



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y
TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES**



**Desarrollo y optimización de celdas de
electrooxidación con carbón recuperado,
para su posible aplicación en la remoción
compuestos disruptores endocrinos disueltos en agua.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN INGENIERIA AMBIENTAL
Y TECNOLOGIAS SUSTENTABLES**

PRESENTA

M.C. JOSÉ ALEJANDRO MUÑOZ HERNÁNDEZ

ASESOR: DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA

COASESOR: DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEBA



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CUERNAVACA MOR. FEBRERO 2023

INDICE

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
AGRADECIMIENTOS	12
1.-INTRODUCCION	13
2.- ANTECEDENTES	17
2.1 PANORAMA DE LA GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS EN MÉXICO	17
2.2 EL PROBLEMA DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE LAS PILAS O BATERÍAS EN MÉXICO	18
2.3 PANORAMA DE RESIDUOS INDUSTRIALES DE SELLOS MECÁNICOS Y ESCOBILLAS DE MOTORES	19
2.4 OCURRENCIA DE COMPUESTOS DISRUPTORES ENDOCRINOS	20
3.- MARCO TEORICO	22
3.1 DISRUPTORES ENDOCRINOS	22
3.1.1 Estrógenos	22
3.1.2 Etinilestradiol, mestranol y quinestrol	26
3.2 COMPOSICIÓN BÁSICA DE LOS SELLOS MECÁNICOS Y ESCOBILLAS DE MOTORES DE CORRIENTE CONTINUA (CC)	27
3.2.1. Sellos mecánicos y sus componentes	27
3.2.2. Motor universal y sus componentes	28
3.2.2.1. Carbones de motores eléctricos	30
3.2.2.2. Tipos de escobillas de carbón	30
3.2.2.3. Principales carbones para motores eléctricos	31
3.3. BATERÍAS O PILAS DE CARBÓN ZINC Y SUS COMPONENTES	32
3.4. MATERIAL DE LOS ELEMENTOS DE CARBÓN, SELLOS MECÁNICOS, ESCOBILLAS Y CARBÓN DE BATERÍAS	33
3.4.1. Estructura del grafito.	36
3.4.2. Estructura de la superficie de los electrodos de grafito.	37
3.4.3. Propiedades del grafito natural	38
3.4.4. Tipos de Grafitos sintéticos	39
3.4.5. Propiedades del grafito sintético	40
3.4.6. Aplicaciones del grafito	41
3.4.7 Proceso de fabricación de los componentes de carbón sellos mecánicos, escobillas y carbones de baterías	41
3.4.8. Arreglo estructural de carbón	42
3.4.9. Grafitación del carbón.	43
3.4.10. Electrodo de Carbón.	44
3.5 - PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	45
3.6 Reacciones electroquímicas	46
3.7 ELECTROOXIDACIÓN	48
3.8 INFLUENCIA del material del ánodo	52
3.9 Aplicación de la electrooxidación en la remoción de contaminantes emergentes	55
3.10 BASES DE DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTROQUÍMICA	55
3.11 Subproductos de la degradación	58
En un posible esquema de degradación de compuestos endocrinos, se puede pronosticar que los esteroides se verán afectados por ataque electrofílico de los radicales OH al anillo aromático. El anillo se hidrolizará, formando intermediarios aromáticos que continuarán degradándose, romperán su anillo y producirán ácidos alifáticos, aldehídos y cetonas para finalmente convertirse en CO ₂ y H ₂ O (Díaz S.N.A., 2019) ,(figura 21)	58

3.12 Extracción en fase sólida:	59
3.13 Derivatización	59
3.13.1. Principales métodos de derivatización:	60
3.14 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)	61
3.15 Cinética de degradación	62
4.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	71
5.- JUSTIFICACION DEL PROYECTO	72
6.-OBJETIVOS	73
6.1 Objetivo general	73
6.2 Objetivos específicos	73
7 HIPÓTESIS	73
7.1 HIPÓTESIS 1 (MATERIALES)	73
7.2 HIPÓTESIS 2 (PROCESO)	73
8.-METODOLOGÍA	74
8.1 Arreglo general de dispositivo de electrooxidación	74
8.1.1. DISEÑO de arreglo electromecánico de la celda, para fijar ánodo y cátodo	74
8.1.2. <i>Arreglo electromecánico de celda para fijar ánodo y cátodo</i>	74
8.2 Diseño de dispositivo de prueba de electrooxidación	76
8.3. ESQUEMA básico eléctrico del sistema experimental	77
8.4. Preparación de los ánodos de carbón reciclado	78
8.5. Caracterización eléctrica de los electrodos	78
8.6. Evaluación de celda de electrodos carbón-acero inoxidable	79
8.7. METODOLOGÍA PARA ANALISIS POR CROMATOGRAFIA	80
8.8 METODOLOGÍA PARA la cinetica de degradacion	81
9 fabricacion, manufactura pruebas de ensamble	82
9.1 Obtencion de material de ánodos-Recuperación y reciclado de Residuos Urbanos e industriales-	82
9.2 MANUFACTURA de arreglo electromecánico de la celda, para fijar ánodo y cátodo	83
9.3 Fabricación de arreglos electromecánicos de celdas para fijación de ánodo y cátodo	84
9.4. Prueba de ensamble	84
9.5. Prueba de Meguer o de aislamiento	84
9.6 Preparación de ánodos de carbón	85
9.6.1. <i>Lijado y pulido de piezas de carbón</i>	85
9.6.2 <i>Limpieza química de electrodos</i>	86
9.7 Armado de celdas CON ÁNODO y cátodo	87
9.8 manufactura de Arreglo electromecánico de dispositivo de prueba de electroOxidación	88
10 RESULTADOS Y DISCUSION	90
10.1 Prueba eléctrica para identificar la perdida de voltaje en el circuito	90
10.2 Medición de voltaje en cada arreglo medido con y sin agitación	90
10.3 Evaluación de las celdas con electrodos carbón vs acero inoxidable	93
10.3.1 <i>Celda con electrodos de ánodo de carbón de sellos mecánicos CS vs acero inoxidable (SS304) con tres diferentes separaciones</i>	93
<i>En los incisos 10.3.1, 10.3.2 y 10.3.3 se describe el comportamiento de cada experimento para los arreglos de celdas con los carbones CS, CB, Y CE con las separaciones de 3.17mm (1/8”), 4.77 (3/16”) y 6.35 mm (1/4”).</i>	93
10.3.1.1. Comportamiento de la celda con carbón sello mecánico CS vs Acero inoxidable para las tres sepaciones	93

10.3.1.2. Comportamiento voltamperométrico de los tres arreglos ánodo de carbón de sellos mecánicos (CSM) y cátodo de acero inoxidable 304 (SS 304)	95
10.3.2 EVALUACIÓN del comportamiento entre la corriente y la potencia consumida CB vs acero inoxidable (SS304) para las tres separaciones establecidas.	96
10.3.2.1 Comportamiento voltamperométrico de los tres arreglos ánodo de carbón de batería (CB) y cátodo de acero inoxidable 304 (SS 304)	98
10.3.3. Celdas con electrodo ánodo de carbón de escobillas de motores CE vs acero inoxidable (SS304) con tres diferentes separaciones	99
10.3.3.1 Análisis de resultados de los tres experimentos del arreglo ánodo de carbón de escobillas y cátodo de acero inoxidable 304 (SS 304)	101
10.4. Descripción de formación de especies dominantes en el proceso de electroxidación, en la celda de electrodos de carbón Vs Ac. Inoxidable	102
10.5. Comparación de densidades de corriente y costos de agua tratada de cada experimento	104
De acuerdo con las gráficas de voltamperimetría de las figuras 55,60 y 65, obtenemos los promedios de potencia W y densidad de corriente de cada experimento, mismos que se muestran en la tabla 5.	104
10.6 Evaluación de los resultados de experimentos de las 9 celdas con electrodos de carbón vs ac. Inoxidable	105
10.7 Eficiencia de degradación	107
10 CONCLUSIONES	113
11 PERSPECTIVAS A CORTO Y MEDIANO PLAZO	113
12 BIBLIOGRAFÍA	115

Lista de tablas

Tabla 1 Comparación de factores entre oxidación y reducción	46
Tabla 2. Comparación entre los diferentes órdenes de reacción.....	70
Tabla 3 Cuadro de combinación para diseño de arreglos electromecánicos de celdas de electrodos	83
Tabla 4 Resumen de necesidad de ciclos de sonicado para cada material	86
En las figuras 39, se observa como el proceso de lavado y sonicado, este permitió remover los residuos de carbón superficial de los carbones.	86
Tabla 5 . Concentrado de resultados de las gráficas de voltamperometría del total de los 9 arreglos de electrodos con las tres separaciones diferentes	104
Tabla 6 Análisis de costo de tratamiento y consumo energético a precios de 2021 en tarifa DAC de CFE zona centro de México	105
Tabla 7 Matriz de selección de 9 experimentos, para ponderar diferentes factores y resultados experimentales	107
Tabla 8 Especies probables formadas en la reacción de electroxidación del 17 α etenil estradiol.	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Crecimiento en la generación de residuos sólidos de baterías (Arturo G. et al, -SEMARNAT, 2009)	18
Figura.2 Clasificación de hormonas esteroideas (Cifuentes P. 2013)	23
Figura 3 Anillo fenólico “A” en diferentes estructuras Estructura estrogénicas a) Estrógeno, b) Estradiol, c) Estrona, d) Estríol (Cifuentes P. 2013)	23
Figura 4 Estructura de 17 β -estradiol (E2) (Cifuentes P. 2013).....	24
Figura 5 Esquema de síntesis de estrógenos naturales (https://es.wikipedia.org/wiki/Estradiol)	25
Figura 6 Estructuras de Etenil estradiol, Mestranol y Quinestrol (Galindo M. J. 2015).....	26
Figura 7 Componentes básicos de un sello mecánicos (http://www.emisa.com.py/producto/sello-mecanico).....	28
Figura 8 Principales componentes de motor universal, se aprecia la ubicación de las escobillas (http://www.motores.nichese.com/universal.htm)	29
Figura 9 Ejemplo de motor universal (Enríquez H. G, 2008).....	30
Figura 10 Diferentes tipos de carbón de escobillas a) Carbón tipo resorte, b) Carbón con cable, c) Carbones bipartidos, d) Carbones tipo mancuernas, e) Carbón remachado. (https://calderoni.com.mx/escobillas-de-carbon/)	31
Figura 11 Elementos básicos del motor serie Universal. A) Colector o conmutador. B) Escobilla de carbón. C) Devanado del rotor. D) Bobinas del estator (polos). E) Guía de las escobillas. F) conexiones o bornes para su alimentación. (http://www.motores.nichese.com/universal.htm)	32
Figura 12 Sección transversal de una pila de zinc-carbono: 1 - Botón metálico superior (+), 2 - Barra de carbono (electrodo positivo). 3 - Vasija de zinc (electrodo negativo), 4 - Óxido de manganeso (IV), 5 - Pasta húmeda de cloruro de amonio (electrolito), 6 - Base metálica (-). (https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_zinc-carbono)	33
Figura 13 Estructura cristalina del grafito. La celda unitaria es hexagonal, conteniendo cuatro átomos de carbono por celda (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)	37
Figura 14 Representación esquemática de la estructura del grafito. La y Lc denota las longitudes a lo larga del plano (eje a) y fuera del plano (eje c). (McCreery, R.L.1996)	38
Figura 15. Comparación entre la estructura cristalina del diamante (sp ³) y grafito (sp ²), así como la representación de sus orbitales y orbitales correspondientes. (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)	43
Figura 16 Estructura básica cristalina del carbón y de la formación de capas después de proceso de grafitación (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)	44
Figura 17 Esquema de mecanismo de electrooxidación de una celda electroquímica (Mollah et al, 2004).....	49
Figura 18 Esquema de la electro-oxidación para el ánodo activo y el inactivo. (Mora G.J. 2020).....	53
Figura 19 Conexiones de celda electroquímica a) monopolar en paralelo b) monopolar en serie.	56
Figura 20. Conexión bipolar en serie (Koby et al, 2007).	57
Figura 21. Conexión bipolar en serie (Diaz S.N.A. 2019).....	58
Figura 22. Mecanismo de sililación para el 17- β estradiol	60

Figura 23. Esquema de un cromatógrafo de gases	62
Figura 24 Representación de la ecuación general de una reacción de orden 0	65
Figura 25. Representación gráfica de una reacción de orden 1.....	66
Figura 26. Representación gráfica de una reacción de orden 2	67
Figura 27 Carbones recuperados que se utilizaran como ánodos a) Carbones de sello mecánico (CS) b) Carbones de escobillas (CE) y c) Carbones de baterías AA (CB).....	75
Figura 28 Arreglos electromecánicos de cátodo de acero inoxidable y ánodos de diferentes materiales a) ánodo de carbones de sellos mecánicos b) ánodo de carbones de escobillas y c) ánodo de carbones de baterías AA.....	75
Figura 29 Diseño básico de dispositivo de electrooxidación componentes y dimensiones básicas	76
Figura 30 Esquema eléctrico de dispositivo de oxidación	77
Figura 31 Esquema de conexiones y elementos del dispositivo	77
Figura 31 Residuos urbanos industriales recuperados a) Escobilla de motores y sellos mecánicos de bombas b) Baterías desechables AA.....	82
Figura 32 Recuperación de materiales de carbón y maniobras de desensamble a) y b) Recuperación de carbón de baterías AA, c) Corte de carcasas de ac inox. de giratoria de sello mec. d) carbones de sellos mec. Recuperados.....	82
Figura 33 Proceso de manufactura para piezas de arreglos electromecánicos.....	84
Figura. 34 Prueba de ensamble de elementos internos del arreglo electromecánico	84
Figura. 35 Ensamble general de arreglo de ánodo y cátodo	84
Figura. 36 Prueba de continuidad y prueba de meguer	85
Figura.37 Lijado con diferentes granos de lija, 240, 600, 1200 a), b), c), lijado con lija 2000 acabado pulido espejo d), e), f)	85
Figura. 38 Proceso de limpieza por sonicado en agua destilada de los tres materiales de carbón.....	86
2.- Se realizó limpieza con Éter, dejándose en reposo y posteriormente se realizó sonicado, y después se realiza enjuague con acetona en varios ciclos hasta observar que no se tengan residuos de carbón (Figuras 39)	86
Figura. 39 Proceso de limpieza con Éter y posterior sonicado	86
Figura.40 Limpieza de carbones con acetona.....	87
Figura 41 Limpieza de carbones con solución acida	87
Figura. 42 ensamble final de arreglos electromecánico de ánodo y cátodo a) Carbón de sello mec CS, b) Carbón de escobillas CE y c) Carbón de Baterías AA CB.....	87
Figura. 43 Arreglo general de dispositivo de electrooxidación, componentes principales	88
Figura. 44 Fabricación y ensamble final de dispositivo de electrooxidación	89
Figura. 45. Despiece de los dispositivos electromecánicos y del dispositivo de electrooxidación, se visualizan todas las partes que se fabricaron.....	89
Figura.46 Conexión del dispositivo para caracterización eléctrica de los carbones CS, CE, CB.	90
Figura. 47. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 1/8" (3.17mm) a) Carbón sello mecánico 18.6% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 22.5% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 19.9 %.....	91

Figura. 48. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 3/16" (4.7mm) a) Carbon sello mecánico 21.02% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 26.9% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 20.4 %.....91

En la figura 48 para la separación de 3/16" observamos al igual q la separación de 1/8" que la mayor perdida se dio en los carbones de escobillas, siendo muy semejante el comportamiento entre las dos separaciones, la diferencia es que el voltaje entre las dos separaciones fue de 22.5 y de 26.9 % lo q nos dio un incremento de 4.4%,91

Figura. 50. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 1/4" (6.3mm) a) Carbón sello mecánico 24.33% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 22.4% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 21.8 %.....92

En la figura 50 para la separación de 1/4" observamos que la mayor perdida se dio en los carbones de escobillas, siendo muy semejante el comportamiento de las separaciones anteriores de 1/8, 3/16. Y la de menor diferencia fue el arreglo con el carbón de batería92

Figura 51. Evaluación de celda ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg. comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida94

Figura. 52. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración de los 15 y 2200 mV a los 20 min. y 5500 mV.....94

Figura. 53. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 16 min. y 4620 mV, c) La formación de burbujas incremento muy poco hasta el final del experimento94

Figura 54. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 20 min. y 5500 mV95

Figura 55 Grafica de voltamperometría de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón sello mecánico y cátodo de acero inoxidable95

Figura 56 Evaluación de celda ánodo de Carbón de batería CB vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg. comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida ...96

Figura.57. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración desde los 15 min y 4100 mV a los 20 min. y 5500 mV.....97

Figura 58 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 2890 mV, c) Formación de burbujas finas con mayor concentración a los 17 min. y 4100 mV97

Figura 59 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de batería CB vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Cambio de coloración y formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 14 min. y 2390 mV, c) Formación de burbujas finas y mayor coloración a los 18 min. y 3270 mV97

Figura 60 Voltamperograma de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón de baterías y cátodo de acero inoxidable98

Figura 61 Evaluación de celda ánodo de Carbón de escobillas CE vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida ..	99
Figura 62 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de escobillas, CE vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 7 min. y 2200 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 10 min. y 2900 mV.....	100
Figura 63 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CE vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 10 min. y 2000 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 12 min. y 2400 mV	100
Figura 64 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CE vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 6 min. y 1800 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 11 min. y 2600 mV	100
Figura 65 Gráfica de voltamperometría de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón de escobillas y cátodo de acero inoxidable	101
Figura.66 a) Diagrama de fracción-pH de bisulfito de sodio en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de bisulfito de sodio en rango de pH de 0 a 14 y de -14 a 14 V	102
Figura 67. a) Diagrama de fracción-pH de Ácido sulfúrico en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de ácido sulfúrico en rango de pH de 0 a 14 y de -14 a 14 V	103
Figura. 68. a) Diagrama de fracción-pH de metanol en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de metanol en el rango de pH de 0 a 14 y Ev de -14 a 14.....	103
Figura 69. Grafica de porcentaje de degradación del 17- α -etenil estradiol en el experimento de electrooxidación con celdas de carbón de batería separación de 3/16" (4.77 mm)	108
Figura 70. Representación cinética para la reacción de orden 0.....	108
Figura 71. Representación cinética para la reacción de orden 1.....	109
Figura 72. Representación cinética para la reacción de orden 2.....	109
Figura 73. Cromatogramas superpuestos de la muestra inicial y el blanco , el color negro indica solo el derivatizante, y el color verde 17 α etenil estradiol	110
Figura 74. Ejemplo de superposición de cromatogramas de muestra final (color negro) y la muestra inicial (color verde).	111

RESUMEN

La generación de residuos sólidos urbanos (RSU), es una de las mayores problemáticas ambientales que enfrenta la sociedad actual, esto como consecuencia del aumento poblacional y el estilo de vida, lo que ocasiona, un mayor consumo de bienes y servicios. Se estima que, a nivel mundial la generación de RSU para el año 2025, alcance los 2,200 millones de toneladas.

Una de las alternativas establecidas desde hace algunas décadas es el reúso y/o reciclaje de residuos, que en cierta medida reduzca la presión sobre los ecosistemas y otras fuentes de recursos naturales. Asimismo, se disminuye el consumo de energía y de agua necesarios para su procesamiento. En esta categoría de RSU, se encuentra la generación de baterías y pilas, las cuales poseen dentro de sus componentes, cantidades importantes de carbono.

Entretanto, otra de las problemáticas ambientales más severas que enfrentamos actualmente, es la contaminación de los cuerpos de agua, dentro de los principales contaminantes se encuentran los denominados compuestos emergentes (fármacos, hormonas sintéticas, residuos de productos de higiene personal y de limpieza, entre otros). Para su remoción se han utilizado diferentes procesos, principalmente biológicos con remociones parciales. Recientemente se han implementado diversos procesos fisicoquímicos, entre los que destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), específicamente los procesos de electro-oxidación (EO) han ganado relevancia para la remoción de diferentes contaminantes orgánicos del agua, utilizando combinaciones de diferentes electrodos, de titanio, boro, platino entre otros. La relevancia nos las da la naturaleza del proceso de electrooxidación, que por la generación de oxidantes con alta capacidad de reacción permite la oxidación de elementos sin ser selectivo, teniendo reacciones directas e indirectas en el seno del agua con los contaminantes disueltos, con diferentes especies de oxidantes. De igual forma se han utilizado estos mismos materiales dopados con diamante, arrojando resultados muy promisorios, sin embargo, es una alternativa costosa.

Por tal motivo, en el presente trabajo se planteó la elaboración de electrodos de carbón de residuos industriales como son carbón de baterías (carbón-zinc), escobillas de motores eléctricos y cara rotatoria de carbón de sellos mecánicos de bombas y compresores. En el diseño desarrollado se utilizó el carbón recuperado como ánodo y el acero inoxidable de la

serie 304 como cátodo en forma de malla y de pernos, se realizaron pruebas de voltamperometría de los arreglos de electrodos, para encontrar la combinación ánodo-cátodo que demuestre mejor eficiencia de EO, que tenga resistencia a la abrasión y con bajo consumo energético. Los resultados obtenidos, revelaron que la combinación de ánodo de carbón de escobillas vs acero inoxidable con una densidad de corriente de 14.37 mA cm^{-2} y potencia media de 2.96 W , fue el mejor comportamiento, pero al final del experimento se obtuvo desprendimiento de carbón al final de la prueba, indicando una tendencia al desgaste temprano. El siguiente mejor comportamiento se obtuvo con la combinación de carbón de batería vs acero inoxidable teniendo una densidad media de corriente 8.77 mA cm^{-2} y potencia media de 2.43 W con separación de $3/16$ pulg. (4.77 mm), y al final del experimento el comportamiento fue sin desprendimiento de carbón, indicando una buena resistencia al desgaste.

Una vez seleccionada la mejor combinación ánodo-cátodo, se procedió a realizar un ensayo de degradación del compuesto $17\text{-}\beta\text{-estradiol}$. Los resultados demostraron que dicho arreglo degradó de manera eficiente a esta molécula con eficiencia de degradación alrededor del 70 %, por medio de cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas, dentro de los subproductos de la degradación, se observaron, quinonas y ácidos carboxílicos en mayor proporción. Estos resultados, dan evidencia del potencial uso que esta configuración, representa para su aplicación en la remoción de esta familia de compuestos en plantas de tratamiento de agua.

ABSTRACT

The urban solid waste generation-is the biggest environmental issue facing today's society, as a result of the population growth and lifestyle, originated, by a greater consumption of goods and services. It is estimated that, urban solids waste generation by the year 2025 will reach 2,200 million tons worldwide.

An alternative established for some decades is the reuse and/or recycling of waste, which could reduce the pressure on ecosystems and other sources of natural resources. Likewise, the consumption of energy and water necessary for its processing is reduced. Among urban solids waste, batteries and cells generation, have significant amounts of carbon within their components.

The water pollution is increasing currently; among its contaminants are the so called emerged compounds (drugs, synthetic hormones, personal care products, cleaning products and others). Different processes have been used for removal, mainly biological achieving a partial removal, some physic-chemical processes have been implemented recently, among which the Advanced Oxidation Processes stand out, the electro-oxidation processes have been relevant for the efficient removal for different organic pollutants from water specifically, different combinations of titanium, boron, platinum used as electrodes among others have been tested, diamond-doped materials have been also used in the same way with promissory results, however it is an expensive alternative.

In the current work, the carbon electrodes from batteries (carbon-zinc) were obtained, from urban and industrial waste such as carbon brushes electric motor specifically, mechanical seal for pumps and compressor rotatory carbon face. The design includes, recovered carbon used as anode and 304 stainless steel as cathode, voltampermetry test of electrodes array were performed, to obtain the feasible anode-cathode combination and that better EO behavior, with abrasion resistance and low energy consumption.

The combination of carbon brushed anode vs stainless steel, with current density of 14.37 mA cm^{-2} and average power of 2.96 W had carbon shedding deficiency at the end of the test. While, the combination of battery carbon vs stainless, it was obtained an averaged current density 8.77 mA cm^{-2} , averaged power of 2.43 W , for $3/16 \text{ inch}$ - (4.77 mm) distance between both, without carbon detachment and with good wear resistance.

Once the best anode-cathode combination was selected, a degradation test of the 17- β -estradiol compound was carried out. The degradation efficiency of this molecule was around 70%, within the degradation by products, quinones and carboxylic acids were observed in greater proportion. Therefore, this configuration has potential use and represents an alternative for the removal of this molecule and its family of compounds in water treatment plants.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, a Dios nuestro señor, por permitirme finalizar este proyecto, que me dio serenidad, paciencia, resistencia, y sobre todo salud y vida. Que, en tiempo de enfermedad, me permitió salud, que en tiempo de muerte me permitió vida, que en los años del desarrollo de este proyecto fue marcado por un terremoto y por una horrible pandemia. Y me permitió seguir adelante

A Mi padre Sr Victorino Muñoz Mejía, que Dios ya no le permitió continuar en este mundo, y compartirle este logro, que donde estás recibo tus bendiciones.

A mi madre la Sra. Catalina Hernandez H. que siempre ha creído en mí y que, con sus palabras y bendiciones, me da fortaleza para continuar luchando en esta vida

A Mi hermano Gastón, que, gracias a su apoyo y habilidades, me permitieron el desarrollo de prototipo para el presente trabajo de investigación, y muchos otros proyectos

A mis Amados Hijos Andrea C. Y Eduardo S. que son mi inspiración y mis energías para lograr todo lo que me proponga. Demostrándoles con el ejemplo que se puede lograr lo que se propone con disciplina, y sobre todo con amor a lo que se hace

A Mi esposa Dalia, que con altas y bajas me ha acompañado en este proyecto de vida

A la Dra. Martha Domínguez Patiño, que tuvo la confianza y me brindó su apoyo para iniciar este proyecto de investigación.

