



UNIVERSIDAD

AUTÓNOMA

METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

Oxidación Electroquímica del ácido oxálico por medio de electrodos DSA de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en un reactor electroquímico FM-01.

TESIS

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

I.Q.I. Patricia Sotelo Mazón

Asesora: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine.

Enero 2011

Oxidación Electroquímica del ácido oxálico por medio de electrodos DSA de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en un reactor electroquímico FM-01.

Página

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

1

Capítulo 1. FUNDAMENTOS.

1.1 Antecedentes.

1

1.2 Tecnologías para el tratamiento de compuestos orgánicos
recalcitrantes en aguas residuales.

2

1.3 Oxidación Electroquímica

4

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

6

1.3.2 Historia y propiedades de los DSA

8

1.3.3 Oxidación Electroquímica del ácido oxálico

10

1.3.4 Electrodos DSA: Una introducción al comportamiento de los
óxidos metálicos IrO₂, SnO₂ y Sb₂O₅.

16

Capítulo 2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

18

Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Equipos y materiales utilizados en el estudio de la electrólisis en la
Oxidación Electroquímica.

19

3.1.1 Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis

19

3.1.2 Reactor FM-01 utilizado para los estudios de macroelectrólisis

20

3.2 Metodología para los estudios de electrólisis

24

3.2.1 Experimentos de microelectrólisis	24
3.2.2 Experimentos de macroelectrólisis en el reactor FM-01	26

Capítulo 4. RESULTADOS.

4.1 Resultados de microelectrólisis	31
4.1.1 Resultados de la reacción de oxidación del agua en 1M Na ₂ SO ₄ la reacción de oxidación del agua y de la reacción de oxidación del ácido oxálico en 1 M Na ₂ SO ₄ y 1000 ppm ácido oxálico con el electrodo Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ .	31
4.2 Resultados de macroelectrólisis.	37
4.2.1 Resultados del progreso de la oxidación del ácido oxálico modificando el número de Reynolds (Re)	37

Capítulo 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Discusión de resultados de microelectrólisis de la reacción de oxidación del agua en 1M Na ₂ SO ₄ pH=2, aj. H ₂ SO ₄ y la de la reacción de oxidación del agua y de la reacción de oxidación del ácido oxálico en 1 M Na ₂ SO ₄ pH=2 aj.H ₂ SO ₄ y 1000 ppm ácido oxálico con el electrodo Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ .	46
5.2 Discusión de resultados de macroelectrólisis en el reactor FM-01.	49

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICES

APENDÍCE A. Técnicas Analíticas.

A1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

A2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)

APENDÍCE B. Técnicas Electroquímicas.

B1. Voltamperometría cíclica

B2. Cronoamperometría

APENDÍCE C. Preparación del electrodo $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

C.1. Preparación de los electrodos DSA $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ utilizando el método de Peccini o de descomposición térmica

INTRODUCCIÓN.

El agua es un recurso natural no renovable; solo el 3% del agua del planeta está disponible para consumo humano. La sobreexplotación de este recurso para las actividades humanas ha provocado su escasez en ciertas zonas del globo terráqueo, así como la contaminación. Relativo a este segundo rubro, se han creado tecnologías capaces de remover los contaminantes del agua, aunque no por completo.

Ciertas industrias, como la farmacéutica y la alimenticia, por mencionar algunas, generan en sus procesos considerables cantidades de aguas residuales, donde los contaminantes que predominan son los compuestos orgánicos. Por tal motivo, debe aplicarse un tratamiento a estos efluentes ya sea para su recuperación o desecho.

Existen tecnologías para la remoción de los compuestos orgánicos en las aguas residuales como la extracción de estos componentes de la fase acuosa por medio de aire, procesos biológicos, adsorción en carbón activado y los procesos de oxidación avanzada (Ibanez et al,1999). Estos últimos son de gran interés, ya que en los otros no alcanzan eficiencias altas y los gastos de operación son elevados. Además, en los procesos de oxidación avanzada es posible generar un fuerte oxidante a partir de la oxidación del agua en un sistema electrolítico.



El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) es capaz de oxidar compuestos orgánicos hasta CO_2 . La oxidación de los compuestos orgánicos puede llevarse a cabo en la superficie del electrodo (oxidación directa) o por medio de la producción de los radicales hidroxilo en la superficie del electrodo y la oxidación de los compuestos orgánicos en el seno de la solución electrolítica (Scialdone et al, 2009).

Existen una gran variedad de electrodos que son capaces de oxidar los compuestos orgánicos; cada uno de ellos, dependiendo del material que esté constituido, posee su propia eficiencia de oxidación. Los electrodos de Diamante Dopado con Boro o BDD (por sus siglas en inglés), han mostrado eficiencias hasta del 80% para la oxidación de compuestos orgánicos, pero son extremadamente caros. Existen opciones más rentables para esta finalidad: los ánodos dimensionalmente estables o DSA (por sus siglas en inglés). Los electrodos DSA, están constituidos de un soporte de Ti con recubrimientos

de óxidos de metales de transición como el Ir, Ta, Ru, Sn y Sb, por mencionar algunos; todos presentan buenas propiedades electrocatalíticas en medio ácido, propiedades capaces de oxidar los compuestos orgánicos hasta en un 50%. Algunos de estos electrodos que se han reportado son Ti/PbO₂, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅, Ti/SnO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅ y Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₃O₅ (Martinez et al, 2004). Tales electrodos se obtienen por medio del método Peccini, en el cuál se aplican los óxidos de los metales catalizadores sobre el soporte de Ti, barnizando el soporte con un precursor polimérico que contienen los óxidos. Posteriormente se introducen en muflas a dos diferentes temperaturas con la finalidad de activar los metales catalizadores.

Debido a la demanda industrial, es necesario realizar el proceso de oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos, y más aún de los compuestos orgánicos recalcitrantes (COR), tales como fenoles y ácidos carboxílicos, en gran escala. No obstante lo anterior, existe todavía desconocimiento de los parámetros óptimos de operación. Para subsanar dichas carencias se han diseñado reactores electroquímicos nivel piloto, como el FM-01-LC. Tales reactores pueden operar bajo condiciones de transferencia de masa controlada, y por eso son ideales para estudiar el efecto de diferentes variables (Walsh, 1993). En esta investigación se pretende estudiar, en el reactor FM-01-LC, las condiciones que afecten la oxidación del ácido oxálico, ya que es un compuesto orgánico recalcitrante que no ha sido posible oxidar a CO₂ por medio de otros procesos no electroquímicos. Este compuesto es importante porque también es el último de los intermediarios en la ruta de oxidación para muchos compuestos orgánicos. La oxidación en el reactor electroquímico, se llevará a cabo partiendo de condiciones de potencial y densidad de corriente, obtenidas a partir de estudios de microelectrólisis de los electrocatalizadores tipo DSA de Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅.

CAPITULO I. FUNDAMENTOS.

1.1 ANTECEDENTES.

En diversos tipos de industrias como por ejemplo la alimenticia y la farmacéutica, se producen efluentes con un elevado contenido de compuestos orgánicos, los cuáles pueden afectar el equilibrio ecológico debido a su alta toxicidad. Por esta razón, es necesario eliminar o disminuir la concentración de estos compuestos orgánicos antes de su desecho. Para esta finalidad se han diseñado diversas tecnologías capaces de remover estos compuestos y/o transformarlos a compuestos orgánicos de más baja toxicidad, como por ejemplo el CO₂. Sin embargo, durante la aplicación de la transformación se pueden generar intermediarios, a partir de los compuestos iniciales, aun más recalcitrantes. Un ejemplo de estos intermediarios es el ácido oxálico (Brillas, 2001) cuando se aplican procesos biológicos de oxidación (Martínez et al, 2000) o de oxidación avanzada (Ibanez y Rajeshwar, 1999). Es el último intermediario de la serie de reacciones de oxidación antes de transformarse a CO₂. Por lo tanto, es necesario aplicar tecnologías selectivas para la remoción de los ácidos carboxílicos (especialmente el ácido oxálico) en las aguas residuales. De esta manera se podría disminuir el impacto ambiental en los cuerpos de agua donde estos efluentes serán descargados.

1.2. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS RECALCITRANTES EN AGUAS RESIDUALES

Las tecnologías recomendadas por su selectividad para la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes en aguas residuales, se resumen a continuación (Ibanez y Rajeshwar, 1999):

a) Extracción con aire.

Se lleva a cabo en una torre empacada de aeración donde se remueven los compuestos orgánicos de la fase acuosa con aire; opera bajo el principio de la ley de Henry, por medio del concepto de los coeficientes de partición del soluto entre la fase acuosa y la fase gaseosa. Por lo tanto esta tecnología solo aplica a los compuestos orgánicos volátiles (COV), que una vez que se encuentran en la fase gaseosa pueden ser destruidos por combustión. Desafortunadamente esta tecnología presenta dos limitantes: la primera es que solo aplica a los COV y la segunda es que son removidos de una fase acuosa pero al mismo tiempo contribuyen a contaminar la fase gaseosa.

b) Tratamiento con microorganismos (procesos biológicos).

Se llevan a cabo en bioreactores, en los cuales los microorganismos como hongos, bacterias y algas, degradan biológicamente los compuestos orgánicos en presencia de O_2 , con la finalidad de reducir la concentración de estos contaminantes a niveles aceptables. Las limitantes de estos procesos es el transporte de O_2 a las zonas donde se encuentran los microorganismos. Para la remoción de orgánicos clorados u otros compuestos recalcitrantes, este método no es eficiente.

c) Adsorción.

Se lleva a cabo en un lecho empacado con carbón activado granular, a través del cual fluyen las aguas residuales. Los compuestos orgánicos se acumulan en el carbón activado. La limitante de esta tecnología es la regeneración del carbón activado, el cual se calienta a $950^\circ C$ para favorecer la combustión de los compuestos orgánicos que se encuentran acumulados en el carbón. Sin embargo,

aunque los compuestos orgánicos se removieron del agua, al momento de su incineración, se producen emisiones gaseosas contaminantes.

d) Procesos de Oxidación avanzada.

Estos procesos se caracterizan por la generación de radicales libres ($^{\circ}\text{OH}$), los cuáles debido a su alta reactividad son capaces de oxidar los compuestos orgánicos. A continuación se mencionan dichos procesos:

- Fotólisis homogénea (UV/H₂O₂ y UV/O₃): Se aplica luz UV para la fotólisis del H₂O₂ ó del O₃ para generar el radical $^{\circ}\text{OH}$.
- Radiolisis: Se aplica radiación gamma al agua residual; los radicales $^{\circ}\text{OH}$, también se producen en esas condiciones.
- Procesos de oxidación sin radiaciones: No emplean luz UV pero los radicales $^{\circ}\text{OH}$ se generan en presencia de reactivo de Fenton ó de O₃ ó H₂O₂ en pH alcalino.
- Fotólisis heterogénea o fotocatalisis: Se utiliza un catalizador semiconductor y una fuente de luz para que se lleven a cabo las reacciones fotoelectroquímicas en la cercanía o sobre la superficie de las partículas de catalizador.

Las limitantes de estos procesos son los siguientes: debido al tiempo de vida media (Komatsu et.al 2003) (10^{-9} s) tan reducido del radical $^{\circ}\text{OH}$, es difícil controlar la cantidad producida de los mismos, ya que los radicales que no participan en la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos, se convierten nuevamente en H₂O₂ y O₃, por lo tanto no participan en la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos.

1.3 . OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Debido a los problemas de estabilidad química del radical $^{\circ}\text{OH}$ en los procesos anteriores, la oxidación electroquímica es un proceso interesante, ya que los radicales $^{\circ}\text{OH}$ pueden producirse a través de la reacción de oxidación de la misma agua, en la superficie de un electrodo. Por ejemplo, un electrodo DSA, puede realizar la oxidación directa, ya que los compuestos orgánicos se oxidan en la superficie del electrodo. Existe también otro tipo de oxidación llamada oxidación indirecta, en la cual los radicales $^{\circ}\text{OH}$, se producen en la superficie del electrodo, pero estos se transportan al seno de la solución donde se encuentran los compuestos orgánicos y ahí se lleva a cabo este tipo de oxidación (Martínez y Ferro, 2006). Sin embargo, si este electrodo opera a potenciales menores al del radicales hidroxilo, se produce otros agentes oxidantes como H_2O_2 u O_3 que solo oxidan parcialmente a los orgánicos. A continuación se muestra en la Tabla 1, los potenciales estándar de los diferentes agentes oxidantes (Egerton y Christensen, 2004).

Tabla 1.1. Potenciales estándar de diferentes agentes oxidantes.

Especie	E_0 (V, 25° C)
Flúor	3.03
<u>Radical Hidroxilo</u>	<u>2.80</u>
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical per hidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Acido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
yodo	0.54

1.3.1 Mecanismo de las reacciones de oxidación del agua en electrodos DSA (Comminellis y De Battisti, 2003).

El mecanismo de la oxidación del agua se muestra en la Figura 1.1, en donde lo más importante es la formación del radical $^{\circ}\text{OH}$ por parte de los sitios activos (M) de los electrodos DSA. Sin embargo, si estos electrodos no operan a condiciones de potencial y densidad de corriente adecuadas, en la reacción de oxidación del agua se producen agentes oxidantes como O_2 o H_2O_2 , los cuales son menos fuertes que el radical $^{\circ}\text{OH}$.

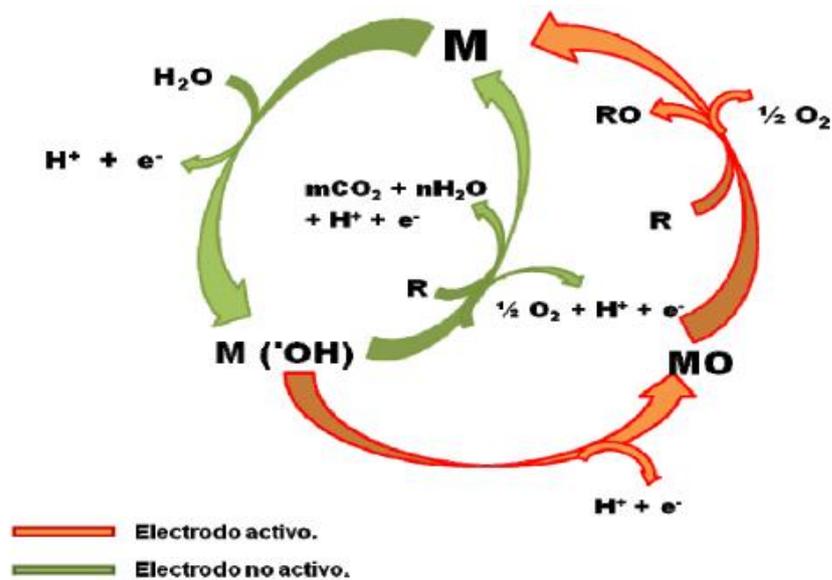
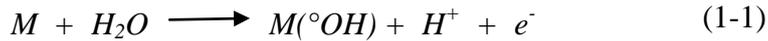


Fig.1.1 Esquema general del mecanismo de oxidación del agua de los electrodos DSA.

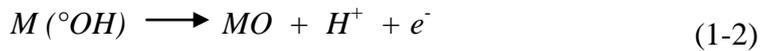
A continuación se describen detalladamente la secuencia de reacciones en los electrodos DSA, mediante los mecanismos electrodo activo y no activo involucrados en el esquema de la Figura 1.1. Ambas vías dependen del potencial y densidad de corriente del electrodo; por lo tanto, estos parámetros deben ser los adecuados para encontrar una ruta de oxidación.

a) Vía del electrodo activo.

La primera reacción (1-1) que se lleva a cabo es la oxidación del agua sobre la superficie del electrodo específicamente en los sitios activos M de los metales electrocatalizadores:



Una vez que el electrodo está activado, se puede llevar a cabo una reacción (1-2) entre el radical $^{\circ}OH$ y el sitio activo del metal M , para formar un superóxido (MO):



Debido a que en la siguiente reacción (1-3) está presente el par redox MO/M , este actúa para oxidar los compuestos orgánicos. Sin embargo, también existe una reacción de competencia (1-4) la cuál es la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO), a consecuencia de la descomposición química del superóxido (MO):



b) Vía del electrodo no activo.

Debido a las interacciones débiles entre el radical $^{\circ}OH$ y la superficie del electrodo, los radicales $^{\circ}OH$ oxidan los compuestos orgánicos (1-5), sin tener que pasar por la formación del superóxido:



Donde:

R=Compuesto orgánico

m y n =Coeficientes estequiométricos relacionados con la molécula orgánica

Sin embargo, se ha reportado que los electrodos DSA tienen un tiempo de vida muy corto (Xueming y cols, 2005) para aplicaciones de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos, la cuál es una limitante ya que este tipo de electrodos son una opción eficaz.

