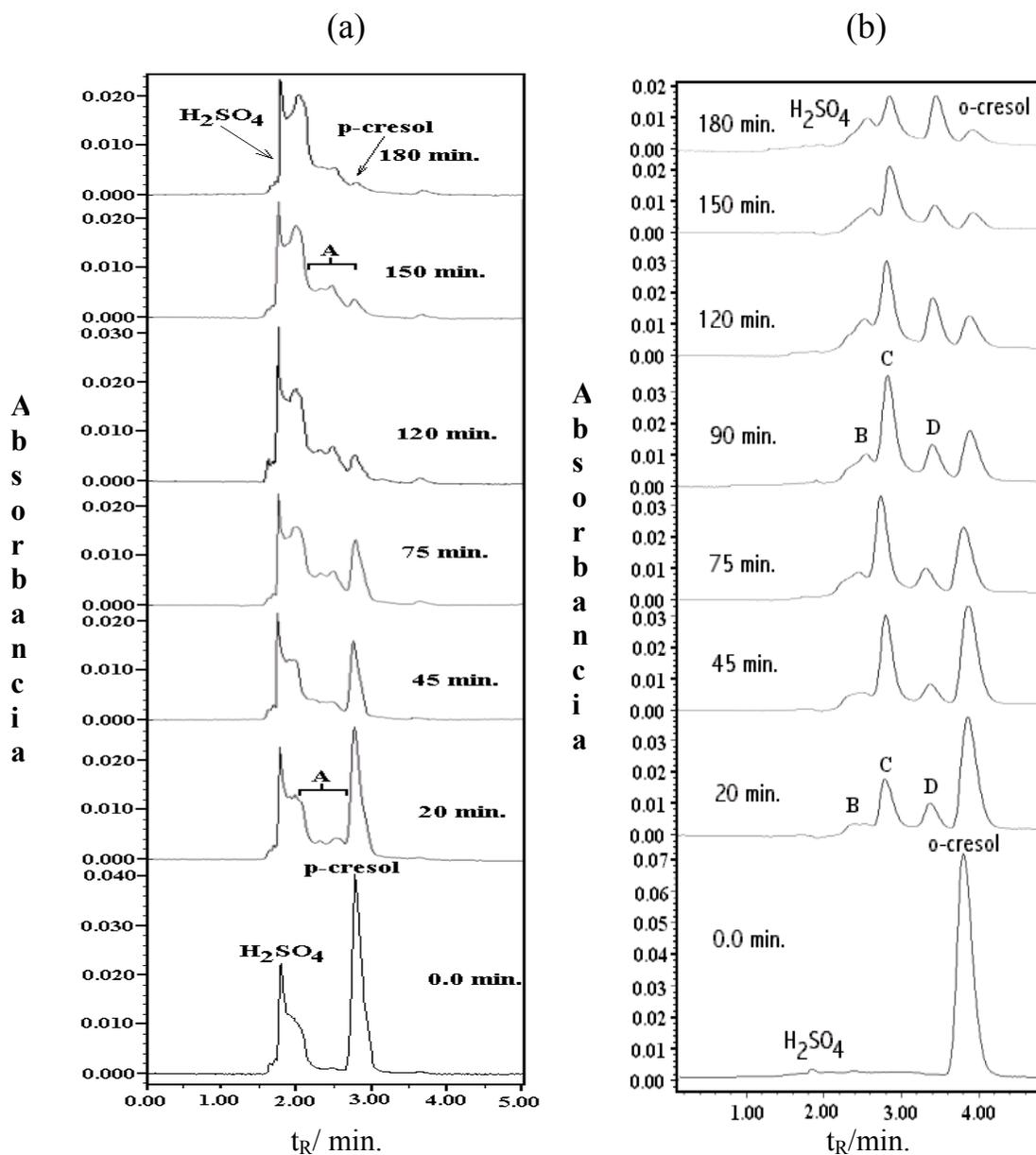


Fig. 4.2 Cromatogramas a diferentes tiempos de electrólisis, los cuales fueron llevados a cabo sobre electrodos de BDD en 1M H_2SO_4 , 2.0 mM de: *p*-cresol (a) y *o*-cresol (b). Las electrólisis fueron conducidas a $Re=31004$ e $i=10 \text{ mAcm}^{-2}$.

Por otra parte en la Fig. 4.3(a) para un número de $Re=34880$, se observa, que el pico del *p*-cresol desaparece completamente y el pico “A”, apenas es perceptible después de 180 minutos de electrólisis. Por otra lado, en los cromatogramas obtenidos del *o*-cresol Fig. 4.3 (b), se observa una mayor disminución de los picos del *o*-cresol y subproductos con respecto a los mostrados anteriormente; sin embargo, el pico asociado al *o*-cresol se encuentra más definido al final de la electrólisis que el reactivo del *p*-cresol.

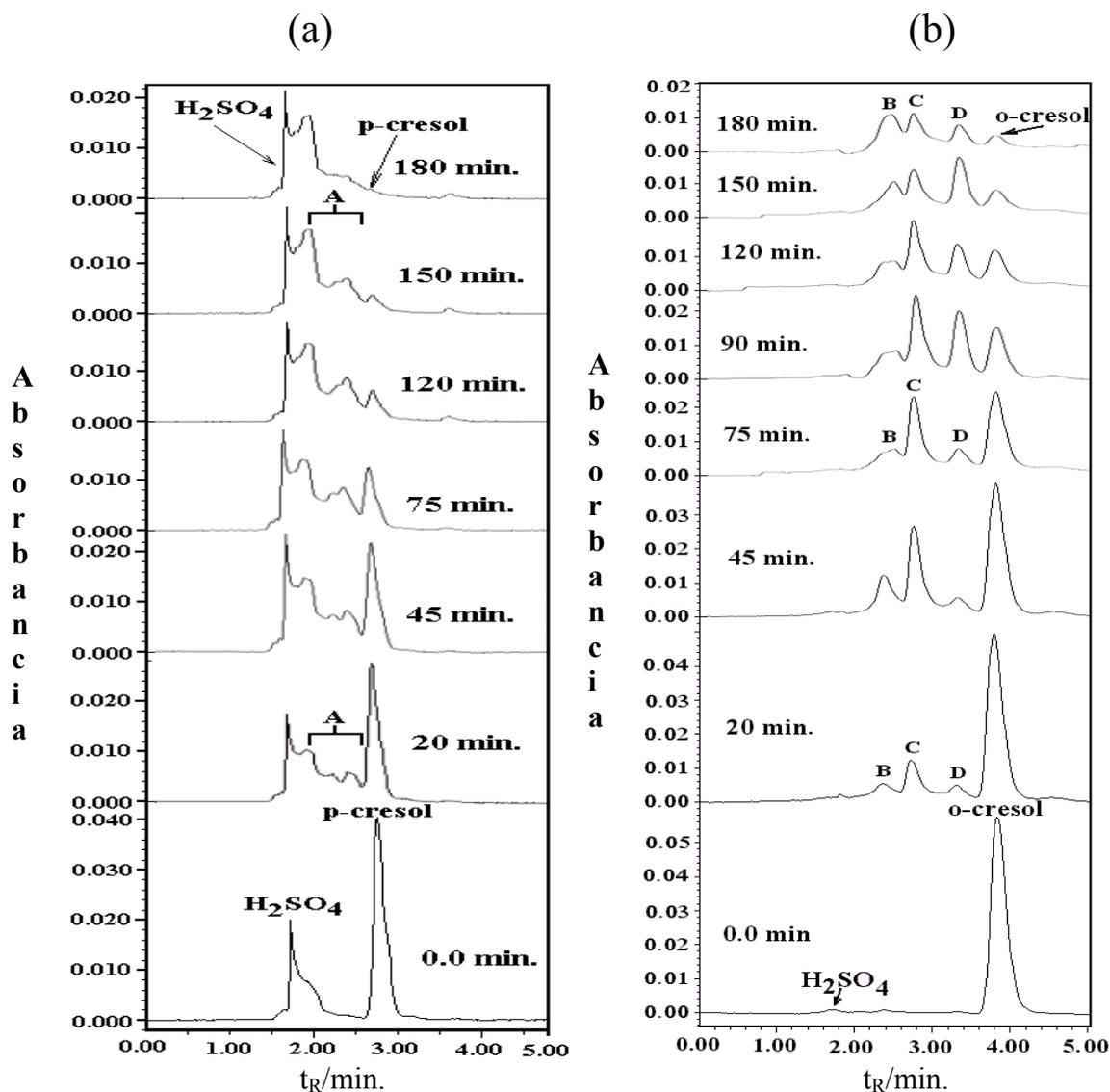


Fig. 4.3 Cromatogramas a diferentes tiempos de electrólisis, los cuales fueron llevados a cabo sobre electrodos de BDD en 1M H_2SO_4 . 2.0 mM de: *p*-cresol (a) y *o*-cresol (b). Las electrólisis fueron conducidas a $Re=34880$ e $i=10 \text{ mAcm}^{-2}$.

A número de Reynolds ≥ 38756 (Fig. 4.4(a)-(b)-4.5(a)-(b)), se observa un comportamiento similar al mostrado al $Re=34880$, para el caso del *p*- y *o*-cresol.