Al Dr. Hugo A. Saldarriaga Noreña, que me brindó la confianza, guía, apoyo y libertad para el desarrollo del presente trabajo de investigación. Brindándome las facilidades y acompañamiento técnico, y sobre todo la paciencia para compartir conocimientos y experiencias. Permitiéndome continuar con trabajos de investigación futuros

A mi comité revisor Dr. Mario Murillo Tovar, Dra. Petia Mijaylova Nacheva, Dra. Josefina Vergara S., Dr. Moisés Montiel González, Dra. Gabriela Moeller Chávez y Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez, por sus recomendaciones y sugerencias para el desarrollo del presente trabajo de investigación

A un gran amigo Juan Cornelio, que me ha brindado su amistad siendo un gran apoyo, para el desarrollo de este proyecto

Y alguien muy especial A Teresa Hernandez Ortiz, que fui bendecido con su amistad, amor y cariño, que nos permito andar juntos en este proyecto, con sus altas, bajas y vaivenes. Por vivir esta experiencia de investigación y de vida. Que sin querer se convirtió en una importante etapa en nuestras vidas

Y finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado otorgada. Y al programa de Doctorado en ingeniería ambiental y tecnologías sustentables (DIATS) de la FCQI, por permitirme realizar mis estudios de doctorado.

Y a todos los que de una u otra forma, influyeron para el desarrollo de este proyecto de investigación.

1.-INTRODUCCION

Una de las preocupaciones socioambientales más importantes en la actualidad, es la protección y conservación del agua como recurso natural. Como sabemos, el agua es un recursopreciado y escaso, por lo que se debe realizar un adecuado uso y tratamiento de este, teniendo en cuenta que las normativas relacionadas con la potabilización, depuración y tratamiento de aguas son cada vez más estrictas (Chiva et al., 2017). Actualmente las plantas tratadoras de aguas residuales se diseñan considerando un pretratamiento, tratamiento primario, secundario y en menor proporción un tratamiento terciario. En este sentido, los principales parámetros de diseño son la remoción de materia carbonosa y nutrientes, ya que el diseño de las plantas se realiza para dar cumplimiento a la normatividad oficial mexicana (NOM). Con el objetivo principal de descargar agua tratada en cuerpos receptores o de dar un reúso en diferentes actividades como riego, recreación y recarga de acuíferos. Para el caso de las plantas potabilizadoras sucede algo semejante, sus parámetros de diseño comúnmente pretenden dar cumplimiento a los parámetros indicados en las normas oficiales, para obtener agua para uso cotidiano y para beber. Sin embargo, ante el creciente aumento demográfico e industrialización, se han encontrado nuevos compuestos que todavía no han sido estudiados, ni regulados por las autoridades sanitarias y de salud, denominados contaminantes emergentes (CE). Estos incluyen una amplia categoría de especies químicas como los farmacéuticos y constituyentes de productos de cuidado personal, compuestos perfluorados, nanomateriales y compuestos disruptores endócrinos (CDE) (Sharif 2014). Entre ellos, hay un grupo que se clasifica como compuestos disruptores endocrinos (CDE), es decir, compuestos que interfieren en el funcionamiento de los procesos hormonales del sistema endócrino; otra de sus características es su baja concentración que es del orden de micro y nanogramo, lo que hace difícil su detección. Un ejemplo de estos son los esteroides naturales y sintéticos, cuya exposición puede dificultar la función gonadal, alterar el comportamiento reproductivo y reducir la fertilización y fecundación en algunas especies de peces (Sumpter 2005, Martinovic et al., 2007).

La tendencia actual en muchas investigaciones científicas y desarrollo tecnológico están orientadas a la búsqueda de soluciones sustentables a diversas problemáticas ambientales, que permitan generar el menor impacto posible al ambiente. Recientemente se ha acentuado la importancia de desarrollar y aplicar métodos que optimicen el uso del agua en diferentes

ambientes (industria, hogar, etc.). En este sentido, se necesita promover el consumo sustentable, que asegure a largo plazo que el agua seguirá siendo un recurso renovable. Es por esto que las técnicas de purificación que permiten reutilizarla o hasta potabilizarla, han adquirido cada vez más mayor relevancia.

Para poder descargar el agua residual al drenaje, es necesario tratarla con el fin de reducir a un nivel aceptable los contaminantes orgánicos e inorgánicos. El proceso más económico es el tratamiento biológico y por lo regular se usa para degradar contaminantes orgánicos, pero cuando estos contaminantes son refractarios (resistentes al tratamiento biológico), o cuando su concentración es alta o muy variable se necesita buscar otras alternativas. Algunos de los métodos más usados son: adsorción sobre carbón activado, oxidación química, oxidación electroquímica y combinaciones de los anteriores.

En general, los procesos químicos en los que se involucra la generación *in situ* del radical hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$, altamente oxidante), han mostrado buenos resultados para degradar moléculas orgánicas. Éstos se denominan Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que incluyen, al proceso Fenton, la radiación directa de UV y su combinación con ozono, y la oxidación electroquímica, entre otros (Galindo M.J. 2015).

En una oxidación electroquímica, se pasa una corriente eléctrica a través del medio de reacción con ayuda de unos electrodos, cuyas características físicas y químicas son importantes dentro del proceso. La finalidad puede ser degradar completamente los contaminantes (oxidación electroquímica), o al menos volverlos biodegradables (conversión electroquímica).

El presente trabajo de investigación se enfoca en el desarrollo de electrodos de carbón, recuperados de residuos urbanos e industriales (RUI), para su aplicación en la remoción de compuestos orgánicos presentes en agua, por medio de un POA, específicamente electro-oxidación, así como lograr un alto grado de factibilidad para la aplicación como procedimiento terciario en plantas de tratamiento de agua residual o procesos de potabilización. Uno de los principales factores es el de encontrar materiales de bajo costo, específicamente de RUI. Un material empleado es el carbono o grafito. Los electrodos de este material son baratos y con una alta área superficial por lo que son comúnmente usados como electrodos tridimensionales. Sin embargo, su actividad de electrooxidación va acompañada de corrosión en la superficie del electrodo, especialmente a altas densidades de corriente. Este material es mayormente

utilizado como cátodo ya que se produce H_2O_2 debido a la reducción de O_2 en la superficie del cátodo. De hecho, el carbón y el grafito presentan buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 (Do JS, Chen CP. 1994). Dadas sus características de buen conductor, resistente al desgaste y otra bien importante es que tiene poca reactividad con otros agentes químicos presentes en las soluciones, asimismo es económico y se puede manufacturar en diferentes formas. Dentro de los RUI, se encuentran las baterías o pilas (zinc-carbón), que son desechos comunes, con alto grado de afectación ambiental por las reacciones químicas que continúan una vez desechadas, así como la cantidad anual generada, integrada a la basura doméstica. Por otra parte, el sector industrial y el doméstico en menor proporción utilizan herramientas eléctricas manuales, además del uso de bombas centrifugas de agua en diferentes potencias. Del mantenimiento de estos equipos se obtienen residuos como rodamientos, aceites, empaques y elementos de carbón como “escobillas” y sellos mecánicos, de las cuales una de las caras comúnmente es de carbón.

Específicamente para esta investigación se realizó el reciclaje de carbón de las baterías (zinc-carbón) del tipo AA, se recicló el carbón de las escobillas de motor de corriente continua (CC) de 3/8 y 1/2 hp, se utilizó también la cara “giratoria” de los sellos mecánicos carbón-cerámica de bombas centrifugas de agua residual de potencias de 1/2 a 1 hp, los cuales se utilizaron como ánodo vs acero inoxidable 304 (SS304) como cátodo.

Cada material reciclado se preparó como electrodo para electro-oxidación (ánodo), basándonos en la patente No *WO 2012/155285* (Aguirre Q. et al., 2012): “*Electrodo de carbón proveniente de desechos de alta actividad electrocatalítica método de obtención y aplicación*”, donde se realizó un proceso de pulido con diferentes granos de lija, limpieza con ultrasonido y limpieza con diferentes disolventes, hasta dejar cada cuerpo de carbón con acabado espejo. Debido a que cada material posee formas y dimensiones diferentes (cilindros, aros, prismas rectangulares), se realizó un diseño electromecánico que nos garantizara que las áreas de contacto de los tres materiales fueran semejantes; y tener la misma distancia entre ánodo y cátodo y facilitar el intercambio entre arreglos de electrodos. Los dispositivos se fabricaron con barras de PVC y Nylon industrial, conocido como Nilamyd® y malla de acero inoxidable 304 (SS304) calibre 20 de 1 mm de paso. Utilizando procesos de arranque de viruta, torneado y fresado. El diseño se realizó para tener tres separaciones entre ánodo y cátodo 1/8” (3.1 mm),

3/16" (4.7mm) y 1/4" (6.3 mm), respectivamente. Así mismo se diseñó un dispositivo donde los arreglos de los electrodos estuvieran en contacto con la solución de prueba, descrita en el siguiente párrafo, en un volumen de (0.750 L) para cada experimento, en el diseño se consideró la adecuada distribución de las conexiones eléctricas del voltímetro, amperímetro, fuente de poder y conexiones de los electrodos, así mismo el dispositivo cuenta con agitación hidráulica para mantener un flujo turbulento en el proceso de la prueba, el cual se realiza con una pequeña bomba sumergible. El dispositivo fue fabricado con acrílico transparente en diferentes formas y espesores, teniendo la opción de mantener un sistema hermético, con empaques y conectores roscados o mantener un sistema en contacto con el aire atmosférico. Adicionalmente el diseño permite la toma de muestras por medio de válvulas sin necesidad de remover la tapa superior.

La optimización consistió en la evaluación de los tres tipos de electrodos de carbón (ánodo) vs acero inoxidable (cátodo), en una solución de prueba de bisulfito de sodio (NaHSO_4) con una concentración de 140 mg/L, en una mezcla de etanol-agua al 12% (V/V), con tres diferentes separaciones entre electrodos, evaluando la combinación que proporciona la densidad de corriente más alta y menor demanda de potencia que, nos indicará el mejor factor para obtener la electro-oxidación, utilizando voltajes de 1 mVs^{-1} , de acuerdo con la patente.

De acuerdo con los datos obtenidos en los experimentos el arreglo de ánodo de carbón de escobillas vs Ac. Inoxidable, fue el que presentó mejor comportamiento eléctrico, pero al final tuvo un desprendimiento de carbón, por lo que su vida útil será corta, Por lo que se optó por el arreglo del ánodo de batería vs acero inoxidable con separación de 3/16" (4.7mm) , para usarlo como celda de electrooxidación con solución de agua sintética de 17 etenil estradiol y evaluar la capacidad de remoción del arreglo del dispositivo de electrooxidación-celda, y con los datos obtenidos pueda ser escalado para obtener un diseño que se pueda aplicar a flujo continuo, estableciendo tiempos de retención hidráulica, voltajes y arreglo mecánico básico.

2.- ANTECEDENTES

2.1 PANORAMA DE LA GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS EN MÉXICO

Un problema al que se enfrentan los países en desarrollo, como México es qué hacer con los residuos que generan, entre ellos, los residuos sólidos urbanos (RSU). Dicho problema es aún mayor cuando se observa que esta generación de RSU ha ido aumentando cada año y que, de acuerdo con proyecciones elaboradas por distintas organizaciones internacionales, seguirá creciendo en la mayoría de los países. En general, la literatura científica actual atribuye como principales factores que intervienen en la generación de RSU a la población, la producción y el consumo, en algunos casos también se considera el desarrollo urbano. Pero en realidad el problema no radica únicamente en la gran cantidad de residuos generados, sino también en su disposición final. En décadas anteriores el destino final de los RSU eran principalmente los rellenos sanitarios o los tiraderos a cielo abierto, que en algunos casos incinerados y con el paso del tiempo dichos destinos se convirtieron en un problema, debido a la falta de espacios físicos, así como por el daño ambiental que estas acciones causaban. Hay países desarrollados, que principalmente han tomado como una solución alternativa la revalorización de materiales en los RSU, buscando reciclar la mayor parte de residuos posibles, lo cual con ayuda de distintos sectores ha resultado una estrategia de desarrollo económico, social y ambiental útil, además del potencial de mercado que se ha creado en torno al *reciclaje* (Medina Y. IPN 2016).

México es uno de los 10 países que más residuos genera (Worldwatch Institute 2012), y tomando en cuenta los países miembros de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), es de los que menos recicla. Si observamos únicamente la generación de RSU, estos se han incrementado considerablemente en los últimos años; tan sólo entre 2003 y 2011 creció 25% (SEMARNAT, SNIARN, 2012) y no es de sorprenderse si se toma en cuenta que tenemos la ciudad más poblada de Latinoamérica y de acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU, 2014), la cuarta más poblada del mundo. También la generación per cápita ha aumentado significativamente, de acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT 2013) y el Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales (SNIARIN 2012), entre 1950 y 2011 el volumen de generación diaria aumentó más de tres veces, de 300 a 990 gramos en promedio, anualmente la generación per cápita pasó de 306 a 360 kilogramos entre 1997 y 2011, es decir, se incrementó en promedio 3.9 kilogramos por año (SNIARIN 2012). Según el Banco

Mundial, México es el país miembro de la OCDE que más RSU dispone finalmente en rellenos sanitarios y sólo recicla el 3%, a diferencia de Corea del Sur que recicla el 49% o de Irlanda, Noruega, Suiza y Suecia que reciclan el 34%. De acuerdo con las cifras de la SEMARNAT, en el país se recicla menos del 5% de la generación total de RSU, siendo que cerca del 35% de estos últimos son reciclables y de los cuales la mayor parte (53%), se podría usar para composta, lo cual es un desperdicio del potencial que esto representa en el mercado del reciclaje, además de los problemas ambientales y de salud que emergen como consecuencia del ineficiente manejo de estos (INECC, SEMARNAT México 2013).

2.2 EL PROBLEMA DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE LAS PILAS O BATERÍAS EN MÉXICO

El aumento en el desarrollo de la tecnología portátil ha sido uno de los factores más importantes para detonar la demanda y, por ende, la disposición de pilas y baterías a nivel mundial. Generalmente, las pilas son arrojadas junto con el resto de los residuos domiciliarios en tiraderos a cielo abierto, rellenos sanitarios, terrenos baldíos o cauces de agua. Cuando sus cubiertas se corroen, ya sea por sus componentes internos o por factores externos, tales como la lluvia, los cambios de temperatura y el proceso de descomposición de la basura, puede producirse el derrame de los electrolitos, liberándose entonces diversas sustancias, como los metales pesados y otros elementos (mercurio, níquel, cadmio y litio) que pueden contaminar el suelo y el agua (Gavilán A. et al., SEMARNAT, 2009).

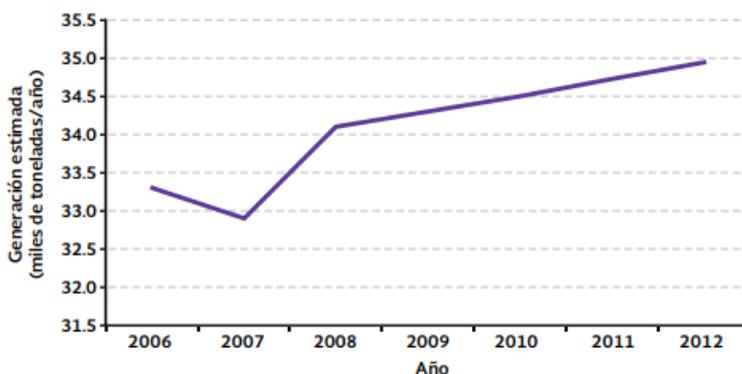


Figura 1 Crecimiento en la generación de residuos sólidos de baterías (Arturo G. et al, -SEMARNAT, 2009)

Según el Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de Residuos, realizado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC, 2013), se estima que entre 2006 y 2012 se generaron en el país en promedio anualmente cerca de 34,122 toneladas de pilas, es decir, aproximadamente 1,534 millones de piezas (Figura 1). Esto significa que, considerando la población nacional del 2010, cada habitante del país genera en promedio al año el equivalente

a 307 gramos de pilas. Del total de pilas generado en el periodo, el 70.1% correspondió a pilas de carbón-zinc, 19% a pilas alcalinas, 6.2% a pilas de litio y el restante 4.7% a pilas de óxido de mercurio, zinc-aire y óxido de plata. Aunque no se tienen documentados casos de efectos directos de las pilas sobre la salud humana, sí se cuenta con evidencia de que algunas sustancias que se pueden liberar en el proceso de descomposición de las pilas pueden causar daños a la salud. Por ejemplo, el metilmercurio (que se produce a partir del mercurio en presencia del agua), puede atravesar la placenta y provocar daños irreversibles en el cerebro de los fetos. En los lactantes, a través de la leche contaminada, puede provocar problemas de retraso en el desarrollo mental, falta de coordinación, ceguera y convulsiones. La exposición al cadmio puede ocasionar daños severos a pulmones, riñones, hígado, aparato digestivo y próstata. El plomo puede dañar los huesos, las articulaciones y el sistema nervioso central y periférico. El níquel es potencialmente carcinógeno y alergénico.

(Gavilán A. et al, -SEMARNAT, 2009).

2.3 PANORAMA DE RESIDUOS INDUSTRIALES DE SELLOS MECÁNICOS Y ESCOBILLAS DE MOTORES

De acuerdo con investigaciones del estado del arte, actualmente no existen estudios específicos sobre la generación de los residuos industriales de sellos mecánicos, así como escobillas de motores, ambos de carbón. Ya que son residuos de un mercado específico de bombas centrifugas, bombas sumergibles, herramientas eléctricas y electrodomésticos con motor de Corriente continua (CC). Así que para tener un panorama de la generación de estos residuos se realizó una clasificación de la población que puede ser el usuario y por ende generador de estos residuos, que se evalúa como residuo industrial. La primera consideración que se tuvo en cuenta fue que no toda la población generaría estos residuos. Asimismo, se analizó que la población de escasos recursos no son candidatos de contar con bombas centrifugas o herramienta manual con motores de corriente continua, por lo que se estableció que, la población de clase media y alta eran generadores de estos residuos, teniendo en cuenta que tienen en sus viviendas un equipo de bombeo y mínimo una herramienta manual de CC. De acuerdo con datos del INEGI al año de 2015 (INEGI 2021), se contaba en el país con 31,949,709 viviendas, de las cuales 55.08 % son vivienda popular, 42.42 % son viviendas de clase media y 2.5 % son viviendas de clase alta. Así que se estimó que 44.92 %, equivale a 14,351,809 viviendas, las cuales fueron consideradas para la generación de los residuos en cuestión (Muñoz A. 2023).

Suponiendo un mantenimiento anual promedio de los equipos de bombeo, herramientas y considerando el peso de los carbones de los sellos mecánicos en 60 g y las escobillas en 25 g, tenemos 85 g (0.085 kg) en promedio de generación de residuo carbón por vivienda. Multiplicando el total de viviendas clase media y alta por el peso de cada residuo de carbón generado se tendrá un volumen de 1,219.9 toneladas anuales de residuos de carbón. Y eso solo considerando los equipos de potencia máxima de 1 hp. Por lo que el valor obtenido es un dato conservador, ya que existen muchos tamaños de escobillas y sellos mecánicos dependiendo de la potencia de los motores, que serían residuos de la parte industrial y de servicios (Muñoz A. 2023).

2.4 OCURRENCIA DE COMPUESTOS DISRUPTORES ENDOCRINOS

Desde hace algunos años se ha venido reportando la presencia en el ambiente de sustancias químicas sintetizadas por el hombre (xenobióticos), o de origen natural capaces de alterar el equilibrio hormonal y la regulación del desarrollo embrionario, provocando efectos adversos sobre la salud de los organismos o de su progenie (Krimsky, 2000; Parrot et al., 2001). Estas sustancias se han denominado compuestos disruptores endocrinos (CDEs) esta definición fue establecida por un grupo multidisciplinario de expertos, quienes reunidos en Wingspread, Racine, Wisconsin entre Julio 26 y 28 de 1991, hicieron una declaración pública en la cual plantearon que los efectos adversos observados en diferentes estudios, podrían ser el resultado de alteraciones del desarrollo embrionario y fetal por la exposición a contaminantes químicos (Bern et al., 1992). Igualmente, en este manifiesto se presentaba la preocupación de estos investigadores por las implicaciones que estos hallazgos significaban tanto para la salud pública como para el medio ambiente.

Asimismo, se ha reportado que la exposición de personas y animales a CDEs, se realiza principalmente a través del consumo de agua o alimentos contaminados con estos compuestos. Estudios realizados en países europeos han mostrado la presencia de estos compuestos en aguas superficiales próximas a plantas de tratamiento de aguas residuales, así como su efecto en poblaciones de peces (Barceló, 2002). Igualmente, en China, se han encontrado niveles de concentración significativos de estradiol tanto en afluentes (15.7 ± 2 ng/L) como en efluentes (10.4 ± 0.4 ng/L), de plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que indica no solo la baja eficiencia de remoción de estos sistemas, sino la presencia de estos contaminantes en desechos domiciliarios, residuos industriales o agroindustriales (Sun, 2008; Singhal et al., 2009). Es importante mencionar que, en el sector agropecuario, algunos

animales son tratados con hormonas para optimizar el crecimiento y la fertilidad, como consecuencia de ello, lo que no es tomado por el organismo se elimina en las excretas que pueden llegar a los ríos o fuentes de agua más próximas. Igualmente, las entidades del área de la salud desechan grandes cantidades de medicamentos en basureros o rellenos sanitarios, pero en muchos casos se generan lixiviados que ocasionan contaminación para aguas subterráneas o superficiales (Daughton, 2006).

3.- MARCO TEORICO

3.1 DISRUPTORES ENDOCRINOS

De acuerdo con la Comisión de la Comunidad Europea, y la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), un disruptor o perturbador endocrino es una sustancia o mezcla de sustancias exógenas capaces de alterar una o más funciones del sistema endocrino, y como consecuencia, causar efectos adversos en la salud de un organismo intacto, su progenie o subpoblaciones (Damstra et al., 2002; CEC, 2007; US EPA, 1997).

Los CDEs se pueden dividir en dos grupos: los estrógenos naturales y los químicos o hormonas artificiales que simulan la acción de éstos. En el primer grupo se incluyen sustancias de origen natural como la estrona, el estradiol y el estriol y en el segundo, compuestos como dietilestilbestrol (DES) utilizado para evitar el aborto, y el 17 α etinilestradiol (EE2), usado como anticonceptivo y medicamento en terapia de reemplazo hormonal. Dentro del grupo de los químicos que han demostrado tener actividad estrogénica están: plaguicidas organoclorados, fungicidas (mancozeb y zineb), bifenilos policlorados (PCB`s), detergentes no iónicos, ftalatos, bisfenol A, policarbonatos y resinas epóxicas. Muchos de estos productos se encuentran en plásticos, biberones, chupones, envases de alimentos y cosméticos (Olea et al., 2001; Brotons et al., 1995; Brede et al., 2003; Sonnenschein y Soto, 1998; Olea et al., 1996; Schlumpf et al., 2004; Hoppin et al., 2002).

3.1.1 ESTRÓGENOS

Las hormonas son mensajeros químicos producidos por el cuerpo para transferir información de un grupo de células a otras y coordinar las funciones de diferentes partes del cuerpo. Son producidas en las glándulas endocrinas, secretadas al torrente sanguíneo y transportadas hasta los receptores donde se traducen en respuestas. Las hormonas se agrupan en tres clases: aminas, péptidos y esteroides, aunque la mayoría son péptidos. Las hormonas esteroidales son lípidos derivados del colesterol, y son secretadas por las gónadas, la corteza adrenal y la placenta. Estas hormonas, controlan la determinación, diferenciación y desarrollo sexual y pueden dividirse en estrógenos o andrógenos. En mamíferos, los principales estrógenos son la estrona, el estriol, y el 17- estradiol, mientras los principales andrógenos son la testosterona y el 5- dihidrotestosterona (Singhal et al., 2009). La utilización clínica de estas hormonas naturales y sus derivados se ha orientado principalmente, hacia la terapia de sustitución en varias insuficiencias endocrinas de la etapa fértil de la mujer o en la menopausia.

También se usan en tratamientos de enfermedades, como el cáncer de seno metastático, postmenopáusico, cáncer de próstata, endometriosis, cáncer de endometrio, supresión de lactancia y terapia anticonceptiva

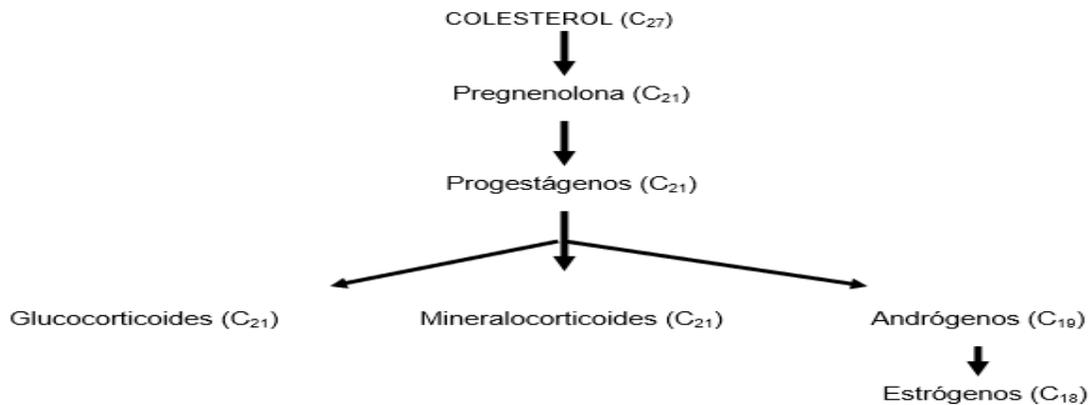


Figura.2 Clasificación de hormonas esteroideas (Cifuentes P. 2013)

Las hormonas esteroideas son derivados del colesterol, formadas por el ciclo-pentanoperhidrofenantreno, compuesto por tres anillos de 6 carbonos (Llamados A, B y C) y uno de 5 carbonos (D). Este compuesto presenta dos metilaciones en las posiciones carbono 10 (metilo C19) y carbono13 (metilo C18) y una cadena lateral en el carbono 17. Las hormonas esteroideas se agrupan en 3 familias de acuerdo con número de metilos y si llevan o no cadena lateral (Figura 2).