1.3.2 Historia y propiedades de los DSA (Trassati et al; 1999).

En 1968, los óxidos metálicos en los electrodos revelaron su potencial al utilizarse en celdas industriales aunque estos materiales aún no tenían el reconocimiento por parte de la comunidad electroquímica. La primera investigación a escala de laboratorio se realizó en las instituciones R and D por Beer. Sin embargo en ese entonces algunas de las teorías conocidas para explicar el buen desempeño de los DSA eran sobrevaloradas, ya que se carecía de fundamentos para la investigación de estos electrodos y el estado del arte de la ciencia de los materiales.

Un primer punto de discusión fue que los óxidos sintetizados eran semiconductores y que su conductividad aumentaba si se agregaba un metal, formando óxidos mixtos (Hayfeld y cols, 1998). De hecho la conductividad de pocos óxidos de metales preciosos que se descubrió por medio de la electroquímica acercó a esta área aún más a la ciencia de materiales. Por lo tanto, la alta conductividad de la capa activada de óxidos mixtos es una de las razones del buen rendimiento de los DSA. La desventaja es que si los óxidos son semiconductores, la caída de potencial en el sólido habrían sido una gran desventaja para su aplicación (Rogers y cols, 1969), (Honig y cols, 1980).

El segundo punto de discusión fue que mientras los electrodos de grafito se utilizaban masivamente como soporte, los electrodos DSA utilizaron como soporte al Ti, en forma de redes o mallas de este metal (Horacek y cols, 1971, De Nora y cols, 1971, Koziol y cols, 1977). En ese entonces, las celdas de Hg reportaron una mejor estabilidad química de los DSA debido al incremento del tiempo de vida de los electrodos, además de que los DSA contribuyeron a la reducción de la zona interfacial electrodo-electrolito. La ventaja de utilizar el Ti como soporte es que pueden utilizarse diferentes métodos de

preparación de los DSA, tales métodos son los responsables de la síntesis de los óxidos mixtos.

Considerando los dos puntos anteriores, se concluye que los óxidos de los DSA no son los mejores electrocatalizadores, comparadas con aleaciones Pt-Ir, pero son excepcionales por su versatilidad.

El éxito industrial de los DSA se debe a sus propiedades electrocatalíticas, razón por la cuál en 1971, los fundamentos de investigación de esa época encontraron muchas variables que también influían en el desempeño de los DSA. Las investigaciones se enfocaron al estudio del ciclo de vida de los materiales, de la preparación a la caracterización y las pruebas, las cuáles permitían evaluar las propiedades de los electrodos y encontrar los factores responsables de su comportamiento. Tales estudios involucraron aspectos de la química de superficies, superficie física, química del estado sólido, física del estado sólido, además de técnicas electroquímicas, numerosas técnicas espectroscópicas y estructurales, las cuáles aportan a la investigación el carácter interdisciplinario de la ciencia de materiales.

El principal propósito de la electrocatalisis fundamental moderna es establecer correlaciones de estructura y actividad y no solo correlaciones actividad-preparación. Los óxidos de los electrodos por si mismos, presentan una verdadera evidencia de fenomenos electrocataliticos. La capa activa sobre el soporte inerte (Ti) consiste de cristalitos, los cuales juegan un papel importante. El tamaño de los cristalitos se incrementa con el incremento de la temperatura de preparación del electrodo. Por lo tanto, el área en la superficie decrece, esto se manifiesta porque la carga superficial voltamperométrica decrece, la cual mide el número de protones intercambiados con la solución durante un ciclo de potencial (Trassati et al, 1991). Una variación en el tamaño de cristalito no involucra cambios en la velocidad de reacción o el mecanismo, salvo excepciones como los electrodos RuO_2 preparados con un incremento de temperatura, muestran un incremento en la pendiente de Tafel para la evolución de O_2 (Lodi y cols, 1978). Un cambio en la pendiente de Tafel involucra un cambio en el mecanismo.

La actividad y estabilidad en electrocatalisis son dos conceptos que siempre estarán relacionados y ninguno de ellos debe definirse individualmente. La estabilidad es la principal razón por la cual estos electrodos han tenido éxito, de ahí su definición de DSA. Diversas investigaciones acerca de estos materiales consideran tres factores para corroborar lo anterior: (a) la formación de productos solubles en la superficie, (b) resistencia mecánica y (c) conductividad electrónica. La actividad en los DSA se ha

identificado cuando las reacciones redox suceden en la superficie de los iones metálicos de transición, los cuáles actúan como sitios activos.

Finalmente los electrodos DSA han contribuido a que la electroquímica sea más interdisciplinaria ya que para llevar a cabo el estudio de estos electrodos se necesita de otras disciplinas como la ciencia de materiales, química de superficies, física de superficies y catálisis.

1.3.3 Oxidación Electroquímica de ácido oxálico.

En la sección anterior, se discutió el propósito del proceso de la oxidación electroquímica (oxidación completa de los compuestos orgánicos a CO₂ o la conversión de compuestos orgánicos recalcitrantes a compuestos biodegradables), (Pulgarin y cols, 1994).

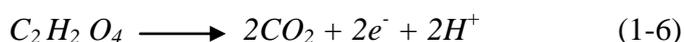
Para la oxidación de cualquier compuesto orgánico, el material del electrodo juega un papel importante debido a que la reactividad del radical °OH depende de la naturaleza del electrodo, ya que sus características son la base de las etapas de los mecanismos de la transferencia de oxígeno. La reactividad del electrodo depende de su propia naturaleza, de los altos sobrepotenciales de oxígeno que el mismo electrodo alcance ya que esta característica es representativa de un buen rendimiento de esta reacción. Sin embargo, existen electrodos que no poseen dicha característica (bajos sobrepotenciales de oxígeno) y son conocidos como ánodos dimensionalmente estables o DSA (por sus siglas en inglés) (Martínez y cols, 2004).

Existen compuestos orgánicos que vía electroquímica se oxidan a mayor tiempo debido a su estabilidad química, por ejemplo, los ácidos carboxílicos. Sin embargo, son compuestos biocompatibles o biodegradables que fácilmente pueden oxidarse por medio de procesos biológicos (Comninellis, 2003). Algunos ácidos carboxílicos, como el ácido oxálico, son de interés en este tipo de investigaciones ya que es el último de intermediario de un sinnúmero de compuestos orgánicos (fenoles y ácido coumarico) antes de oxidarse a CO₂ (Scialdone y cols. 2009).

A continuación, se describe el comportamiento electroquímico de diferentes electrodos (de acuerdo a la literatura) con respecto a la oxidación electroquímica del ácido oxálico.

- **Electrodo Ti/IrO₂-Ta₂O₅**

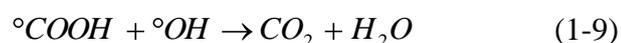
VC: A diferentes velocidades de barrido (50,100 y 250 mV s⁻¹), se conserva el intervalo de potencial de 1 a 1.2 V vs. SCE donde se generan los radicales °OH a la misma concentración 100 mM de AO. No se observan cambios importantes en la forma de las curvas de polarización solo un incremento de corriente en el intervalo de potencial de la reacción de evolución de oxígeno (r.e.o). Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄ (Martinez y cols. 2004). Se ha reportado que este electrodo tiene una mejor estabilidad anódica y actividad catalítica que los electrodos que solo tienen IrO₂ y en este electrodo se propuso la siguiente reacción (Scialdone y cols. 2009):



En el caso de este electrodo, en las curvas de polarización se observó que la oxidación del AO, se lleva a cabo en la superficie del IrO₂ llevándose a cabo una oxidación electroquímica directa.

- **Electrodo Diamante Dopado con Boro (BDD, siglas en inglés).**

VC: Alta electroactividad del AO en este electrodo debido a que su oxidación se lleva a cabo 0.1 V antes de r.e.o. (Intervalo de potencial de generación °OH entre 1.85 y 1.95 V vs SCE. Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄ (Martinez y cols. 2004). La oxidación del AO, se lleva a cabo sobre la superficie de este electrodo, ya que los radicales oxidrilo no se encuentran adsorbidos como en el caso de los electrodos DSA. La débil interacción entre el AO y el BDD, no favorece que la oxidación del AO sea rápida. Un mecanismo propuesto por Comninellis (Comninellis, 2000) para este electrodo es el siguiente:



El mecanismo anterior se estableció de acuerdo a la hipótesis de que los radicales oxidrilo reaccionan con el AO en la fase solución (no en la superficie del electrodo).

En la literatura se mencionan dos procesos de fabricación para el BDD (Ivandini y cols, 2006): el primero llamado depósito químico de vapor con plasma de hidrógeno y el segundo depósito químico de vapor con plasma de oxígeno. En el primero, el electrodo obtenido lo han llamado ad-BDD y en el segundo oa-BDD. En esta referencia se explica el porqué algunos electrodos BDD tienen una débil adsorción de los radicales °OH, esto es a consecuencia de que en el segundo proceso donde se obtiene el ao-BDD, la superficie tiene carga negativa y por lo tanto es más difícil llevar a cabo la oxidación de moléculas con carga negativa como el ácido oxálico debido a los dos grupos carboxilo y esto genera una repulsión de la superficie del ao-BDD. En cambio si se tienen moléculas con carga positiva este electrodo es ideal debido a que existe una atracción electrostática. Por lo tanto debido a lo que se explicó anteriormente es necesario realizar la oxidación del ácido oxálico con un electrodo ad-BDD.

- **Electrodo Ti/PbO₂**

VC: Incremento en la densidad de corriente a diferentes velocidades de barrido (50,100 y 250 mV s⁻¹), cuando el AO se agrega (concentración 100 mM) Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄ (Martinez y cols. 2004). Este electrodo es un claro ejemplo de un material que alcanza un alto sobrepotencial con respecto a la r.e.o. y puede ser eficiente en la oxidación de compuestos orgánicos, debido a la interacción del Pb^{IV} con los grupos carboxilos. Sin embargo, el Pb^{IV} es considerado también como contaminante.

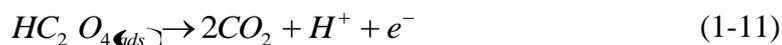
- **Electrodo Au policristalino**

VC: La oxidación del AO en este electrodo se lleva a cabo en un amplio intervalo de potencial entre 0.75 y 1.7 V vs SCE (a diferentes velocidades de barrido: 50,100 y 250 mV s⁻¹) ya que en este intervalo la superficie del metal se encuentra sin oxidarse (Johnson y cols; 1964), (Sargisyan y cols;1982). Sin embargo, a potenciales mayores a 1.7 V la electrosorción del AO de la superficie del electrodo, provoca la oxidación del Au formando el óxido Aúrico, el cuál a potenciales catódicos puede reducirse nuevamente a Au. Una vez que se forma

el Au en la superficie a través de una reacción química/electroquímica, permite un incremento en la velocidad de oxidación anódica del OA (a valores de densidad de corriente catódica en la VC inmediatamente después del intervalo de reducción del óxido de Au) (Martinez y cols. 2004). Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄.

- **Electrodo Pt**

El AO se oxida en la superficie del electrodo, lo cual se comprueba con picos de adsorción y desorción de H₂ presentados en el voltamperograma correspondiente en dicho electrodo, lo cuales alcanzan potenciales más catódicos a causa de la adición del AO a la solución, por lo tanto la adsorción del AO en la superficie del electrodo es débil. La oxidación de AO se llevó a cabo en un intervalo de potencial entre 0.8 y 0.9 vs. SCE a diferentes concentraciones de AO (1,10 y 100 mM) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄ (Martinez y cols. 2004). Sin embargo, el electrodo de platino tiene dos desventajas, la primera es su alta actividad catalítica le permite alcanzar la reacción de evolución de oxígeno que no se desea y la segunda es que a altos potenciales se desactiva formando óxido de Pt y por lo tanto la oxidación del AO en este electrodo no es eficiente. Sin embargo, diversos autores han reportado posibles mecanismos de oxidación del AO en este electrodo entre ellos Bockris (Bockris y cols,1964):



Por lo tanto el radical que se forma después del primer paso de la transferencia de electrones juega un papel importante.

- **Electrodo Ti/SnO₂-Sb₂O₅**

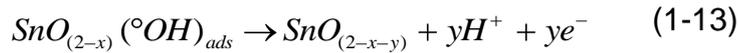
Aunque en este electrodo no se reporta en la literatura la aplicación a la oxidación del OA, es importante mencionarlo ya que se mencionan propiedades

importantes de los óxidos de Sn y Sb en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos. Los electrodos con SnO₂ son conocidos por su estabilidad electroquímica y su efectividad para la degradación de compuestos orgánicos muy superior al Pt y PbO₂. Solo que el electrodo SnO₂ por si solo es resistivo debido a que a temperatura ambiente es un semiconductor tipo n y no puede utilizarse directamente como un electrodo; es necesario mejorar su conductividad agregando B, Bi, F, P o Sb (Xueming y cols, 2005). Es de especial interés mencionar que la metodología de preparación de estos DSA también tiene una fuerte influencia en los potenciales donde se alcanza la reacción de evolución de oxígeno. Este DSA preparado por el método de Pirólisis en spray y el método Peccini presenta sobrepotenciales altos en los estudios de voltamperometría cíclica (1.9 V vs ENH) para la r.e.o. (Correa-Lozano y cols, 1996), aunque el electrodo preparado con el método Peccini, mostró gran deterioro en su superficie después de 200 ciclos (Xueming y cols, 2005). Con respecto a la actividad de este material para la formación de radicales °OH, se reporta el siguiente mecanismo (Correa-Lozano y cols, 1996):

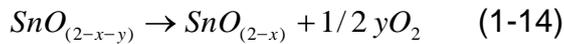
Sobre los sitios activos del SnO₂:



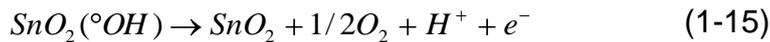
Cambio en la estequiometría del oxígeno:



Regeneración del SnO_(2-x):



Reacción de evolución de oxígeno:

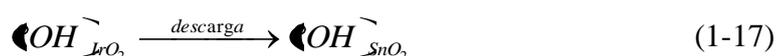


Con respecto a la actividad, para el electrodo preparado con el método de pirólisis en spray, después de 800 ciclos se observa un cambio en el tamaño de los cristales de los óxidos de Sn y Sb (forma alargada), debido a la polarización electroquímica (Correa-Lozano y cols, 1996). En cambio en el electrodo

preparado por el método Peccini, después de 200 ciclos se observan cambios en la estructura del cristal de los óxidos de Sn y Sb (Xueming y cols, 2005). Estos cambios en la estructura cristalina están relacionados con la pérdida de actividad de este electrodo. Electrolito soporte: 0.5 M H₂SO₄

- **Electrodo Ti/IrO₂/SnO₂-Sb₂O₅**

Este electrodo (preparado por la técnica de pirólisis en spray) se ha caracterizado por sus propiedades de alta estabilidad anódica (que se encuentra entre los electrodos Ti/IrO₂ y Ti/SnO₂-Sb₂O₅) y que la intercapa de IrO₂, aumenta el tiempo de vida del electrodo (Correa-Lozano y cols, 1997). Se ha comprobado que la cantidad de IrO₂ que tenga el electrodo en su intercapa también está relacionada con su estabilidad anódica, ya que a mayores cantidades de IrO₂ (del orden de 10 g m⁻²), se alcanza rápidamente el potencial de la r.e.o. (1.20 V vs. SSE en 1 M Na₂SO₄), lo cual no favorecería la reacción de oxidación del agua (Zanta, 2003). Además, la oxidación del agua se lleva a cabo en el IrO₂ y los radicales °OH, solo se encontrarán fisisorbidos en la capa de SnO₂-Sb₂O₅. De acuerdo con el siguiente mecanismo que posteriormente muestra la oxidación de compuestos orgánicos:



Sin embargo, al estar presente la intercapa de IrO₂, solo se lleva a cabo una oxidación parcial de los compuestos orgánicos debido a que la reacción de oxidación del agua ocurre vía el estado de oxidación más alto del Ir. En cambio, cuando solo se tiene un electrodo con SnO₂-Sb₂O₅ estos metales favorecen la oxidación completa de los compuestos orgánicos. Finalmente para favorecer las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos con este electrodo, es necesario agregar cantidades menores a 10 g m⁻² de IrO₂.