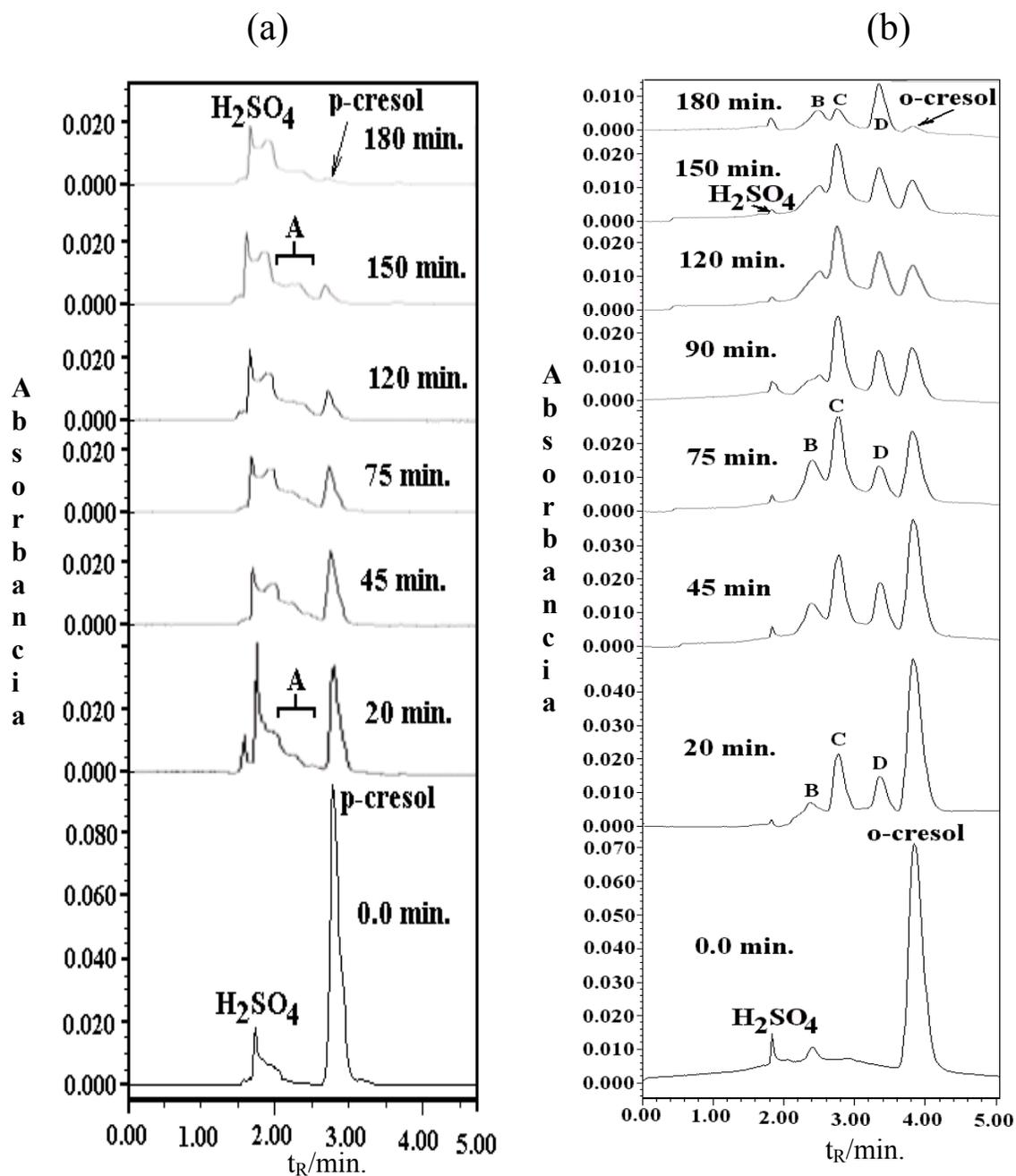


Fig.4.4 Comatogramas a diferentes tiempos de electrólisis, los cuales fueron llevados acabo sobre electrodos de BDD en 1M H_2SO_4 . 2.0 mM de: *p*-cresol (a) y *o*-cresol (b). Las electrólisis fueron conducidas a $Re=38756$ e $i=10 \text{ mAcm}^{-2}$.

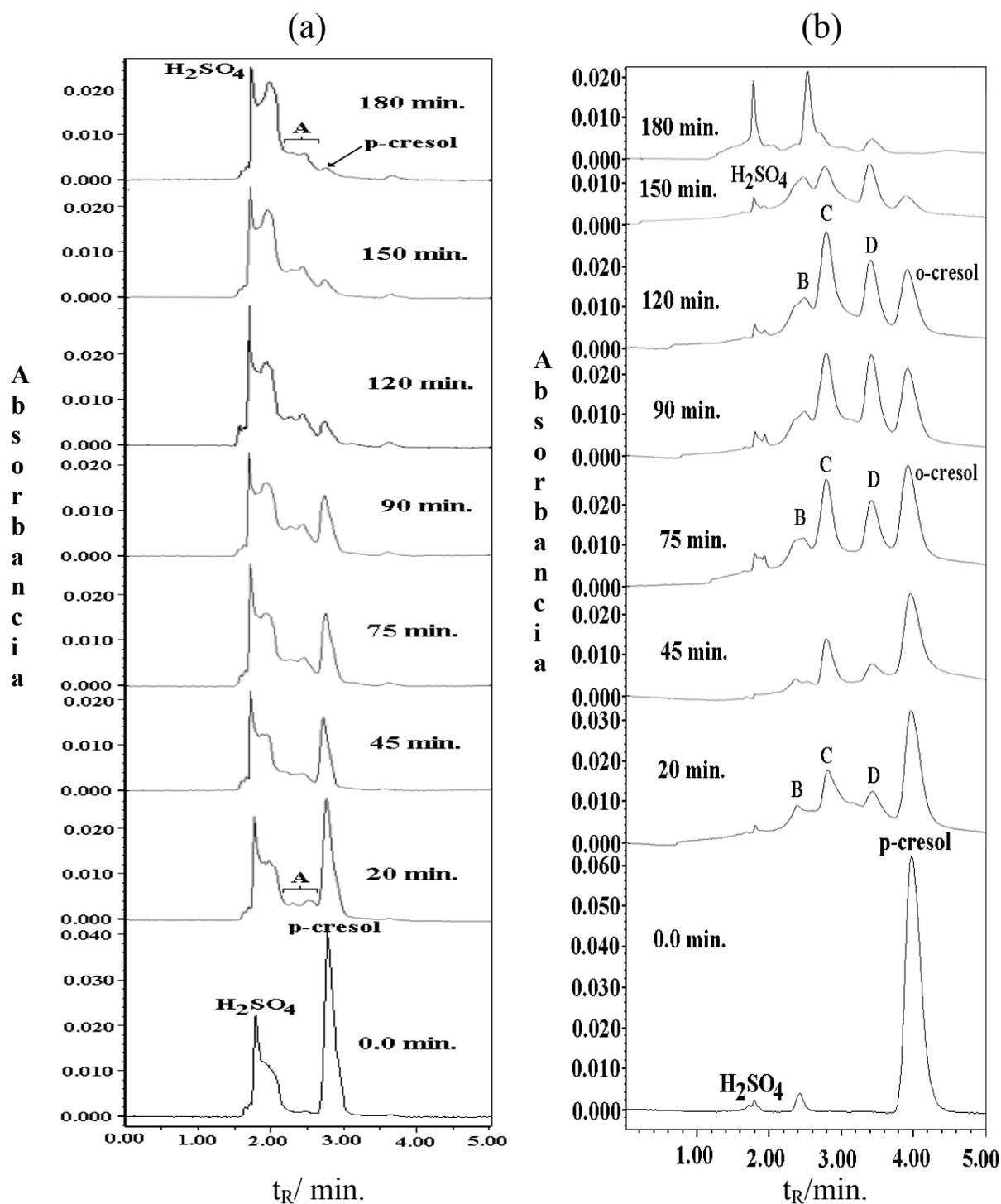


Fig.4.5 Cromatogramas a diferentes tiempos de electrólisis, los cuales fueron llevados a cabo sobre electrodos de BDD en 1M H_2SO_4 . 2.0 mM de: *p*-cresol (a) y *o*-cresol (b). Las electrólisis fueron conducidas a $Re=42631$ e $i=10 \text{ mAcm}^{-2}$.

En los cromatogramas descritos en las Fig. 4.1(a)-4.5(a), se observa que conforme se aumenta el número de Reynolds, se incrementa la desaparición progresiva del pico del *p*-cresol y su subproducto (pico A). Por otra parte, en el caso del *o*-cresol, Fig. 4.1(b)-4.5(b), se observa el mismo comportamiento. Sin embargo el área bajo la curva del *o*-cresol y subproductos (B, C y D), indica que las especies químicas asociadas a este pico, permanecen de manera más cuantitativa que el *p*-cresol y subproductos A.

A partir de los cromatogramas mostrados en la Fig. 4.1(a)-(b)-4.5(a)-(b) se estimaron las respectivas áreas bajo la curva, asociadas a los picos del *p*-cresol y *o*-cresol, y se calcularon las concentraciones del *p* y *o* cresol, comparando el área bajo la curva obtenida con estándares a concentraciones conocidas de ambos cresoles, y utilizando para cada caso, la misma columna cromatográfica. En la Fig. 4.6 (a) y (b), se grafica la concentración normalizada del *p*-cresol y *o*-cresol, respectivamente, contra el tiempo de electrólisis, para los diferentes números de Reynolds mostrados dentro de la Fig 4.6.