La estructura básica de los estrógenos es de 18 átomos de carbono (Malgor, y Valsecia 2000), el anillo "A" es de tipo fenólico, por donde se une específicamente a los receptores estrogénicos. En la figura 3 se presentan algunas estructuras esteroideas (estrógenos naturales y sintéticos) con el anillo A de unión a los receptores estrogénicos.

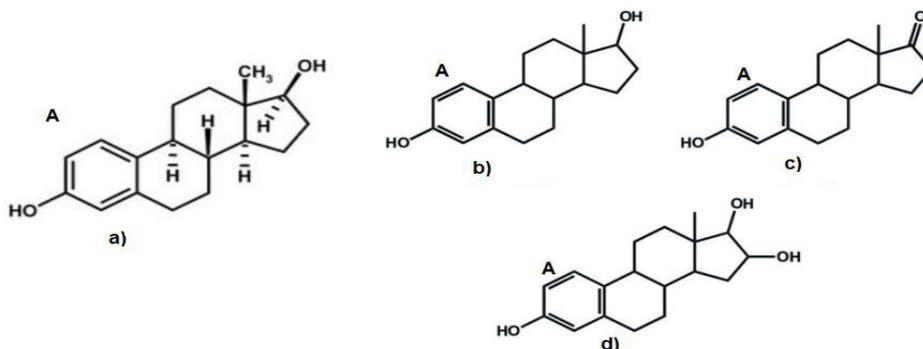


Figura 3 Anillo fenólico "A" en diferentes estructuras Estructura estrogénica a) Estrógeno, b) Estradiol, c) Estrona, d) Estriol (Cifuentes P. 2013)

El estrógeno natural más potente es el 17 β -estradiol (E2), que es el principal producto excretado por los ovarios. El estradiol tiene tres dobles enlaces en el anillo "A", un OH en el carbono tres y otro OH en el carbono diecisiete, en posición β . Es sintetizado por las células granulocíticas del ovario a partir de precursores como el colesterol (Figura 4).

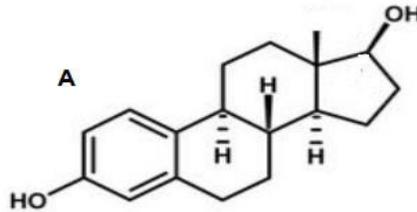


Figura 4 Estructura de 17 β -estradiol (E2) (Cifuentes P. 2013)

Los estrógenos estimulan el crecimiento y diferenciación de las células del tejido mamario, útero, vagina, ovario, testículo, epidídimo y próstata. Además de tener este efecto sobre el tejido reproductor, también tienen efecto sobre tejidos del sistema cardiovascular, óseo y nervioso. Razón por la cual, debido a los niveles de estrógenos de las mujeres premenopáusicas, ellas tienen menor riesgo de enfermedad cardiovascular. (Malgor, y Valsecia, 2000)

En el hígado, se realiza una interconversión del estradiol-estrón-estriol, y los tres estrógenos se excretan por orina conjugados con ácido glucurónico y sulfato (Malgor, y Valsecia, 2000). El 17 β estradiol, regula, junto con los otros estrógenos, el desarrollo del genotipo femenino durante el desarrollo embrionario y la pubertad. Los niveles del estradiol pueden alcanzar valores hasta de 130 ng/L durante la ovulación (Lippert et al., 1999) (Figura 5).

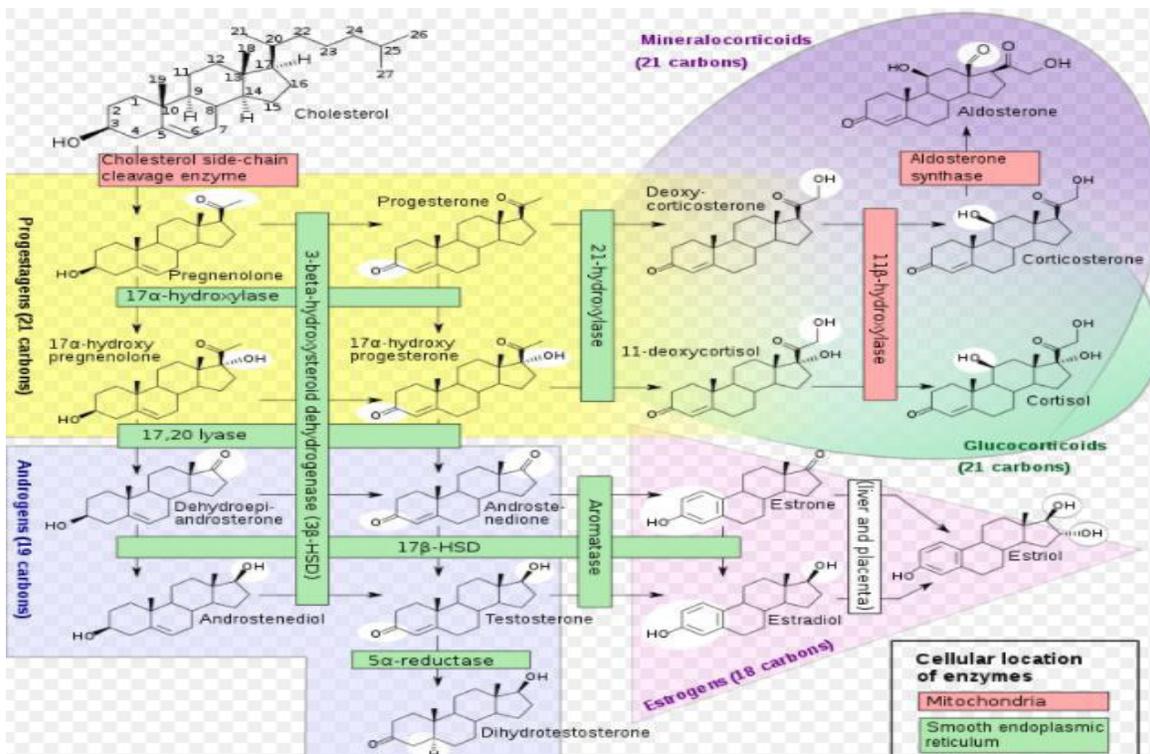


Figura 5 Esquema de síntesis de estrógenos naturales (<https://es.wikipedia.org/wiki/Estradiol>)

El estradiol circulante es rápidamente oxidado en el hígado, a un grupo cetónico en el carbono diecisiete convirtiéndose en estrona (E1). Esta reacción es reversible. La estrona es el componente estrogénico primario de varios suplementos farmacéuticos, incluyendo estrógenos conjugados y esterificados. La estrona se degrada a estradiol formando previamente un intermediario, el 16- α -hidroxi-estrone que posee alta estrogénicidad (Lippert et al., 1999). El estriol (E3) es una forma hidratada del estradiol, posee un grupo OH adicional en el carbono dieciséis, es el principal estrógeno producido por la unidad feto-placentaria durante el embarazo y es usado como indicador del bienestar fetal. Es el estrógeno más abundante en la orina (Lippert et al., 1999; D'Ascenzo et al., 2003).

La mayoría de las presentaciones farmacéuticas a partir de estrógenos naturales, corresponden a sales obtenidas por esterificación del OH fenólico en el carbono tres, lo cual favorece la acción endocrina. Dentro de los derivados esteroidales, semisintéticos o sintéticos que tienen actividad estrogénica los más importantes son Etillestadiol, mestranol y quinestrol.

3.1.2 ETINILESTRADIOL, MESTRANOL Y QUINESTROL

Etenilestradiol: Este compuesto tiene gran potencia estrogénica (20 µg es la dosis de tratamiento para sustitución durante la menopausia), posee un grupo etílico en el carbono 17 que impide su inactivación en el hígado (Malgor y Valsecia, 2000). El etenilestradiol es tres veces menos soluble que los estrógenos naturales (Desbrow et al., 1998), lo cual aumenta la resistencia a la degradación y la persistencia en el medio ambiente.

Mestranol: es el éster metílico del etenilestradiol. Tiene un grupo metilo en el carbono tres y es de menor potencia.

Quinestrol: es un éster ciclopentílico del etenilestradiol y se caracteriza por su gran potencia estrogénica. Las estructuras están descritas en figura 6.

Otros derivados de acción más prolongada son el Cipionato o Ciclopentilpropiionato (Estradep ®), valerato (Progynon Depot ®) y el benzoato (Progynon B ®).

Otro derivado sintético de acción estrogénica no esteroidal son dinestrol, hexestrol y el clorotrianiseno, derivados del estilbeno. Su estructura tridimensional tiene cierta similitud con los esteroides, por lo que son capaces de activar los receptores estrogénicos (Cifuentes P. 2013).

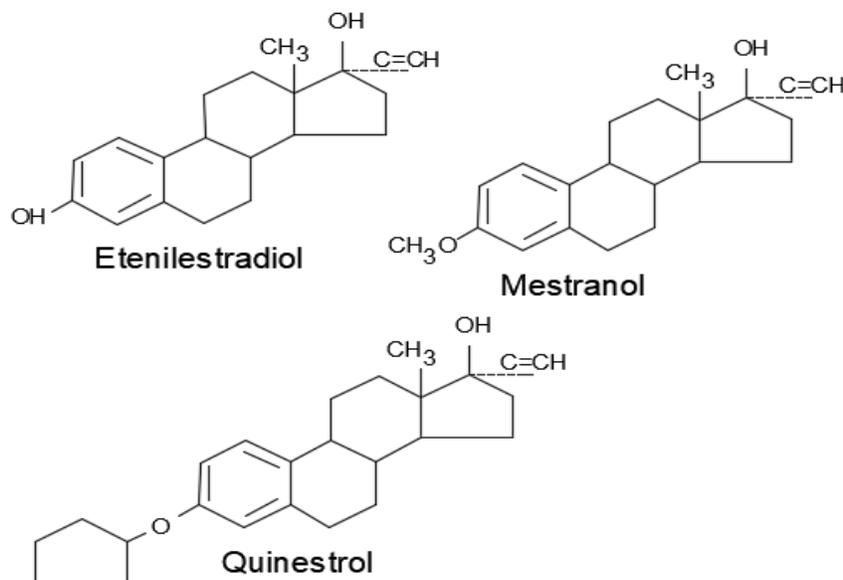


Figura 6 Estructuras de Etenil estradiol, Mestranol y Quinestrol (Galindo M. J. 2015)

3.2 COMPOSICIÓN BÁSICA DE LOS SELLOS MECÁNICOS Y ESCOBILLAS DE MOTORES DE CORRIENTE CONTINUA (CC)

3.2.1. SELLOS MECÁNICOS Y SUS COMPONENTES

Un sello mecánico es un dispositivo que ayuda a unir una parte fija con una móvil en mecanismos o sistemas, usando presión para cerrar herméticamente la unión, previniendo de esta forma cualquier fuga de fluido o gotera. Son elementos de estanqueidad situados entre el eje rotante y la parte fija de dispositivos rotativos que trabajan con fluidos. Su aplicación más habitual es en bombas centrifugas, bombas sumergibles, bombas reciprocantes y compresores.

En los sellos mecánicos la estanqueidad dinámica se consigue gracias a una fina película de fluido que queda entre las dos caras de rozamiento lapeadas, e impide el paso del resto de fluido. Además, esta película realiza las funciones de lubricante y reduce el desgaste entre las caras.

Un sello mecánico se compone principalmente de las siguientes partes (Figura 7):

- a) Caras mecánicas del sello (Estática -Cara asiento estacionario- y Dinámica -cara asiento rotatorio)
- b) Cara asiento y junta de asiento estacionario
- c) Junta de asiento rotatorio, retenes o cubiertas sellantes de material elástico
- d) Resortes o unidad de compresión (aseguran que se mantenga el contacto entre las caras en todo momento)

El funcionamiento de los sellos es, la cara rotativa que gira con el eje y se desliza sobre la cara estacionaria montada en el cuerpo de la bomba o en la placa del sello. Es gracias a la planitud y la precisión mecánica de las caras de roce por lo que se produce una película de fluido entre las caras, sellando herméticamente el conjunto (Karasisik I. 1983).



Figura 7 Componentes básicos de un sello mecánico (<http://www.emisa.com.py/producto/sello-mecanico>)

En los sellos mecánicos se manejan una gran variedad de combinaciones entre caras, teniendo una cara de material duro y otra de material suave y nunca del mismo material algunas combinaciones de funcionales y económicas son: Carbón, Cerámica, Nitrilo, Silicio, Viton, carburo de tungsteno vs carburo de silicio. Carbón metalizado etc.

Para el caso de nuestra investigación le daremos importancia a los sellos con caras de carbón en la parte rotatoria vs cerámica en la parte estacionaria, por ser de los sellos comúnmente utilizados en equipos de bombeo y compresores, utilizados desde potencias fraccionarias hasta motores superiores a 100 hp (Karasisik I. 1983).

3.2.2. MOTOR UNIVERSAL Y SUS COMPONENTES

El motor universal es un tipo de motor que puede estar alimentado tanto por corriente continua (CC), como por corriente alterna (CA). Aunque su forma de funcionar si varía de acuerdo con la corriente de alimentación que recibe. Cuando se le suministra corriente continua actúa como un motor monofásico de CC en serie. Cuando el bobinado inductor recibe alimentación de CC. se genera un campo magnético.

A su vez, el bobinado inducido también está siendo alimentado por una corriente CC, pero además está siendo influido por el campo magnético provocado por el bobinado inductor, esta circunstancia hace que el rotor y su eje giren. Sin embargo, cuando el motor universal es alimentado por corriente alterna, se produce una (fuerza electromotriz) f.e.m. por efecto transformador y efecto generador. Mientras que cuando el motor universal es alimentado con C.C., solamente se produce una f.e.m. por efecto generador (Figura 8) (Enríquez H. G, 2008b).

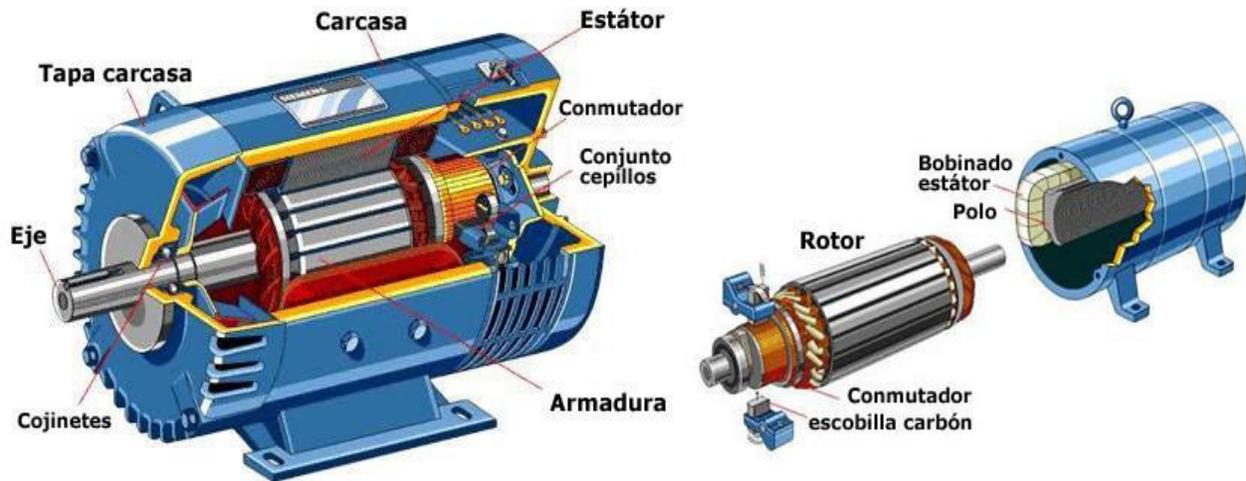


Figura 8 Principales componentes de motor universal, se aprecia la ubicación de las escobillas (<http://www.motores.nichese.com/universal.htm>)

Tanto el bobinado inductor como el bobinado inducido están conectados en serie a través de unas escobillas. Aparte de tener un estátor tiene un rotor con colector. El control de la velocidad de un motor universal se realiza variando la tensión de alimentación. La velocidad y la potencia del motor universal son proporcionales a la tensión de entrada. El motor tiene un par de arranque muy elevado. La regulación de velocidad se realiza con un reóstato o por conmutación de resistencias. Al tener un par de arranque muy elevado y por tanto su velocidad es muy elevada, usualmente el motor universal es fabricado con una resistencia en paralelo con el bobinado inducido para evitar el sobrecalentamiento de la bobina cuando hay una carga en la flecha o rotor, por ensamble de con equipos o maquinas (Figura 8).

Asimismo, cuando no llevan esta resistencia los motores universales (figura 9) de mayor tamaño, se les suele colocar un ventilador en el eje del rotor, que permite la refrigeración del motor por aire y además supone una pequeña carga. Estos motores se sobrecalientan con facilidad y es mejor conectarle la alimentación cuando tienen una carga. El uso más común de este tipo de motor es el ámbito doméstico. Se encuentran en licuadoras, batidoras, máquinas de coser, aspiradoras, etc. En el ámbito industrial están en motores universales en taladradoras, sierras, etc. Así como en grandes motores universales en máquinas de ferrocarril, tranvías eléctricos, entre otros (Enríquez H. G, 2008).

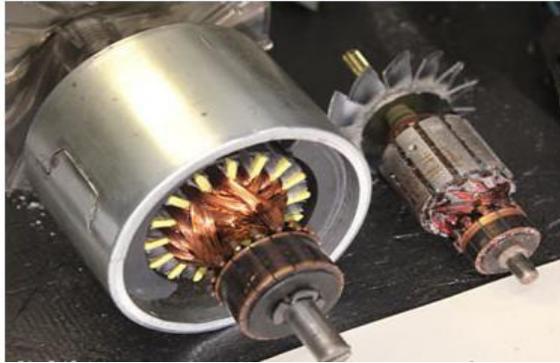


Figura 9 Ejemplo de motor universal (Enríquez H. G, 2008)

3.2.2.1. CARBONES DE MOTORES ELÉCTRICOS

Los carbones para motores eléctricos tienen como objetivo generar el correcto funcionamiento de una máquina o cualquier motor eléctrico. Además, las escobillas son fundamentales para el correcto funcionamiento, porque dan conexión eléctrica entre dos partes que son: la parte fija y el rotor, que es la parte que gira de un motor.

3.2.2.2. TIPOS DE ESCOBILLAS DE CARBÓN

Estos son algunos tipos de escobillas de carbón:

- Escobillas para motores de corriente directa
- Escobillas para máquinas industriales
- Escobilla para anillos
- Escobillas para equipo de mantenimiento de conmutadores
- Escobillas de resorte
- Escobillas cobrizadas

Por ello, es importante entender para qué sirven los carbones para motores eléctricos, ya que, tienen como objetivo el mantener la presión que el motor necesita para trabajar y así se pueda realizar el paso de energía, en este caso electricidad (Enríquez H. G, 2008a).

3.2.2.3. PRINCIPALES CARBONES PARA MOTORES ELÉCTRICOS

De acuerdo con cada necesidad e industria, es el tipo de escobilla que se utiliza. Y de acuerdo con el tipo y tamaño de motor, se describen los principales grupos a continuación (Figura 10):

- a) **Carbones tipo resorte:** es un recurso muy usado en motores que tienen un tamaño pequeño, son fraccionarios o se usan en herramientas pequeñas. El resorte es la pieza clave, ya que el contacto proviene de ahí.
- b) **Carbones con cable:** los puedes encontrar en diversas presentaciones como de uno o cuatro cables, tienen diferentes tamaños de acuerdo con las necesidades. Y son un recurso que se puede usar en muchas industrias.
- c) **Carbones bipartidos:** existen tres tipos de ellos que son carbones bipartidos de uno y dos cables y carbones multiflex o de varias pastillas, los cuales tienen dos o más pastillas de carbón, para que tenga un buen contacto con el conmutador y la acción se complete de forma rápida y eficiente.
- d) **Carbones tipo mancuerna:** tienen un cable y en cada extremo cuenta con un carbón. Existen cuatro tipos de este carbón que son: carbones de mancuerna de un cable; carbones de mancuerna de dos cables; carbones de mancuerna remachados (pueden ser de uno o dos cables); y carbones de mancuerna doble.
- e) **Carbones remachados:** tienen un remache en la parte de enfrente y atrás del carbón. Existen cuatro tipos de remache que son: carbones remachados de un cable; carbones remachados para motores eléctricos en la parte de enfrente y atrás de dos cables; carbones remachados bipartidos de uno y dos cables (Enríquez H. G, 2008a).

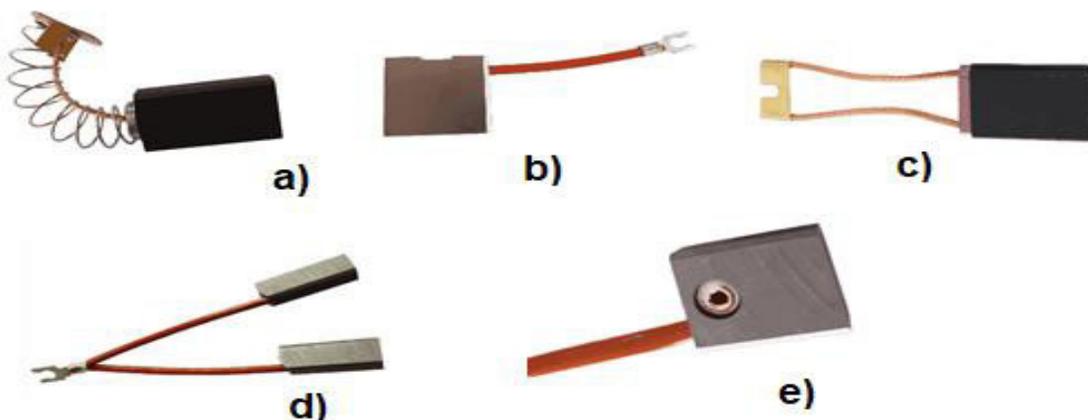


Figura 10 Diferentes tipos de carbón de escobillas a) Carbón tipo resorte, b) Carbón con cable, c) Carbones bipartidos, d) Carbones tipo mancuernas, e) Carbón remachado. (<https://calderoni.com.mx/escobillas-de-carbon/>)

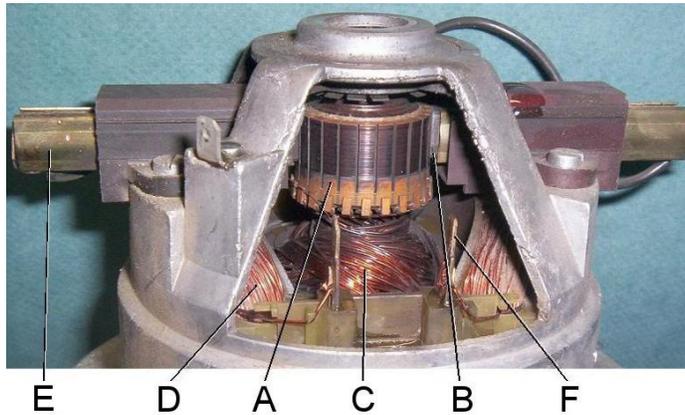


Figura 11 Elementos básicos del motor serie Universal. A) Colector o conmutador. B) Escobilla de carbón. C) Devanado del rotor. D) Bobinas del estator (polos). E) Guía de las escobillas. F) conexiones o bornes para su alimentación. (<http://www.motores.nichese.com/universal.htm>)

En la figura 11 se puede apreciar la ubicación de las escobillas en un motor serie universal, dentro de un mecanismo de resortes que proporciona la fuerza para que estas escobillas estén en contacto constante con el conmutador, cerrando el circuito con los devanados del rotor y el estator.

3.3. BATERÍAS O PILAS DE CARBÓN ZINC Y SUS COMPONENTES

Actualmente existe una gran variedad de pilas y baterías, para el caso de esta investigación nos enfocamos en las pilas de zinc-carbono, dado que son de las más utilizadas, estas son clasificadas como pilas secas (pila salina), que fue desarrollada a partir de la celda electroquímica o pila húmeda. Está formada por un recipiente externo de zinc que sirve como contenedor y terminal o polo negativo (ánodo) en cuyo interior se encuentra el terminal positivo (cátodo) (Figura 12), que es generalmente una barra de carbono o una barra de grafito rodeada por una mezcla de dióxido de manganeso, negro de acetileno y polvo de carbón. El electrolito utilizado es una pasta de cloruro de zinc y de cloruro de amonio disuelto en agua. La pila de cloruro de zinc es una versión mejorada de la original que contenía cloruro de amonio. En las pilas alcalinas se sustituye la sal (el cloruro) por el hidróxido de un metal alcalino (hidróxido de potasio).