- **Electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅**

Este electrodo (preparado por la técnica de descomposición térmica o método Peccini y que además se utilizó en este proyecto de investigación) aunque no tenga intercapa de IrO₂ (ya que los tres óxidos de Ir, Sn y Sb se depositaron al mismo tiempo sobre la superficie de Ti) tiene la misma estabilidad anódica que el que reportado en la literatura (Zanta, 2003), porque también se alcanza a un potencial aproximado de 1.20 V la r.e.o. Por lo tanto al tener también sitios activos de IrO₂, SnO₂ y Sb₂O₅, la reacción de oxidación del agua sucede de la misma manera que en caso del electrodo con intercapa de IrO₂: La generación de los radicales °OH sobre el IrO₂ y migración de los radicales a los sitios activos de los óxidos de Sn y Sb, debido a la débil interacción entre los °OH y el IrO₂.

*VC: Voltamperometría cíclica

*AO: ácido oxálico

CAPÍTULO 2.

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN.

Objetivo general

Estudiar el efecto de acidez y velocidad de flujo sobre la oxidación electroquímica del ácido oxálico en un reactor electroquímico FM-01-LC, equipado con electrocatalizadores tipo DSA de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

Objetivos específicos

1.- Realizar estudios de microelectrólisis con los electrodos tipo DSA de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de potencial y densidad de corriente, donde se produzcan cantidades considerables de radicales hidroxilo para llevar a cabo la oxidación electroquímica del ácido oxálico.

2.- A partir de las condiciones óptimas obtenidas en los estudios de microelectrólisis, realizar la oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01-LC, primero modificando las condiciones hidrodinámicas (No. de Re) y posteriormente las condiciones de pH de la solución electrolítica (pH = 0.5 y 1)

Justificación

Se pretende estudiar las variables que afecten la oxidación de ácido oxálico por medio de un proceso electroquímico porque debido a su naturaleza de compuesto orgánico recalcitrante, no se ha podido degradar aplicando otro tipo de procesos como los biológicos.

CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Equipos y materiales utilizados en el estudio de la electrólisis en la Oxidación Electroquímica.

Antes de realizar este estudio se llevó a cabo la preparación de las siguientes soluciones con agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ m}\Omega$: 100 ml de 1 M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ (electrolito de soporte) y 100 ml de 1M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ con 1000 ppm de ácido oxálico (compuesto orgánico a oxidar).

A continuación se describen los materiales y equipos requeridos para llevar a cabo la oxidación electroquímica del ácido oxálico.

3.1.1 Celda utilizada para los estudios de microelectrólisis

Para este tipo de estudios se utilizó una celda de vidrio Pyrex® de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, el electrodo auxiliar o contraelectrodo fue una barra de grafito y el electrodo de referencia fue de $\text{Hg}/\text{HgSO}_{4(\text{s})}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$. Todos los potenciales reportados en este trabajo son con respecto a este electrodo de referencia. El área efectiva de electrodo de trabajo fue de aproximadamente 1 cm^2 . A continuación se muestra el dispositivo mencionado en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Celda de tres electrodos.

a) Electrodo de trabajo, b) Electrodo auxiliar, c) Electrodo de referencia.

3.1.2 Reactor FM-01 utilizado para los estudios de microelectrólisis.

Se utilizó una celda tipo filtro prensa FM-01-LC con un área de electrodo de trabajo de 147.9 cm^2 (malla de titanio donde se encuentra soportado el electrocatalizador $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) y un área de electrodo auxiliar de 400 cm^2 , de acero inoxidable 316 y como electrodo de referencia se utilizó nuevamente $\text{Hg/HgSO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$. El funcionamiento de esta celda ya fue previamente descrito (Walsh, 1993). A continuación se muestra en la Figura 3.2 el reactor FM-01 y sus componentes.



a)



b)

Figura 3.2. a) Vista lateral del reactor FM-01 y b) Componentes del reactor

El reactor se conecta a un sistema hidráulico, el cual permite la recirculación de la solución de trabajo (la misma utilizada en los estudios de microelectrólisis). A continuación en la Figura 3.3, se muestran los componentes del este sistema que consta de una bomba centrífuga marca MARCH modelo MD-MT3, un rotámetro marca Dywer mod 144^a, tubería marca Masterflex, mod. C-Flex 6424-16 de ½", válvulas y conexiones(½") de PVC.

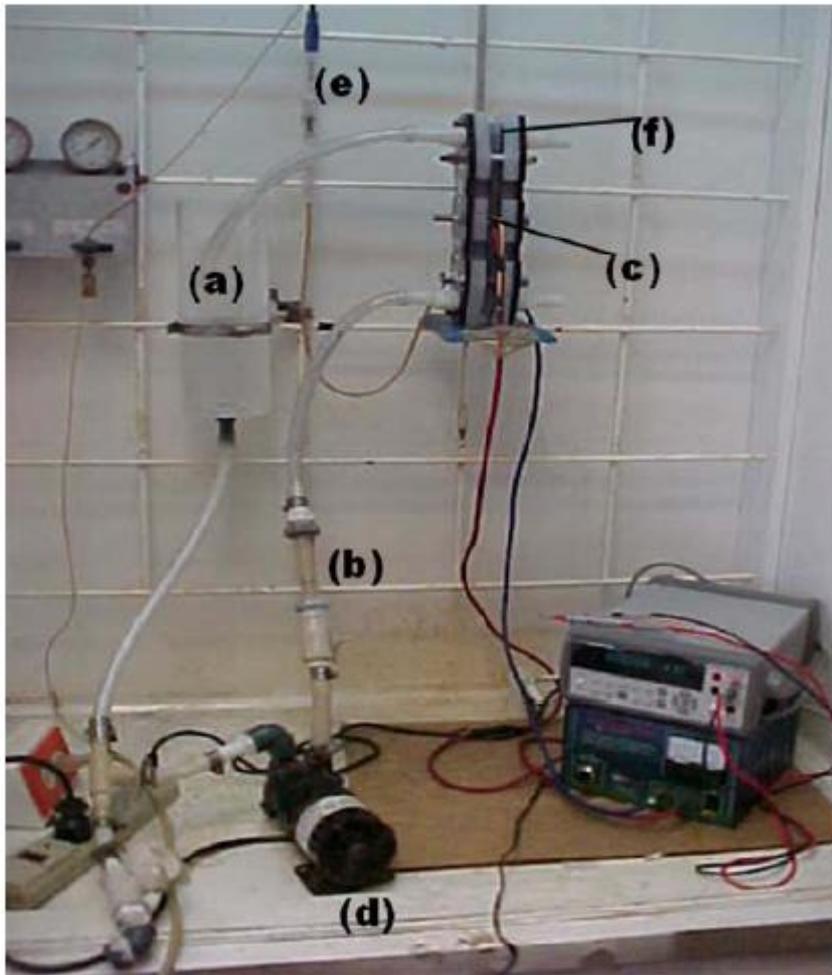


Figura 3.3. Sistema hidráulico utilizado para llevar a cabo la oxidación electroquímica del ácido oxálico. a) Tanque de depósito del electrólito, b) Rotámetro, c) Electrodo de trabajo, d) Bomba centrífuga, e) electrodo de referencia y f) Electrodo auxiliar.

Para este proyecto de investigación se utilizó este reactor tipo filtro prensa debido a que ha demostrado ser una tecnología electroquímica eficaz para aplicaciones como procesos de cloro-alcálí, celdas de combustible, procesos de síntesis orgánica y en tratamiento de aguas residuales (Walsh, 1993). A continuación se mencionan algunas ventajas que presentan este tipo de reactores:

- a) Facilidad de construcción, de conectar los electrodos y sellado de todo el equipo.
- b) Amplia disponibilidad de materiales requeridos para su construcción, puede adaptarse al equipo cualquier tipo de membranas de separación o promotores de turbulencia.

- c) Las distribuciones de corriente y potencial son uniformes.
- d) El transporte de masa se alcanza o se ajusta utilizando una gran variedad de promotores de turbulencia, debido al diseño de un distribuidor de electrolito y por el control de la velocidad del electrolito.
- e) Fácilmente escalable aumentando el tamaño de electrodo, utilizando más electrodos y aumentando el tamaño de la celda.
- f) Versatilidad, con respecto a una operación monopolar o bipolar y la posibilidad de modificar la unidad de celda fundamental, por ejemplo incorporando electrodos tridimensionales, incluir un compartimiento adicional de electrolito o agregar un sistema de enfriamiento.
- g) La construcción y apariencia de la celda tipo filtro prensa tiene similitudes con equipos utilizados en la ingeniería química como intercambiadores de calor, unidades de diálisis y sistemas de filtrado.

Para aclarar algunas de las ventajas anteriormente mencionadas a continuación se presenta en la Figura 3.4 los componentes de reactor electroquímico FM-01.

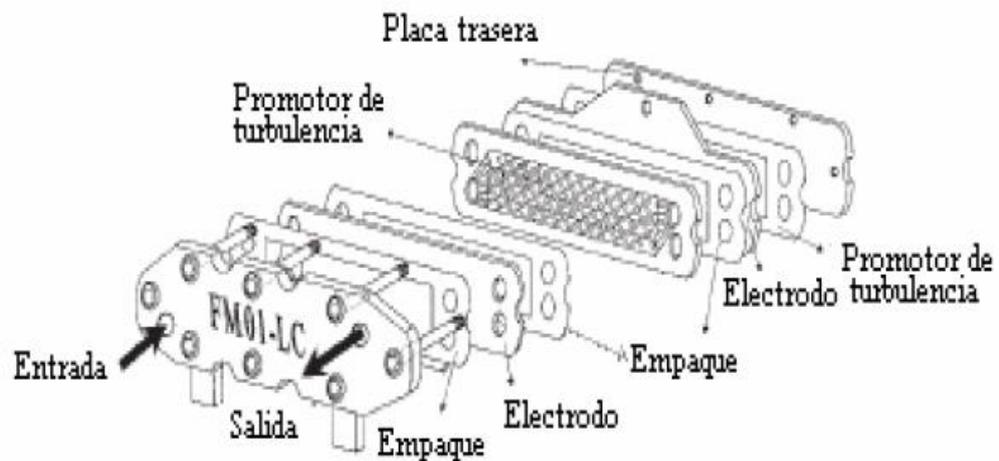


Figura 3.4. Reactor electroquímico FM-01 (Walsh, 1993).

En la Tabla 3.1 se presentan los parámetros del reactor FM-01 que se utilizó en esta investigación.

Tabla 3.1. Parámetros reactor FM-01.

Altura del electrodo (B)	4 cm
Espacio de canal (S)	0.9 cm
Longitud del electrodo (L)	16 cm
Área del electrodo (A)	147.9 cm ²
Volumen del canal del reactor $V_c=B*S*L$	57.6 cm ³
Área transversal $AT=B*S$	3.6 cm ²
Fracción vacía adimensional ϵ	0.91
Volumen del reactor $V_R=B*S*\epsilon*L$	52.41 cm ³
Diámetro equivalente $d_e=2*B*S/(B+S)$	1.47 cm
Volumen a electrolizar V_E	1000 cm ³

Para ambos estudios de microelectrólisis y macroelectrólisis, se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR VPM3, conectado a una computadora personal que para esta finalidad utiliza un software EC-LAB. En el segundo caso, se utilizó una fuente adicional de poder o Booster con requerimientos de potencial y corriente hasta 20 V y 20 A.. Para registrar el potencial de celda en los estudios de macroelectrólisis, se utilizó un multímetro de alta impedancia Agilent.

3.2 Metodología para los estudios de electrólisis.

En esta sección se describe brevemente la manera en que se realizaron los experimentos de microelectrólisis y macroelectrólisis por medio de las técnicas electroquímicas y en el segundo caso cuáles son los parámetros para la obtención de las condiciones hidrodinámicas.

3.2.1 Experimentos de microelectrólisis

La primera técnica electroquímica que se utilizó fue la voltamperometría cíclica cuyo objetivo es perturbar el potencial y monitorear la corriente producida durante el estudio de las especies electroactivas (estas se activan por los procesos de oxidación y reducción, ya que se eliminan las impurezas de la superficie del electrodo y se favorece la actividad catalítica). Esta técnica se aplica a interfases con electrodos fijos y que la perturbación de barrido cíclico del potencial se observa una respuesta en la corriente y

el potencial regresa a su valor inicial. Esta técnica puede proporcionar información de la cinética de la transferencia electrónica de la interfase electrodo-solución. Para esta técnica se escogió un intervalo de barrido de potencial de $-0.5 \text{ V} < E > 1.16 \text{ V}$ vs. SSE (electrodo estándar de sulfatos, por sus siglas en inglés), iniciando a partir del potencial a circuito abierto con dirección hacia potenciales anódicos.

La segunda técnica que se utilizó fue la cronoamperometría la cual consiste en aplicar un impulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa eléctrica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de la especie electroactiva junto al electrodo. Si se tienen reacciones electrónicas rápidas, la corriente de transferencia de carga disminuye y la intensidad de corriente varía rápidamente con el tiempo bajo la influencia de la difusión.

Los cronoamperogramas se llevaron a cabo en el intervalo de dominio de pulso de potencial entre $0.4 \text{ V} < E > 1.2 \text{ V}$ vs SSE a partir del potencial a circuito abierto durante 10 s para cada una de las dos soluciones mencionadas anteriormente. Una vez efectuado esto se construyen las curvas i - E a diferentes tiempos de muestreo. La Figura 3.5 muestra el procedimiento más detallado. A partir de las curvas i - E se determino el dominio de potencial donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del agua para la formación del radical oxidrilo.

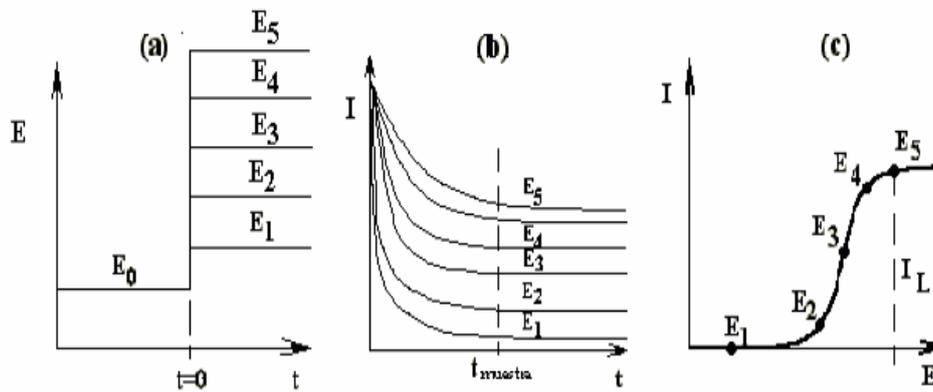


Figura 3.5. Procedimiento para obtener las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial, a) Perturbación del potencial en el electrodo, b) Respuesta cronoamperométrica y c) Curva i vs. E .

3.2.2 Experimentos de macroelectrólisis en el reactor FM-01

En esta sección se describe la metodología que se realizó en los estudios de macroelectrólisis para llevar a cabo la oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01 equipado con los electrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Se utilizaron técnicas analíticas para registrar la concentración del ácido oxálico durante 8 h de proceso, realizando 3 experimentos a diferentes condiciones hidrodinámicas ($Re=365.8$, 1463.5 y 2927). Las técnicas utilizadas para esta finalidad son la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR), las cuáles se describen brevemente a lo largo de esta sección. Otras determinaciones que se realizaron fueron la eficiencia integral de corriente de mineralización del ácido oxálico, consumo de energía y costo de energía para el reactor FM-01.

La determinación de las condiciones hidrodinámicas en el reactor FM-01, se realizó de la siguiente manera:

Primero se realizó el cálculo del número de Reynolds por medio de la ecuación. (3-1); este parámetro es importante ya que indica en que régimen está trabajando este sistema sea laminar o turbulento:

$$\text{Re} = \frac{ud_e}{\nu} \quad (3-1)$$

En la ecuación anterior se establece una relación entre las fuerzas de inercia (ud_e) y las fuerzas viscosas (ν) en unidades de $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, donde d_e es el diámetro equivalente (vease Tabla 3.1) y u es la velocidad lineal de flujo en unidades de cm s^{-1} que se calcula a partir de la ecuación (3-2):

$$u = \frac{Q}{A_T \varepsilon} \quad (3-2)$$

Donde Q es el gasto volumétrico en unidades de $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, A_T es el área transversal en unidades de cm^2 y ε es la fracción vacía adimensional. (vease todos los parámetros en la Tabla 3.1).