Del análisis de la Fig. 4.6(a), se observa que a medida que el tiempo de electrólisis avanza, la concentración de *p*-cresol disminuye, lo cual puede estar asociado a la degradación del *p*-cresol vía oxidación radical hidroxilo. Para los últimos dos números de Reynolds se observa que la degradación del *p*-cresol fue concluida al final de la electrólisis al 100 %.

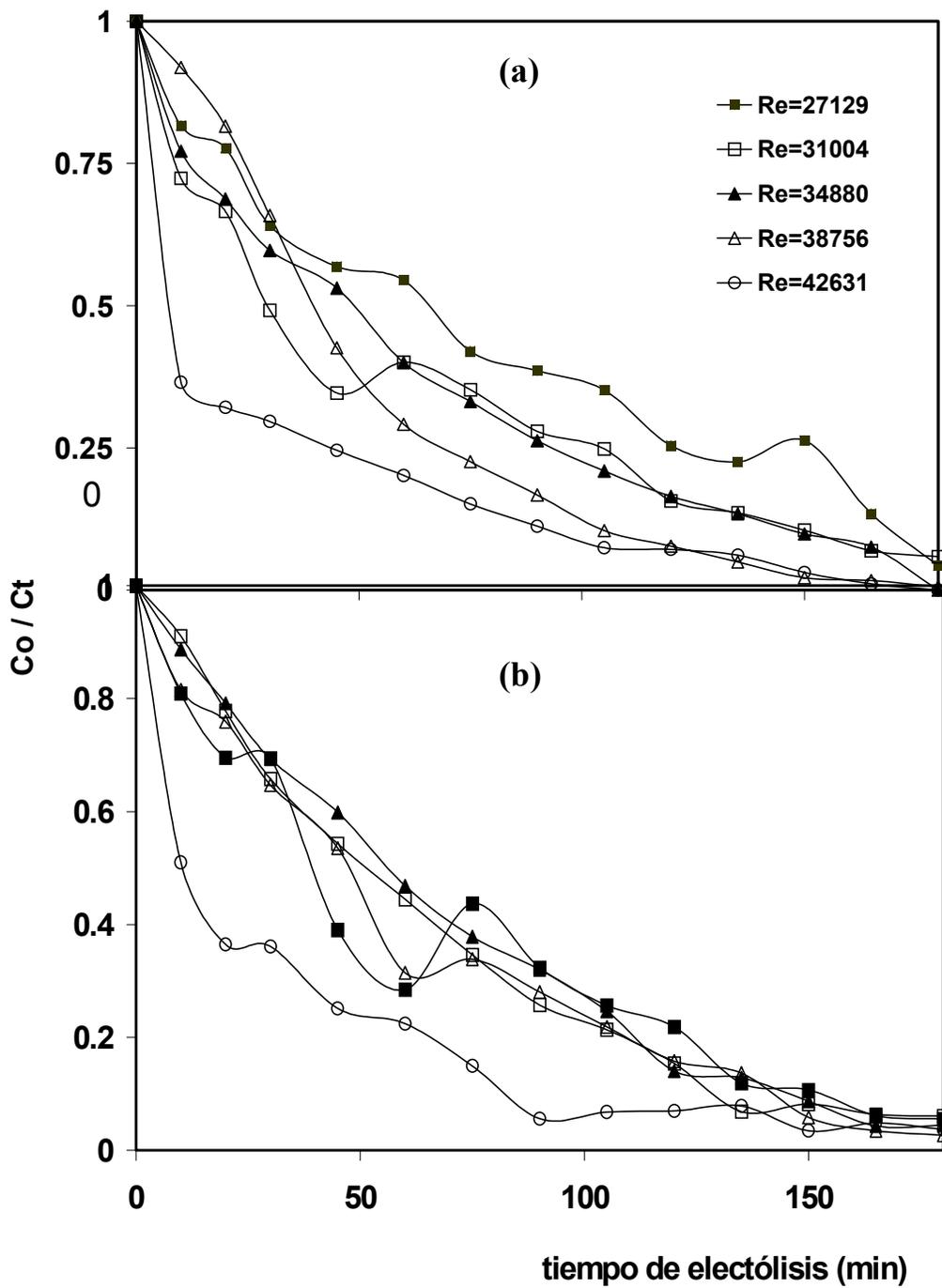


Fig. 4.6 Variación de la concentración normalizada de *p*- y *o*-cresol contra el tiempo de electrolisis, llevada a cabo a diferentes Reynolds mostrados dentro de la Figura. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[p \text{ y } o\text{-cresol}]_{\text{inicial}}=2.0 \text{ mM}$ en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Obtenidas por HPLC. *p*-cresol (a), *o*-cresol (b).

En la Fig. 4.6 b, se observa un comportamiento similar al *p*-cresol; sin embargo, se observa que en ningún número de Reynolds manejado, se llegó al 100% de degradación, debido a que sólo se alcanzan degradaciones hasta de ~86 %.

Como se mencionó, en los cromatogramas de las Fig. 4.1(a)-(b)-4.5(a)-(b), la aparición de una serie de picos (A para el *p*-cresol; B, C y D para *o*-cresol), indica que en la oxidación del *p* y *o*-cresol se están formando subproductos, los cuales son difíciles de degradar. El análisis de estos subproductos estuvo fuera del alcance de este trabajo.

Por otro lado, se hizo un análisis de las electrólisis en términos de la demanda química de oxígeno (DQO). Esta técnica permitió cuantificar la materia orgánica total (subproductos y cresoles) presente en la solución electrolizada.

En la Fig.4.7 a y 4.7 b, se muestran las DQO normalizadas contra el tiempo de electrólisis para el *p* y *o*-cresol, respectivamente, a los diferentes números de Reynolds mostrados dentro de la Figura. En este caso la $DQO_{normalizada}$ fue evaluada de la siguiente manera:

$$DQO_{normalizada} = \frac{DQO_{t+\Delta t}}{DQO_{t=0}} \quad (4.1)$$

donde DQO_t y $DQO_{t+\Delta t}$ son los valores de DQO (en mol de $O_2 L^{-1}$), en los tiempos $t=0$ y $t+\Delta t$, respectivamente y posteriormente fueron graficados contra el tiempo de electrólisis.

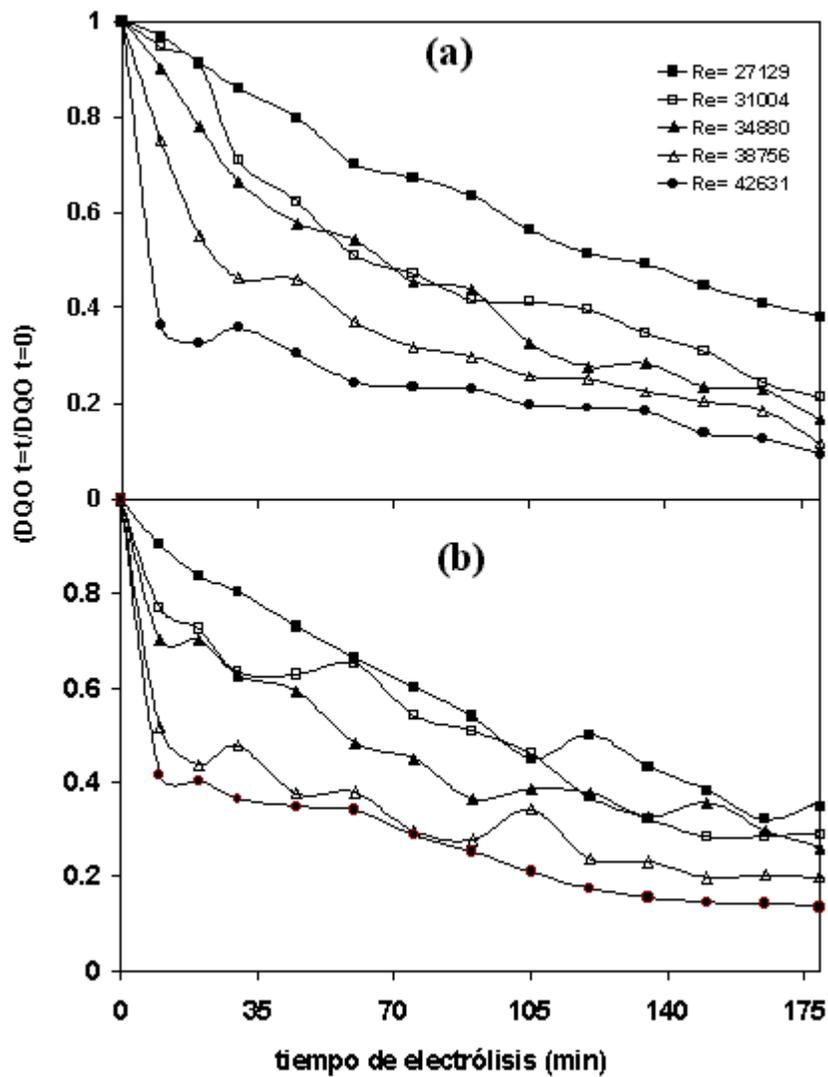


Fig.4.7 DQO normalizada ($DQO_{t=t} / DQO_{t=0}$), como función del tiempo de electro-incineración en el reactor FM01-LC. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, $[p \text{ y } o\text{-cresol}]_{\text{inicial}}=2.0 \text{ mM}$ en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, a diferentes Reynolds mostrados dentro de la Figura. *p*-cresol (a), *o*-cresol (b).