Las pilas de zinc-carbono son las pilas menos costosas y por lo tanto una opción popular para los fabricantes de dispositivos, cuando se venden con baterías incluidas. Por lo general, son

etiquetadas como pilas o baterías de uso general. Estas se describen como una célula o celda primaria porque, cuando se "descarga"; es decir se agotan los reactivos que contiene, no está diseñada para ser recargada y debe ser cambiada. El contenedor de una pila seca de zinc-carbono es un recipiente metálico de zinc. Éste contiene una capa de pasta acuosa de cloruro de amonio, NH_4Cl , con cloruro de zinc, ZnCl_2 , separada por una capa de papel de una mezcla de polvo de carbón y óxido de manganeso (IV) (MnO_2), que está alrededor de una varilla de carbono (grafito) (Gavilán G. A. et al., 2009).

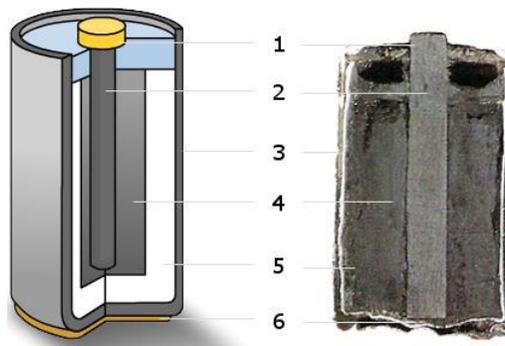


Figura 12 Sección transversal de una pila de zinc-carbono: 1 - Botón metálico superior (+), 2 - Barra de carbono (electrodo positivo). 3 - Vasija de zinc (electrodo negativo), 4 - Óxido de manganeso (IV), 5 - Pasta húmeda de cloruro de amonio (electrolito), 6 - Base metálica (-). (https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_zinc-carbono)

3.4. MATERIAL DE LOS ELEMENTOS DE CARBÓN, SELLOS MECÁNICOS, ESCOBILLAS Y CARBÓN DE BATERÍAS

El componente principal de los elementos recuperados, sellos mecánicos, escobillas y ánodos de pilas es el carbono y es único en la química porque forma un número de compuestos mayor que la suma total de todos los otros elementos combinados.

El grupo más grande de estos compuestos está constituido por carbono e hidrógeno. Se estima que se conoce un mínimo de 1,000,000 de compuestos orgánicos y este número crece rápidamente cada año. Aunque la clasificación no es rigurosa, el carbono forma otra serie de compuestos considerados como inorgánicos, en un número mucho menor al de los orgánicos.

El carbono elemental existe en dos formas alotrópicas cristalinas bien definidas: diamante y grafito. Otras formas con poca cristalinidad son carbón vegetal, coque y negro de humo. El carbono químicamente puro se prepara por descomposición térmica del azúcar (sacarosa) en ausencia de aire. Las propiedades físicas y químicas del carbono dependen de la estructura

cristalina del elemento. La densidad fluctúa entre 2.25 g/cm^3 (1.30 onzas/in^3) para el grafito y 3.51 g/cm^3 (2.03 onzas/in^3) para el diamante. El punto de fusión del grafito es de 3500°C (6332°F) y el de ebullición extrapolado es de 4830°C (8726°F). El carbono elemental es una sustancia inerte, insoluble en agua, ácidos y bases diluidos, así como disolventes orgánicos. A temperaturas elevadas se combina con el oxígeno para formar monóxido o dióxido de carbono. Con agentes oxidantes calientes, como ácido nítrico y nitrato de potasio, se obtiene ácido melítico $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$. De los halógenos sólo el flúor reacciona con el carbono elemental. Un gran número de metales se combinan con el elemento a temperaturas elevadas para formar carburos (Askeland R.D. 1987, Marks, 2011).

Con el oxígeno forma tres compuestos gaseosos: monóxido de carbono, CO , dióxido de carbono, CO_2 , y subóxido de carbono, C_3O_2 . Los dos primeros son los más importantes desde el punto de vista industrial. El carbono forma compuestos de fórmula general CX_4 con los halógenos, donde X es flúor, cloro, bromo o yodo. A temperatura ambiente el tetrafluoruro de carbono es gas, el tetracloruro es un líquido y los otros dos compuestos son sólidos. También se conocen tetrahalogenuros de carbono mixtos. Quizá el más importante de ellos es el diclorodifluorometano, CCl_2F_2 llamado freón.

El carbono y sus compuestos se encuentran distribuidos ampliamente en la naturaleza. Se estima que el carbono constituye 0.032% de la corteza terrestre. El carbono libre se encuentra en grandes depósitos como hulla, forma amorfa del elemento con otros compuestos complejos de carbono-hidrógeno-nitrógeno. El carbono cristalino puro se halla como grafito y diamante.

Grandes cantidades de carbono se encuentran en forma de compuestos. El carbono está presente en la atmósfera en un 0.03% por volumen como dióxido de carbono. Varios minerales, como caliza, dolomita, yeso y mármol, tienen carbonatos. Todas las plantas y animales vivos están formados de compuestos orgánicos complejos en donde el carbono está combinado con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros elementos. Los vestigios de plantas y animales vivos forman depósitos: de petróleo y betún. Los depósitos de gas natural contienen compuestos formados por carbono e hidrógeno.

El elemento libre tiene muchos usos, que incluyen desde las aplicaciones ornamentales del diamante en joyería hasta el pigmento de negro de humo en llantas de automóvil y tintas de imprenta. Otra forma del carbono, el grafito, se utiliza para crisoles de alta temperatura, electrodos de celda seca y de arco de luz, como puntillas de lápiz y como lubricante. El carbón

vegetal, una forma amorfa del carbono, se utiliza como absorbente de gases y agente decolorante (Askeland R.D. 1987).

Los compuestos de carbono tienen muchos usos. El dióxido de carbono se utiliza en la carbonatación de bebidas, en extintores de fuego y, en estado sólido, como enfriador (hielo seco). El monóxido de carbono se utiliza como agente reductor en muchos procesos metalúrgicos. El tetracloruro de carbono y el disulfuro de carbono son disolventes industriales importantes. El freón se utiliza en aparatos de refrigeración. El carburo de calcio se emplea para preparar acetileno; es útil para soldar y cortar metales, así como para preparar otros compuestos orgánicos. Otros carburos metálicos tienen usos importantes como refractarios y como cortadores de metal.

El grafito es el componente industrial básico de la fabricación de muchos componentes, la diferencia entre cada elemento radica en la mezcla con otros elementos para darle resistencia mecánica o eléctrica. Es un mineral considerado de carbono casi puro, de brillo metálico y color negro algo graso al tacto. El grafito procede de las rocas carbonosas que han sufrido metamorfismo, se extrae de esta forma de las minas, más predominante en Asia. En el grafito los átomos de carbono están fuertemente unidos en el plano mediante enlaces covalentes, configurando capas (planos basales). Estas capas están apiladas paralelamente y unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, más débiles. Para ser más precisos, la distancia entre planos basales es de 0.335 nm. Cuando se habla de grafito lo más indicado es utilizar el término capa, y el de lámina cuando esa capa ya está aislada y constituye el grafeno propiamente dicho. Los grafitos se pueden dividir en dos grandes grupos de acuerdo con su origen, natural o sintético.

El grafito natural es el producto de la recristalización metamórfica de la materia orgánica contenida en las rocas. Cuando este proceso se produce sobre capas de carbón, o sobre rocas que contienen hidrocarburos líquidos, es decir, petróleo, se generan yacimientos que también pueden tener origen volcánico o hidrotermal. El grafito natural es relativamente abundante en la naturaleza, constituido mayoritariamente por carbono en un 80% – 90% y presenta impurezas inorgánicas de distinta naturaleza (sílice, alúmina, óxido férrico, etc), que se eliminan mediante procesos de flotación en disolventes. De todos modos, si se requiere un mayor grado de pureza, deben utilizarse tratamientos químicos.

Sus propiedades y composición vienen determinados por su localización. Se presenta en tres formas: grafito cristalino en escamas, *flake* en inglés, grafito cristalino de veta (término

reservado a un grafito especial que procede de Sri Lanka) y grafito amorfo (denominación algo errónea si se considera que tiene cierto grado de orden estructural, con cristales de tamaño pequeño). Otras clasificaciones se limitan a considerar solo dos tipos de formas de grafito: microcristalino (integrado por escamas y cristales de tamaño relativamente pequeño) y macrocristalino (integrado por escamas y cristales de mayor tamaño). El grafito cristalino en escamas, el utilizado principalmente en la preparación de grafeno, está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares. Se encuentra en rocas metamórficas como el mármol gneiss, el cuarzo o la mica. Su contenido en carbono es del 70 % al 96 % (Toyo Tanso ,2016, Marks. 2011).

El grafito pirolítico también es un grafito sintético que se obtiene mediante el depósito de carbono a partir de un hidrocarburo gaseoso (metano, acetileno, etileno) a temperaturas superiores a 1800 °C (proceso que se conoce como CVD, Chemical Vapour Deposition) o por tratamiento térmico de grafitización de un material de carbono pirolítico previamente preparado. Este tipo de grafitos presentan un alto grado de orientación cristalográfica. Si el grafito pirolítico se trata, a su vez, a temperaturas superiores a 2.500 °C y bajo presión da lugar a un grafito pirolítico con una estructura cristalina aún más orientada que recibe el nombre de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphité). Este tipo de grafito es fácilmente exfoliable y genera unas láminas de grafeno de gran calidad. El principal inconveniente es la pequeña cantidad que se obtiene mediante este procedimiento.

3.4.1. ESTRUCTURA DEL GRAFITO.

El grafito es un material anisotrópico, por lo que de manera intraplana presenta buena conductividad térmica y eléctrica debido a los enlaces covalentes C-C, mientras que entre las capas de grafeno su comportamiento es contrario. La conductividad eléctrica es una de las principales características que permiten que el grafito sea un material empleado como soporte electródico. Como resultado de esta anisotropía, las capas de grafeno pueden deslizarse una respecto a otra, permitiéndole su empleo como lubricante o como material comúnmente utilizado en escritura.

El grafito tiene una estructura en la que los átomos están distribuidos de manera hexagonal en cada capa y la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB. Esto da como resultado una celda unitaria hexagonal con dimensiones: $c=6.71 \text{ \AA}$ y $a = 2.76 \text{ \AA}$. Existen cuatro átomos por cada celda, denominados A, A', B y B'. (Figura 13). Los átomos A y B están en el mismo plano

y los átomos A' y B' están localizados en un plano que se desplaza por la mitad de la distancia interplanar en el eje c (3.354 \AA), misma que representa el doble de la distancia entre A y B (1.421 \AA), indicando que la interacción entre láminas es débil. Figura 14 Estructura cristalina del grafito. La celda unitaria es hexagonal, conteniendo cuatro átomos de carbono por celda (Chung, D. 2002).

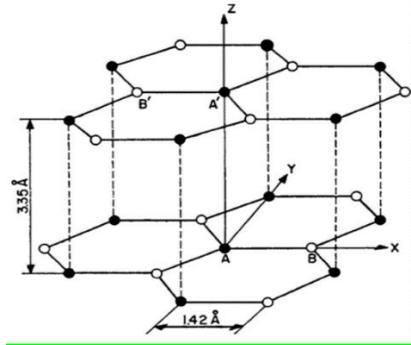


Figura 13 Estructura cristalina del grafito. La celda unitaria es hexagonal, conteniendo cuatro átomos de carbono por celda (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)

3.4.2. ESTRUCTURA DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS DE GRAFITO.

La distancia intraplana promedio de los microcristales a lo largo del eje a, se denomina “La “ (Figura 14). Ésta se determina por difracción de rayos X y en grafito es de menos de 10 \AA . En cambio, L_c se refiere a la distancia en el eje perpendicular a las láminas de grafito en las que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB. En materiales desordenados, como el negro de carbón, L_c puede ser de menor a 10 \AA , mientras que en grafito pirolítico es de cerca de 1000 \AA (McCreery, R.L.1996, Chung, D. 2002).

Las superficies de los materiales de carbón son reactivas debido a la presencia de valencias disponibles, las cuales son propensas a quimiadsorber una gran cantidad de moléculas, particularmente, aquellas que contienen oxígeno. Numerosos grupos superficiales que contienen oxígeno e hidrógeno han sido identificados en los bordes de la estructura del grafito. Una representación esquemática se presenta en la figura 14.

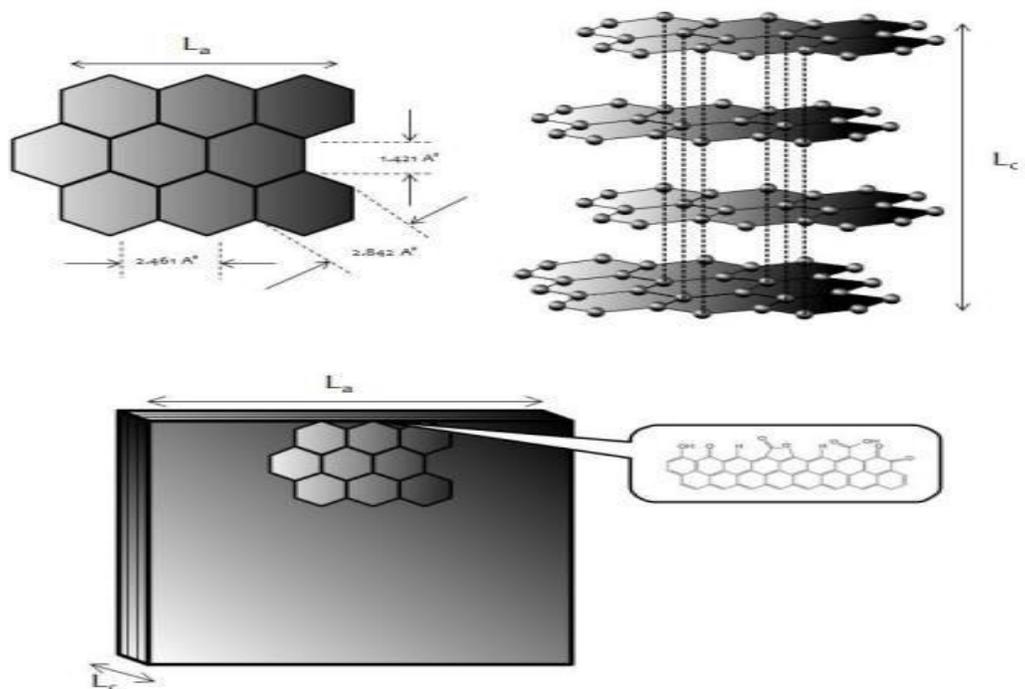


Figura 14 Representación esquemática de la estructura del grafito. L_a y L_c denota las longitudes a lo larga del plano (eje a) y fuera del plano (eje c). (McCreery, R.L.1996)

En contraste, el carácter hidrofóbico del grafito restringe la posibilidad de modificar su superficie. Entonces, si se efectúan procedimientos para pretratar el soporte electródico de grafito previo a la construcción de una evaluación química del material EQM, se favorece la formación de los grupos superficiales mencionados anteriormente (Kundu, S.2008, RosT.G., 2002). Se conocen diversos métodos para producir óxidos superficiales en el carbón. Estos compuestos carbono-oxígeno se forman en los carbonos por oxidación en fase gaseosa empleando diversos agentes oxidantes (O_2 , N_2O , CO_2 , H_2O , entre otros) y por oxidación química en disolución ($KMnO_4$, HNO_3 , $KClO_3$, H_2SO_4 u otros). Después de la oxidación, las superficies gráficas adquieren propiedades hidrofílicas, mejorando la afinidad con disolventes polares (como el agua) y aumentando la reactividad de la superficie. Asimismo, estos grupos funcionales pueden funcionar como sitios de anclaje para la inmovilización de partículas metálicas o moléculas más grandes (McCreery R.L.1996, Chung, D. 2002).

3.4.3. PROPIEDADES DEL GRAFITO NATURAL

El grafito natural es un mineral suave, de color gris a negro y brillo metaloide, es estable, inodoro y no tóxico. Su peculiaridad es que no funde en condiciones normales (presión atmosférica), sublimando a temperaturas del orden de $3725\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que es extremadamente

refractario. Tiene una densidad de 2.26 g cm^{-3} . No obstante, la mayoría de los materiales grafiticos presentan valores de densidad menores de $2.26 \text{ g por cm}^{-3}$, debido a la presencia de imperfecciones estructurales, tales como porosidad, vacantes atómicas y dislocaciones. Puede ser considerado un buen conductor del calor en la dirección paralela a los planos basales, mientras que en la dirección perpendicular su conductividad cae de manera importante y se comporta como un aislante térmico. La expansión térmica depende también de la fortaleza del enlace atómico, por lo que en la dirección de los planos basales es baja, inferior a la de la mayor parte de los materiales, mientras que, en la dirección perpendicular, donde los enlaces son más débiles, la expansión térmica supera a la anterior en un orden de magnitud

El grafito cristalino de veta, como su nombre indica, cristaliza en forma de vetas que se acumulan en grandes bolsas. Se cree que su origen se debe al depósito de carbono en fase líquida o gaseosa. Su contenido en carbono es del 80 % – 99 %. El grafito amorfo se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y posee cierta estructura cristalina, en la que los cristales son muy pequeños y no están bien definidos. Su contenido en carbono es menor del 85%. En principio, sería el menos adecuado para la preparación de grafenos por su más bajo orden estructural y elevado contenido en materia mineral. Si el desarrollo del grafito cumple con las expectativas previstas, la demanda de grafito será muy superior a su producción actual. Si a esto le añadimos la localización geográfica de los principales yacimientos, que se concentran fundamentalmente en Asia, es evidente que el grafito sintético está llamado a desempeñar un papel clave para garantizar el suministro de materia prima, con el valor añadido de la variedad de grafitos de distinta estructura cristalina de que se puede disponer (Toyo Tanso ,2016, Marks, 2011).

3.4.4. TIPOS DE GRAFITOS SINTÉTICOS

El grafito sintético fue preparado por primera vez a principios del siglo XX. Para obtenerlo, un precursor orgánico (derivado del carbón o del petróleo) se trata a temperaturas en orden de los $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera inerte (proceso conocido como carbonización), generando el coque que posteriormente se grafitiza a temperaturas superiores a los $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Los grafitos comerciales tradicionales son poligranulares, palabra que incluye a todos los grafitos sintéticos compuestos de granos que pueden distinguirse claramente en un microscopio, siendo el de tipo Achcson y los isótropos los más habituales. El primero de estos grafitos debe su nombre a E.G. Acheson, quien descubrió que calentando el carburo de silicio a alta temperatura $> 2500 \text{ }^\circ\text{C}$ se descomponía y daba lugar a un grafito sintético prácticamente puro.

El grafito isótropo se utiliza en la fabricación del grafito moldeado. Para su obtención se calienta una mezcla de coque y un aglomerante (brea de alquitrán de hulla o de petróleo, habitualmente) a baja temperatura (~ 150 °C) para que funda el aglomerante y se mezclen; esta mezcla se prensa, se carboniza y se grafitiza. Finalmente, puede tener lugar un proceso de mecanizado.

En juntas se usan láminas de grafito natural expandido por su flexibilidad y estabilidad térmica. En tribología-lubricantes, se puede utilizar como lubricante en polvo sólido. Por ejemplo, garantiza la lubricación de las zapatas de freno de las ruedas de los trenes. Su lubricidad también se explota en suspensiones de aceite o grasa.

Dentro de la industria metalúrgica, la de refractarios es probablemente su principal consumidora. La adición de grafito a ciertos productos refractarios aumenta significativamente su resistencia al choque térmico y a la corrosión. La aplicación más extendida en la industria del hierro y del acero es indudablemente en ladrillos cerámicos de magnesia-carbono, por su capacidad para resistir la corrosión producida por los depósitos de impurezas inorgánicas que se generan en el metal fundido. En la industria química se emplea en la fabricación de caucho, explosivos y pulimentos, en la elaboración de fibras y municiones. También es un componente en la elaboración de pinturas y pigmentos. Todo esto nos permite ver la gran utilidad histórica del grafito para muy distintas aplicaciones de tipo convencional y de alta tecnología. Ha formado parte de manera directa de nuestra vida cotidiana e indirectamente a través de sectores como el transporte, la construcción, la salud, el energético, etc. Lo que nadie hubiese podido imaginar hace unos años es que se pudiesen separar las capas que integran el grafito, y menos que este hecho tuviese la trascendencia y repercusión que alcanza el resultante grafeno (Toyo Tanso ,2016, Marks, 2011).

3.4.5. PROPIEDADES DEL GRAFITO SINTÉTICO

Las propiedades eléctricas también varían considerablemente, siendo un buen conductor eléctrico en la dirección paralela a los planos y un aislante en la perpendicular. Una propiedad muy importante del grafito con relación a la producción de grafeno es que se deslaminar fácilmente en la dirección perpendicular a los planos, donde la fuerza de los enlaces es baja, mientras que en el plano basal su ruptura es difícil. La facilidad para deslizarse unas capas sobre otras permite su uso como lubricante y abre la puerta a emplearlo como materia prima en la obtención de grafeno. El grafito es uno de los materiales más inertes, siendo resistente

a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos. La principal excepción a su excelente resistencia química son los elementos del grupo 16 del sistema periódico (oxígeno, azufre, selenio y telurio), con los que reacciona a temperaturas superiores a 400 °C.

3.4.6. APLICACIONES DEL GRAFITO

Una de sus aplicaciones más comunes es la fabricación de la mina de los lápices. Pero también encuentra aplicaciones en sectores como energía móvil, industria del automóvil, tribología – lubricantes, polímeros conductores, metalurgia e industria química. En la energía móvil se utiliza en baterías alcalinas, baterías recargables de ion-litio y pilas de combustible. En las baterías alcalinas, el grafito se emplea como un aditivo conductor en el cátodo, al mismo tiempo ofrece lubricidad y reduce el desgaste

Aunque se utilizan ambos, el natural y el sintético, se requiere un estricto control de las impurezas inorgánicas del grafito natural para evitar problemas de corrosión. En el caso de las baterías recargables de ion-litio, el grafito se utiliza ampliamente como material activo del ánodo, debido a su capacidad para insertar de forma reversible los iones de litio. En las pilas de combustible, las placas bipolares están hechas normalmente de grafito por su buen comportamiento frente a la corrosión, alta conductividad eléctrica y estabilidad mecánica, entre otras propiedades. Si quieres conocer más acerca de las baterías, te aconsejamos nuestros artículos acerca de cómo funciona una batería y tipos de baterías. En el área de la automoción se utiliza en materiales de fricción, escobillas y juntas. En las pastillas de freno y tambores suministra el nivel de coeficiente de fricción requerido a diferentes condiciones de operación y también contribuye a mantener los niveles de temperatura, vibración y ruido, logrando además que la velocidad de desgaste y el precio de producto se encuentren dentro de unos límites aceptables (Toyo Tanso ,2016, Marks, 2011).

3.4.7 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS COMPONENTES DE CARBÓN SELLOS MECÁNICOS, ESCOBILLAS Y CARBONES DE BATERÍAS

El componente principal es el grafito sintético (coque de petróleo y coque de brea, carbón negro, grafito natural, desecho secundario de grafito). Los materiales son cargados y almacenados en silos. En primer lugar, los materiales son triturados en molinos trituradores y molinos de bola. El polvo resultante es entonces acondicionado según la distribución de tamaño de partículas. Por último, el polvo es mezclado con un aglutinante para producir una pasta. Brea de carbón o de petróleo se utilizan como aglutinantes.

La mezcla pastosa resultante pasa ser compactada por cualquier técnica de moldeado de forma: prensado isostático en frío, vibromoldeo o extrusión.

Las piezas compactadas son tratadas con calor en un horno a temperaturas entre 900 y 1200 ° C (1650 ° C y 2200 ° F) en ausencia de aire. El proceso de carbonización se produce durante la cocción. Resulta en la descomposición térmica del aglutinante en componentes volátiles y carbono elemental. El carbono formado en el proceso de carbonización une a las partículas de polvo. El volumen del aglutinante es mayor que el volumen de carbono formado, por lo tanto, resulta una carbonización en la formación de poros, y el volumen total de porosidad se determina por la cantidad de aglutinante.

En el proceso las piezas de carbono son impregnadas con brea y volver al horno para reducir su porosidad. El impregnado se realiza generalmente en un revestimiento con menor viscosidad que el aglutinante original. Una baja viscosidad es necesaria para afectar el llenado más completo de espacios vacíos. La brea de petróleo es utilizada normalmente para esta función.

Para algunos grados de grafito de alta densidad, las partes de carbono pueden pasar por ciclos de cocción, impregnado, y rehornado varias veces (Askeland R.D. 1985, Marks, 2011).

3.4.8. ARREGLO ESTRUCTURAL DE CARBÓN

El carbono es polimórfico ya que existe en tres diferentes formas: diamante, grafito y fullerenos. La principal diferencia entre el diamante y el grafito es que la unión entre átomos de carbono involucra una hibridación sp^3 (tetraédrica) para el diamante, mientras que en el grafito es sp^2 - trigonal- (Figura 12) (Moore, A. 1981). Por lo tanto, el diamante tiene una estructura cristalina tridimensional, mientras que el grafito consiste en un apilamiento de láminas paralelas de anillos hexagonales, llamadas grafenos, unidas entre sí por interacciones de tipo Van der Waals débiles producidas por un orbital π deslocalizado (figura 15).