Con respecto a las técnicas analíticas a continuación se describen brevemente:

La Demanda Química de Oxígeno es una medida del oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de efluente residual, llevando a cabo dicha oxidación por medio de agentes oxidantes (soluciones digestora y catalizadora) en un medio ácido y se expresa en $\text{g O}_2/\text{L}$. La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua (Chávez y cols, 2006).

Para realizar esta técnica se utilizó el método a reflujo cerrado (APHA, 1995) en el cuál se necesitan los siguientes equipos: parrilla de digestión marca Lab-Line para las muestras de ácido oxálico que se obtienen durante las 8 h del proceso de oxidación electroquímica y un colorímetro marca Genesys 20 (Figuras 3.6 a y 3.6b) calibrado a una longitud de onda de 620 nm. (Esta técnica se explica a detalle en el apéndice A).

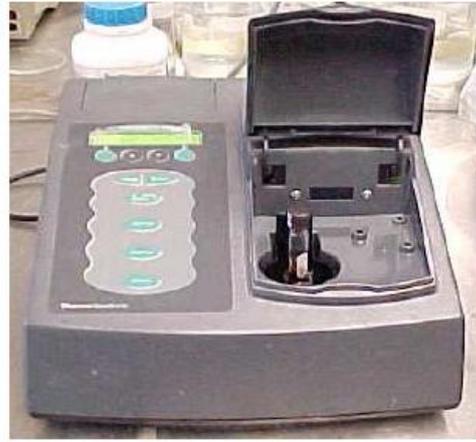


Figura 3.6. a) Parrilla de digestión

b) Colorímetro

Además se utilizó la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) con la finalidad de comparar las concentraciones de ácido oxálico (de las muestras provenientes del proceso de oxidación electroquímica). Para realizar esta técnica analítica se utilizó un cromatógrafo DIONEX modelo ICS 3000 (Figura 3.7), conectado a un detector de UV programado a una longitud de onda de 210 nm para la detección del ácido oxálico.

La separación se realizó en una columna cromatográfica Acclaim AO silica para ácidos orgánicos con un tamaño de partícula entre 3 y 5 μm , fase reversa, 250 mm x 46 mm de diámetro interior.



Figura 3.7. Cromatógrafo de Líquidos DIONEX ICS 3000

Para medir el desempeño del reactor FM-01, se realiza por medio del cálculo de las eficiencias de corriente obtenidas a partir de las muestras de las electrólisis con la finalidad de cuantificar la corriente requerida para la oxidación electroquímica de la materia orgánica con respecto a la carga total que pasa por el sistema. La eficiencia integral de corriente de mineralización se calcula con la ecuación (3-3):

$$\phi = \frac{nFV \left([\text{Ác. Oxálico}]_{t=0} - [\text{Ác. Oxálico}]_{t+\Delta t} \right)}{i\Delta t} \quad (3-3)$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday igual a 96 500 C mol⁻¹, V es el volumen del electrolito en el sistema en unidades de cm³, [Ác. Oxálico]_{t=0} y [Ác. Oxálico]_{t+Δt} son las concentraciones de ác. Oxálico a los tiempos t=0 y t+Δt en unidades de mol cm⁻³ respectivamente de la electrólisis, i es la corriente en unidades de A (C s⁻¹) y t es el tiempo en unidades de s.

El consumo de energía (Ec) en el reactor FM-01 se calcula a partir de los potenciales de celda (E_{celda}) obtenidos en el transcurso de la electrólisis con la ecuación (3-4):

$$Ec = I E_{\text{celda}} t \quad (3-4)$$

Donde E_{celda} está en unidades de V, V_m es el volumen molar en unidades de $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y 3.6 es un factor de conversión para obtener E_c en unidades de kW-h m^{-3} . Una vez obtenido el consumo energético, se calcula el costo de energía CE (Walsh,1993), a partir de la ecuación (3-5):

$$CE = \frac{0.2\$}{\text{KW-h}} * E_c \quad (3-5)$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS.

4.1 Resultados de microelectrólisis.

4.1.1. Resultados de la reacción de oxidación del agua en 1M Na₂SO₄, la reacción de oxidación del agua y de la reacción de oxidación del ácido oxálico en 1 M Na₂SO₄ y 1000 ppm ácido oxálico con el electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅.

El primer paso en la caracterización electroquímica de los electrodos Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ es realizar una voltamperometría cíclica, con la finalidad de observar los procesos redox de los metales presentes en el electrodo involucrados en la reacción de oxidación del agua a radicales oxidrilo, (se consultaron los voltamperogramas de los diferentes electrodos teniendo como base el IrO₂ y como segunda capa SnO₂ o SnO₂-Sb₂O₅) en este caso el Iridio (Zanta, 2003).

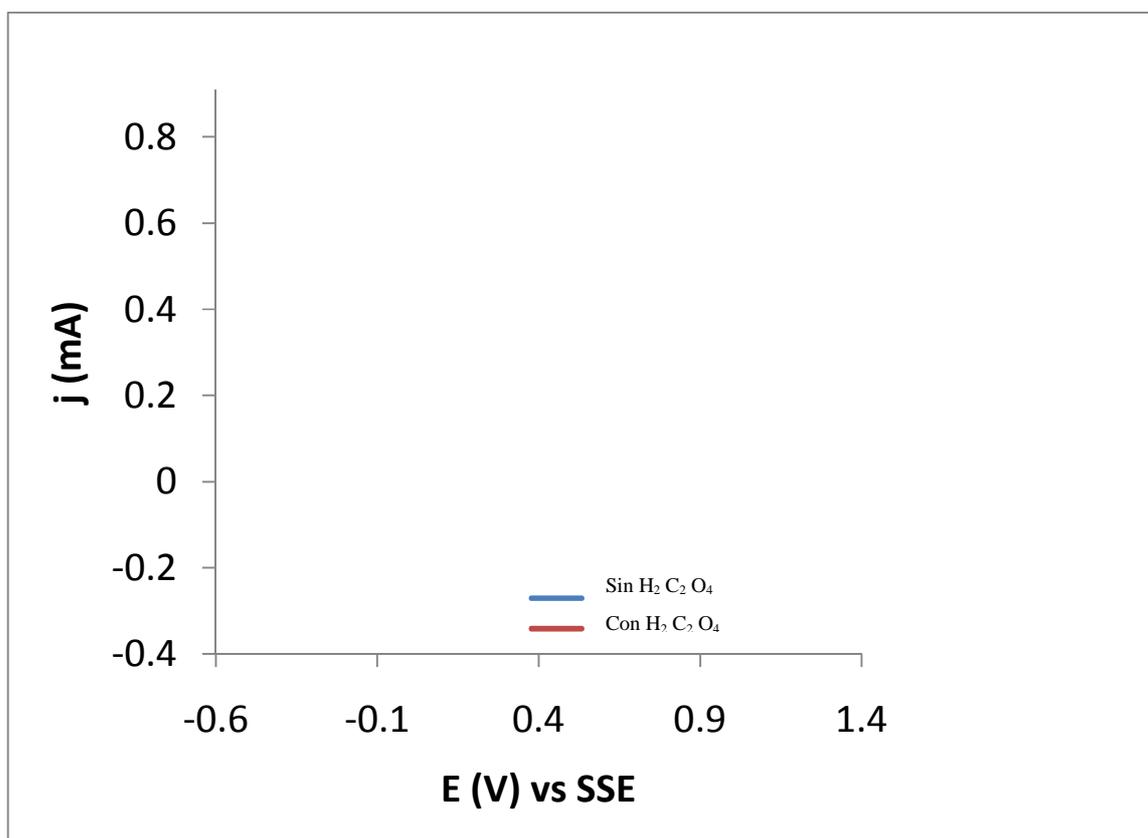


Figura 4.1 Voltamperogramas correspondientes al electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en presencia de 1M Na₂SO₄ pH=2 ajustado con H₂SO₄ con 1000 ppm de H₂ C₂ O₄ a 25°C y $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ y a las mismas condiciones sin presencia del H₂ C₂ O₄.

En la Figura 4.1 se presentan los voltamperogramas correspondientes a la reacción de oxidación del agua en presencia de 1 M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$, ajustado con H_2SO_4 y a las mismas condiciones las reacciones de oxidación del agua y del ácido oxálico. El intervalo de estudio seleccionado para el presente trabajo comprendió entre $-0.5 \text{ V} \geq E \leq 1.16 \text{ vs SSE}$.

Los voltamperogramas presentan un potencial a circuito abierto (OCP) en 0.01 V . y el intervalo de potencial aproximado donde se producen los radicales oxidrilo es de $0.85 \text{ V} \geq E \leq 1 \text{ V vs SSE}$; después de ese potencial, inicia la reacción de evolución de oxígeno (r.e.o.). Los intervalos de densidad de corriente fueron $0.05 \text{ mA cm}^{-2} \leq j \leq 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ para el electrolito de soporte y $0.1 \text{ mA cm}^{-2} \leq j \leq 0.38 \text{ mA cm}^{-2}$ para la solución con ácido oxálico respectivamente.

El segundo paso es la obtención de las curvas de corriente muestreada para diferentes valores de potencial (curvas cronoamperométricas) los cuales se manejaron en intervalos de 0.4 V a 0.98 V con incrementos de 0.2 V , a un tiempo de 10 segundos. Se obtienen las curvas de polarización a partir de las curvas cronoamperométricas. Las curvas de polarización son útiles para identificar la región donde el electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ produce los radicales $\bullet\text{OH}$ y la región donde se lleva a cabo la reacción de evolución de oxígeno (r.e.o.). A continuación en la Figura 4.2, se presentan las curvas de polarización correspondientes a las soluciones con y sin presencia de 1000 ppm Ácido Oxálico.

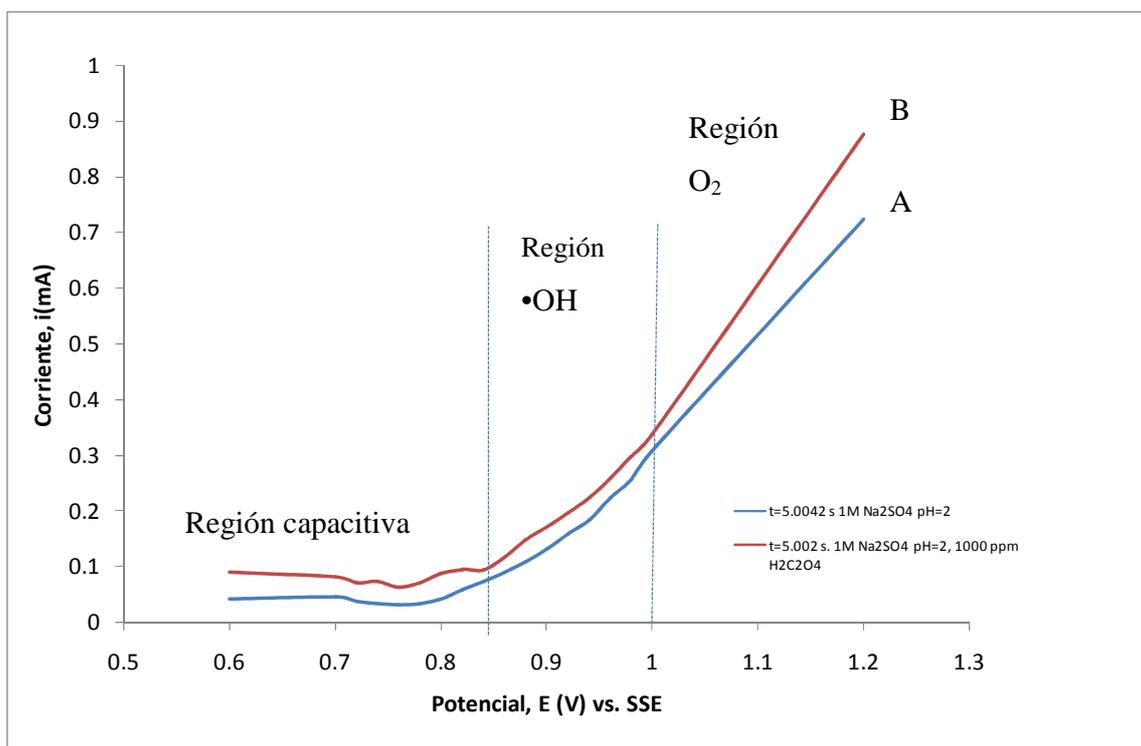


Figura 4.2. Curvas de polarización correspondientes al electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en presencia de $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ a $\text{pH}=2$, ajustado con H_2SO_4 (Curva A) y en presencia de $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ a $\text{pH}=2$, ajustado con H_2SO_4 con 1000 ppm de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Curva B).

De la Figura 4.2, se observa que la región de las corrientes capacitivas comprende el intervalo de $0.6\text{ V} \geq E \leq 0.84\text{ V}$ vs. SSE. La región donde se produce el radical $\bullet\text{OH}$ y las reacciones de oxidación (primera y segunda descarboxilación) del ácido oxálico (por parte de este agente oxidante) comprende el intervalo de $0.85\text{ V} \geq E \leq 1\text{ V}$ vs. SSE y la región donde se produce la reacción de evolución de Oxígeno (r.e.o.) y nuevamente la oxidación del ácido oxálico (se lleva a cabo por parte del O_2) comprende el intervalo de $1.0\text{ V} \geq E \leq 1.2\text{ V}$ vs. SSE (las dos últimas regiones correspondientes a corrientes faradaicas o de transferencia de electrones).

Para determinar la actividad catalítica del electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ para la reacción de oxidación del agua, se calcula la pendiente de Tafel. A partir de la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 4-1), que describe el comportamiento electroquímico de la rama anódica de las curvas de polarización, se puede determinar la pendiente, conocido como la pendiente Tafel (ecuación 4-2). Las líneas rectas significan zonas de control cinético ó transferencia de electrones.

Ecuación de Butler-Volmer para la rama de corriente anódica, tomando en cuenta que se esta llevando a cabo un proceso de transferencia electrónica de multiples etapas:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha F} \log j_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha F} \log j \quad (4-1)$$

Donde η representa el sobrepotencial impuesto ($E-E_0$), E_0 es el potencial cuando no hay flujo de corriente, j es la densidad de corriente medida, de acuerdo a la reacción de transferencia electrónica que se está llevando a cabo y j_0 es un valor extrapolado a E_0 , n es igual al número de electrones transferidos en la reacción y α es el coeficiente de transferencia para cada una de las etapas de reacción.

De la ecuación anterior se deduce la ecuación de Tafel,

$$\eta = a + b \log j \quad (4-2)$$

Las constantes para la rama anódica son:

$$a = \frac{2.3 RT}{F \alpha_{anódica}} \log j_0 \quad (4-3)$$

$$b = \frac{2.3RT}{F \alpha_{anódica}} \quad \text{Pendiente de Tafel} \quad (4-4)$$

En la Figura 4.3, se muestran las pendientes de Tafel para este caso particular.