En ambas Figuras (4.7(a) y 4.7(b)), se observa que conforme el tiempo de electrólisis avanza, disminuye el DQO para cada Reynolds, indicando que la materia orgánica está siendo oxidada, por la presencia de los radicales hidroxilo, formados sobre el electrodo. Por otra parte, al aumentar el transporte de la materia orgánica a la superficie del electrodo, la oxidación de la materia orgánica se incrementa como función del número de Reynolds. Sin embargo, se puede observar que en ninguno de los números de Reynolds manejados, para ambos cresoles, se llega al 100% de mineralización.

De los estudios de macroelectrólisis determinados por medio de HPLC (Fig 4.6(a) y 4.6(b)), se observó que se obtienen degradaciones hasta $\approx 100\%$ para el *p*-cresol y $\approx 97\%$ para el *o*-cresol después de 3 horas de electrólisis, para el $Re=42631$. Por otra parte, la valoración de materia orgánica presente en la muestra, determinada por la DQO, indica que el *p*-cresol se mineraliza hasta un 90 %, mientras que el *o*-cresol llega a un 86%. Esta diferencia del 10 y 14 % entre los valores determinados por HPLC y DQO, indica la presencia de subproductos obtenidos de la oxidación. La determinación de los subproductos estuvo fuera de los alcances de este trabajo.

D. Rajkumar et. al., en el 2003, utilizando ánodos de $Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2$ encontraron mineralizaciones de 63% del *p*-cresol y 45% del *o*-cresol, indicando que el *o*-cresol es más difícil de degradar que el *p*-cresol. Esto último, está de acuerdo con lo obtenido en este trabajo. Por otro lado, comparando estos resultados con los obtenidos en este trabajo, se observa que la metodología utilizada en esta investigación fue más eficiente en términos de la DQO, que la implementada por los autores antes mencionados.

Es importante mencionar, que todas las electrólisis presentadas en este trabajo, fueron desarrolladas en un reactor FM01-LC, el cual no contó con una membrana de separación entre cátodo y ánodo; por esta razón, la degradación global del *p*-cresol y *o*-cresol, también involucra a las reacciones en el cátodo. Estas reacciones catódicas pueden o no hacer más eficiente la degradación de ambos cresoles; más adelante se discute a este propósito.

No obstante de lo antes mencionado, se realizó un análisis cinético, para la evolución de DQO mostrado en las Fig. 4.7(a) y 4.7(b), para comparar la velocidad de oxidación entre *p*-cresol y *o*-cresol. Este análisis fue llevado a cabo a partir de la ecuación 4.1, considerando una cinética global de primer orden.

$$\ln\left(\frac{\text{DQO}_{t+\Delta t}}{\text{DQO}_{t=0}}\right) = -\left(\frac{A}{V_R}\right) * kt \quad (4.1)$$

Donde A, es el área geométrica del electrodo (cm²), V_R es el volumen del reactor (cm³), t es el tiempo de electrólisis (s) y k es una constante de cinética global.

En la Fig. 4.8 (a)-(b) se muestran los valores de k como función del Re, para el *p* y *o*-cresol, respectivamente. Estos valores fueron comparados con el coeficiente de transferencia evaluado por medio de la ecuación 4.2 en el mismo intervalo de Re estudiado en este trabajo, y considerando las propiedades físicas empleadas por Griffiths et al., 2005 (Fig. 4.8 (c)).

$$\text{Sh} = 0.56\text{Re}^{0.62}\text{Sc}^{0.33} \quad (4.2)$$

Esta correlación (ecuación 4.2), fue propuesta para el proceso de reducción del ion ferricianuro al ion ferrocianuro, en presencia del promotor de turbulencia tipo D. Las dimensiones del reactor FM01-LC empleado en este trabajo (Tabla 2.1), fueron las mismas que utilizaron Griffiths y colaboradores en el 2005.

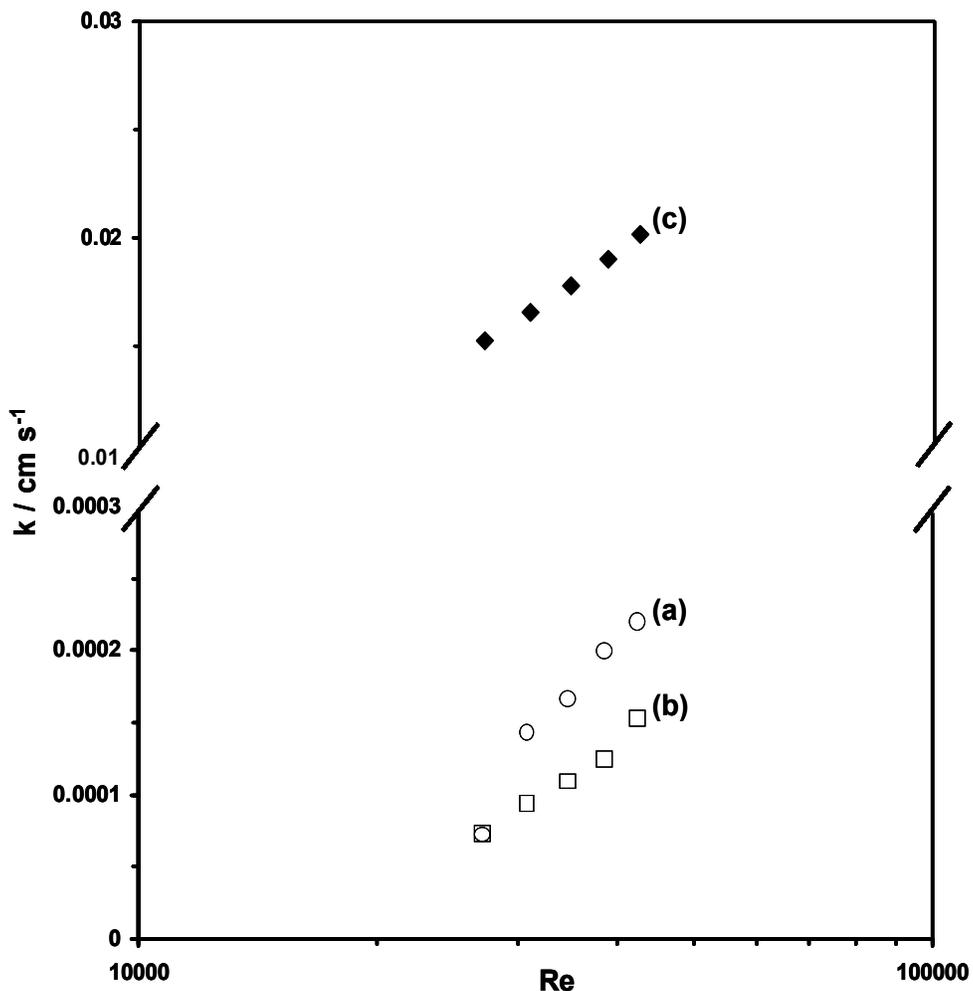


Fig. 4.8 Valores de velocidad de reacción global (k) de la oxidación del (a) *p*-cresol y (b) *o*-cresol, como función del número de Re , evaluado a partir de las electrólisis mostradas en la Fig. 4.7(a) y 4.7(b); (c) coeficiente de transporte de masa calculado por la ec. 4.2.

Del análisis de la Figura 4.8 se observa que la cinética de degradación de ambos cresoles es dependiente del Re ; además se observa que la cinética de oxidación del *p*-cresol Fig 4.8(a) es mayor que la obtenida para el *o*-cresol 4.8(b). Es importante distinguir que los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de masa 4.8(c), calculados por medio de la ecuación 4.2, fueron mayores en dos órdenes de magnitud, que los valores de k obtenidos para ambos cresoles. Esto último indica que la degradación del *p*-cresol y *o*-cresol, no se encuentra solamente limitada por la transferencia de masa; debido a que la

degradación del *p*-cresol y *o*-cresol involucra un mecanismo complejo de degradación (en donde además existen reacciones acopladas).

Por otra parte, un parámetro importante para caracterizar la celda electroquímica FM01-LC es la eficiencia integral de corriente (ec. 2.5), la cual fue calculada a partir de los valores obtenidos de DQO, en cada una de las electrólisis llevadas a cabo para cada uno de los números de Reynolds propuestos, y ésta fue graficada contra el % de mineralización, Fig. 4.9. La eficiencia integral de corriente fue calculada por la ecuación 4.3.

$$\phi = 4FV \frac{[DQO_{t=0} - DQO_{t+\Delta t}]}{i\Delta t} \quad (4.3)$$

donde *i* es la corriente en amperes ($A=C s^{-1}$), *t* es el tiempo en s, *F* es la constante de Faraday ($96487 C mol^{-1}$), $DQO_{t=0}$ y $DQO_{t+\Delta t}$ es la demanda química de oxígeno a un tiempo inicial y un tiempo determinado ($mol L^{-1}$), por último *V* es el volumen del electrolito en el sistema (L).

Del análisis de las Figuras 4.9(a) y 4.9(b) se observa que la eficiencia integral de corriente, es función del número de Reynolds, y en ocasiones alcanza eficiencias mayores que las teóricas ($\phi = 1$). Esto puede estar asociado a que a tiempos cortos de mineralización, la oxidación inicial del *p* y *o*-cresol forman subproductos oxidantes, los cuales inducen la degradación inicial del *p* y *o*-cresol; posteriormente, a tiempos largos de electrólisis, la eficiencia de mineralización disminuye, ya que la cantidad de subproductos oxidantes que re-oxidan, la materia orgánica, disminuye con el decremento de la concentración de los reactivos (*p* y *o*-cresol).