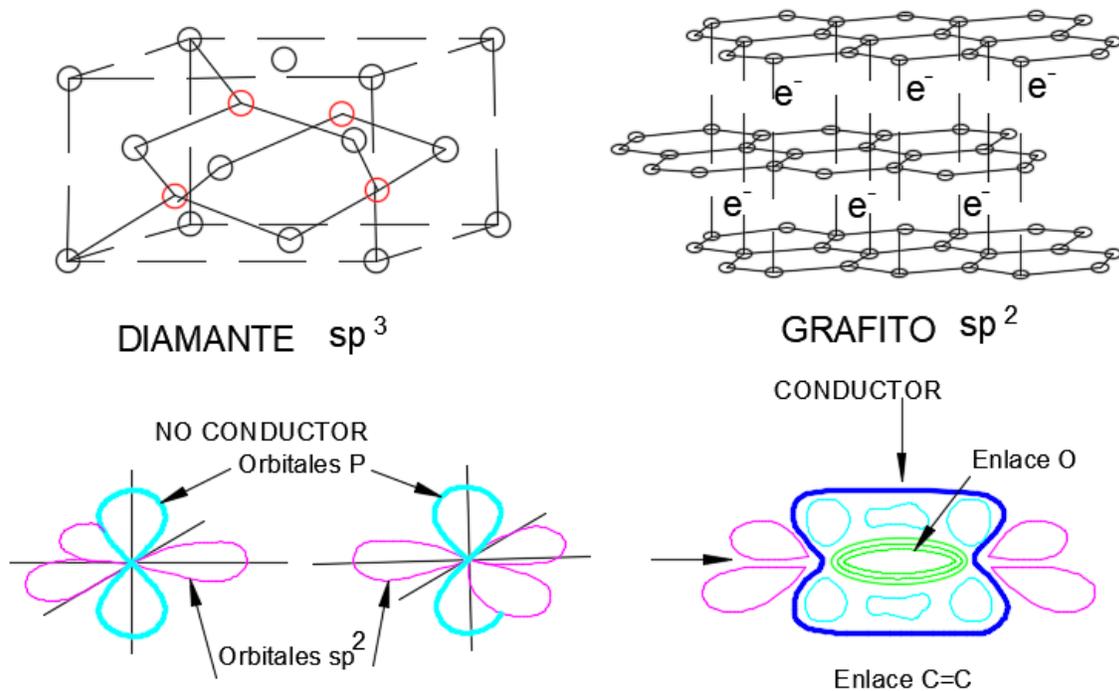


Figura 15. Comparación entre la estructura cristalina del diamante (sp^3) y grafito (sp^2), así como la representación de sus orbitales y orbitales correspondientes. (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)

3.4.9. GRAFITACIÓN DEL CARBÓN.

En esta etapa las piezas formadas, horneadas, impregnadas, y rehornadas son tratadas con calor por exclusión de oxígeno a temperatura extremadamente alta 2700 a 3000° C (4900 a 5450 °F).

El resultado del proceso de grafitización en la cristalización del carbono amorfo precursor, es su transformación en grafito cristalino. Bajo la influencia de la temperatura, los pequeños cristales crecen y se reorganizan en un patrón ordenado de planos paralelos apilados (figura 16). Esta transformación se acompaña de un cambio en las propiedades físicas del material. Durante este tratamiento de alta temperatura el grafito se purifica también ya que la mayoría de sus impurezas se vaporizan (residuos de aglutinante, gases, óxidos, azufre).

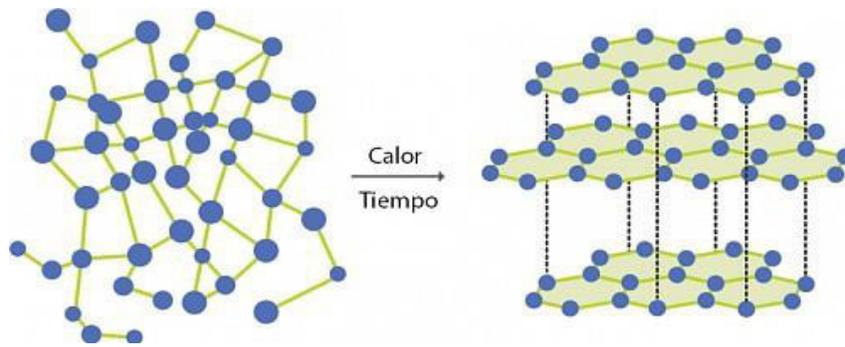


Figura 16 Estructura básica cristalina del carbón y de la formación de capas después de proceso de grafitación (Armendáriz V.G. CIDETEQ 2012)

Con calor y tiempo, la estructura amorfa de carbono (izquierda fig.16) se convierte en la estructura cristalina de grafito (derecha, fig.16). El carbono amorfo es duro y muy difícil de maquinar. Tiene baja conductividad eléctrica y térmica. Opuestamente, el grafito es cristalino. Es fácil de trabajar a máquina. Tiene conductividad eléctrica y térmica muy alta.

Para aplicaciones de equipos de proceso, el grafito sintético deberá ser totalmente impermeable. Para ello, se impregna con resina. La resina fenólica es seleccionada debido a su superior resistencia a la corrosión y resistencia mecánica.

3.4.10. ELECTRODOS DE CARBÓN.

Los electrodos de carbón han sido de gran interés en distintas aplicaciones electroquímicas ya que presentan distintas formas alótropas, las cuales proporcionan diferentes propiedades que lo hacen un material electródico único (McCreery, R.L.1996), como:

1. El carbón tiene una amplia gama de propiedades electrónicas anisotrópicas, desde el carácter metálico del grafito desordenado o carbón vítreo, hasta el comportamiento semi-metálico observado en el grafito altamente ordenado. Además, una forma del carbón difiere de otra, dando lugar a diferencias en cuanto a capacitancia, adsorción y cinética de transferencia electrónica.
2. Las superficies de carbón adsorben una gran cantidad de materiales, ya sea vía una fisioadsorción no específica, o bien, vía una quimiadsorción específica para determinados grupos funcionales superficiales.
3. A diferencia de los metales, el carbón exhibe una superficie químicamente compleja; es decir, presenta una gama de grupos superficiales. Aunque la superficie de los electrodos de carbón se oxida al aplicar un potencial, la formación de óxidos es generalmente irreversible.

4. Los electrodos de carbón son capaces de formar enlaces covalentes con distintos materiales comúnmente empleados para modificar superficies, convirtiéndolo en un sustrato sumamente interesante para la fabricación de electrodos modificados.

5. Aunque las superficies del carbón pueden oxidarse electroquímicamente, estas reacciones son lentas comparadas con las de los metales; además, el carbón es relativamente inerte en procesos electroquímicos. Estas dos características hacen que el carbón y sus distintas formas tengan un gran número de aplicaciones.

En resumen, el carbón tiene propiedades electrónicas similares a un metal o semimetal, pero con una química superficial que se deriva de la presencia de distintos grupos orgánicos. (Armendáriz V.G. CIDETEQ. 2012)

3.5 - PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

La electroquímica, es una rama de la química que trata acerca de la relación entre la corriente eléctrica y las reacciones químicas y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes (Zumdahl y Zumdahl, 2000; Masterton et al., 1989; Rajeshwar e Ibañez, 1997). La búsqueda de nuevos tratamientos para reducir la contaminación ambiental ha llevado a realizar investigaciones donde se considera la utilización de métodos electroquímicos para transformar y remover los contaminantes de efluentes de agua. Los procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales involucran el uso de una celda electrolítica y un par de electrodos metálicos a través de los cuales se hace circular una corriente eléctrica (Masterton et al 1989); pueden ocurrir ya sea por una transferencia directa del electrón de la reacción a la reducción o de la oxidación del compuesto orgánico indeseado, o por la reacción química del contaminante con las especies electrogeneradas, las cuales permanecen en la superficie del electrodo. Casi todos los métodos electroquímicos están basados en la electrolisis indirecta en la cual el contaminante en cuestión es removido de la solución por las especies activas producidas reversible o irreversiblemente en el electrodo (Tarr, 2003). Sistemas electroquímicos pequeños son viables y en vez de usar reactivos químicos y microorganismos, el sistema emplea electrones para realizar el tratamiento. Estos métodos utilizan una instrumentación robusta y compacta, de fácil acceso que pueden reemplazar procesos sofisticados, ya que requieren contenedores de bajo volumen. Entre las ventajas de los métodos electroquímicos se encuentran los beneficios, de compatibilidad,

versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, facilidad de automatización del proceso y bajos costos, que nos dan una alta factibilidad en aplicaciones ambientales (Mollah et al., 2004).

3.6 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

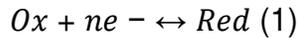
En la electroquímica intervienen reacciones de oxido-reducción, también llamadas reacciones redox. Estas reacciones están basadas en el intercambio de electrones entre dos especies químicas y dichas reacciones ocurren generalmente en celdas electrolíticas, en donde se usa la energía eléctrica para producir un cambio químico en la solución de un electrolito. En toda reacción de redox una sustancia se oxida y una sustancia se reduce; en donde el agente oxidante adquiere electrones por lo tanto este es el que se reduce y el agente reductor cede sus electrones y se oxida, como se puede apreciar en la tabla 1 (Zumdahl y Zumdahl, 2000; Masterton et al, 1989; Rajeshwar e Ibañez, 1997).

Tabla 1 Comparación de factores entre oxidación y reducción

OXIDADO	Pierde electrones	Estado de oxidación aumenta	Agente reductor
REDUCIDO	Gana Electrones	Estado de Oxidación disminuye	Agente oxidante

Algunos compuestos orgánicos al ser disueltos en agua se disocian en componentes cargados positiva o negativamente, lo cual tiene la propiedad de conducir la energía eléctrica, esta solución es conocida como electrolítica (Masterton, 1989); allí ocurre la electrolisis, y este proceso consiste en forzar una corriente a través de una celda por medio de un par de electrodos para producir un cambio químico en el cual el potencial de la celda es negativo; esto quiere decir que el trabajo eléctrico genera una reacción no espontánea (Brown et al., 1998).

En el cátodo tiene lugar una reducción de un ion, o de una molécula, al aceptar electrones. Entretanto en el ánodo se producen electrones debido a la oxidación de un ion o una molécula. La reacción global es la suma de las dos semirreacciones de los electrodos. Mientras se produce esta reacción, hay un flujo estacionario de iones hacia los dos electrodos. Los iones positivos (cationes) se dirigen hacia el cátodo; los iones negativos (aniones) van hacia el ánodo (Masterton et al., 1989; Brown et al, 1998; Goodridge y Scott, 1995). La ecuación general para la reacción que ocurre en los electrodos es la siguiente (Bagotsky, 2006):



En donde:

Ox, es la forma oxidada del principal componente de la reacción.

Red, es la forma reducida del principal componente de la reacción.

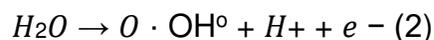
ne⁻, es el número de electrones transferidos por mol.

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo inevitablemente ocurrirá la polarización de los electrodos, la cual es definida como la desviación del potencial aplicado respecto al potencial de equilibrio por el paso de corriente. Este cambio de potencial es conocido como: **sobre potencial**, el cual puede ser controlado aumentando la conductividad de la solución, el área efectiva de los electrodos o la distancia entre ellos; por lo tanto, en las reacciones electroquímicas se da básicamente, un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo. Este tipo de reacciones se clasifican según el lugar donde ocurran, ya sea en el seno de la solución, que son las llamadas homogéneas o en la superficie del electrodo, llamadas heterogéneas (Masterton, 1989). Los dos procesos más importantes que rigen el comportamiento de este tipo de reacciones son: el transporte de masa, que es el movimiento de masa desde la solución a la superficie del electrodo, debido a diferencias en el potencial eléctrico (migración), químico (difusión) y por el movimiento global del líquido, y la transferencia de electrones, que es la contribución de cada densidad de corriente parcial (anódica y catódica) a la densidad de corriente total, esta corriente de intercambio junto al **sobre potencial** afecta la velocidad de la reacción, pues a mayor corriente circulando mayor será la velocidad de reacción (Rajeshwar e Ibañez, 1997; Goodridge y Scott, 1995).

3.7 ELECTROOXIDACIÓN

Los procesos convencionales para el tratamiento de aguas son ineficientes para remover o disminuir contaminantes tóxicos de bajo peso molecular y orgánicos biorecalcitrantes. En los últimos 30 años una gran variedad de métodos químicos, fotoquímicos y electroquímicos han sido desarrollados para solucionar este problema exitosamente. Estos procedimientos llamados procesos de oxidación avanzada (POA) están basados en el uso de un fuerte agente oxidante tal como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual es generado in situ en el medio de la reacción (Oturán y Brillas, 2007). Estos son aplicados cuando las técnicas convencionales de oxidación se vuelven insuficientes por razones cinéticas o porque los contaminantes son refractarios a la oxidación química en medio acuoso o son parcialmente oxidados dando productos en la reacción incluso con mayor toxicidad que el contaminante inicial. En contraste los radicales hidroxilos generados en POA son capaces de destruir sin ser selectivo la mayoría de los contaminantes orgánicos y organometálicos hasta su completa mineralización, que equivale a su conversión a CO_2 , agua y iones inorgánicos. Estos radicales reaccionan rápidamente con compuestos orgánicos principalmente, ya sea por abstracción del átomo de hidrogeno (deshidrogenación) o por adición a un enlace no saturado (hidroxilación). (Oturán - Brillas, 2007). El POA más popular es la oxidación anódica (AO), la cual consiste en la destrucción de compuestos orgánicos en una celda electrolítica bajo la acción del radical hidroxilo formado como intermediario de la oxidación del agua a O_2 en la superficie del ánodo. (Oturán y Brillas, 2007).

El método electroquímico de electro-oxidación, es una técnica efectiva y limpia para la producción directa (AO) o generación indirecta vía reactivo Fenton (Electro-Fenton) de radicales hidroxilos. En la oxidación anódica estos radicales son formados de la oxidación del agua (reacción 2) en el ánodo tal como un electrodo de Pt ó PbO_2 .



Oxidación anódica: La clásica oxidación anódica es el método electroquímico más común para el tratamiento de contaminantes orgánicos. Esta técnica utiliza un ánodo de sobrepotencial – O_2 tal como Pt o PbO_2 a favor de la generación de $\cdot\text{OH}$ adsorbido en su superficie, de la oxidación del agua de la reacción (2). El radical hidroxilo es un poderoso agente oxidante no- selectivo, que reacciona rápidamente con los compuestos orgánicos vía

hidroxilación con la adición de un grupo hidroxilo a un enlace no saturado ó vía deshidrogenación con la pérdida de un átomo de hidrógeno siguiendo un mecanismo radical hasta su total mineralización. (figura 17) Por ejemplo, la transformación de los contaminantes iniciales a dióxido de carbono, agua y iones inorgánicos (Oturan y Brillas, 2007).

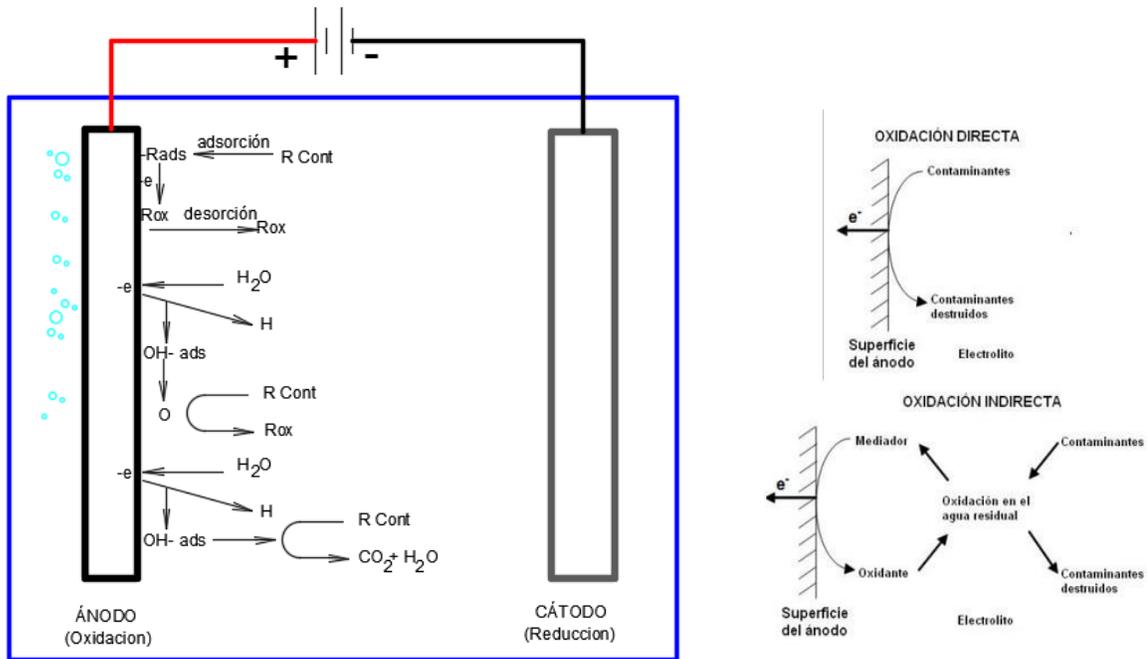


Figura 17 Esquema de mecanismo de electrooxidación de una celda electroquímica (Mollah et al, 2004).

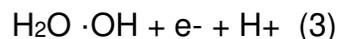
Como la mayor parte de los trabajos de aplicación de los tratamientos electroquímicos realizados son principalmente tratamientos de electro-oxidación a continuación, se procede a explicar los mecanismos de reacción en base a la oxidación, aunque el fundamento sería el mismo para el caso de las reacciones de reducción, solo que en lugar que los electrones sean captados cedidos. Los mecanismos directos son aquellos en los que la oxidación de la especie contaminante se realiza directamente sobre la superficie del electrodo. Por el contrario, los indirectos son aquellos en los que sobre alguna de las superficies de los electrodos se genera un agente oxidante ($\cdot\text{OH}$, HClO , H) mediador, que posteriormente oxida/reduce a los contaminantes contenidos en el efluente acuoso. Normalmente durante el tratamiento de agua residuales coexisten ambos tipos de mecanismos de reacción. Sin embargo, existen procesos en los que se intenta favorecer uno de los mecanismos al otro para optimizar las condiciones de operación del proceso.

La aplicación de procesos electroquímicos para la eliminación de contaminantes emergentes y compuestos refractarios en el agua residual radica en las reacciones de oxidación que tienen lugar en el ánodo. La oxidación de estos contaminantes puede ocurrir por dos vías: oxidación directa y oxidación indirecta (Mora G.J. 2020).

Procesos electroquímicos directos: Los mecanismos de oxidación directos son aquellos en los que la transferencia electrónica a la especie contaminante tiene lugar directamente sobre la superficie del electrodo. Este tipo de procesos puede tener lugar mediante dos vías:

1.- Cuando la oxidación de los contaminantes contenidos en las aguas residuales tiene lugar tras su adsorción en la superficie anódica, y la posterior sustracción de electrones a esta especie para generar un nuevo compuesto químico, que puede continuar adsorbido y ser oxidado a otras especies diferentes, o bien ser des-adsorbido y pasar al líquido en tratamiento como producto final de la reacción, e^- (electrones),

2.- A través de la generación de oxígeno activo mediante la reacción anódica directa del agua a tratar:



En el primer caso, oxidación sobre la superficie anódica, tiene gran importancia la transferencia de los contaminantes desde el fluido hasta la superficie del electrodo. De hecho, se considera que la oxidación tiene lugar en dos pasos:

- a) difusión del contaminante desde la disolución a la superficie del ánodo
- b) oxidación de los contaminantes en la superficie del ánodo.

Por ello, la eficacia del proceso dependerá de la relación entre la transferencia del sustrato y la transferencia de electrones en la superficie del electrodo, siendo esta última dependiente de la actividad del electrodo y de la densidad de corriente aplicada.

En la mayoría de los casos la velocidad de transferencia de materia de los contaminantes hasta la superficie del electrodo es inferior a la del proceso electroquímico en sí (reacción superficial de oxidación), convirtiéndose la transferencia de materia en el factor limitante del proceso. Este hecho es de gran importancia ya que, si no llegan suficientes contaminantes a

la superficie del electrodo, los electrones serán consumidos en la oxidación del agua para generar oxígeno, dando lugar a una pérdida de eficacia del proceso (García P.G. 2012).

Procesos electroquímicos indirectos: En los procesos indirectos, el intercambio de electrones no se produce directamente en la superficie del electrodo, sino que se produce a través de especies “mediadoras” generadas en el mismo, que actúan de intermediarios para que tenga lugar el intercambio de electrones entre contaminante y electrodo. Estos procesos tienen lugar en el seno de la disolución. Sobre alguna de las superficies electrónicas se generan especies oxidantes, denominadas oxidantes secundarios que posteriormente degradan a los contaminantes contenidos en el efluente. En ocasiones, para incrementar el rendimiento del proceso electroquímico se añaden al agua residual en tratamiento especies químicas susceptibles de actuar una vez activadas en los electrodos, como oxidantes. Por lo general se suelen añadir iones inorgánicos y metálicos, cuyo objetivo es generar agentes oxidantes enérgicos en las superficies de los electrodos, que posteriormente oxiden a los contaminantes en todo el volumen del fluido a tratar. El mecanismo de funcionamiento es similar al de los otros procesos de oxidación convencional y avanzada y en ocasiones el agente oxidante que se emplea es el mismo. El ejemplo más común es la adición de iones cloruro, que una vez oxidados en el ánodo dan lugar a la formación de cloro libre (HClO/OCl^-), aumentando la velocidad de los procesos de oxidación que pueden tener lugar en el reactor electroquímico (Ezechiáš M. et al., 2014, Newton S. et al., 2015). Entre los iones metálicos se pueden encontrar Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , etc. El problema asociado al uso de iones metálicos reside en que en ocasiones la peligrosidad de los efluentes contaminados con estos iones puede ser superior a la del efluente a tratar, por eso el agente oxidante en este caso debe funcionar en circuito cerrado para evitar su vertido. Por ello, estos procesos se caracterizan por la generación del oxidante en el ánodo, su acción en todo el volumen de reacción, la recuperación de la especie reducida y su reintroducción en la celda para volver a regenerar el agente oxidante. Cuando la oxidación indirecta tiene lugar mediante el uso de iones inorgánicos, se trata de un caso en el que el agente oxidante generado puede ser vertido directamente por no suponer un aumento de la peligrosidad ambiental del residuo tratado. Este es el caso de tratamientos por ejemplo en los que se electro genera ozono, peróxido de hidrogeno, hipoclorito o persulfatos, compuestos que pueden ser empleados en circuitos abiertos, ya que su exceso puede ser fácilmente eliminado antes de su vertido. Estos compuestos oxidantes

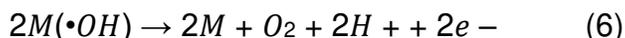
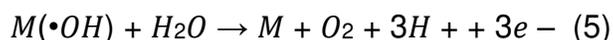
podrán ser añadidos directamente al proceso, ser producidos en la celda electroquímica o en algunos casos ser generados durante la actividad industrial (García P.G. 2012).

3.8 INFLUENCIA DEL MATERIAL DEL ANÓDO

La reacción de oxidación de los contaminantes emergentes con los radicales OH electro generados



compite con la reacción de estos radicales hacia la producción de oxígeno



La actividad de los radicales $\bullet OH$ está vinculada a su interacción con el material del ánodo, por lo tanto, su actividad depende del material anódico utilizado. Generalmente, cuanto más débil es la interacción entre M y los radicales $\bullet OH$, menor es la actividad electroquímica hacia el oxígeno y mayor hacia la oxidación del contaminante. Por el contrario, los que tienen un menor poder de oxidación presentan fuertes interacciones entre la superficie anódica y los radicales $\bullet OH$, dando como resultado una alta actividad electroquímica para la reacción de evolución de oxígeno (ánodo de baja sobretensión) y una baja reactividad química para la oxidación orgánica.

Por todo esto, los electrodos usados como ánodos utilizados en los procesos de electro-oxidación se pueden clasificar en dos tipos: ánodos activos e inactivos (Figura 17). **Los ánodos activos** (tales como el grafito, óxidos de metales nobles o el Pt) son los que presentan una fuerte interacción entre los **radicales hidroxilos** y el ánodo, por lo que los radicales OH son quimisorbidos sobre la superficie anódica y oxidados a átomos de oxígeno quedando unidos covalentemente al ánodo, limitando su superficie. Ejemplos de ánodos activos son los de carbón y grafito, Pt, IrO₂ y RuO₂; los cuales promueven una oxidación parcial de los contaminantes, y generan una gran cantidad de productos intermedios (ácidos carboxílicos difícilmente oxidables) además de que el porcentaje de mineralización es pequeño y cuando se trata concentraciones altas, se producen polímeros, (Figura 18) (Mijaylova N.P. et al., 2014). Por el contrario, en **los ánodos inactivos**, como el electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés), los óxidos de titanio no-estequiométricos o los dióxidos de estaño y plomo, los $\bullet OH$ están fisisorbidos sobre la superficie, pero sin formar enlaces covalentes con ella. Esto se debe a la baja interacción entre ambos, resultando en un elevado sobrepotencial hacia la formación del O₂. (Figura 18) (Mora G.J. 2020). Ejemplos de ánodos

no activos son los de SnO₂, PbO₂ y diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés) los cuales tienen una alta eficiencia en la degradación de los contaminantes y la producción de pocos subproductos intermedios. Varias mezclas de óxidos metálicos se han usado como materiales de electrodos, sin embargo, la literatura reporta mayoritariamente el uso de: SnO₂, PbO₂, RuO₂, DBB y IrO₂ y de los ánodos dimensionalmente estables (Mijaylova N.P. et al., 2014).