Con respecto al cálculo de la constante de equilibrio , se realizo con la ecuación (4-5):

$$j = -2Fk \exp\left(\frac{[1-\alpha]F\eta}{RT}\right) \quad (4-5)$$

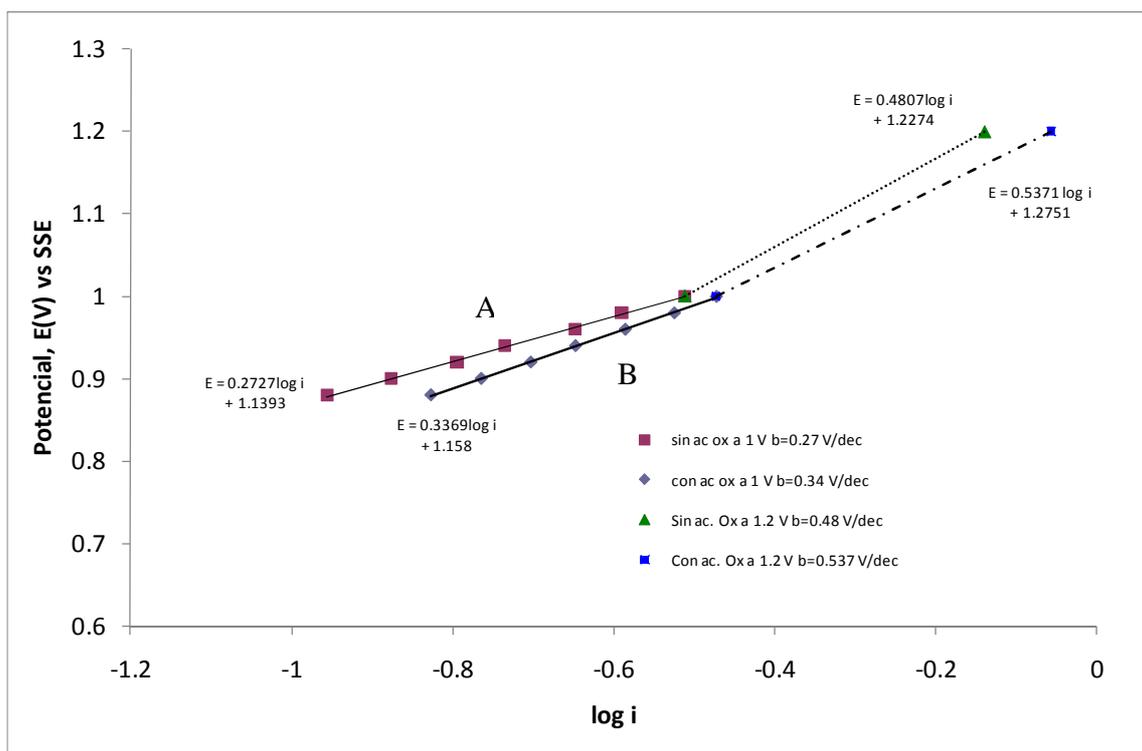
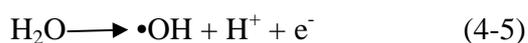


Figura 4.3. Pendientes de Tafel para el electrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. La pendiente A representa a la actividad del electrodo en presencia de 1M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ ajustado con H_2SO_4 y la pendiente B representa a la actividad del electrodo en presencia de 1M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ ajustado con H_2SO_4 con 1000 ppm de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Es notable que hay una modificación en la pendiente a potenciales arriba de 1 V, para ambas soluciones. Lo anterior indica un cambio en la naturaleza en la reacción principal debido a la generación de oxígeno. Para potenciales menores de 1V, los valores de las pendientes de Tafel obtenidos para este electrodo son 0.27 V dec^{-1} en presencia de 1 M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ ajustado con H_2SO_4 y 0.34 V dec^{-1} en presencia de 1 M Na_2SO_4 a $\text{pH}=2$ ajustado con H_2SO_4 con 1000 ppm de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Estos valores se obtuvieron en un intervalo de potencial de $0.88 \text{ V} \leq E \leq 1 \text{ V}$. La pendiente de Tafel para la primera solución, corresponde a la reacción:



La pendiente de Tafel para la segunda solución corresponde a la siguiente reacción, sumada a la primera:



Sin embargo las reacciones anteriormente mencionadas son las reacciones globales correspondientes a este proceso y debe aclararse que este es un proceso de transferencia electrónica multietapas, lo cual se demuestra con las pendientes de Tafel mostradas en la figura 4.3, por lo tanto para cada una de esas reacciones, a continuación en la tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros cinéticos como son la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia (α) y la corriente de intercambio (j_0), así como también el valor de las constantes de velocidad (K). Se adjuntan las reacciones de cada una de las etapas.

Tabla 4.1 Parámetros cinéticos y constante de velocidad

Reacciones	b(V dec ⁻¹)	α	j_0 (A)	K de velocidad (mol s C ⁻¹)
Producción de radical $\bullet\text{OH}$ (Sin ác. Oxálico) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.27	0.21	7.94×10^{-6}	1.93×10^{-7}
Reacción de evolución de oxígeno (R.e.o) (Sin ác. Oxálico) $\bullet\text{OH} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.48	0.12	2.29×10^{-5}	1.26×10^{-7}
Producción del radical $\bullet\text{OH}$ y oxidación del ácido oxálico por parte del radical (1 ^a y 2 ^a descarboxilación) suponiendo que el $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se convierte a CO_2 (Sargisyan y Vasil 'ev, 1982). $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^- (\text{ads}) + \bullet\text{OH} \longrightarrow \text{HCO}_2^- (\text{ads}) + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{HCO}_2^- (\text{ads}) + \bullet\text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.34	0.17	5.62×10^{-5}	1.83×10^{-7}
R.e.o. y oxidación del ácido oxálico por parte del O_2 $\bullet\text{OH} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\frac{1}{3} \text{HCO}_3 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0.53	0.11	4.46×10^{-5}	1.24×10^{-7}

4.2 Resultados de macroelectrólisis.

4.2.1 Resultados de la oxidación del ácido oxálico modificando el número de Reynolds (Re) en el reactor FM-01.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para la oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01 con los electrodos $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, utilizando la misma solución electrolítica con la que se realizaron los estudios de microelectrólisis. Las electrólisis se llevaron a cabo a un potencial constante de 0.875 V, dado que este valor se encuentra dentro del intervalo de potencial (mencionado en la sección anterior) donde se producen los radicales $\bullet\text{OH}$. Los experimentos de macroelectrólisis se llevaron a cabo a tres diferentes velocidades de flujo, correspondiente a un intervalo para el número de Reynolds de $366 \leq \text{Re} \leq 2927$.

A lo largo de esta sección se describen los gráficos obtenidos para la cinética de oxidación del ácido oxálico (midiendo las concentraciones de ácido oxálico remanente por Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR), la eficiencia de corriente, consumo y costo energético del proceso en el reactor electroquímico FM-01.

- Cinética de oxidación del ácido oxálico.

En la Figura 4.4, se muestran los datos correspondientes a la concentración normalizada del ácido oxálico ($C_{\text{AO}}/C_{\text{AO}}^0$) de las muestras provenientes del proceso, determinadas cada hora durante 8 horas de proceso, con las técnicas analíticas de DQO y de CLAR.

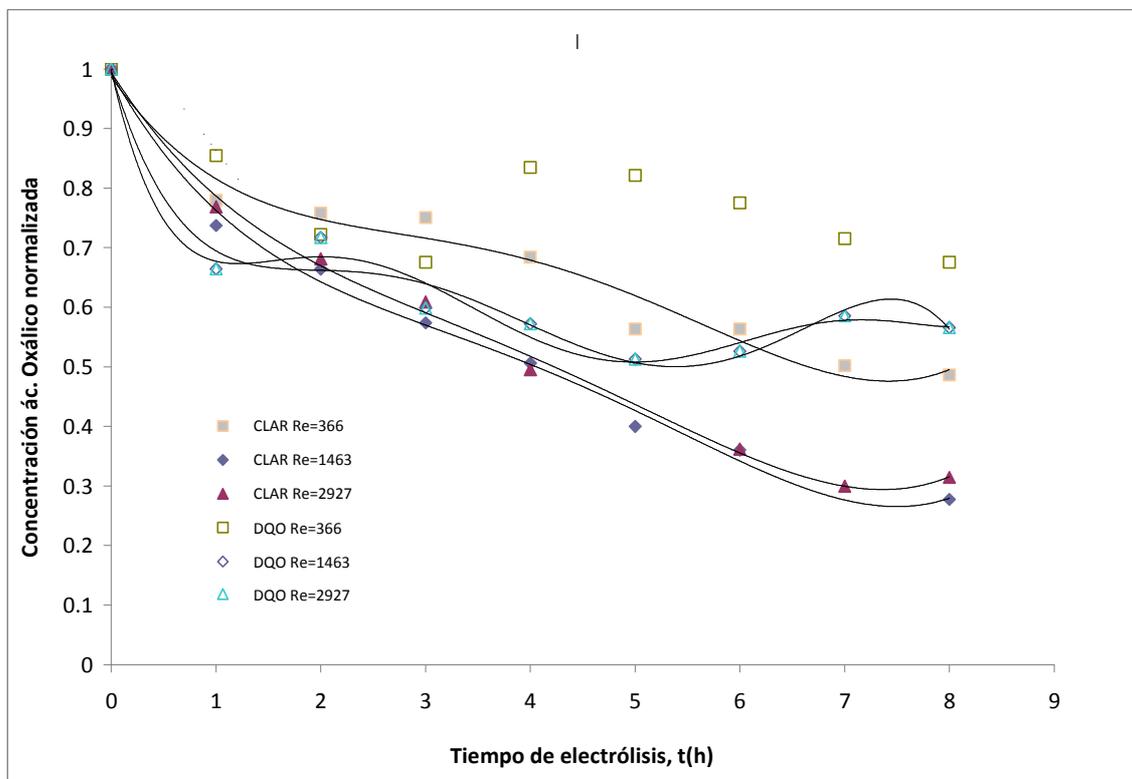


Figura 4.4 Determinación de las concentraciones de ácido oxálico por DQO y CLAR en 1M Na₂SO₄ pH=2 ajustado con H₂SO₄ y 1000 ppm H₂C₂O₄ iniciales Volumen solución trabajo = 1000 mL. Potencial aplicado: 0.875 V vs SSE.

En la figura 4.4 se observan irregularidades, y hasta incrementos, de concentración de ácido oxálico en las muestras correspondientes, especialmente en las determinaciones realizadas por la técnica de DQO. Por lo tanto, esta técnica no posee la misma precisión que la CLAR, donde se observa claramente como las concentraciones de ácido oxálico decrecen conforme pasa el tiempo de proceso a los diferentes números de Re aplicados. Debido a estos errores, se utilizaron en esta sección los datos provenientes de la técnica de CLAR.

De acuerdo con el modelo de un reactor continuamente agitado, que se aproxima el reactor de placas paralelas utilizado en el presente estudio, la concentración de reactivo (ácido oxálico) en el volumen de reactor, cambia de acuerdo con la siguiente cinética:

$$V_R \frac{dC_{AO}}{dt} = kA_e C_{AO}^n \quad (4-7)$$

Donde V_R es el volumen de la solución, C_{AO} representa la concentración de ácido, k es la constante de la cinética de reacción y A_e es el área electródica o área de electrodo por unidad de volumen de reactor. Cuando el orden de la reacción (n) es igual a 1, la forma integrada de la ecuación anterior presenta una dependencia logarítmica con el tiempo y el valor de k puede representar la constante cinética de primer orden ó bien el coeficiente de transferencia de masa, dependiendo del fenómeno controlante.

$$\ln \frac{C_{AO}}{C_{AO}^0} = \frac{kA_e}{V_R} t \quad (4-8)$$

Con la finalidad de determinar claramente si la reacción es efectivamente es de orden uno y observar la influencia de la hidrodinámica en el proceso de oxidación, se construyó una gráfica logarítmica de la relación de la concentración vs. el tiempo de electrólisis (Figura 4.5).

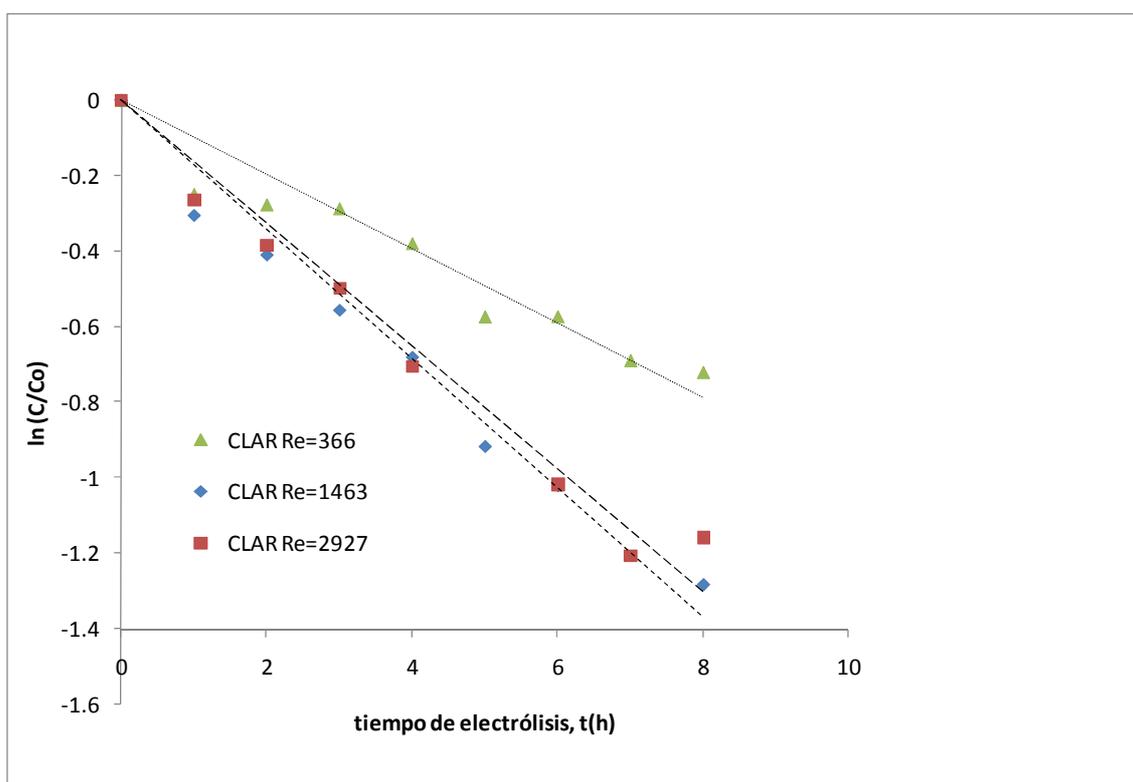


Figura 4.5 Relación logarítmica las concentraciones normalizadas de ácido oxálico y CLAR y el Re en 1M Na_2SO_4 pH=2 aj. H_2SO_4 y 1000 ppm de $H_2C_2O_4$. Potencial aplicado: 0.875 V vs SSE. Volumen solución trabajo = 1000 ml.

- Datos correspondientes a la curva Cronoamperométrica del proceso de oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01.

Con la finalidad de determinar la proporción de la corriente total aplicada que requirió cada uno de los procesos de oxidación electroquímica, se construyeron sus correspondientes curvas cronoamperométricas. Además estas curvas también demuestran el tipo de procesos que está dominando en cada una de las electrólisis (transferencia de masa o de carga).

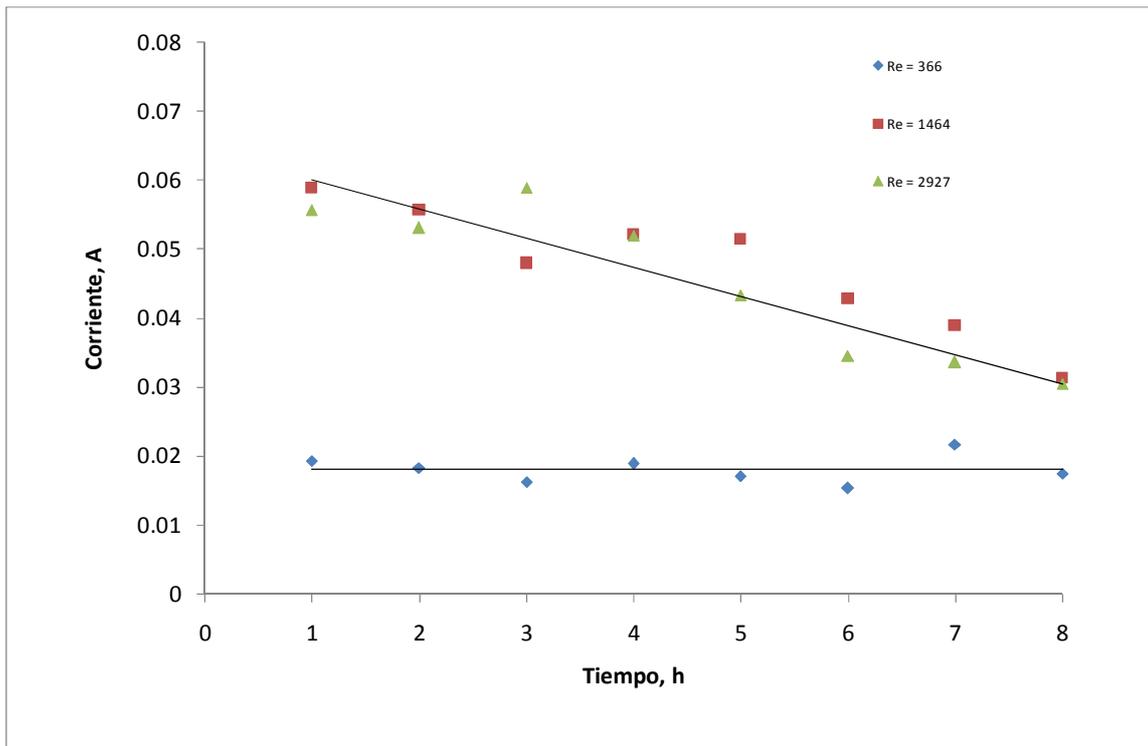


Figura 4.6. Curvas Cronoamperométricas correspondientes al proceso de oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01. Potencial aplicado: 0.875 V vs SSE.