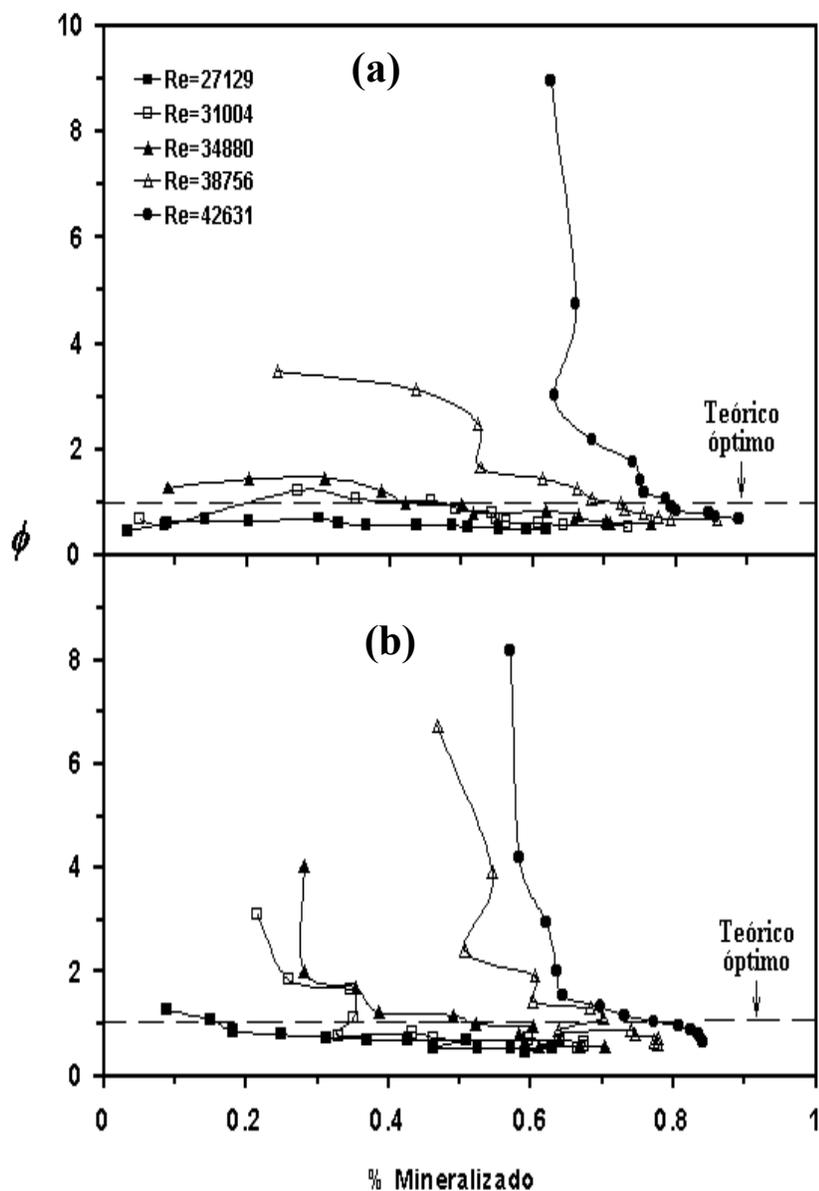


Fig. 4.9 Eficiencia integral de corriente de mineralización como función del % de mineralización, a diferentes números de Reynolds mostrados dentro de la Figura. $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$. 2.0 mM: (a) *p*-cresol, (b) *o*-cresol en 1 M H_2SO_4 .

Comparando la eficiencia obtenida de mineralización para el *p*-cresol, mostrado en la Fig. 4.9(a) con los del *o*-cresol, Fig. 4.9(b), se observa que la eficiencia para la degradación del *o*-cresol es menor que la del *p*-cresol, este comportamiento puede estar asociado, a sus propiedades refractarias, como ya se ha mencionado anteriormente.

4.2 Influencia de la densidad de corriente a 10 y 20 mA cm⁻² sobre el *p* y *o*-cresol en el reactor FM01-LC.

A continuación se muestran algunos estudios de macroelectrólisis a 20 mA cm⁻², con el propósito de evaluar el efecto de la densidad de corriente en el desempeño de la incineración electroquímica. Las condiciones hidrodinámicas fueron las mismas que para el caso del 10 mA cm⁻². El estudio llevado a cabo a $i=20$ mA cm⁻² fue similar al de $i=10$ mA cm⁻²; sin embargo, sólo se presenta el desempeño del reactor FM01-LC, ya que estos estudios permiten evaluar el efecto de la densidad de corriente y encontrar las condiciones más adecuadas para trabajar en la celda FM01-LC.

4.2.1 Desempeño de la celda FM01-LC para la electrólisis del *p* y *o*-cresol a una densidad de corriente de 10 y 20 mA cm⁻²

En la Fig. 4.10 se muestran las gráficas de % mineralización como función del Reynolds, construidas a partir de los datos de electroincineración realizados para el *p*-cresol y *o*-cresol a 10 mA cm⁻² y 20 mA cm⁻² a 180 minutos de electrólisis. En el recuadro de la Fig.4.10, se muestran las respectivas eficiencias de corriente de mineralización evaluadas al final de la electrólisis.

En las Fig. 4.10(a) y 4.10(c) para el caso de 10 mA cm⁻², se observa que la mineralización del *p*-cresol y *o*-cresol es función del número de Reynolds y en ambos cresoles se incrementa como función éste. Sin embargo, la mineralización del *p*-cresol siempre es mayor que la obtenida para el *o*-cresol. Esto es debido probablemente a que el *o*-cresol genera subproductos más difíciles de degradar que los generados en la incineración del *p*-cresol, como fue discutido en los estudios de HPLC.

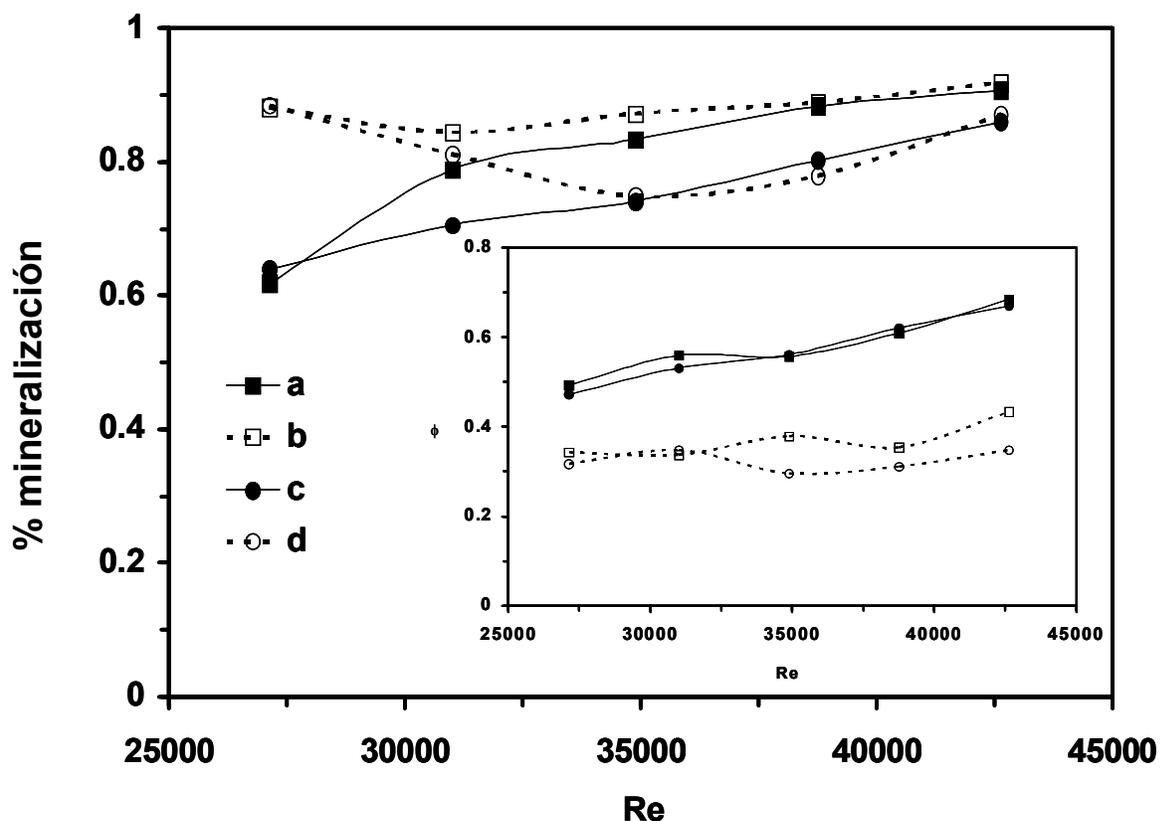


Fig. 4.10 Influencia de la densidad de corriente en el porcentaje de mineralización y eficiencia integral de corriente de mineralización (ϕ) como función del número de Reynolds. Los porcentajes de mineralización y las eficiencias de mineralización fueron evaluados al final de las electrólisis (180 min.); [*p*-cresol]_{inicial} = 2 mM: (a) 10 y (b) 20 mA cm⁻²; [*o*-cresol]_{inicial} = 2 mM: (c) 10 y (d) 20 mA cm⁻², en 1M H₂SO₄.