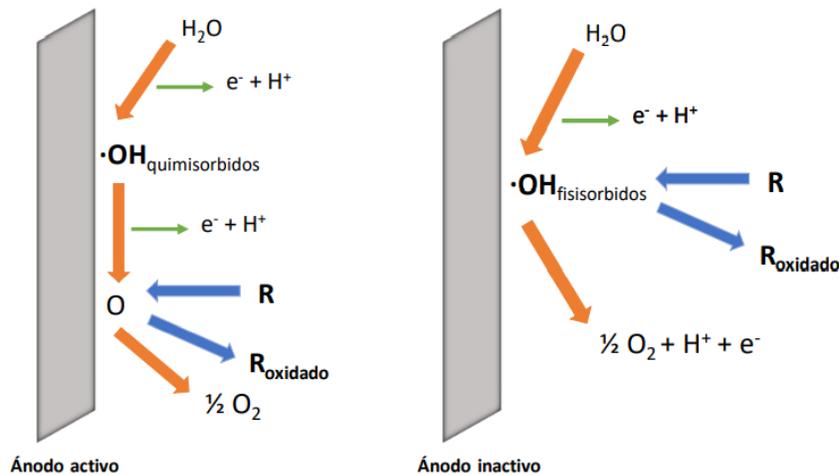


Figura 18 Esquema de la electro-oxidación para el ánodo activo y el inactivo. (Mora G.J. 2020)

Los ánodos activos solo son capaces de oxidar moléculas orgánicas sencillas como los ácidos carboxílicos de cadena corta. En cambio, la elevada producción de los radicales •OH “no selectivos” en los ánodos no-activos y el elevado poder oxidante de éstos hace que este tipo de ánodo sea capaz de oxidar completamente compuestos complejos a CO₂ (Comninellis, C. G. 2010 y Chaplin B.P. 2014).

Actualmente, los electrodos de diamante dopados con boro (BDD) son muy utilizados a escala de laboratorio y planta piloto. Estos electrodos presentan una serie de ventajas respecto a otros: elevado sobrepotencial para el oxígeno, por lo que se considera un ánodo no activo capaz de generar una elevada cantidad de •OH que presentan un elevado poder oxidante; estabilidad como ánodo debido a la hibridación sp³ de los átomos de carbono; y una amplia ventana de potencial de trabajo. Sin embargo, los electrodos de BDD no son viables a escala industrial ya que suponen un elevado costo y la necesidad de encontrar un sustrato adecuado a esta escala. Este sustrato debe presentar baja actividad electroquímica, elevada conductividad, bajo costo y alta resistencia (Chaplin B.P. 2014).

Los electrodos basados en dióxido de estaño (SnO_2) dopados con antimonio también han sido ampliamente utilizados para tratar diferentes contaminantes emergentes debido a sus numerosas ventajas, tales como elevado sobrepotencial hacia la evolución del oxígeno, excelente rendimiento electrocatalítico, costo medio y fácil preparación. Sin embargo, su mayor inconveniente es la baja estabilidad bajo polarización anódica lo que limita sus aplicaciones (Wang, Y.C. y otros 2016 y Lipp, L. D. 1997).

Otra alternativa son los electrodos cerámicos en presencia de óxidos metálicos. Estos electrodos prometedores presentan una serie de ventajas como un bajo precio, elevada superficie activa debido a su porosidad, elevada estabilidad química y, además, un proceso de fabricación relativamente fácil. El electrodo cerámico más estudiado es el Ebonex®, cuya composición principalmente es Ti_4O_7 (un óxido no estequiométrico de titanio). Estos electrodos muestran una buena conductividad (mayor que la del grafito) y un elevado sobrepotencial hacia el O_2 (You B. y otros 2016). Este electrodo se comporta como un electrodo no activo y, aunque produce menos radicales hidroxilos que el BDD, éstos son más reactivos (Bejan D.E. 2012). El principal inconveniente que presenta este ánodo es el cambio en la composición de su superficie hacia óxidos estequiométricos cuando se somete a polarización anódica, empeorando como material anódico ya que estos óxidos estequiométricos no son conductores (Bejan D.E 2009 y Chhina, H.S. y otros (2006).

Los cátodos hechos de carbón y grafito tienen una alta área superficial y presentan buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 por lo que se recomienda el uso de este material (Do y Chen 1994; Mijaylova N.P. et al., 2014). Los electrodos de este material son baratos y con una alta área superficial por lo que son comúnmente usados como electrodos tridimensionales. Sin embargo, su actividad de electrooxidación va acompañada de corrosión en la superficie del electrodo, especialmente a altas densidades de corriente. Este material es mayormente utilizado como cátodo ya que se produce H_2O_2 debido a la reducción de O_2 en la superficie del cátodo. De hecho, el carbón y el grafito presenta buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 (Do y Chen 1994; Mijaylova N.P. et al., 2014).

3.9 APLICACIÓN DE LA ELECTROOXIDACIÓN EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Entre los POAs más utilizados para la eliminación de contaminantes emergentes se encuentra la ozonización, la fotocatalisis, la radiación UV y los procesos Fenton/Fotofenton (De Souza Santos L.V y otros 2015, Chen W y otros, 2016). Recientemente, el método de oxidación por vía electroquímica para la eliminación de contaminantes tóxicos y/o refractarios, está siendo el centro de atención de numerosas investigaciones (Domínguez J.R et al., 2012, y García S. et al., 2017). Este método es muy eficaz en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales, incluso para bajas concentraciones de estos, y además no requiere de la adición de productos químicos, por lo que es relativamente barato en comparación con otros métodos (Mora G.J. 2020).

3.10 BASES DE DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTROQUÍMICA

En su forma más simple, un reactor electroquímico está compuesto por una celda electrolítica con un ánodo y un cátodo conectados a una fuente de potencia externa, allí el ánodo será electroquímicamente corroído debido a la oxidación, mientras que el cátodo será sujeto a la pasivación (Mollah et al., 2001). Al diseñar una celda de electroquímica lo más importante es alcanzar la máxima eficiencia; para lograr dicho objetivo a continuación se muestran algunos factores para tener en cuenta (Kobyta et al, 2007, Mollah et al., 2004; Mollah et al., 2001; Sierra y White, 2007; Goodridge y Scott, 1995):

Operación de reactor deseada: sistema batch o sistema continuo.

- Se debe de cuidar un bajo volumen de formación de burbujas generadas electrolíticamente, por el desprendimiento de especies gaseosas.
- Forma de separación de los agregados del contaminante.
- La conductividad de la solución del electrolito
- La distancia entre los electrodos
- La geometría de los electrodos
- Selección del electrodo de menor vida útil, que por lo general es el más económico y fácil de cambiar
- Material de los electrodos
- Escalado del reactor mediante los parámetros área-volumen y número de Reynolds.

- Densidad de corriente de acuerdo con el contaminante que se quiere remover.
- Voltaje aplicado, el cual es directamente proporcional al costo energético, pero puede ser modificado dependiendo de otras variables como la conductividad, distancia entre los electrodos etc.
- Tipo de conexión eléctrica: determinan un mayor o menor gasto de energía

Conexión monopolar en paralelo:

Los ánodos y cátodos están conectados en paralelo (figura 17 a), allí la corriente es dividida entre todos los electrodos en relación con la resistencia de las celdas individuales. Por lo tanto, se requiere una menor diferencia de potencial comparándola con las conexiones en serie (Figura 19). (Koby et al., 2007).

Conexión monopolar en serie:

Cada par de electrodos de menor vida útil están internamente conectados entre sí (figura 19 a), debido a que el voltaje de la celda se suma, se requiere una mayor diferencia de potencial para la corriente dada. (figura 19 b). Conexión monopolar en serie (Koby et al., 2007).

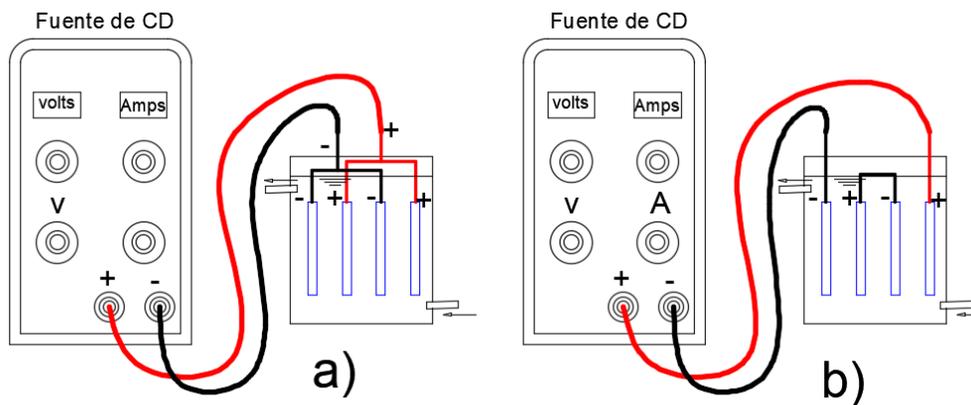


Figura 19 Conexiones de celda electroquímica a) monopolar en paralelo b) monopolar en serie.

Conexión bipolar en serie: Allí no hay conexión eléctrica entre los electrodos internos, solo los electrodos externos están conectados a la fuente de potencia (figura 20). Los electrodos externos son monopolares y los internos son bipolares. El montaje de este tipo de conexión es simple y tiene un menor costo de mantenimiento durante el tiempo de operación.

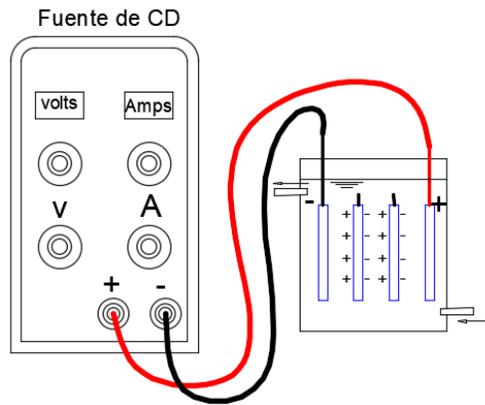


Figura 20. Conexión bipolar en serie (Kobya et al, 2007).

Para que el proceso sea efectivo se deben minimizar los siguientes parámetros: La caída del sobrepotencial causado por la resistencia de la solución, se minimiza al usar soluciones altamente conductivas, disminuyendo la distancia entre los electrodos, utilizar un aparato electrónico para compensar esta caída. La acumulación de O_2 y H_2 en la superficie de los electrodos, porque estas incrementan la resistencia de la solución lo que causa la necesidad de mayor energía, esta puede ser minimizada al aumentar el flujo para que las burbujas formadas alrededor del electrodo sean arrastrados. Los obstáculos para transferencia de masa en los espacios entre los electrodos, y ellos pueden ser minimizados al aumentar el nivel de turbulencia en el flujo a través del reactor, esto a su vez hace que se reduzca la pasivación que se da en forma de capa, cerca de las láminas de los electrodos. Al someter el agua a una electrolisis esta se ve favorecida por la presencia de sales en disolución, que posibilitan la conducción de electricidad, debido a esto se produce un desprendimiento de oxígeno e hidrógeno gaseoso en los electrodos, los cuales al ascender a la superficie provocan tres fenómenos (Chen, 2004; Holt, 2005; Motheo y Pinhedo, 2000; Oturan y Brillas, 2007; GilPavas et al., 2008a; Gilpavas et al., 2008b):

- Separación rápida de coloides del electrodo
- Formación de una nata en la superficie, fácilmente extraíble por medios mecánicos, debido al arrastre de coloides desestabilizados a la superficie.
- Se produce una agitación espontánea debido a que las burbujas de gas producen corrientes ascendentes y descendentes en la solución generando una mejor superficie de contacto y por lo tanto un aumento en la eficiencia de la desestabilización lo que evita el uso de agitación mecánica.

Las condiciones de operación de un sistema electroquímico son altamente dependientes de las condiciones químicas como: pH, tamaño de las partículas contenidas en el agua a tratar y especialmente de su conductividad. Además, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos técnicos (Oviedo y Restrepo; 2005):

Consumos de energía: dependen del tipo de agua a tratar. Desgaste de los electrodos: está directamente relacionado con el amperaje de la corriente aplicada al sistema y el tiempo de residencia del agua residual en la celda. **Producción de lodos:** está directamente relacionado con el nivel de contaminación del agua residual y de las especies catiónicas que se disuelven en el agua de acuerdo con la corriente aplicada a los electrodos. Sin embargo, su generación es menor que en un sistema químico o biológico de tratamiento de aguas residuales.

3.11 SUBPRODUCTOS DE LA DEGRADACIÓN

La oxidación total de los materiales orgánicos disueltos, hasta convertirlos completamente en dióxido de carbono y agua, en una solución acuosa, por cualquier oxidante es poco probable. En términos generales cualquier proceso avanzado de oxidación aplicado a moléculas orgánicas presentes en medio acuoso, genera subproductos tales como formaldehído, acetaldehído, glicoxal, ácidos pirúvico, oxálico, succínico, fórmico, acético y peróxido de hidrógeno (Mingda et al., 2019).

En un posible esquema de degradación de compuestos endocrinos, se puede pronosticar que los esteroides se verán afectados por ataque electrofílico de los radicales OH al anillo aromático. El anillo se hidrolizará, formando intermediarios aromáticos que continuarán degradándose, romperán su anillo y producirán ácidos alifáticos, aldehídos y cetonas para finalmente convertirse en CO₂ y H₂O (Diaz S.N.A., 2019) , (figura 21).

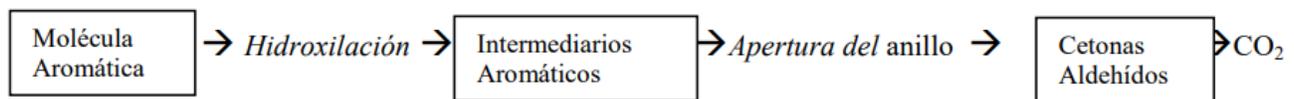


Figura 21. Conexión bipolar en serie (Diaz S.N.A. 2019).

3.12 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA:

La extracción en fase sólida (EFS) es una técnica preparativa que se utiliza para eliminar interferencias a la muestra, antes de su análisis y/o para concentrar los analitos de interés que están presentes en la muestra. Utiliza un adsorbente selectivo que sirve para la separación del analito sobre la superficie a través de la adsorción, la cual una vez que retiene el analito se purifica con una solución de lavado para eliminar los componentes no deseados, finalmente se desorben de esta fase a través de una elución con un disolvente orgánico específico. El adsorbente de la fase sólida puede ser empacado en forma de tubos o cartuchos y en discos (Xu, et al., 2012).

Una de las fases más utilizada es el gel sílice-octadecilo (C18) utilizada para revertir la extracción en fase no polar a compuestos moderadamente polares, otro adsorbente muy utilizado es un copolímero de divinilbenceno y vinilpirrolidona. La principal razón del amplio uso de este tipo de adsorbente es debido a la extracción simultánea de una amplia gama de compuestos con pH (ácido, neutro y básico) por un solo adsorbente; comúnmente se utiliza para extraer compuestos orgánicos de muestras acuosas, con buenos porcentajes de recuperación, además de una buena repetibilidad (Aufartova, et al., 2011).

3.13 DERIVATIZACIÓN

La derivatización es la modificación química de una molécula para producir un nuevo compuesto con propiedades fisicoquímicas diferentes, que son adecuadas para su análisis por métodos cromatográficos (Marsik et al., 2017).

Se derivatizan compuestos o mezclas de compuestos antes del análisis por los siguientes motivos:

- Aumentar la volatilidad (por ejemplo, en azúcares):
 - Elimina la presencia de grupos polares como OH, NH y SH
 - La derivatización se dirige a grupos funcionales que contienen O, S, N y P (con hidrógenos disponibles)
- Mejorar la selectividad y la sensibilidad

La derivatización es una herramienta útil que permite el uso de cromatografía de gases en muestras que de otra manera no serían posibles de analizar en diversas áreas de la química, como médicas, forenses y ambientales.

La razón principal de la derivatización es facilitar la volatilidad a los compuestos no volátiles. La baja volatilidad puede resultar del tamaño de la molécula y de las fuerzas de dispersión resultantes que mantienen unida la molécula. Las moléculas más pequeñas pueden tener una baja volatilidad debido a las fuertes atracciones intermoleculares entre los grupos polares. En este último caso, enmascarar los grupos polares por derivatización puede producir aumentos significativos en la volatilidad.

3.13.1. PRINCIPALES MÉTODOS DE DERIVATIZACIÓN:

Sililación: mediante esta modificación se pretende que la muestra se volatilice rápidamente, consiste en el reemplazo de un hidrógeno ácido por un grupo alquilsilo, es uno de los métodos de derivatización más utilizados.

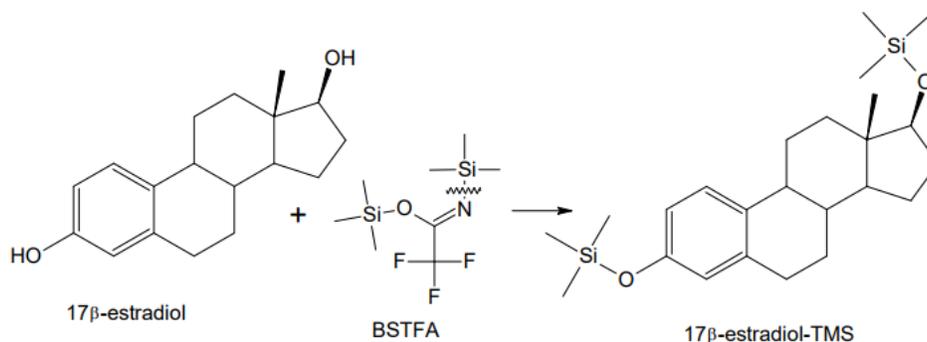


Figura 22. Mecanismo de sililación para el 17-βestradiol

En esta reacción un hidrógeno activo se sustituye por un grupo alquilsililo

Alquilación: Esta técnica se usa para modificar los compuestos con hidrógenos activos como ácidos carboxílicos y fenoles. La aplicación principal de esta técnica es la conversión de ácidos orgánicos en ésteres, que permiten mejores cromatogramas que los ácidos libres.

Acilación: Comúnmente utilizado para añadir grupos fluorados.

3.14 CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-EM)

La cromatografía de gases (CG) es un término utilizado para describir el grupo de técnicas de separación analítica más utilizadas para analizar sustancias volátiles en la fase gaseosa. En la CG, los componentes de una muestra se disuelven en un disolvente y se vaporizan para separar los analitos distribuyendo la muestra entre dos fases: una fase estacionaria y una fase móvil. La fase móvil es un gas químicamente inerte que sirve para transportar las moléculas del analito a través de la columna calentada (fase estacionaria).

Existen muchas ventajas al usar CG-EM para el análisis de compuestos orgánicos, incluida su capacidad para separar mezclas complejas, cuantificar analitos y determinar niveles de concentración traza.

El acoplamiento de la cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM) es una herramienta invaluable en la identificación de moléculas en muestras complejas, como las ambientales y biológicas.

La Espectrometría de Masas (MS, por sus siglas en inglés) es una técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas. Requiere cantidades pequeñas de muestra (del orden de microlitros), y obtiene información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito. En la Espectrometría de Masas, la muestra es ionizada (y por tanto destruida) usando diversos procedimientos para ello. De todos ellos el más usual y/o utilizado es la técnica denominada de Impacto Electrónico (IE), que consiste de bombardeo de la muestra (previamente vaporizada mediante el uso de alto vacío y una fuente de calor) con una corriente de electrones a alta velocidad (70 eV). Mediante este proceso, la sustancia pierde algunos electrones y se fragmenta dando diferentes iones, radicales y moléculas neutras. Los iones (moléculas o fragmentos cargados) son entonces conducidos mediante un acelerador de iones a un tubo analizador curvado sobre el que existe un fuerte campo magnético (filtro) y conducidos a un colector/analizador sobre el que se recogen los impactos de dichos iones en función de la relación masa/carga (m/z) de los mismos. Cada compuesto es único, y cada uno de los compuestos se ionizará y fragmentará de una determinada manera, y en este principio se basa la espectrometría de masas para identificar cada analito (Bermúdez D.J.R.2018). Con la espectrometría de masas se obtiene información acerca de la:

- Composición elemental de las muestras: de esta se encarga la espectrometría de masas atómica.
- Composición de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas.
- Composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas.
- Estructura y composición de superficies sólidas.
- Relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

Por otro lado un cromatógrafo de gases consiste en un puerto de inyección, una columna, equipo de control de flujo de gas portador, hornos y calentadores para mantener las temperaturas del puerto de inyección y la columna, un registrador gráfico integrado y un detector (Figura 23).

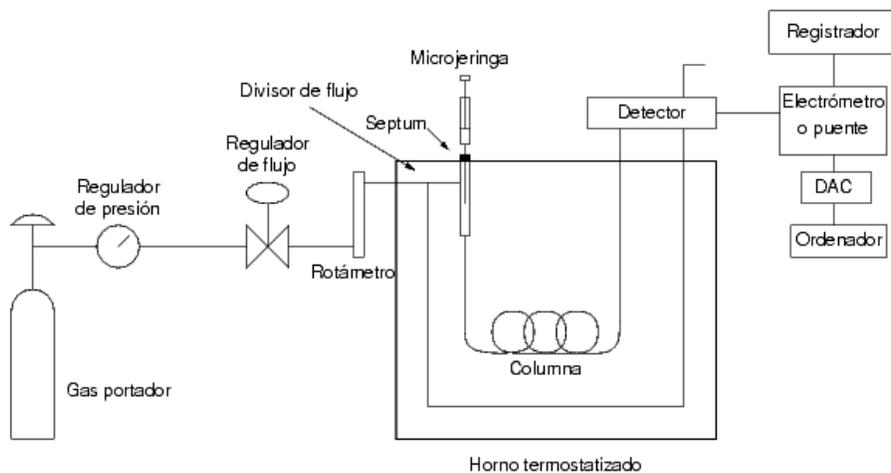


Figura 23. Esquema de un cromatógrafo de gases

3.15 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

La cinética química implica el estudio experimental de las velocidades de reacción para inferir acerca de los mecanismos cinéticos para la conversión química de los reactivos (R) en productos (P). Para cualquier reacción química dada.

El mecanismo se refiere a la secuencia de pasos elementales por los cuales ocurre un cambio químico general y un paso elemental se refiere al paso de un reactivo o complejo de reacción a través de un estado de transición simple con una vida definida y detectable. Si la conversión química de los reactivos en productos implica más de un paso elemental, entonces las

estructuras químicas observadas después de cada paso elemental que precede a la formación del producto final se definen como intermedios de reacción (I).

Para determinar el orden de una reacción es necesario tener datos experimentales sobre la variación de la concentración o propiedades que den una relación directa con la concentración (preferentemente de los reactantes) como por ejemplo la absorbancia, volumen de un gas, presión, conductividad, áreas de integración (cromatografía de gases o líquidos) de las sustancias reactantes o productos en función del tiempo.

El orden de la reacción a determinar corresponde a aquella ecuación a la cual, a distintas concentraciones iniciales de las sustancias de partida y en distintos momentos de tiempo a una temperatura dada, mantiene invariable la magnitud de la constante de rapidez. Las pendientes obtenidas proporcionan directamente las constantes de rapidez de la reacción (k).

La existencia de ecuaciones cinéticas sin orden definido es un signo claro de procesos en varias etapas. Las ecuaciones cinéticas con orden de reacción definido pueden estar asociadas a procesos elementales y también a mecanismos de reacción complejos.

La ecuación general de una reacción química irreversible, homogénea, en fase líquida, puede escribirse de la siguiente manera:



y de acuerdo con la expresión de la ley de acción de masas se tiene:

$$r_{A,B} = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (8)$$

Siendo el orden de la reacción la suma de α y β . La variación de la concentración de los reactivos con respecto al tiempo, en una reacción en fase líquida, se puede expresar:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt}, \quad r_B = -\frac{d[B]}{dt} \quad (9)$$

por lo que, igualando cualquiera de las expresiones de la Ec. (3) con la Ec. (2):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad \text{o} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (10)$$

Para poder transformar estas ecuaciones en una forma explícita para cualquiera de las especies presentes A o B, se requiere conocer la relación entre ellas. Una manera de solucionar estas series de ecuaciones experimentalmente es incrementando en una proporción considerable cualquiera de los reactivos de tal forma que su concentración permanezca constante durante toda la reacción (incluyéndola en el valor de la constante de reacción) y la expresión de velocidad dependa únicamente de la especie limitante, por lo que las expresiones de la Ec. (4) quedarán:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^\alpha \quad \text{cuando } [B] \text{ es constante} \quad (11)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k''[B]^\beta \quad \text{cuando } [A] \text{ es constante} \quad (12)$$

En general, para cualquiera de las dos especies, sustituyéndolas por Φ se obtendrá la ecuación:

$$-\frac{d[\Phi]}{dt} = k^\varepsilon[\Phi]^\eta \quad (13)$$

siendo η el orden de reacción de la especie Φ y ε es solamente un superíndice que identifica la constante de reacción para cada reactivo limitante (Ramírez-Flores 2006).