Se observa que a los flujos correspondientes a los $Re = 1463$ y $Re = 2927$, que se produce una mayor corriente (aproximadamente 60 mA) y a $Re=366$, el proceso genera aproximadamente 20 mA. Se observa en los flujos más elevados, un decremento en la corriente, debido a la disminución de la concentración de ácido oxálico en cada uno de los procesos.

- Desempeño del proceso de oxidación electroquímica del ácido oxálico por medio de la eficiencia de corriente.

Para medir el desempeño del proceso de oxidación electroquímica en el reactor FM-01, es necesario calcular la eficiencia integral de corriente de mineralización (o de oxidación), a partir de los datos correspondientes a las concentraciones de ácido oxálico obtenidas por la técnica de CLAR (mostradas en la Figura 4.6). La siguiente figura muestra los datos de eficiencia de corriente para cada uno de los Re utilizados. La eficiencia de corriente, se calculó con la ecuación (3-3), descrita en el capítulo 3: En la Figura 4.7, se normalizaron las eficiencias calculadas con la mayor encontrada en los tres experimentos y se grafican contra el % de ácido oxálico oxidado ó mineralizado.

$$\phi = \frac{n F V \left([\text{Ác.Oxálico}]_{t=0} - [\text{Ác.Oxálico}]_t \right)}{i * t} \quad (3-3)$$

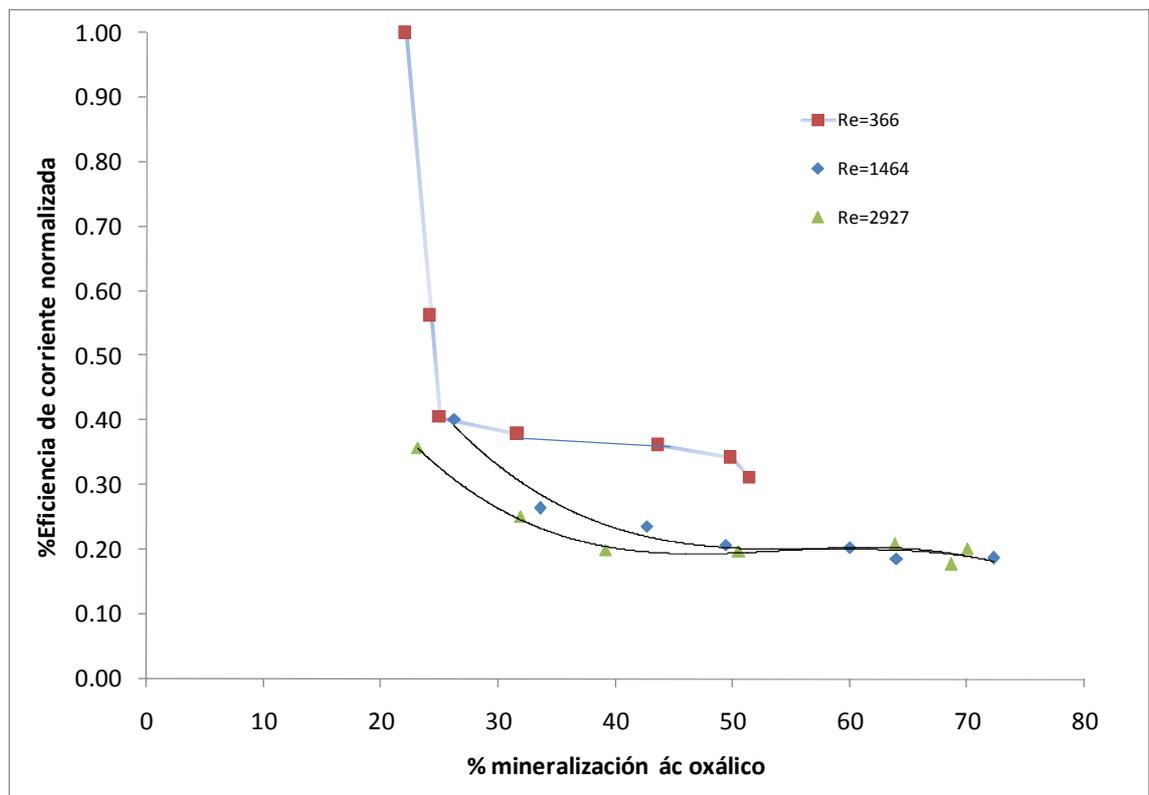


Figura 4.7. % Eficiencia de corriente normalizada vs % mineralización del ácido oxálico.

- Consumo Energético

Se calculó el consumo energético, empleado la ecuación 3-4 del capítulo 3, para cada uno de los números de Re aplicados en la oxidación electroquímica del ácido oxálico, tomando en cuenta los máximos porcentajes de mineralización para cada uno de los Re.

$$E_c = I E_{\text{celda}} t \quad (3-4)$$

En la Tabla 4.2, se muestran los valores del máximo % de mineralización para cada Re y su correspondiente consumo energético.

Tabla 4.2 Datos E_c y % mineralización máximo ác. oxálico

Re	E_c (kW-h m ⁻³)	% mineralización máximo ác. oxálico
366	2.71×10^{-4}	51.38
1463	7.62×10^{-4}	72.26
2927	6.19×10^{-4}	70.02

- Costo de energía.

Una vez que se obtuvieron los datos del consumo energético, se calculó el costo de energía del proceso, en dólares norteamericanos por m³, utilizando los máximos porcentajes de mineralización para cada Re. El consumo de energía se calcula con la ecuación (3-5), descrita en el capítulo 3:

$$CE = \frac{0.2\$}{KW - h} * E_c \quad (3-5)$$

En la Tabla 4.3, se muestran los valores del máximo % de mineralización para cada Re y su correspondiente costo de energía.

Tabla 4.3 Datos E_c y % mineralización máximo ác. oxálico

Re	Costo energía (\$USD)	% mineralización máximo ác. oxálico
366	5.5×10^{-5}	51.38
1463	1.54×10^{-4}	72.26
2927	1.23×10^{-4}	70.02

Se observó a $Re=1463$ y $Re=2927$ que el proceso consume ligeramente mayor energía y como resultado el mayor costo energético para el proceso comparado con $Re=366$.

4.2.2 Resultados del progreso de la oxidación del ácido oxálico modificando el pH de la solución 1 M Na_2SO_4 .

El proceso de oxidación electroquímica del ácido oxálico, se llevó a cabo a un número de $Re=1463$, cambiando el pH del electrolito de soporte a $pH=0.5$ y 1. Se observó en esta serie de experimentos la influencia del pH de la solución electrolítica, donde a $pH=1$ se registra una mayor oxidación comparada con $pH=0.5$ (Figura 4.8). En este caso la determinación de las concentraciones de ácido oxálico se llevaron a cabo por medio de la técnica de DQO, debido a que la naturaleza de la CLAR no permite determinaciones a $pH < 2$. Por el cambio de técnica, no se compara los resultados para el experimento a $pH = 2$. Además, cuando se realizaron estas electrólisis, el electrodo ya tenía 24 h de operación. (Figura 4.9) y había perdido una parte de su actividad.

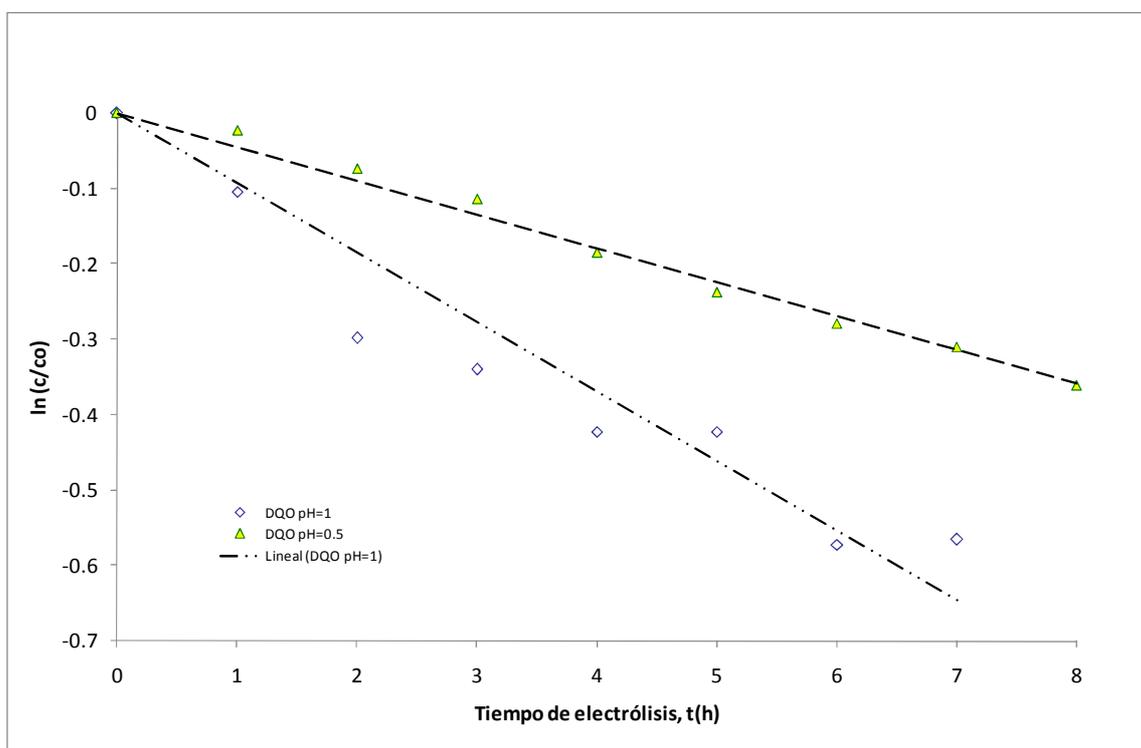


Figura 4.8. Relación logarítmica las concentraciones de ácido oxálico y CLAR y el Re en 1M Na_2SO_4 , a $pH=0.5$ y 1, ajustado con H_2SO_4 y 1000 ppm $H_2C_2O_4$. Volumen solución trabajo = 1000 ml. Potencial aplicado: 0.875 V vs SSE.

Se observa una oxidación más significativa del ácido oxálico a un pH=1 que a un pH=0.5, debido a la presencia de diferentes proporciones de especies químicas disociadas a esas condiciones, lo cual se muestra en el diagrama de distribución de especies con respecto al pH (Figura 4.9):

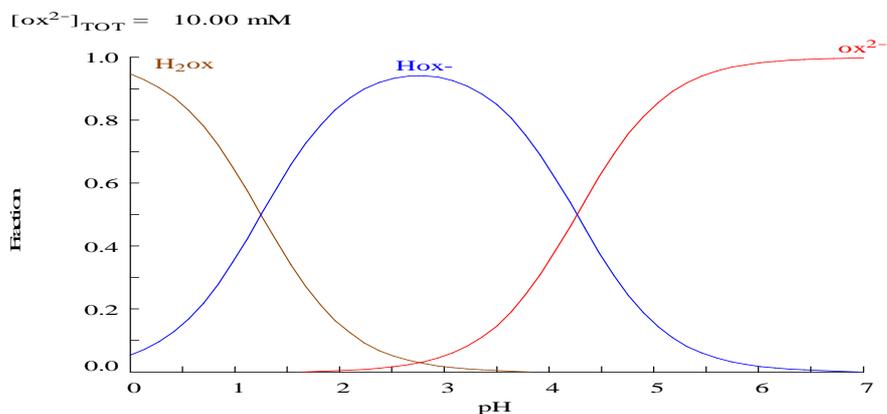


Figura 4.9 Diagrama de distribución de especies del ácido oxálico con respecto a pH.

Debido a que no ocurrió un avance significativo en el proceso de oxidación como en el caso anterior (pH=2), se realizó un voltamperograma (Figura 4.12) de los electrodos $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ que se utilizaron en el reactor FM-01 para comprobar su actividad catalítica para la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, comparándolo con un voltamperograma del mismo electrodo, utilizado en microelectrólisis.

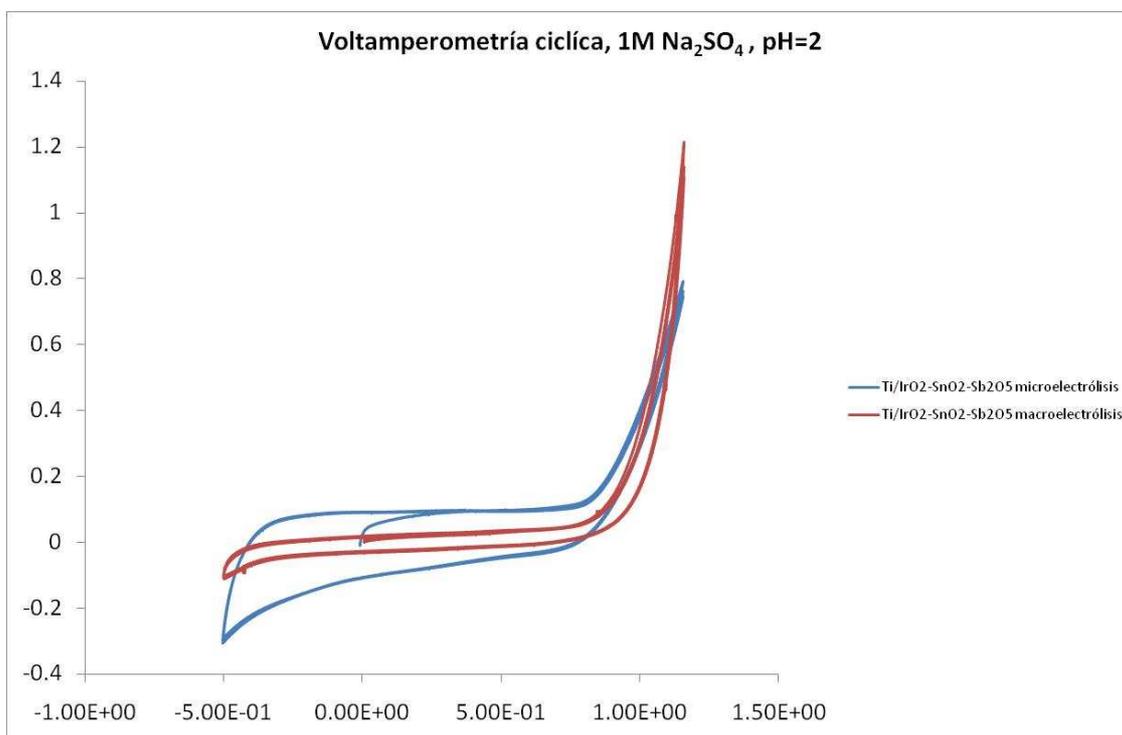


Figura 4.10 Voltamperometría cíclica para comparación de la actividad catalítica del electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ en condiciones de microelectrolysis y macroelectrolysis (macroelectrolysis después de 48 h de operación).

Con el voltamperograma de la Figura 4.10, se observa que el electrodo utilizado en los electrodos de macroelectrolysis ya ha perdido la mayor parte de su actividad catalítica, comparado con el electrodo utilizado en los estudios de microelectrolysis.

CONCLUSIONES

La reacción de oxidación del agua se lleva a cabo mediante un mecanismo de transferencia de 1 electrón ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$) debido a que la pendiente de Tafel se encuentra en un valor (0.27 V dec^{-1}) cercano al obtenido para este electrodo en la literatura que fue de 0.25 V dec^{-1} (Comninellis, 2002).

En cuanto a la oxidación electroquímica del ácido oxálico, el valor de la pendiente de Tafel aumentó hasta 0.34 V dec^{-1} con respecto a la pendiente de Tafel obtenida para la reacción de oxidación del agua. De igual manera se presentó un incremento en la corriente cuando el ácido oxálico está presente en la solución electrolítica. Por lo tanto se concluye que el mecanismo para la reacción de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ para la oxidación electroquímica del ácido oxálico vía del electrodo no activo (Comninellis y De Battisti, 2003), se lleva a cabo transfiriendo 2 electrones adicionales según la reacción global ($2\text{M}(\bullet\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{M} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) aclarando nuevamente que la transferencia electrónica se lleva a cabo en procesos multietapas que incluyen la reacción de oxidación del agua a radicales oxidrilo y las reacciones de descarboxilación del ácido oxálico. Lo anterior se comprueba con la respuesta de las curvas de polarización, ya que existe un ligero incremento en la densidad corriente en presencia de ácido oxálico ($0.1 \text{ mA cm}^{-2} \leq j \leq 0.38 \text{ mA cm}^{-2}$) con respecto a la respuesta obtenida solo para el electrolito de soporte ($0.05 \text{ mA cm}^{-2} \leq j \leq 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$).