Por otra parte, del análisis de las Fig. 4.10(b) y 4.10(d) para el caso de 20 mA cm⁻², se observa que el porcentaje de mineralización del *p* y *o*-cresol no es función del número de Reynolds, ya que a Re=31004, la mineralización de ambos cresoles disminuye, con respecto al Re=27129. Posteriormente, a Re=34880, esta mineralización se mantiene en un valor casi invariante con respecto al número de Reynolds. Esta disminución, se debe a que a 20 mA cm⁻², se generan productos de oxidación del agua, menos oxidantes que el radical hidróxilo (probablemente el BDD pueda estar sujeto a $E > 2.2$ V), lo que disminuye el porcentaje de mineralización.

Por otra parte, se observa que los porcentajes de mineralización a 20 mA cm^{-2} , son ligeramente mayores que los obtenidos a $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$; sin embargo, la mineralización no es completada al 100%. Por otra parte, se observa que el porcentaje de mineralización del *p*-cresol (Fig.4.10(a) y 4.10(b)) para ambas densidades de corriente estudiadas, es mayor que la del *o*-cresol (Fig.4.10(c) y 4.10(d)).

Es importante mencionar que todas las electrólisis fueron conducidas en el reactor FM01-LC, sin membrana de separación entre el ánodo y el cátodo, por lo que las reacciones catódicas pudieron influenciar en el mecanismo global de mineralización; sin embargo, el estudio a diferentes densidades de corriente, $i = 10$ y 20 mA cm^{-2} , indica que la generación de OH^\bullet , en la superficie del BDD, es la que determina la mineralización.

Por otra parte las eficiencia de corriente integral de oxidación a $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$ (recuadro de las Fig. 4.10 (a) y 4.10 (c)), son similares para ambos cresoles y se ven favorecidas con la convección; mientras que las eficiencias de electrólisis llevadas a cabo a 20 mA cm^{-2} (recuadro de las Fig. 4.10 (b) y 4.10(d)), fueron invariantes con el número de Reynolds, además las eficiencias de mineralización alcanzadas para 10 mA cm^{-2} , son mayores que las obtenidas a 20 mA cm^{-2} .

A continuación se muestran estudios sobre consumo de energía (ecuación 2.5) para *p*- y *o*-cresol a 10 y 20 mA cm^{-2} , como función del número de Reynolds para un 60% de mineralización Fig.4.12. Es importante mencionar que en esta tesis se manejaron cinco valores de *Re*, desafortunadamente, sólo su pudieron evaluar los potenciales de celda para tres números de Reynolds, y por consecuencia sólo se presentan tres valores de consumo de energía, debido a que hubo problemas en los intervalos de medida

A partir de los potenciales de celda (E_{celda}) obtenidos a lo largo de la electrólisis, se estimó el consumo de energía para la celda FM01-LC, por medio de la ecuación 4.4 [Walsh, 1993].

$$E_c = \frac{4FE_{celd}}{\phi V_m} * \frac{1}{3.6} \quad (4.4)$$

donde E_{celd} está en $J C^{-1}$, V_m es el volumen molar en $cm^3 mol^{-1}$. El valor 3.6 es un factor de conversión que permite obtener $E_{s,VOL}$ en unidades de $KW h m^{-3}$ [Walsh, 1993].

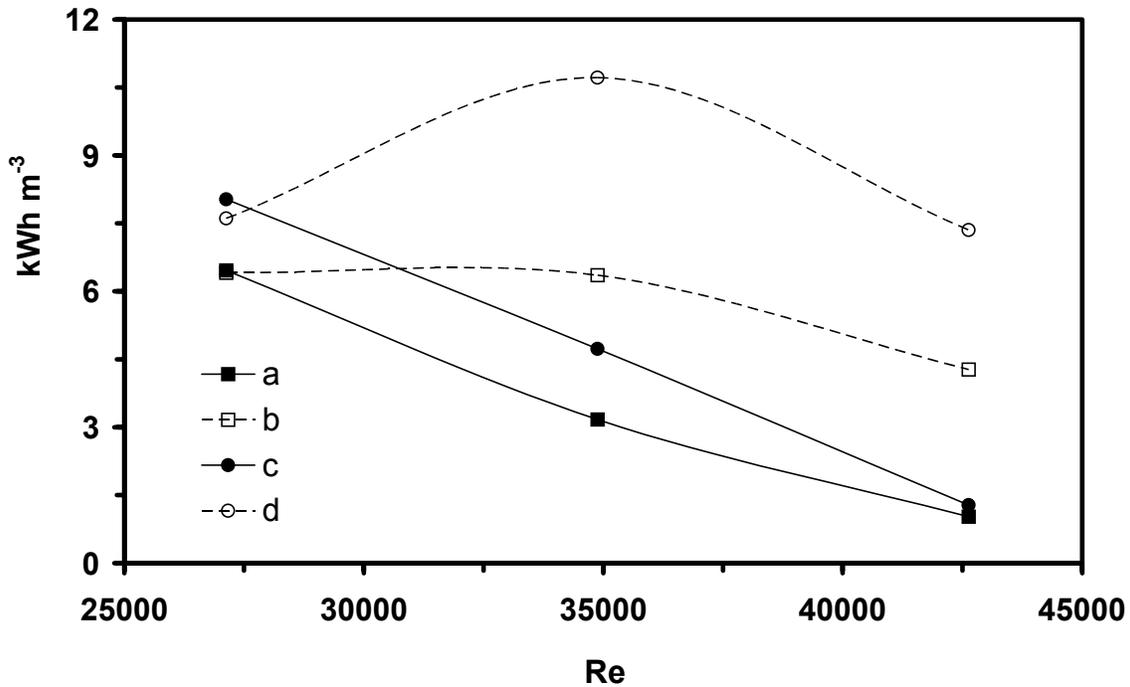


Fig. 4.11 Consumo de energía contra el número de Reynolds; $[p\text{-cresol}]_{inicial}=2 \text{ mM}$; (a) 10 y (b) 20 mA cm^{-2} ; $[o\text{-cresol}]_{inicial}=2 \text{ mM}$; (c) 10 y (d) 20 mA cm^{-2} , en $1M H_2SO_4$, evaluada al 60 % de mineralización.

Del análisis de la Fig. 4.11, para el caso de *p*- y *o*-cresol a 10 mA cm^{-2} , se observa que conforme se incrementa el número de Reynolds, disminuye el consumo de energía, esto se debe a que al aumentar el número de Reynolds, se incrementa la eficiencia de corriente de mineralización; y por lo tanto, disminuye el consumo de energía. Por otra parte, para las electrólisis a 20 mA cm^{-2} se observa que el consumo de energía para ambos cresoles es invariante con el Reynolds, además de que los valores de consumo de energía son mayores, debido a la baja eficiencia de mineralización, que fue discutida anteriormente.

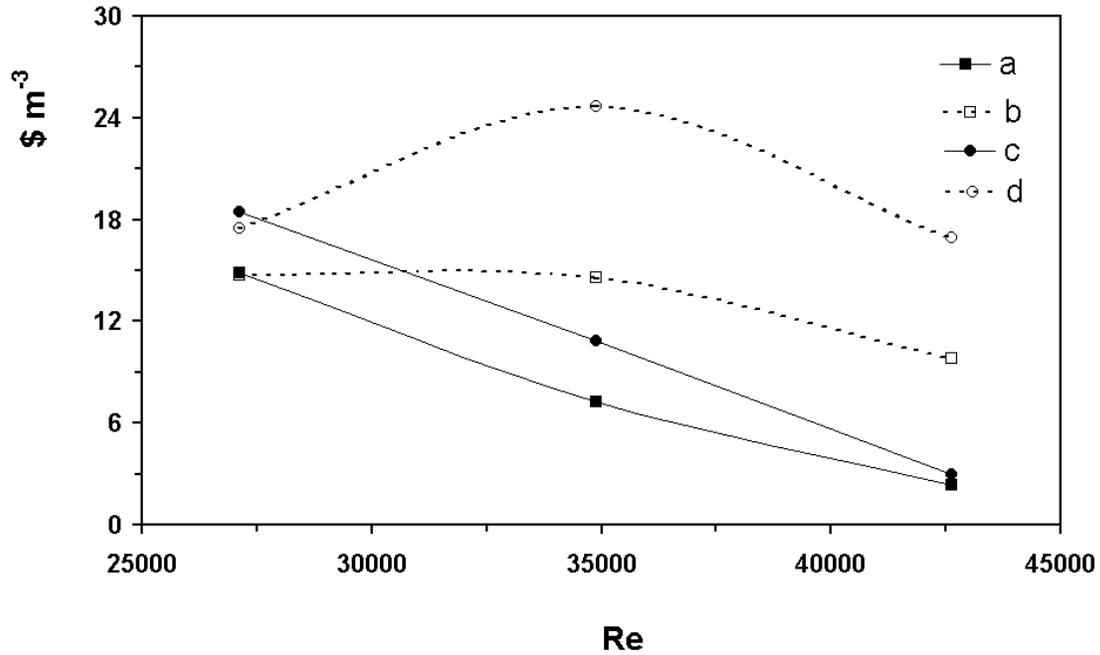
Del estudio comparativo del desempeño de la electroincineración a una $i=10$ y 20 mA cm^{-2} , para el *p* y *o*-cresol, se observó que la mineralización es favorecida a 10 mA cm^{-2} , debido a que a esta densidad de corriente se generan grandes cantidades de OH^\bullet ; mientras que a 20 mA cm^{-2} , se generan oxidantes más débiles que el OH^\bullet .