Reacción de orden cero

La ley de velocidad, a la que responde será:

$$v = k[A]^0 = k \quad (14)$$

Teniendo en cuenta que la velocidad la podemos expresar como la variación de la concentración en función del tiempo, con signo negativo (dado que se refiere al reactivo):

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (15)$$

Si reescribimos la ecuación anterior, se obtiene lo siguiente:

$$d[A] = -k dt \quad (16)$$

Las reacciones de orden cero se encuentran más frecuentemente en reacciones heterogéneas en superficies. La velocidad de reacción en este caso es independiente de la concentración de la sustancia reactiva.

Al integrar la ecuación 9:

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (17)$$

Se obtiene:

$$[A] = -kt + \text{constante} \quad (18)$$

Para determinar el valor de la constante de integración, se analiza el punto donde $t = 0$: el inicio de la reacción, por tanto, **la concentración es la inicial de A**. Esta concentración la denotaremos con el subíndice cero:

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (19)$$

Esta ecuación se asemeja a la de una recta: considerando que la concentración de "A" está variando en el tiempo, la pendiente de la recta obtenida será entonces la constante de velocidad, con signo negativo. Y el punto de corte de la recta con el eje "y" coincidirá con el valor de $[A]_0$ Figura 24.

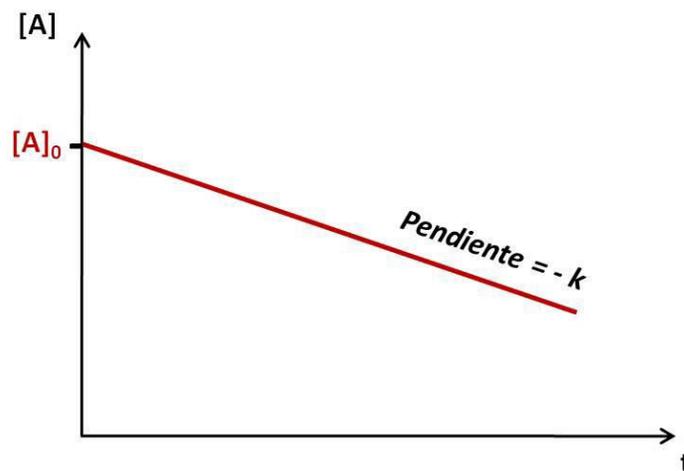


Figura 24 Representación de la ecuación general de una reacción de orden 0

Reacción de primer orden

Una reacción de primer orden es aquella en la que la velocidad de reacción depende únicamente de un reactivo.

La ley de velocidad es:

$$v = k[A]^1 \quad (20)$$

escrito de otra manera:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (21)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se llega a la expresión:

$$\ln [A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (22)$$

Las unidades de la constante de velocidad, en el caso de las reacciones de primer orden, es: s^{-1}

De esta manera, se obtiene una ecuación que cumple con los requerimientos de la ecuación de la recta al relacionar las concentraciones y el tiempo (Figura 25).

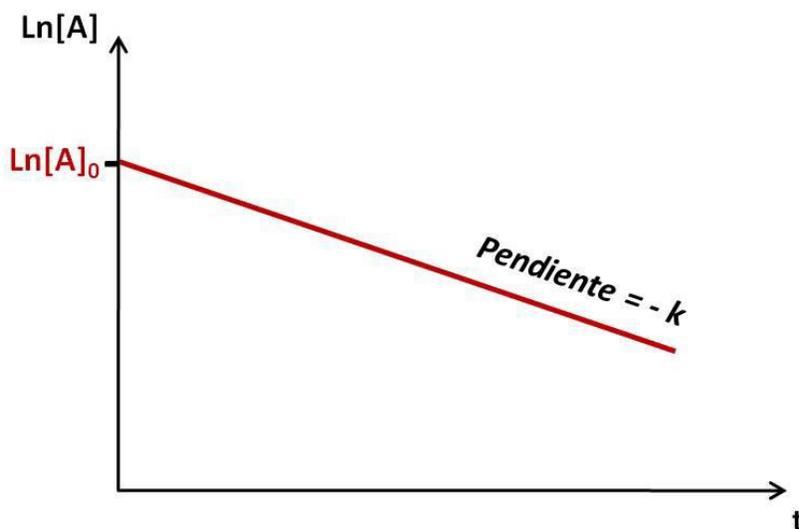


Figura 25. Representación gráfica de una reacción de orden 1.

Reacción de orden 2

Hay dos casos de cinéticas de segundo orden. El primer caso es una reacción entre dos especies idénticas:



La ley de velocidad para ambas será:

$$v = k[A]^2 \quad (24)$$

descrito de otra manera:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (25)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se llega a la expresión:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (26)$$

Las **unidades de la constante de velocidad**, en el caso de reacciones de segundo orden,

es: $\frac{1}{Ms}$

Graficando la inversa de la concentración vs. el tiempo, se obtiene una recta, con **pendiente positiva**:

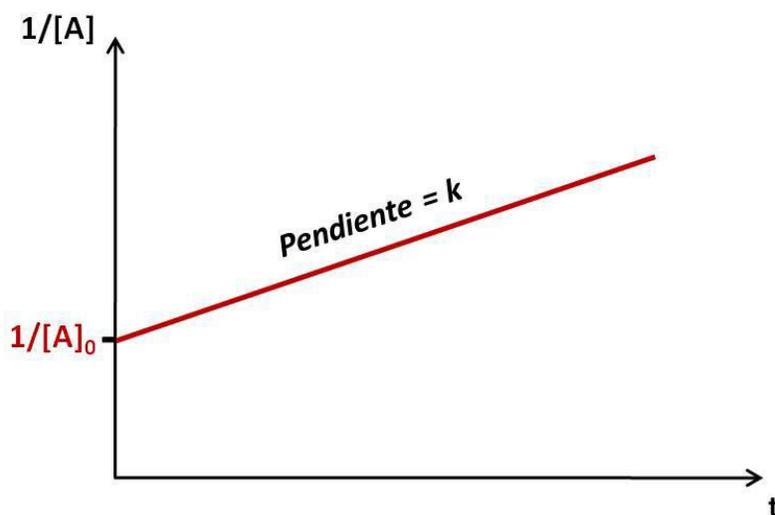


Figura 26. Representación gráfica de una reacción de orden 2

El segundo caso es una reacción global de segundo orden entre dos especies diferentes:



Tenemos que:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (28)$$

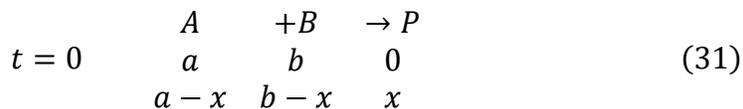
Escrito de otra manera tenemos:

$$-\frac{d[A]}{[A][B]} = kdt \quad (29)$$

Por lo tanto:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A][B]} = \int_{t_0}^t kdt \quad (30)$$

Como A Y B varían con el tiempo, la integración se resuelve en función de la cantidad que se pierda de A y de B. Estimamos entonces:



Utilizaremos:

$$-\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_{t_0}^t kdt \quad (32)$$

Desarrollamos la integral:

$$-(b-x) \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} - (a-x) \int_0^x \frac{dx}{b-x} = \int_{t_0}^t kdt \quad (33)$$

Resolviendo , tenemos que:

$$-(b-x)\text{Ln}\left(\frac{a-x}{a}\right) - (a-x)\text{Ln}\left(\frac{b-x}{b}\right) = kt \quad (34)$$

Simplificamos

$$\text{Ln}\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (a-b)kt \quad (35)$$

O bien:

$$\text{Ln}\frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = ([A]_0 - [B]_0)kt \quad (36)$$

Si uno de los reactivos se encuentra en exceso, por ejemplo:

Si [B] esta en exceso:

$$[B] = [B]_0 = \text{constante} \quad (37)$$

La ecuación de la velocidad de reacción es :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (38)$$

Entonces:

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k[B]_0 dt = k' dt \quad (39)$$

Por lo que tenemos :

$$\text{Ln}[A] - \text{Ln}[A]_0 = k' t \quad (40)$$

Despejamos Ln [A]:

$$\text{Ln}[A] = -k' t + \text{Ln}[A]_0 \quad (41)$$

Donde :

$$k' = k[B]_0 \quad (42)$$

Determinación de los órdenes de reacción y constantes de velocidad

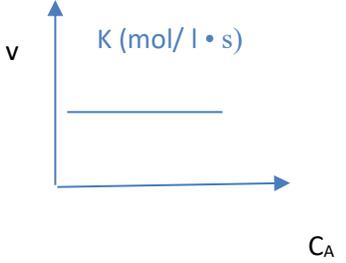
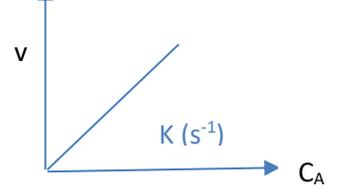
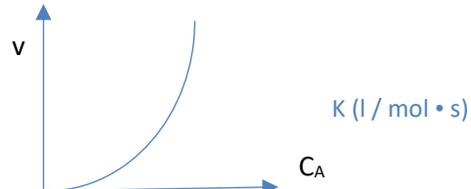
Existen varios métodos para la determinación de los órdenes de reacción:

A) Métodos diferenciales. Método de velocidades iniciales

- B) Métodos integrales
- C) Periodo de semirreacción

Con las condiciones que se obtienen de manera experimental el óptimo, es el método de integrales, que consta a partir de las ecuaciones integradas de velocidad de cada orden, graficar el valor dependiendo del orden de reacción de "Y" con respecto al tiempo. A partir del resultado el orden otorgado será para aquella que cumpla la mayor linealidad en el rango graficado, dicho de otra manera, aquella que posea un coeficiente de determinación más cercano a 1 (Tabla 2).

Tabla 2. Comparación entre los diferentes órdenes de reacción.

Reacciones de orden 0 n=0	Reacciones de primer orden n= 1	Reacciones de segundo orden n= 2
		
<p style="text-align: center;">$v = KC_A^0$ $v = K$ $[A] = -kt + [A]_0$</p> <p>En una reacción de orden cero, la velocidad de reacción es constante, por lo tanto, es independiente de la concentración del reactante A</p>	<p style="text-align: center;">$v = KC_A^1$ $v = C_A$ $\ln [A] = -kt + \ln[A]_0$</p> <p>En la reacción de primer orden, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactante A</p>	<p style="text-align: center;">$v = KC_A^2$ $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$</p> <p>Dentro de la reacción de segundo orden, la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración del reactante A</p>

4.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Ante la situación actual que vive el planeta relativa a la creciente contaminación de suelo, agua y aire, ha surgido en la comunidad científica una inminente preocupación en la búsqueda de nuevas estrategias de remediación de las matrices ambientales, desde una óptica sustentable. En este sentido, algunos países desarrollados, principalmente han implementado alternativas de revalorización y reúso de diversos Residuos Sólidos Urbanos (RSU), buscando reciclar la mayor parte de residuos posibles, lo cual con ayuda de distintos sectores ha resultado una estrategia de desarrollo económico, social y ambiental adecuada, además del potencial de mercado que se ha creado en torno al reciclaje. Una de las principales fuentes de generación de RSU es el desarrollo de tecnología portátil, constituidas principalmente por pilas y baterías, las cuales son arrojadas junto con el resto de los residuos domiciliarios en tiraderos a cielo abierto, rellenos sanitarios, terrenos baldíos o cauces de agua.

Por otra parte, los contaminantes emergentes, compuestos disruptores endocrinos y fármacos, entre otros, se encuentran disueltos en cuerpos receptores, ríos, lagos o cuerpos de agua subterráneos, provenientes de descargas de aguas residuales tratadas y de aguas residuales sin tratar, con concentraciones desde algunos microgramos por litro o menos, hasta concentraciones de miligramos por litro. Algunos de los efectos ocasionados por estos compuestos son la feminización de organismos macho, observada en algunas especies encontradas en ríos y lagos en los cuales se vierten los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Masunaga et al., 2000). Para la remoción de estos contaminantes del agua residual se han aplicado diferentes procesos, biológicos, fisicoquímicos y combinación de ellos. En la actualidad se han realizado diversas investigaciones para la aplicación de procesos de oxidación avanzada como son UV, fotofenton y electrooxidación entre otros, donde ha cobrado relevancia esta última en aplicaciones de remoción de algunos contaminantes emergentes, como fármacos, compuestos disruptores endocrinos, fenoles, etc., obteniendo buenas eficiencias de remoción. Sin embargo, estos procesos representan altos costos en su implementación y operación.

Dentro de los POA la electrooxidación puede lograr la mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos y es una tecnología relativamente nueva para el tratamiento de agua residual de concentración moderada, p. ej. DQO < 5 g/L (Comninellis et al. 2008). Un reactor electroquímico convencional consta de un ánodo (en el cual ocurren reacciones de oxidación), un cátodo (en el cual ocurren reacciones de reducción), una solución electrolítica, un

contenedor y una fuente de poder. Los reactores pueden ser operados en régimen continuo, intermitente o pueden ser secuenciales. La principal ventaja de esta tecnología es que no se hace uso de sustancias químicas, de hecho; solo se consume energía eléctrica para lograr la eliminación de contaminantes orgánicos. La oxidación electroquímica se produce por medio de reacciones anódicas directas y/o indirectas en las cuales el compuesto a degradar reacciona con las oxidantes generadas electroquímicamente in situ. Las reacciones que se llevan a cabo en este tipo de procesos son las siguientes (Poyatos et al., 2010).

5.- JUSTIFICACION DEL PROYECTO

Una de las estrategias que se ha venido implementando en los últimos años, es el reúso y /o reciclaje de residuos para mitigar en cierta medida, los impactos ambientales generados por estos. En este sentido, el aprovechamiento de las barras de carbono y escobillas que son parte de baterías y motores, así como aros de estacionarias de sellos mecánicos, para la elaboración de electrodos capaces de degradar compuestos orgánicos presentes en agua, que son residuos de proceso industriales y de residuos domésticos, se constituyen en una alternativa sustentable de bajo costo, con un alto potencial de ser escalada a nivel industrial, Los electrodos de este material son baratos y con una alta área superficial por lo que son comúnmente usados como electrodos tridimensionales. El carbón y el grafito presenta buena reducción del O_2 , alto sobre potencial para la producción de H_2 y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 . Este material es mayormente utilizado como cátodo ya que se produce H_2O_2 debido a la reducción de O_2 en la superficie del cátodo (Do y Chen 1994; Wu et al., 2012, Dagher et al., 2013). las propiedades físicas y químicas del carbono varían de acuerdo a las diferentes formas alotrópicas que va tomando, teniendo comportamientos semejantes a un conductor y se tienen durezas desde un material blando, hasta durezas del diamante. (McMurry 2012)., lo que lo hace atractivo para aplicación como electrodo. El desarrollo de celdas funcionales con estos electrodos y con bajo costo de producción, permitirá un nicho de aplicación extenso para la remoción de contaminantes orgánicos de aguas residuales o potables, que no pueden ser degradados por tratamientos biológicos de sistemas de tratamiento. Permitiendo tener una solución económica y técnicamente viable, para remover estos contaminantes sin necesidad de grandes inversiones para su aplicación.

6.-OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema de electro-oxidación, utilizando electrodos elaborados con residuos urbanos de carbón, para la posible aplicación en la remoción de compuestos orgánicos, incluyendo compuestos disruptores endocrinos, en medio acuoso.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar residuos urbanos e industriales que contengan carbón para su posible reciclado y/o reúso como ánodo de celdas de electrooxidación
- Diseñar un arreglo electromecánico de celdas, para garantizar la equivalencia de áreas de los carbones reciclados, así como la adecuada separación entre el ánodo y el cátodo
- Desarrollar un prototipo de equipo de electro-oxidación
- Caracterizar el comportamiento eléctrico del prototipo desarrollado
- Evaluar el desempeño de la electrooxidación de las celdas fabricadas
- Seleccionar las celdas ánodo-cátodo que proporcione una mayor densidad de corriente y una menor demanda de potencia eléctrica
- Realizar ensayos de degradación utilizando 17 α etenil estradiol, hormona referenciada a muchos estudios de electrooxidación

7 HIPÓTESIS

7.1 HIPÓTESIS 1 (MATERIALES)

De acuerdo con la estructura cristalina del grafito y a la forma de los carbones reusados, la mejor conducción eléctrica se obtendrá con los electrodos de carbón fabricado a partir de escobillas y de baterías.

7.2 HIPÓTESIS 2 (PROCESO)

La celda de ánodo-cátodo (carbón-Acero inoxidable) seleccionada, podrá usarse para la remoción de contaminantes orgánicos presentes en medio acuoso.

8.-METODOLOGÍA

8.1 ARREGLO GENERAL DE DISPOSITIVO DE ELECTROXIDACIÓN

El dispositivo para electro-Oxidación se realizó bajo diseño propio considerando las características particulares de cada electrodo de carbón reciclado, este diseño se dividió en dos sistemas los cuales se describen a continuación

8.1.1. DISEÑO DE ARREGLO ELECTROMECAÁNICO DE LA CELDA, PARA FIJAR ÁNODO Y CÁTODO

Se realizó el diseño del arreglo electromecánico de la celda siguiendo los siguientes parámetros de diseño:

- 1.- Los elementos mecánicos deberán de ser de material aislante, PVC que es un polímero versátil, tiene resistencia química, resistencia al agua, a la tensión, a la corrosión y a la intemperie, material inodoro e insípido, autoextinguible, elevada resistencia aun con su bajo peso o Nylon industrial (mejor conocido como Nylamid ® serie M) color hueso, familia de las Poliamidas con alta resistencia mecánica, resistencia térmica hasta 96 °C.
- 2.- El cátodo serán de acero inoxidable 304, se utilizó en forma de birlo roscado y en forma de malla con paso de 1 mm, manufacturado en formas rectangulares y en formas cilíndricas.
- 3.- En el diseño los elementos mecánicos de sujeción se deben de realizar para que se garanticen la separación entre ánodo y cátodo de tres medidas diferentes 1/8" (3.17 mm), 3/16" (4.77 mm) y 1/4 "(6.35 mm).
- 4.- El ánodo de carbón estará colocado en la parte central del arreglo de las celdas, quedando en forma de "sándwich" teniendo el cátodo de acero inoxidable en la parte interna y externa, aprovechando el mayor parte de las caras del carbón
- 5.- Se tendrán que diseñar 9 arreglos mecánicos, con las tres separaciones para cada uno de los tres materiales.

8.1.2. ARREGLO ELECTROMECAÁNICO DE CELDA PARA FIJAR ÁNODO Y CÁTODO

Los materiales de carbón recuperados son de formas geométricas diferentes, el carbón de sellos mecánicos (CS) son pequeños aros, los carbones de las escobillas de motores (CE) son prismas rectangulares y los carbones de baterías AA (CB) tienen formas cilíndricas, Figura 27 a),b) y c). Basándonos en los carbones de escobillas que son los de mayor área, se realizó un arreglo básico con cuatro carbones. Considerando las áreas de las paredes que estarán en reacción contra los ánodos, calculamos un área 7339.3 mm² y con esto se estableció que se

requieren 12 aros de carbones de sellos y 12 cilindros de carbones de pilas AA, con esto obtuvimos áreas semejantes entre los tres materiales. Se realizó el diseño de los arreglos electromecánicos de las celdas, para garantizar la separación entre ánodo y cátodo se propusieron las siguientes magnitudes: 1/8" (3.17 mm), 3/16" (4.77 mm) y 1/4" (6.35 mm), el cátodo fue de acero inoxidable 304 en forma de birlos y mallas. Se fabricaron 3 arreglos electromecánicos de celdas por cada material con cada una de las separaciones mencionadas, En las figuras 28 a), b), y c) se observa el esquema general de cada dispositivo de acuerdo con las formas de los materiales de carbón reciclados.



a)

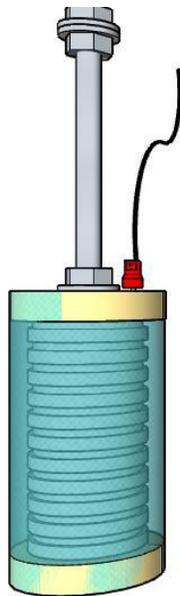


b)

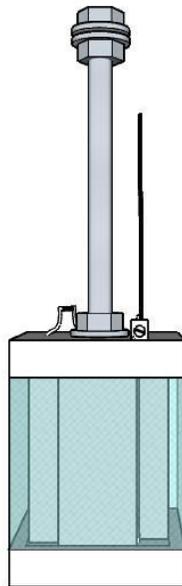


c)

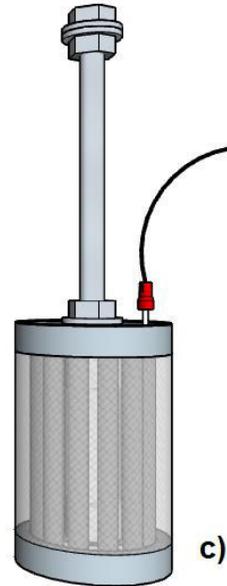
Figura 27 Carbones recuperados que se utilizaran como ánodos a) Carbones de sello mecánico (CS) b) Carbones de escobillas (CE) y c) Carbones de baterías AA (CB)



a)



b)



c)

Figura 28 Arreglos electromecánicos de cátodo de acero inoxidable y ánodos de diferentes materiales a) ánodo de carbones de sellos mecánicos b) ánodo de carbones de escobillas y c) ánodo de carbones de baterías AA

8.2 DISEÑO DE DISPOSITIVO DE PRUEBA DE ELECTROOXIDACIÓN

El diseño del dispositivo electromecánico se realiza considerando los siguientes parámetros de diseño (Figura 29).

- 1.- El dispositivo deberá de permitir la conexión de los electrodos (ánodo y cátodo) en forma rápida y sencilla
- 2.- Volumen mínimo de trabajo de 0.750 L. con sistema de tapa de fácil desensamblable
- 3.- El dispositivo debe ser hermético
- 4.- Cuenta con válvulas o tapones roscados para fácil toma de muestras y vaciado
- 5.- El dispositivo cuenta con un sistema de agitación, que se lleva a cabo mediante una bomba sumergible, que provoca turbulencia en el seno del fluido
- 6.- El dispositivo tiene un sistema de fácil conexión para la fuente de poder de CD, el ánodo y cátodo, el voltímetro y amperímetro, y la bomba sumergible de agitación.
- 7.- El material de construcción es resistente a soluciones ácidas

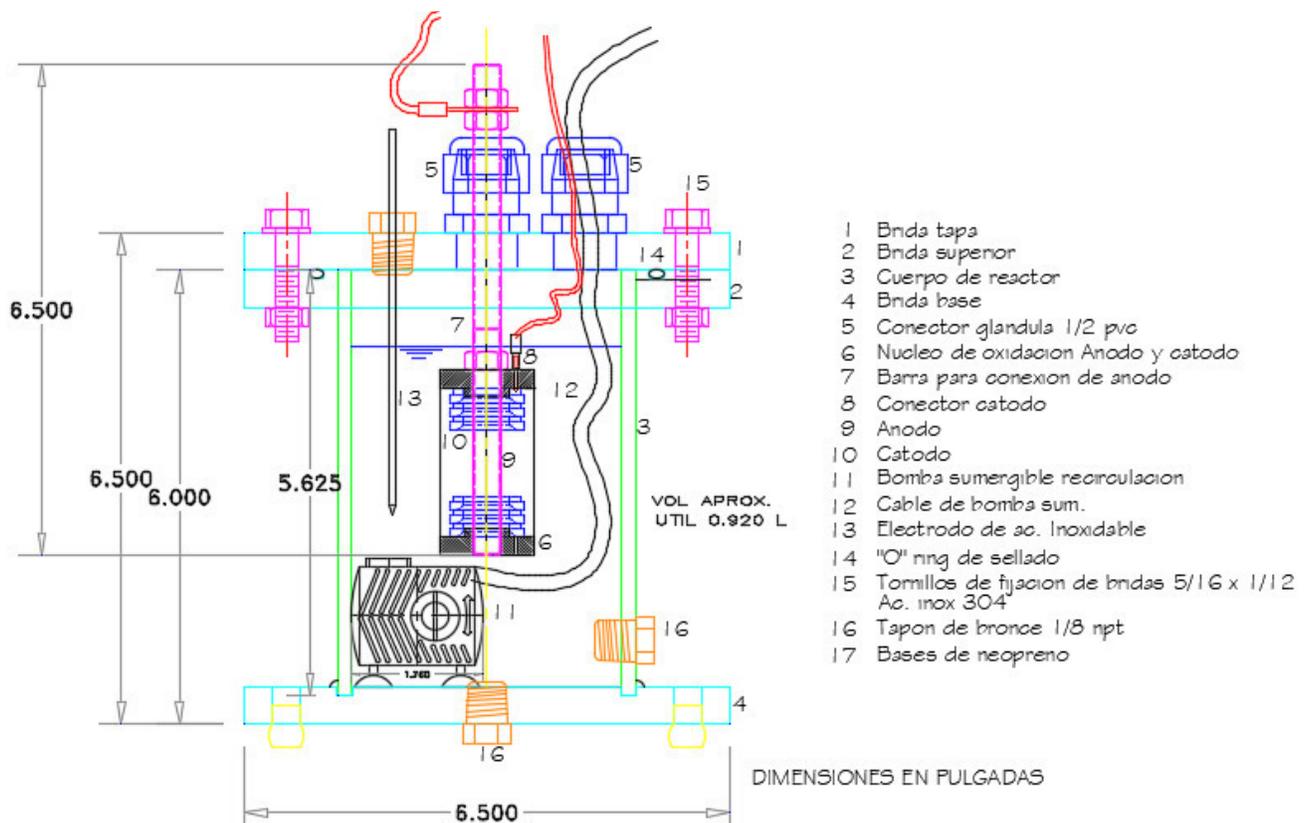


Figura 29 Diseño básico de dispositivo de electrooxidación componentes y dimensiones básicas

8.3. ESQUEMA BÁSICO ELÉCTRICO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El dispositivo de electrooxidación está compuesto por una fuente de poder de corriente directa (CD) Marca EVENTEK con voltaje de alimentación de corriente alterna CA 110/220 V 60 Hz, con parámetros de salida rango de voltaje 0-30 V y un rango de corriente de 0 a 10 A., con sistema de ajuste de voltaje y corriente. La lectura de corriente y voltaje del circuito se realiza con dos multímetros, uno trabajando como voltímetro conectado en paralelo y otro como amperímetro conectado en serie. Se puede ver lo descrito anteriormente en la figura 30 y 31.