En general en esta investigación los valores de los parámetros cinéticos son globales en todos los procesos de transferencia electrónica debido a que se están llevando a cabo múltiples etapas:

- En teoría cuando se transfiere 1 e^- en una reacción electroquímica el valor de $\alpha=0.5$, en este caso esa condición no se cumple a consecuencia de las reacciones consecutivas que se están llevando a cabo.
- La corriente de intercambio describe la actividad electrocatalítica del material del electrodo, aunque en este caso ese concepto no puede aplicarse, ya que j_0 tiene el mayor valor en presencia de ácido oxálico debido a las reacción de formación del radical oxidrilo y las reacciones de descarboxilación del ácido oxálico.

- Aunque la constante de velocidad K presenta el mayor valor cuando se lleva a cabo la oxidación electroquímica del ácido oxálico, este valor es global debido a las múltiples reacciones presentes, además de que el paso controlante es la primera descarboxilación del ácido oxálico y en teoría para esta única reacción el valor de K debe ser menor a comparación de el valor de K de las otras etapas.

Con respecto a la oxidación electroquímica del ácido oxálico en el reactor FM-01 en un proceso de electrólisis de 8h, aplicando un potencial de 0.875 V vs SSE, se observó una cinética de primer orden. A un número de Reynolds bajo (366), dominó el transporte de masa, mientras a números más elevados ($Re=1463$ y 2927), se encontró un control cinético, independiente del flujo. Las condiciones óptimas que favorecen la oxidación fueron a un $Re=1463$, donde se alcanzó un porcentaje de mineralización del 72% a partir de 1000 ppm de ácido oxálico, a una corriente aproximada de 60 mA y a un $pH=2$ en un electrolito soporte de $1M Na_2SO_4$. A estas condiciones, el costo y consumo de energía son mínimos, comparados con los procesos de oxidación electroquímica para otras moléculas orgánicas de menor estabilidad química como los compuestos aromáticos (López, 2007).

Cuando se evaluó el efecto de la variación del pH en la solución electrolítica, se disminuyó más lentamente la concentración del ácido oxálico a valores de pH más bajos ($pH= 1$ y 0.5) a comparación del proceso anterior a $pH=2$. No obstante el proceso siguió siendo de primer orden. El pH influye la especiación de ácido oxálico en la solución, que seguramente afecta al proceso de mineralización. A $pH=1$, no solo existe el ácido oxálico, si no también el ión oxalato, lo que permite un ataque directamente sobre el grupo carbonilo por parte del radical oxidrilo, explicando una mayor oxidación de este compuesto orgánico que a $pH=0.5$, donde únicamente existe la especie de ácido oxálico. Este último compuesto podría presentar un impedimento estérico para que el radical oxidrilo pueda realizar un ataque directo sobre el grupo carbonilo. Finalmente, por lo anteriormente mencionado el mejor pH para llevar a cabo el proceso de oxidación electroquímica de ácido oxálico, es a un $pH=2$.

La comparación de los voltamperogramas del electrodo de $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ evaluando la actividad de ambos electrodos para microelectrólisis y macroelectrólisis, se observa una desactivación del electrodo de macroelectrólisis después de 48 h de operación.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Vlyssides A.G. (1997). Electrochemical Treatment of vinasse from beet molasses. *Wat. Sci. Tech.* 36. 2. 271-278.
- 2.- Santos-Martin. (2005). Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80. 10. 433-438.
- 3.- Benitez F.J. (2000). Wine vinasses treatments by ozone and an activated sludge system in continuous reactors. *Bioprocess Engineering.* 23. 13. 149-154..
- 4.- Komatsu M. (2003). Detection of hydroxyl radicals formed on an anodically polarized diamond electrode surface in aqueous media. *Chem. Letters.* 32.4. 396-397.
- 5.- Fierro S. (2009). Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes. *Electrochim. Acta.* 54. 2053-2061.
- 6.- Comminellis Ch. (1993). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta.* 11.12. 1857-1862.
- 7.- Trassati S. (2000) Electrocatalysis: Understanding the success of DSA. *Electrochim. Acta.* 45. 2377-2385.
- 8.- Scialdone O. (2009). Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂- Ta₂O₅ (DSA-O₂) anode. *Electrochim. Acta.* 54. 1210-1217.
- 9.- Martinez-Huitle C.A. (2004). Electrochemical incineration of oxalic acid. Role of the electrode material. *Electrochim. Acta.* 49. 4027-4034.
- 10.- Michaud P.A. (2003). Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.* 33. 151-154.
- 11.- Ivandini T.A. (2006). Electrochemical oxidation of oxalic acid at highly boron-doped diamond electrodes. *Anal. Chem.* 78. 3467-3471.
- 12.- Duo I. (2004). Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment. *J. Appl. Electrochem.* 34. 935-943.
- 13.- Yuhong C. (2005). EPR study on Sb doped Ti-base SnO₂ electrodes. *J. Mat. Sci.* 22. 2461-2464.
- 14.- Correa-Lozano B. (1997). Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 27. 970-974.

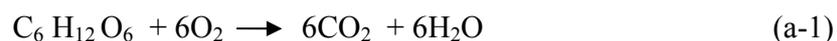
- 15.- Vicent F. (1997). Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 28. 607-612.
- 16.- Correa-Lozano B. (1996). Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. *J. Appl. Electrochem.* 26. 683-688.
- 17.- Xueming C. (2005). Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. *J. Appl. Electrochem.* 35. 185-191.
- 18.-Zanta C. (2003). Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 33. 1211-1215.
- 19.- Zanta C. (2000). Electrochemical behavior of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 30. 467-474.
- 20.- Gandini D. (2000). Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 30. 1345-1350.
- 21.- Cañizares P. (2004). Modelling of wastewater electro-oxidation processes Part I. General description and application to inactive electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43. 1915-1922.
- 22.- Fierro J. L. (1987). Metal oxides. Chemistry and applications. CRC. Barcelona. 455-489.
- 23.- Rajeshwar K.(1996) Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. Academic Press. New York. 45, 87, 111-143.
- 24.- Trassati S. (1980). Electrode of conductive metallic oxides. Part A. Elsevier. Amsterdam. 121-134.
- 25.- Trassati S. (1980). Electrode of conductive metallic oxides. Part B. Elsevier. Amsterdam. 143.
- 26.- Walsh F.C. (1993). Electrochemical Engineering. Alresford Press Ltd. Alresford. 77-81, 171-175.
- 27.- Costa J.M. (1981). Fundamentos de electródica, cinética electroquímica y sus aplicaciones. Alhambra. Madrid. 181-184.
- 28.- Oropeza M.T. (2006). Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. Universidad Autónoma Metropolitana. México. 180-185.
- 29.- Bard A.J. (2001). Electrochemical Methods. Fundamentals and applications. Wiley and sons. New York. 91-93, 186-253.

Apendice A. TÉCNICAS ANALÍTICAS

A.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO). (APHA, 1995) (Ruíz y cols. 2006)

La demanda química de Oxígeno (DQO) es una medida aproximada del contenido total de materia orgánica presente en una muestra de agua. Los microorganismos oxidan la materia orgánica a CO₂ y H₂O por medio de un proceso lento. Esta técnica acelera artificialmente el proceso de biodegradación y a este proceso se le llama proceso de oxidación forzada, ya que utiliza oxidantes químicos fuertes como el Dicromato de Potasio (K₂ Cr₂ O₇). A continuación se describen las reacciones que se llevan a cabo en ambos procesos, mostrando como ejemplo glucosa:

Reacción de biodegradación



Reacción de degradación química u oxidación forzada:



La DQO se expresa como el oxígeno requerido para llevar a cabo la oxidación de la materia orgánica en unidades equivalentes de gramos por litro (g/L).

Existen varias metodologías para la determinación de la DQO pero en este proyecto de investigación se utilizó el método colorimétrico que se describe a continuación.

1. Determinación de la DQO, método colorimétrico.

El primer paso es la preparación de las soluciones digestora y catalizadora:

- I. Solución Digestora. Secar durante 2 horas a 103°C 50 g de K₂Cr₂O₇, enfriar en desecador y pesar 42.256 g. Pesar también 33.3 g de HgSO₄. Estos reactivos

deberán pesarse en material de vidrio. En un matraz aforado, disolver el dicromato de potasio en 500 mL de agua destilada. Añadir el sulfato mercúrico. Adicionar en baño de hielo y muy lentamente 167 mL de H₂SO₄ puro. Cuando la mezcla se haya enfriado, disolver y aforar a 1 L.

II. Solución de Ácido Sulfúrico puro con Sulfato de Plata. Pesar sulfato de plata para una proporción de 5.5 g Ag₂SO₄ por Kg de H₂SO₄. Para calcular la cantidad exacta consideré el peso específico y la pureza del ácido sulfúrico que se utilice. En un matraz aforado de 1 L, agregar 300 mL del ácido y el sulfato de plata ya pesado. Dejar en reposo uno o dos días para que se disuelva y después completar el volumen de aforo con el ácido restante.

Debido a las proporciones en que se utilizan los reactivos, deberán prepararse dos litros de la solución catalizadora por cada litro de solución digestora.

El segundo paso es la preparación del reactivo de digestión:

Se preparó el reactivo de digestión en tubos con tapa de rosca, añadiendo 1 mL de la solución digestora. Añadir lentamente 2 mL de solución de ácido con sulfato de plata. Tapar perfectamente y homogeneizar la mezcla mediante agitación suave. Guardar los tubos en la oscuridad.

El tercer paso es la determinación de la DQO:

1. Encender la parrilla para DQO y dejarla calentando por 30 minutos para alcanzar la temperatura adecuada.
2. A los tubos con el reactivo agregar lentamente 2 mL de la muestra analizar o 2 mL de agua destilada para el blanco o 2 mL de estándar para verificar la curva. Tapar perfectamente y homogeneizar la mezcla mediante agitación suave.
3. Colocar los tubos en la parrilla para digestión a 150°C, durante 2 horas.
4. Transcurrido el tiempo sacarlos de la parrilla y dejar enfriar.

5. Encender el colorímetro y ajustar la longitud de onda a 620 nm.
6. Una vez que los tubos se enfriaron, calibrar con el blanco preparado y leer las muestras.
7. Desechar las muestras ya leídas en el tanque destinado para los residuos.

Mantener los tubos y tapones limpios con una solución al 20% de ácido sulfúrico; enjuagar perfectamente con agua destilada y secar antes de utilizarlos.

2. Estándarización de la técnica de DQO con ácido oxálico.

A continuación se presenta la reacción de oxidación para el ácido oxálico.



A partir de la reacción anterior se calcula la relación estequiométrica que se utilizará a diferentes concentraciones de ác. Oxálico:

$$1 \frac{\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{L}} \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{90 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right) \left(\frac{0.5 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \right) \left(\frac{32 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \right) = 0.17 \frac{\text{g O}_2}{\text{L}} \quad (\text{a-4})$$

En la tabla A.1.1 muestra la cantidad de oxígeno necesario para mineralizar el ácido oxálico a diferentes concentraciones.

Nota: Las muestras de ácido oxálico provenientes del reactor FM-01 están contenidas en el electrolito de soporte 1M Na₂SO₄ pH=2 aj. Con H₂SO₄

Tabla A.1.1. Datos correspondientes a la curva de calibración.

Concentración de ác. Oxálico (mg/L)	Promedio de absorbancia	DQO (g/L)
100	0.002	0.08
200	0.008	0.09
300	0.017	0.1
400	0.0185	0.11
500	0.0155	0.12
600	0.0245	0.13
700	0.029	0.14
800	0.0275	0.15
900	0.0365	0.16
1000	0.045	0.17

A partir de los datos de la tabla A.1.1. se construye la curva de calibración Absorbancia vs. DQO (Fig. a.1.1), la cuál fue de utilidad para calcular la concentración de ác. Oxálico en cada una de las muestras provenientes del proceso de oxidación electroquímica.

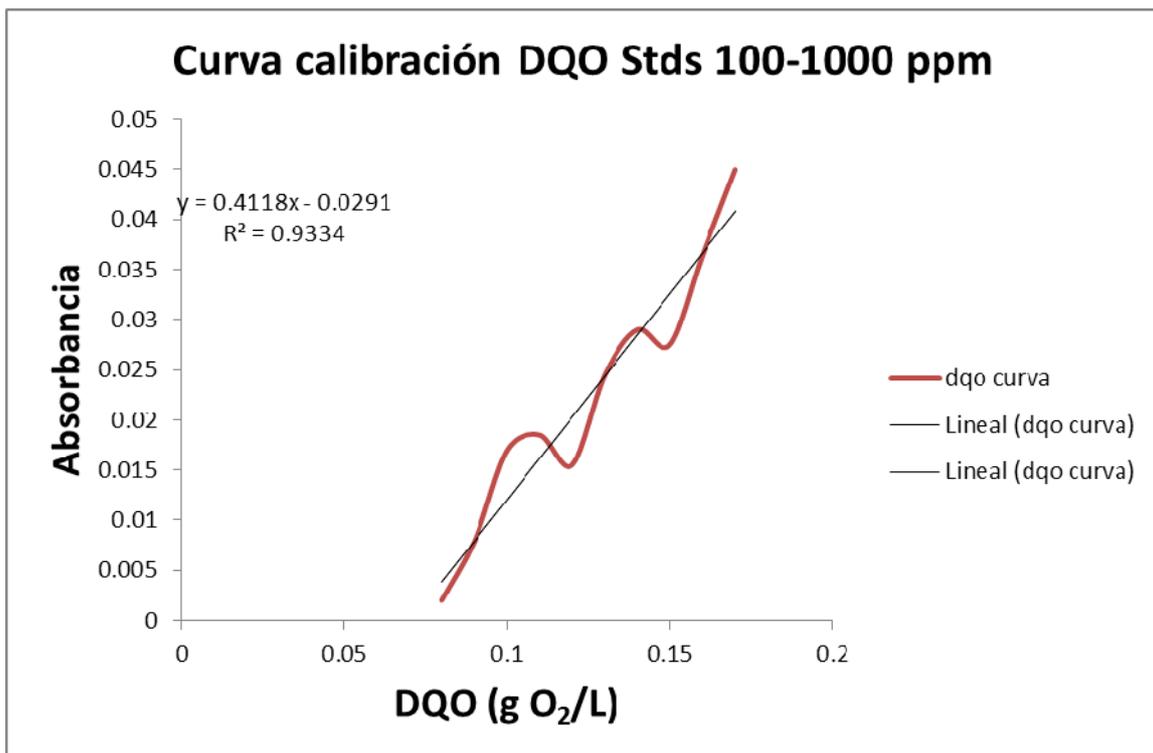


Fig. a.1.1. Curva de calibración para DQO.

A.2 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (CLAR).

La cromatografía es un proceso de separación entre las especies químicas. El fundamento de la separación cromatográfica es el equilibrio químico cuando dichas especies se distribuyen en dos fases inmiscibles, una llamada fase móvil o eluente y la otra fase estacionaria. La velocidad de migración de cada especie se determina por su constante de distribución (K_c). La fase móvil lleva consigo a las especies que por afinidad química se adsorben en la fase estacionaria (debido a que esta tiene partículas porosas) creando el fenómeno de separación, el cuál sucede en un tubo empacado llamado columna cromatográfica.

En el fenómeno de la separación cromatográfica cuando las especies químicas se adsorben en la fase estacionaria, se forman bandas a lo largo de la columna, esto es un resultado del tiempo en que la fase móvil retiene cada especie, llamado tiempo de retención. Estas bandas o perfiles de concentración de cada especie se registran en forma de picos, los cuáles forman un cromatograma.

Existen varios tipos de cromatografía, sin embargo en este proyecto de investigación, se utilizó la cromatografía de líquidos de alta resolución debido a que algunos compuestos como el ácido oxálico, no es posible determinar su concentración a altas temperaturas porque puede ocurrir su transformación a otro compuesto. Generalmente en esta técnica analítica las determinaciones se realizan a temperatura ambiente, para este caso se realizó una CLAR fase reversa.