Es importante mencionar que en la bibliografía se han reportado estudios de degradación de *p* y *o*-cresol empleando ánodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$, donde se obtienen mineralizaciones inferiores a la presentadas en este trabajo, 80 %, con consumos de energía superiores a los obtenidos empleando electrodos BDD, 191.6 KW-h kg, después de pasar 24 A•h/L. De esta manera se pone en evidencia la conveniencia del uso de los electrodos BDD.

A partir de los datos de consumo de energía mostrados en la Figura 4.11, se calcularon los costos de energía por electrolisis (Figura 4.12), empleando la siguiente ecuación:

$$\text{\$}=2.3 * E_c \quad (4.5)$$

En la Fig. 4.12 se observa un comportamiento similar al de consumo de energía (Fig. 4.11) para el *p* y *o*-cresol a 10 y 20 mA cm^{-2} , esto se debe a que el costo por energía por m^3 esta directamente relacionado al consumo de la energía (ecuación 4.5). A partir de este estudio, se observa la conveniencia de obtener procesos de electroincineración eficientes, debido a que a $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, la generación de grandes cantidades de OH^\bullet favorecen la mineralización; mientras que a 20 mA cm^{-2} , la generación de oxidantes más débiles que el OH^\bullet , desfavorecen la incineración.



4.12 Costo de mineralización por electrólisis de *p* y *o*-cresol como función del número de Reynolds. $[p\text{-cresol}]_{\text{inicial}} = 2 \text{ mM}$; (a) 10 y (b) 20 mA cm^{-2} ; $[o\text{-cresol}]_{\text{inicial}} = 2 \text{ mM}$; (c) 10 y (d) 20 mA cm^{-2} , los costos fueron evaluados a un 60% de mineralización para todos los Reynolds.

Por otro lado, el efecto de la convección, en términos del número de Reynolds, para las electrólisis a $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$, disminuyen los costos de electroincineración en el reactor FM01-LC.

A través de los resultados mostrados en este capítulo, se observó que las condiciones óptimas de operación, para la electroincineración de ambos cresoles, determinadas a partir de la eficiencia de mineralización, del consumo de energía, y costos de electroincineración, fueron $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$ a un $\text{Re}=42631$.

CAPÍTULO 5



5 Conclusiones y Trabajo a futuro

5.1 Conclusiones:

Los efluentes líquidos que contienen compuestos orgánicos recalcitrantes como el *p* y *o*-cresol, constituyen un problema, debido a que los métodos de tratamiento, fisicoquímicos y biológicos, son poco eficientes.

Las tecnologías electroquímicas han demostrado su efectividad en la incineración de diferentes compuestos fenólicos con diferentes sustituyentes, empleando para tal fin electrodos BDD, destacando que la incineración de la materia orgánica ocurre de manera indirecta por medio de la generación de OH^\bullet , como producto de la oxidación del agua, sobre la superficie del BDD.

Estudios de microelectrólisis en la interfase *BDD/H₂O/H₂SO₄/cresoles* indicaron que en el intervalo de $1.7 \leq E \leq 2.2$ V vs. SSE a $i \approx 10$ mA cm⁻², la oxidación del agua ocurre con un electrón para formar el OH^\bullet . Mientras que a potenciales mayores de 2.2 V, la oxidación del agua se oxida con más de 1 electrón, formando oxidantes menos potentes que el hidroxiradical. Este mismo estudio indicó que la oxidación del *p* y *o*-cresol se lleva a cabo indirectamente vía radicales hidróxilo.

Estudios de electrólisis en el reactor FM01-LC a 10 y 20 mA cm⁻², indicaron que la mineralización es favorecida a 10 mA cm⁻², respecto de 20 mA cm⁻², debido a que en la primera densidad de corriente, la oxidación de ambos cresoles es conducida a través del radical OH•, mientras que a 20 mA cm⁻², se comienzan a formar oxidantes más débiles que el hidroxiradical. Es importante mencionar que todas las electrólisis fueron conducidas en el reactor FM01-LC, sin membrana de separación entre el ánodo y el cátodo, por lo que las reacciones catódicas pudieron influenciar en el mecanismo global de mineralización; sin embargo, la reacción anódica en el BDD es la que determina la mineralización.

La caracterización de la incineración electroquímica indicó que la convección favorece la mineralización de ambos cresoles, a 10 mA cm⁻². Sin embargo, los coeficientes cinéticos globales de degradación de ambos cresoles, fueron inferiores en dos órdenes de magnitud, que los correspondientes coeficientes de transferencia de masa reportados para el reactor FM01-LC. De esta manera se observó que la mineralización de ambos cresoles es dependiente de la convección, sin que esto signifique que el proceso se encuentra limitado por la transferencia de masa, debido a que la degradación de ambos cresoles involucra un mecanismo complejo.

La incineración del *p* y *o*-cresol llegaron a tener mineralizaciones hasta de 90 y 86%, respectivamente, después de 3 horas de electrólisis a un Re = 42631. El 10% y 14% faltante en la degradación, son subproductos obtenidos de la oxidación del *p* y *o*-cresol, que son difíciles de degradar. Estos resultados indican que el *o*-cresol es más refractario que el *p*-cresol. Por otro lado, las condiciones más favorables de la electrólisis, determinadas por medio de la eficiencia de corriente, el consumo de energía, y los costos de electrólisis, fueron: 10 mA cm⁻² con un Re = 42631.

Del estudio llevado a cabo en este trabajo de investigación, se mostró la conveniencia de emplear un reactor FM01-LC con electrodos BDD, para la incineración electroquímica de moléculas orgánicas recalcitrantes, como el *p* y *o*-cresol, hasta CO₂, observándose que las condiciones hidrodinámicas favorecen la mineralización de las moléculas orgánicas.

5.2 Trabajo a Futuro

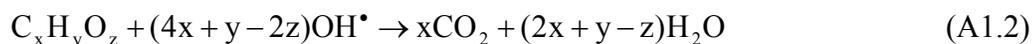
- Incrementar el porcentaje de mineralización empleando electrodos tridimensionales, para alcanzar el 100 % de mineralización, debido a que ciertas moléculas suelen ser muy tóxicas a muy bajas concentraciones.
- Identificar los sub-productos de la degradación de *p* y *o*-cresol, con el propósito de identificar, cuales son los sub-productos más difíciles de mineralizar.

ANEXO A. Desarrollo de la eficiencia de corriente de mineralización.

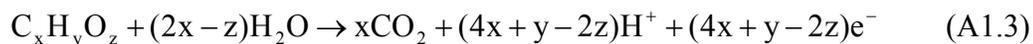
En la incineración de los compuestos orgánicos, la primera reacción que se lleva a cabo es la producción del radical hidroxilo, a partir de la oxidación del agua sobre la superficie del electrodo de BDD.



Este radical hidroxilo reacciona con el compuesto orgánico mineralizándolo, según la reacción:



Por lo tanto la reacción de oxidación anódica global para la mineralización del compuesto orgánico puede ser escrita como:



siendo $4x + y - 2z$ el número de electrones (n) intercambiados en esta reacción. Por otra parte, en la oxidación de un determinado compuesto ($A \rightarrow B + ne^-$), la eficiencia de corriente puede ser expresada como [F.C. Walsh, 1993]:

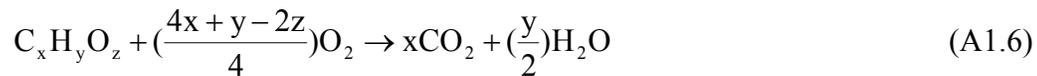
$$\phi = \frac{nVF\Delta[\mathbf{C}]}{i\Delta t} \quad (\text{A1.4})$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación anódica ($4x + y - 2z$), $\Delta[\mathbf{C}]$ es la variación en la concentración de compuestos orgánicos (mol L^{-1}) y V es el volumen de disolución (L), mientras que $i\Delta t$, corresponde a la carga total pasada al reactor, de tal manera que si toda la carga pasada se ocupará para

transformar al compuesto $C_xH_yO_z$ a $CO_{2(g)}$ (ec. A1.3), entonces $\phi=1$. Reescribiendo la ecuación A1.4 para una degradación electroquímica de orgánicos, la eficiencia de corriente de mineralización puede ser definida como:

$$\phi = \frac{(4x + y - z)FV\Delta[C]}{i\Delta t} \quad (A1.5)$$

Es importante mencionar que en las reacciones de electro-oxidación de compuestos orgánicos se pueden obtener una gran variedad de subproductos orgánicos, antes de formar CO_2 ; por lo tanto, es necesario hacer el seguimiento adecuado de la electro-incineración por medio de la demanda química de oxígeno (DQO), que es una medida indirecta de la cantidad total de materia orgánica presente en la solución. La medición de la DQO, es la equivalencia en moles de oxígeno necesarios para mineralizar la materia orgánica de acuerdo con la ecuación:



Para determinar la concentración de oxígeno ($[O_2]$), necesario para mineralizar al compuesto orgánico $C_xH_yO_z$ con una concentración $[C]$, la $[O_2]$ se relaciona con $[C]$ de acuerdo a la estequiometria de la ecuación A1.6, dando la siguiente expresión:

$$[O_2] = \left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right)[C] \quad (A1.7)$$

Es importante mencionar que la $[O_2]$ se le conoce como la demanda química de oxígeno (DQO), de esta manera:

$$DQO = \left(\frac{4x + y - 2z}{4}\right)[C] \quad (A1.8)$$

Despejando [C] de la ecuación A1.8 se tiene:

$$[C] = \frac{4DQO}{4x + y - 2z} \quad (A1.9)$$

Finalmente, sustituyendo A1.9 en A1.5, se llega a la expresión de la eficiencia de corriente de mineralización en función de la DQO:

$$\phi = \frac{4FV(\Delta DQO)}{i\Delta t} \quad (A1.10)$$

Donde el $\Delta DQO = DQO_{t=0} - DQO_{t+\Delta t}$, y se encuentra en mol O₂ L⁻¹. Es importante mencionar que la ecuación A1.10, es útil para el análisis de la eficiencia de electro-incineración de cualquier tipo o tipos de compuestos orgánicos, presentes en la disolución, debido a que ésta se encuentra expresada en términos de la DQO.