A continuación, se presentan las características (tabla A.2) de la columna para determinar ácidos orgánicos llamada Acclaim AO marca DIONEX, con la cuál se realizaron las determinaciones de ácido oxálico y el cromatograma (figura a.1.2) con las correspondientes condiciones para la determinación de los ácidos orgánicos.

Tabla A.2.1. Especificaciones de la columna cromatográfica Acclaim AO.

Acclaim OA Columna de base Silica para la separación de ácidos orgánicos. Especificaciones.	
Tamaño de partícula	3µm and 5 µm
Forma de la partícula	Esférica
Distribución del tamaño de partícula (40/90)	<1.3
Contenido total de carbón	17%
Cobertura de superficie	2.7 mmol/m ²
Cobertura	Si
Impureza de metales (ppm), Na, Fe, Al	<10.0 ppm Total Metal <3.0 ppm Individual Metal
Volumen de poro	1.0 mL/g
Promedio del diámetro de poro	120 Å
Área superficial	300 m ² /g
Rango de pH	2–3
Temperatura	<60 °C

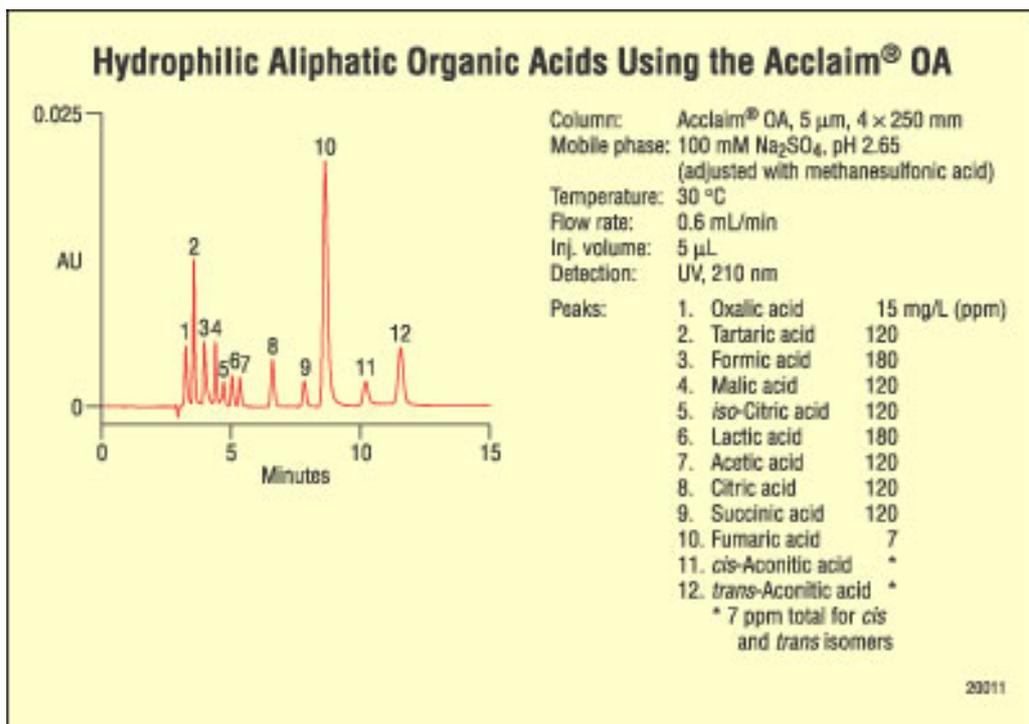


Fig. a.2.1. Cromatograma de ácidos orgánicos correspondiente a la columna Acclaim AO.

Las condiciones del cromatograma de la figura a.2.1 coinciden con el diagrama del equilibrio químico de las especies (fig. a.2.2) que coexisten con el ácido oxálico a diferentes pH de la solución correspondiente a la fase móvil.

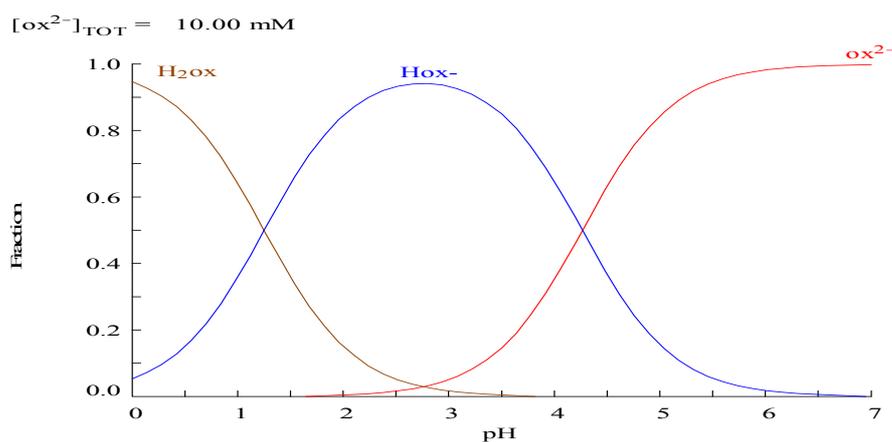


Fig. a.2.2. Diagrama del equilibrio químico de las especies provenientes del ácido oxálico a diferentes pH.

Para la determinación de las concentraciones de ácido oxálico de las muestras provenientes de la electrólisis en el reactor FM-01 se prepararon los siguientes estándares (mostrados en la tabla A.2.2) de ác. Oxálico de los cuáles se obtuvieron sus correspondientes cromatogramas y posteriormente se calcularon las áreas de los picos:

Tabla A.2.2. Estándares de ácido oxálico para CLAR.

Concentración Estándares de ác. Oxálico (ppm)	Área (mU.A)
20	27.38318
40	28.51341
60	29.26115
80	42.26541
100	43.39203
120	57.5665
140	60.20262
160	70.45605
180	77.04478
200	85.33931

Con los datos mostrados en la tabla A.2.2, se construye la curva de calibración de CLAR (Fig. a.2.3) para el ácido oxálico con la cuál se determinaron las concentraciones de las muestras las cuáles se diluyeron en una relación 0.4:2.

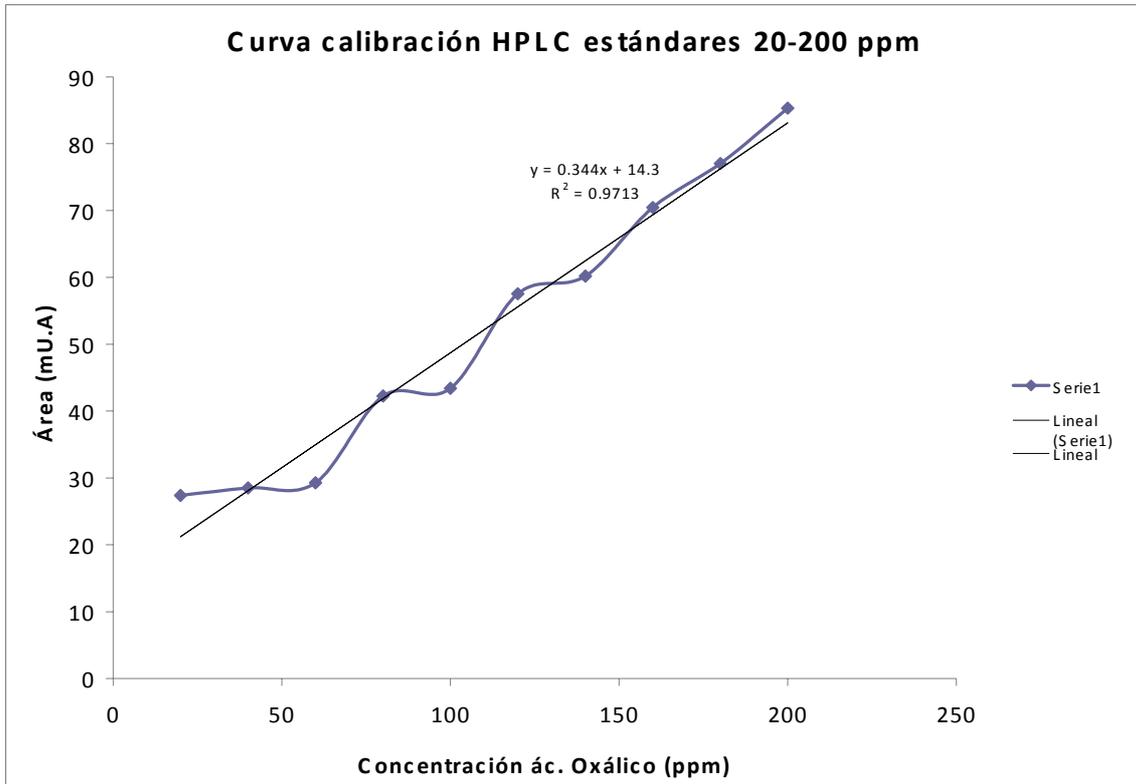


Fig. a.2.3. Curva de calibración para CLAR.

Nota: Las muestras de ácido oxálico provenientes del reactor FM-01 están contenidas en el electrolito de soporte 1M Na₂SO₄ pH=2 aj. Con H₂SO₄

Apendice C. Preparación del electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅

C.1.PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DSA Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ UTILIZANDO EL MÉTODO PECCINI O DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA (Peccini M, 1967).

El objetivo principal de este método es formar complejos metálicos entre ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico, uno de los cuáles es el ácido cítrico más los cationes metálicos. Cuando estos complejos se mezclan con un glicol, en este caso el etilenglicol, aplicando calor a la mezcla se lleva a cabo una reacción de poliesterificación para obtener como producto una resina polimérica.

Las ventajas de utilizar este método son:

- Preparar mezclas complejas (formulaciones para el catalizador)
- Alta pureza como consecuencia del mezclado a nivel molecular de los componentes de la formulación
- Control de la estequiometria
- Obtención de películas delgadas

A continuación, se presenta los pasos de la preparación del electrodo Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ por este método.

a) Preparación del sustrato metálico

Para esta finalidad se utilizo el Ti, ya que es un metal que tiene una alta resistencia a la corrosión y es estable a la polarización anódica.

El primer paso es un tratamiento químico que consiste en limpiar la superficie del TiO₂, ya que este óxido afecta a las propiedades conductoras del sustrato por la razón de que es un aislante. Además es necesario remover este óxido para que la mezcla de catalizador pueda adherirse a la superficie de Ti. Para este tratamiento se utiliza HCl concentrado al 38%, grado reactivo. Posteriormente, se sumergen las placas o mallas de Ti en este ácido, se aplica calentamiento y se debe monitorear la temperatura de 70°C, este parte del proceso tiene 1 hora de duración. Una vez concluida esta etapa, se sumerge el sustrato en HNO₃ al 65.4%, grado reactivo, durante 5 minutos, con la finalidad de remover los cloruros de Ti formados. Finalmente, el sustrato se enjuaga con agua desionizada para remover todos los restos de ácido de la superficie y se deja secar.

b) Preparación del electrocatalizador

El segundo paso es la preparación del precursor polimérico, el cuál contiene, etilenglicol y ácido cítrico en una relación molar 16:0.12 (Tabla A.3.1). La mezcla se calienta a 60°C hasta que se encuentre homogénea. Posteriormente se agrega el ácido hexacloroiridico hidratado y se aumenta la temperatura a 72°C, hasta q la mezcla nuevamente sea homogénea. Cumpliendo con estas condiciones, se agregan las sales metálicas requeridas, en este caso, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y SbCl_3 , cumpliendo con una relación molar 1:0.01 (Tabla A.3.2) para el Sn y el Sb respectivamente. Obtener una mezcla homegenea y enfriarla a temperatura ambiente, mantener en agitación constante.

c) Aplicación y tratamiento térmico del electrocatalizador

En el tercer paso debe la mezcla de electrocatalizador debe permanecer en agitación constante durante el tiempo que dure su aplicación sobre el sustrato de Ti. Se aplica la solución precursora con ayuda de una brocha o pincel (pelo de camello), evitar que gotee sobre la superficie y dejar secar a temperatura ambiente. Una vez que el electrodo se encuentra seco, se introduce a una mufla a 100°C durante 10 minutos con la finalidad de polimerizar el recubrimiento. Concluido ese tiempo, se extrae el electrodo de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Repetir esta secuencia 3 veces.

Para activar los electrodos se introducen a la mufla a 550°C durante un tiempo de 30 minutos para obtener los óxidos deseados: IrO_2 , SnO_2 y Sb_2O_5 .

Para obtener un buen recubrimiento, los pasos de la aplicación del precursor y activación del electrodo se repiten 8 veces.

Tabla A.3.1. Relación másica del precursor polimérico

Componentes precursor	Relación másica
Etilenglicol	16
Ácido cítrico	0.12
Metal	0.0296

Tabla A.3.2. Relación molar de los metales

Metal	Relación molar
Ir	1
Sn	1
Sb	0.01

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. (Costa, 1980), (Bard, 2001)

B.1 Voltamperometría cíclica.

Cuando se impone una variación cíclica de barrido de potencial al electrodo de trabajo se puede determinar la corriente correspondiente y a su vez el potencial regresa a su valor original. Este método se conoce como voltamperometría cíclica y es de utilidad para estudiar los productos de la reacción electroquímica y detectar la presencia de intermediarios. Las variables principales de este tipo de técnicas son: los potenciales límite y la dirección inicial los que se llevará a cabo el barrido de potencial y la velocidad de barrido de potencial.

A continuación se describe el fundamento de esta técnica:

En el caso de una reacción de electrodo sencilla, la variación de la intensidad de corriente con el potencial obtenida por voltamperometría se observa que a medida que el potencial aumenta, la corriente crece hasta que aparece un pico de corriente a un potencial característico de la reacción electroquímica que se está llevando a cabo. Para una reacción de transferencia de carga reversible, en la que tanto el reaccionante como el producto son solubles, la densidad de corriente de pico se expresa con la ecuación (b-1):

$$j_p = 0.477 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} c^s \quad (b-1)$$

Donde ν es la velocidad de variación del potencial, expresada en Vs^{-1} y los demás parámetros conocidos, expresados en j_p en A cm^{-2} , D en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y c^s en mol cm^{-3} , tal como es práctica normal en este método. El potencial de pico está relacionado con el potencial de onda media polarográfica por la ecuación (b-2):

$$E_p = E_{1/2} - 1.11 \frac{RT}{nF} \quad (b-2)$$

Y es independiente de la velocidad de variación de potencial y de la concentración de la especie electroactiva. A la temperatura de 25°C , estas dos ecuaciones toman la forma de las ecuaciones (b-3) y (b-4):

$$j_p = 2.72 * 10^5 n^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c^s \quad (b-3)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.028}{n} \quad (\text{b-4})$$

El potencial de onda media corresponde a $j=0.852j_p$. Si el proceso es irreversible, la curva intensidad de corriente-potencial presenta también un pico, y las expresiones de la corriente de pico y del potencial de pico son, respectivamente las ecuaciones (b-5) y (b-6):

$$j_p = 0.227 nF \left(\frac{\beta nF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} c \quad (\text{b-5})$$

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\beta nF} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\beta nF}{RT} \nu D \right) - \ln k^\circ + 0.780 \right] \quad (\text{b-6})$$

Donde E° es el potencial estándar y k° es la constante de velocidad estándar. En este caso el potencial de pico depende de la velocidad de variación del potencial y, de acuerdo con la ecuación (b.6), se desarrolla, la ecuación (b-7):

$$\frac{E_p}{d \ln \nu} = - \frac{RT}{2\beta nF} \quad (\text{b-7})$$

Esta relación permite el cálculo de la pendiente de Tafel. A velocidades de variación de potencial suficientemente bajas, el sistema se comporta reversiblemente, mientras que a velocidades altas se comporta irreversiblemente, de modo que se puede pasar de un caso límite al otro cambiando dicha velocidad.

B.2 Cronoamperometría.

Las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electroquímico son muy variadas. El método más sencillo consiste en la aplicación de un impulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. El procedimiento se conoce como cronoamperometría. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo. En el caso de reacciones de electrodo rápidas, la disminución de la corriente faradaica es importante, y la intensidad varía rápidamente con el tiempo bajo la influencia de la difusión. Este fenómeno lo expresa la ecuación (b-8):

$$j = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{b-8})$$

La cuál se conoce como la ecuación de Cottrell.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ÁCIDO
OXÁLICO POR MEDIO DE ELECTRODOS DSA DE
Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ EN UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO FM-01

Tesis que presenta

Patricia Sotelo Mazón

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesora: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Jurado:

Presidente: Dra. Laura Galicia Luis

Secretario: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Vocal: Dr. Omar Solorza Feria

México, D.F. Enero 2011