BIBLIOGRAFIA

D.A. Abramowic. Aerobics and anaerobic biodegradation of PCBS: A review, Crit. Rev. Biotechnology; 12 (1990) 37.

P.D. Alves, M. Spagnol, T. Germano, R. Adalgisa. Investigation of the influence of the Anode Composition of DSA-type Electrodes on the Electrocatalytic Oxidation of Phenol in Neutral Medium. J. Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 626.

J.C. Angus; H.B. Martin; U. Y Evstefeeva,. B. Miller; N. Vinokur. A new mechanism for the first carbon-carbon bond formation in the MTG process. New Diamond Front. Carbon Technol. 9 (1999) 175.

J. Arthur and Forrest. Current Distribution in a Chlor-Alkali membrane Cell experimental Study and Modeling. Desalination 149 (1889) 375.

A.J. Bart, Larry R.Faulker. Electrochemical Methods USA (1980), p136-159.

M.M. Baizer. Organic Electrochemistry, an Introduction and a guide. Ed. Marcel Dekker, ONC (1993) New York 10016.

E.J. Bouwer and J.B.Zehnder. Bioremediation of organic compounds-putting microbial metabolism to work. Trends Biotech. 11 (1993) 287.

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

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

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

C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond and D. Robinson. Studies of Space-Averaged Mass Transport in the FM01-LC Laboratory Electrolyser. J. of Appl. Electrochem. 22 (1992) 631.

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

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

- B. Correa-Lozano, Ch. Comminellis, A. De Battisti. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 970.
- L. Chem, S.H.Lin. Electrocoagulation of Chemical polishing (CMP) Wastewater Fabrication. *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 205.
- R. Chen, J. Pignatello. Role of quinona intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environm. Sci. Tech.* 31 (1997).
- R.A. Dobbs, R.T. Williams. Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal. Chem.* 35 (1963) 1064.
- T.A. Egerton, P.A. Christensen. Photoelectrocatalysis Process in Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. S. Parsons, Editor. 2004, IWA: London.
- Sh. Feng, Ch. Xueming; G. Ping; Ch. Guohua. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 987.
- J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León; G.W. Reade; F.C. Walsh. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 230.
- D.Gandini, Ch. Comminellis, E. Mahe. Oxidation of Carboxylic Acids at Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1345.
- D. Gandini, P.A. Michaud, I. Duo, E. Mahe, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comminellis. *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 9 (1999) 303.
- M. Gattrell, D. Kirk. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 997.
- A. Gatchett. Soil Washing technology removes organics from fine and coarse grained soil. *Tech. Trends, EPA 542-N-93-010*, 1993.
- J. D. Genders and D. Pletcher (Eds.), *Electro synthesis from Laboratory to Pilot to Production*, The Electro synthesis Co. Inc., Lancaster, New Jersey (1991), p.219.
- L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comminellis, V. Vatis. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D78.
- M. Griffiths, C. Ponce de León and F. C. Walsh. Mass Transport in the Rectangular Channel of a Filter- Press Electrolyzer. *AIChE* 51 (2005) 682.
- L. Janssen, Koene L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chem. Eng. J.* 85 (2002) 137.

Kleerebezem, Macarie. Treating industrial wastewater anaerobic digestion comes of age. Technical University of Delft and Herve (2003).

M. Komatsu, T. Narasinga, A. Fujishima. Detection of Hydroxyl Radical Formed on an Anodic ally Polarized Diamond Electrode Surface in Aqueous Media. Chem. Letters 4 (2003) 396.

U.S Kulkarni, S.G. Dixit. Purification by catalysers wastewater. Ind. Eng. Chem. Research. 30 (1991) 1916.

S. Kuwabata, R. Tsuda. Convention of wastewater to methanol with use of enzymes as biocatalysts.. Chem. Letters (1993), 1613.

F. Montilla, P.A.Michaud, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. Electrochim. Acta 47 (2002) 3509.

X.Y. Li, Y. H. Cui, Y. Feng, Z. Xie, J. Gu. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. Water Research 39 (2005) 1972.

R.H. Lima Leite, P. Cognet, A.-M. Wilhem, H.Delmas. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation. Chem. Eng. Sci. 52 (2003) 767.

B. Marselli, J.Garcia, P.A. Michaud. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. J. Electrochem. Soc. 3 (2003) D79M.

A.I. Medalia. Test for traces of organics matter in water. Anal. Chem. 23 (1951) 1318.

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

W.A. Moore, R.C. Kroner, C.C. Ruchhof. Dichromate reflux method for determination of oxigen consumed. Anal. Chem. 21(1949) 953.

M.T. Oropeza Guzmán, C. Ponce de León Albarrán, Ignacio González Martínez. Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. México D.F. (2000), UAM. P. 42-46

P. Orris, L. Chary, K. Perry. Persistent organic pollutants and human health persistent organic pollutants project. World Federation of Public Health Association (2000).

M. Palomar. Applications of Analytical chemistry in environmental research. (2005) p. 79.

M. Panizza, G. Cerisola. Applications of diamond electrodes to electrochemical processes. Electrochim. Acta 34 (2005) 3509.

M. Panizza, G. Cerisola. Electrochemical oxidation of aromatic sulphonated acids on a boron-doped diamond electrode. *Int. J. Environ. and Pollution* 27 (2006) 64.

D. J. Picket. *Electrochemical Reactor Design*. 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam (1979).

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

A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas. Oxidation at boron doped diamond electrodes: an effective method to mineralise triazines. *Electrochimical Acta* 50 (2005) 1841.

Y. V. Pleskov, Y. E. Evstefeeva, M. D. Krotova, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, E.N. Loubnin, and A.V. Khomich. Effect of crystal structure on the electrochemical behavior of synthetic semiconductor diamond: Comparison of growth and a nucleation surfaces of a coarse-grained polycrystalline film. *J. Appl. Electrochem.* 68 (1987) 381.

Y. V. Pleskov. Synthetic diamond in electrochemistry. *Russian Chem. Reviews* 68 (1999) 381.

D. Pletcher. *A First Course in Electrode Processes*. The Electrochemical Consultancy (1991). New York USA.

D. Pletcher, F. C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*, 2nd Edn., Chapman & Hall, London (1990), p. 146.

M. A. Quiroz, S. Ferro. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2004) 227.

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

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

T. R. Ralph, M. L. Hitchman, J. P. Millington and F. C. Walsh. The Importance of batch electrolysis conditions during the reduction of l-cystine hydrochloride. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) D54.

T.R. Ralph, M.L. Hitchman, F.C. Walsh. Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters. *Electrochim. Acta* 41 (1996) 591.

D. Szanto, P. Trinidad, F. Walsh. Evaluation of carbon electrodes and electro synthesis of coumestan and catecholamine derivatives in the FM01-LC electrolyser. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1997) 251.

N.B. Tahar and A. Savall. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by carbon a Ta/PbO₂ anode. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3427.

F.C. Walsh. *A First Course in Electrochemical Engineering*. The Electrochemical Consultancy, England (1993), p148, p 273.

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

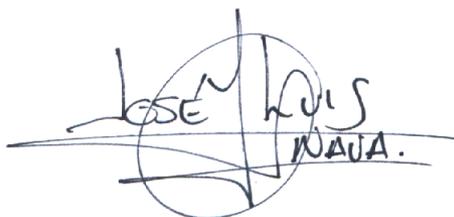
L. Wojarovits, G. Foldiak, M. D'Angelantonio, S. Emmis, Mechanism of OH radical-induced oxidation of p-cresol to p-methylphenol radical. *Research Chem. Intermediate* 4 (2002) 373.

A. A. Wragg, A. A. Leontaritis. Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors. *Chem. Eng. J.* 66 (1997) 1.

Ch. Xueming, Ch. Guohua; L.Y. Po. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2449.

J.F. Zhi, H. Wang, T Nakashima, T. N. Roa, A. Fujishima. Electrochemical incineration of organic pollution on boron-doped diamond electrode evidence for direct electrochemical oxidation pathway. *J. Phys. Chem. B* 48 (2003) 13389.

Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Ignacio González Martínez y la co-dirección del Dr. José Luis Nava Montes de Oca, en el área de Electroquímica de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

A handwritten signature in blue ink. The signature consists of a circle with a vertical line through it, and a horizontal line crossing the circle. The name "JOSE LUIS NAVA." is written across the circle and the lines.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, la beca que se me otorgo durante el desarrollo de estos estudios de maestría.