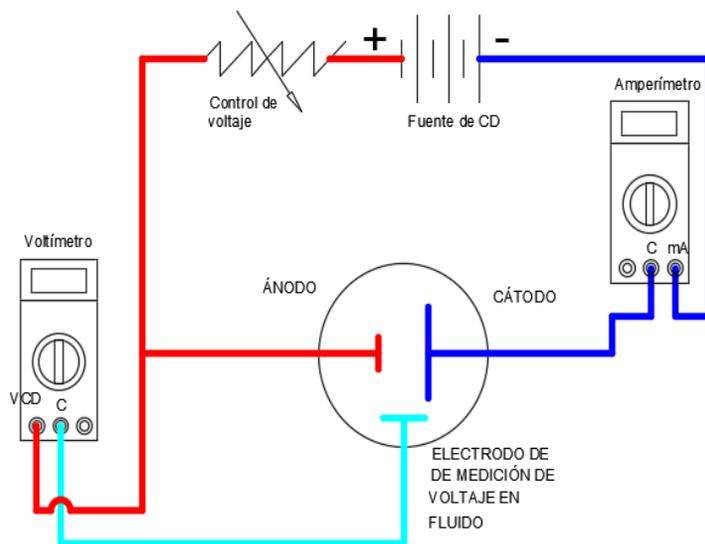


Figura 30 Esquema eléctrico de dispositivo de oxidación

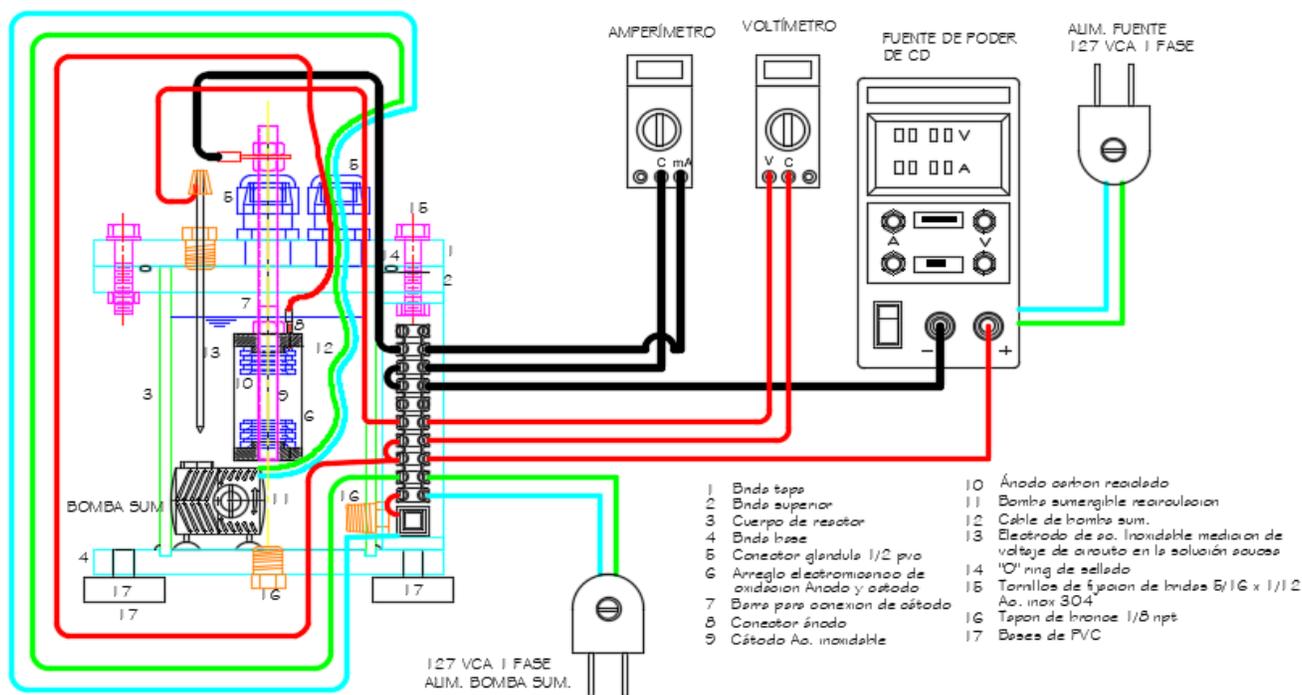


Figura 31 Esquema de conexiones y elementos del dispositivo

8.4. PREPARACIÓN DE LOS ÁNODOS DE CARBÓN RECICLADO

Los materiales de carbón que se utilizan como ánodos se sometieron a limpieza de acuerdo con la metodología recomendada en patente: “No: WO 2012/155285”, titulada “*Electrodo de carbón proveniente de desechos de alta actividad electrocatalítica. método de obtención y aplicación*”. Dicho procedimiento consistió en someter los materiales de carbón a diferentes tipos de lija, desde granos gruesos lija No 200, 600, hasta granos finos para pulido No 1500 y 2000, lográndose un acabado espejo. Todos los carbones se remojaron en éter etílico anhidro y posteriormente se realizó un lavado y enjuague con agua destilada, posteriormente se agregó agua destilada y se realizó sonicado por 15 minutos, se repitió el ciclo de lavado y sonicado tres veces, luego se lavó el material con alcohol etílico dos veces hasta no tener residuos de carbón, posteriormente se realizó un lavado con acetona dos veces obteniéndose muy pocos residuos de carbón. Finalmente, todos los carbones se colocaron en ebullición en un vaso de precipitado con una solución de H₂SO₄ (0.33 %) por 30 min., hasta observar que en la solución ya no aparecieran residuos de carbón.

8.5. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS ELECTRODOS

Antes de comenzar las pruebas de evaluación, se verificó que los materiales de carbón que se utilizaron como ánodos no tenían datos como conductores eléctricos, ya que el uso de esos materiales es diferente a una aplicación como electrodo eléctrico. Por lo que antes de colocar los carbones en contacto con cualquier solución de prueba y trabajen como ánodo, se realizaron pruebas con variación de 0 a 8 VCD.

De acuerdo con el diseño de las celdas se probaron los tres materiales CB, CS, CE, como ánodo vs cátodo de acero inoxidable 304 (SS 305), para cada material se probaron a diferentes separaciones ánodo-cátodo, 1/8” (3.17 mm), 3/16” (4.77 mm) y 1/4 “(6.35 mm). Los experimentos se realizaron con y sin agitación, mediante una bomba sumergible.

La prueba eléctrica se realizó con agua desionizada con una conductividad eléctrica de, $2.0 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{S/cm}^2$.

La prueba consistió en instalar el cableado y alambrado de la misma forma como se realizan los experimentos de electro-oxidación (Figura 31), para esto cada arreglo de ánodo y cátodo con cada una de las separaciones establecidas, se sometieron a voltajes desde 0 hasta 8000 mV, haciendo mediciones cada 500 mV CD, midiendo la corriente y el voltaje de la fuente,

asimismo se midió la corriente del circuito, medida directamente en el seno del fluido por medio de un electrodo de acero inoxidable, conectado en serie con el circuito a un amperímetro y el voltaje del arreglo de ánodo y cátodo por medio de un amperímetro conectado en paralelo. Los resultados se grafican en y se realiza la comparación entre el promedio del voltaje de alimentación y el voltaje en el seno del fluido, para identificar el porcentaje de variación del voltaje, con esto identificaremos la pérdida de voltaje del circuito, ocasionada por la resistencia de los electrodos, conductores y conectores.

8.6. EVALUACIÓN DE CELDA DE ELECTRODOS CARBÓN-ACERO INOXIDABLE

Esta prueba consiste en someter cada arreglo de celda ánodo-cátodo una solución de bisulfito de sodio (NaHSO_3), basándonos en la metodología recomendada en la patente No: WO 2012/155285. la secuencia se describe a continuación:

- 1.- Se evaluaron los tres materiales de carbón utilizados como ánodo, carbón de sello mecánico CS, carbón de escobillas de motores CE y carbón de baterías AA CB.
- 2.- Las separaciones entre ánodo y cátodo, fueron: 1/8" (3.17 mm), 3/16" (4.77 mm) y 1/4 "(6.35 mm).
- 3.- La solución de prueba utilizada consistió en una mezcla de NaHSO_3 (140 mg/L), en etanol-agua al 12 %, el pH se ajustó hasta un valor de 4, con H_2SO_4 .
- 4.- Las conexiones eléctricas se realizaron de acuerdo con el inciso 8.1.3 descrito anteriormente
- 5.- Cada experimento fue de 20 minutos, utilizando un voltaje de 5 mVs^{-1} , realizando los cálculos, nos indicó que se alimentara desde 0 hasta 6 VCD, realizando un incremento de voltaje 300 mV (0.3V) cada minuto hasta llegar a los 20 min.
- 6.- Con los datos obtenidos de voltaje y corriente en la fuente y en el circuito, se graficaron para obtener el comportamiento de cada arreglo de ánodo y cátodo para observar el consumo de corriente en cada experimento, y se realizó el cálculo de la demanda de potencia y densidad de corriente realizándose las gráficas de voltamperimetría
- 7.- Con las gráficas de voltamperimetría, y los fenómenos registrados en la ejecución de los experimentos, se calculó el costo por m^3 de agua tratada y se sometieron a una matriz de evaluación, considerando diferentes factores como, inicio de reacción, consumo de potencia, densidad de corriente, generación de burbujas, eliminación de olores al final de la reacción. Ponderando cada factor y evaluando el de mayor puntaje

8.- Con el análisis de los resultados se seleccionó la celda que demostró un comportamiento funcional, que se pueda utilizar para la degradación de compuestos orgánicos presentes en agua.

8.7. METODOLOGÍA PARA ANALISIS POR CROMATOGRAFIA

Extracción en fase sólida

El acondicionamiento de los tubos empacados con EFS (C8), se llevó a cabo pasando 3 ml de solución metanol-acetona 3:2, seguido de 6 ml de metanol, y finalmente 6 ml de agua (todos los disolventes grado HPLC). Posteriormente cada una de las fracciones colectadas del reactor (20 mL cada una), fueron filtrados en los cartuchos previamente acondicionados, a un flujo de 4 mL/min. La elución de los analitos retenidos en los cartuchos se realizó utilizando 5 ml de solución metanol-acetona 3:2. La elución anterior se concentró en un rotaevaporador, posteriormente se llevó hasta sequedad mediante el uso de una corriente suave de nitrógeno.

Derivatización

Finalmente, a cada uno de los extractos secados en la etapa anterior, se le agregaron 50 µL de derivatizante BSTFA+TMCS, seguido de 50 µL de piridina. Para favorecer la eficiencia de derivatización, los viales fueron tapados y llevados a baño de agua a 70 °C, durante 60 minutos.

Análisis cromatográfico

El análisis de las muestras derivatizadas se realizó en un cromatógrafo de gases (Agilent modelo 6890N) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent modelo 7000D). La temperatura del inyector se mantuvo a 280 °C. El volumen inyectado fue de 1 µL, en modo splitless (1 segundo). El gas de arrastre empleado fue helio (99.999 %) a un flujo de 1 mL/min. La separación de los compuestos fue realizada en una columna capilar (Agilent HP5-MS de 30 m de longitud x 0.25 mm de diámetro y 0.25 µm de recubrimiento interno). La temperatura del horno se mantuvo a 120 °C por dos minutos, posteriormente se fue incrementando 15 °C/min hasta alcanzar 250 °C, luego se incrementó 5 °C/min hasta alcanzar 280 °C, manteniéndose por 15 minutos.

La línea de transferencia del cromatógrafo al espectrómetro de masas se mantuvo a 310 °C. La ionización de las moléculas de los compuestos fue realizada mediante impacto electrónico (IE) utilizando una energía de ionización de 70 eV. La fuente de ionización se mantuvo a 200 °C. La identificación de las moléculas de interés fue realizada en modo SIM.

8.8 METODOLOGÍA PARA LA CINÉTICA DE DEGRADACION

En esta prueba se llevó a cabo la degradación de una preparación de agua sintética de 17 α etenil estradiol, y se alimentó la carga eléctrica de acuerdo con la evaluación de las celdas utilizando el de mejor comportamiento, la secuencia se describe a continuación

- 1.- Preparación de agua sintética con una concentración de 1 mg/L de 17 α etenil estradiol y agua destilada
- 2.- Utilización de celda con carbones de baterías como ánodo y malla de acero inoxidable de cátodo, con una separación de 3/16" (4.77 mm)
- 4.- Las conexiones eléctricas se realizaron de acuerdo con el inciso 8.1.3 descrito anteriormente
- 5.- Se utilizó 750 mL de agua sintética, para la realización del experimento
- 6.- Se utilizó un voltaje de 4000 mV (4 V) CD
- 5.- Se aplica 4000 mV en el dispositivo de electroxidación con agitación constante. ajustando el voltaje periódicamente en la fuente para que se conservara el voltaje constante en todo el experimento, se tomaron 20 ml de muestra cada 20 minutos, hasta llegar a los 120 minutos (2 hr)
- 6.- Se tomaron las lecturas de voltaje y corriente de la fuente, voltaje y corriente en el dispositivo por medio del amperímetro y voltímetro
- 7.- Se procedió a la realización de análisis, realizando extracción en fase sólida, derivatización, y análisis cromatográfico
- 8.- Se graficaron los datos de porcentaje de remoción vs Tiempo, obteniendo la remoción promedio
- 9.- Se realizaron las gráficas para identificar el orden de la reacción electroquímica

9 FABRICACION, MANUFACTURA PRUEBAS DE ENSAMBLE

9.1 OBTENCION DE MATERIAL DE ÁNODOS-RECUPERACIÓN Y RECICLADO DE RESIDUOS URBANOS E INDUSTRIALES.

Se recuperaron materiales de residuos industriales de carbón, de los que se habían seleccionado en la metodología: carbón de sello mecánico de bombas sumergibles (CS), carbón de escobillas (CE), y carbón de baterías desechables AA (CB), se sometieron a limpieza y pulido de acuerdo con lo descrito en el inciso 8.4. Inicialmente se recolectaron los sellos mecánicos y escobillas, de algunos talleres e industria, así como de residuos urbanos siendo una ardua labor en la zona industrial denominada CIVAC en Cuernavaca Mor Mex. (Figura 31).



a)



b)

Figura 31 Residuos urbanos industriales recuperados a) Escobilla de motores y sellos mecánicos de bombas b) Baterías desechables AA

Para el caso de la baterías o pilas, se requirió realizar separación mecánica, desensamble de algunas piezas para lograr obtener únicamente el carbón de cada batería, como corte con disco abrasivo para separar las cubiertas metálicas (Figura 32).



a)



b)



c)



d)

Figura 32 Recuperación de materiales de carbón y maniobras de desensamble a) y b) Recuperación de carbón de baterías AA, c) Corte de carcazas de ac inox. de giratoria de sello mec. d) carbonos de sellos mec. Recuperados

9.2 MANUFACTURA DE ARREGLO ELECTROMECAÁNICO DE LA CELDA, PARA FIJAR ÁNODO Y CÁTODO

Se realizó la manufactura de respetando los parámetros de diseño como se indica:

- 1.- Los elementos mecánicos se fabricaron en material aislante de PVC, que es un polímero versátil, tiene resistencia química, resistencia al agua, a la tensión, a la corrosión y a la intemperie, material inodoro e insípido, autoextinguidle, elevada resistencia aun con su bajo peso. También se utilizó Nylamid® serie M o mecánico color hueso, familia de las Poliamidas con alta resistencia mecánica, resistencia térmica hasta 96 °C.
- 2.- El cátodo utilizado fue de acero inoxidable 304, se utilizó en forma de birlo roscado y en forma de malla con paso de 1 mm, manufacturado en formas rectangulares y en formas cilíndricas realizando rolado en frío.
- 3.- Se fabricaron los elementos mecánicos para que garanticen la separación entre ánodo y cátodo de tres medidas diferentes 1/8" (3.17 mm), 3/16" (4.77 mm) y 1/4 "(6.35 mm), utilizando todas las caras del ánodo de carbón, el cátodo de acero inoxidable tuvo la misma separación hacia el interior y exterior formando un "sándwich" quedando el carbón en la parte central (Figura 32).
- 4.- En total se fabricaron 9 celdas con arreglos electromecánicos, con las combinaciones mostradas en la tabla 3

Tabla 3 Cuadro de combinación para diseño de arreglos electromecánicos de celdas de electrodos

Material de Ánodo	Material de cátodo	Separación entre ánodo y cátodo
Carbón de sello mec. CS	Ac. Inox 304	1/8" (3.17 mm),
Carbón de sello mec. CS	Ac. Inox 304	3/16" (4.77 mm)
Carbón de sello mec. CS	Ac. Inox 304	1/4 "(6.35 mm).
Carbón de escobilla CE	Ac. Inox 304	1/8" (3.17 mm),
Carbón de escobilla CE	Ac. Inox 304	3/16" (4.77 mm)
Carbón de escobilla CE	Ac. Inox 304	1/4 "(6.35 mm).
Carbón de batería CB	Ac. Inox 304	1/8" (3.17 mm),
Carbón de batería CB	Ac. Inox 304	3/16" (4.77 mm)
Carbón de batería CB	Ac. Inox 304	1/4 "(6.35 mm).

El diseño y manufactura se realizó para que el ensamble y desensamble se realice en forma rápida y que las piezas aislantes garanticen la fijación mecánica y la separación de los elementos, así mismo las conexiones eléctricas sin fallas de aislamiento.

9.3 FABRICACIÓN DE ARREGLOS ELECTROMECÁNICOS DE CELDAS PARA FIJACIÓN DE ÁNODO Y CÁTODO

Se fabricaron 9 arreglos electromecánicos, por medio de procesos de arranque de viruta, corte, fresado y torneado. Se realizó el doblado y rolado de malla de acero inoxidable y se ajustó a las dimensiones de cada arreglo, algunas mallas se pudieron compartir entre dos arreglos, esto facilitó la fabricación (Figura 33).



Figura 33 Proceso de manufactura para piezas de arreglos electromecánicos

9.4. PRUEBA DE ENSAMBLE

Para el ensamble de cada dispositivo se verificó la alineación, separación entre ánodo y cátodo, fijación mecánica de los carbones y las conexiones eléctricas (Figuras 34 y 35).

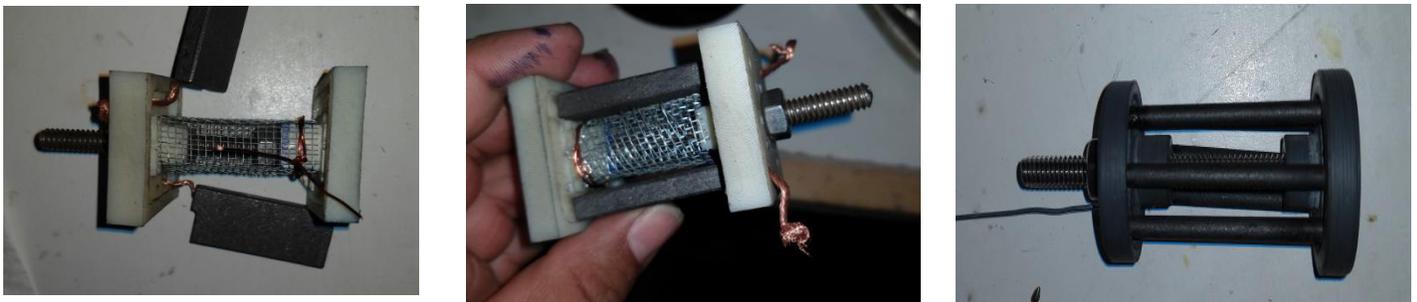


Figura. 34 Prueba de ensamble de elementos internos del arreglo electromecánico



Figura. 35 Ensamble general de arreglo de ánodo y cátodo

9.5. PRUEBA DE MEGUER O DE AISLAMIENTO

Al realizar las pruebas de ensamble se llevaron a cabo las pruebas en las conexiones eléctricas, verificando las conexiones y midiendo la continuidad desde el ánodo y cátodo hasta

el cable de conexión, asimismo se realizó la prueba de Meguer o de aislamiento, consistente en hacer pasar 500 volts entre los aislamientos y los conductores y el resultado debe de ser mayor a 1000 mΩ, obteniéndose valores positivos, sin problemas de aislamiento (Figura 36).



Figura. 36 Prueba de continuidad y prueba de meguer

9.6 PREPARACIÓN DE ÁNODOS DE CARBÓN

9.6.1. LIJADO Y PULIDO DE PIEZAS DE CARBÓN

Las piezas de carbón de los tres materiales CS, CE y CB, se sometieron a limpieza y lijado con diferentes granos de lija, en cuatro etapas, en la primera etapa se realizó el lijado de cada pieza de carbón con lija 200, lija 600, y se realizó un pulido con lija 1200 y 2000, hasta obtener una superficie tersa acabado espejo (Figura 37).

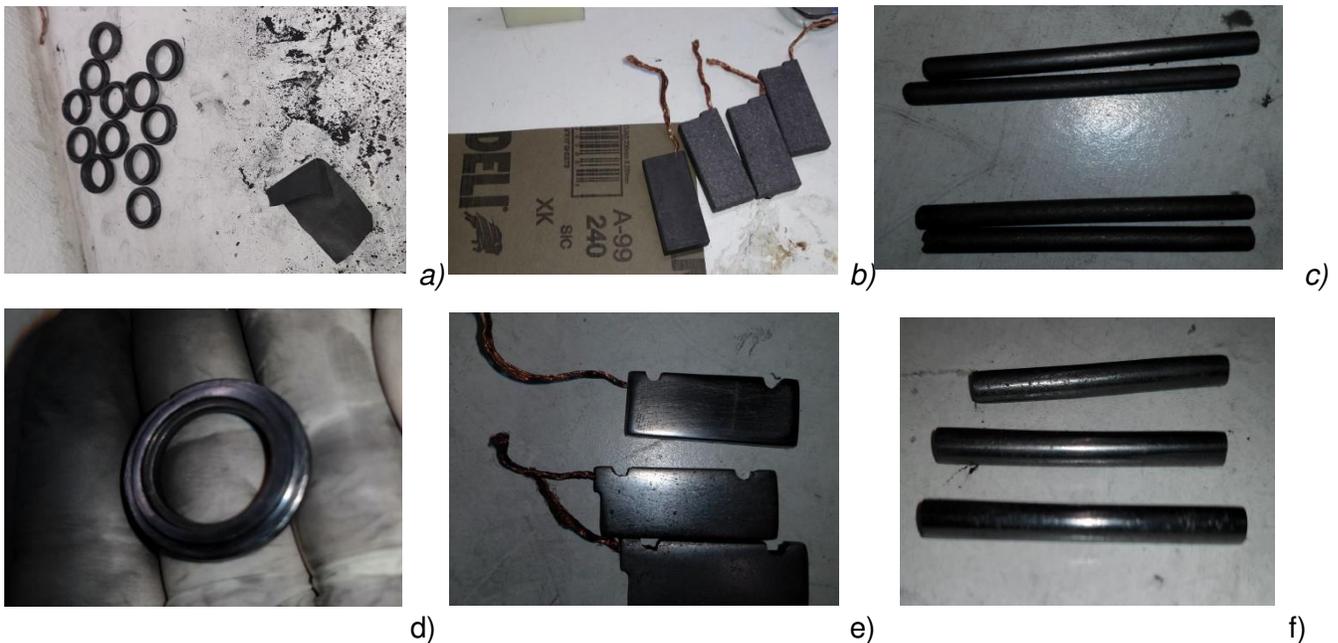


Figura.37 Lijado con diferentes granos de lija, 240, 600, 1200 a), b), c), lijado con lija 2000 acabado pulido espejo d), e), f)

9.6.2 LIMPIEZA QUÍMICA DE ELECTRODOS

Esta limpieza se realizó con diferentes lavados con disolventes y sonicado de cada material, en primera instancia se realizó un sonicado con agua destilada independiente para cada material, para CS, para CE y para CB.

1.- En el primer proceso se realizó limpieza con sonicado y agua destilada, hasta obtener el agua sin residuos de carbón, se requirieron diferentes ciclos de lavado-sonicado por cada material en la siguiente tabla se presentan los ciclos para cada uno.

Tabla 4 Resumen de necesidad de ciclos de sonicado para cada material

CB Carbón de batería	CS Carbón de sellos mec	CE Carbón de escobillas
Se requirió de 9 ciclos de sonicado 2 min	Se requirió de 3 ciclos de sonicado de 2 min	Se requirió de 4 ciclos de sonicado de 2 min

En las figuras 38, se observa como el proceso de lavado y sonicado, este permitió remover los residuos de carbón superficial de los carbones.



Figura. 38 Proceso de limpieza por sonicado en agua destilada de los tres materiales de carbón

2.- Se realizó limpieza con Éter, dejándose en reposo y posteriormente se realizó sonicado, y después se realiza enjuague con acetona en varios ciclos hasta observar que no se tengan residuos de carbón (Figuras 39).

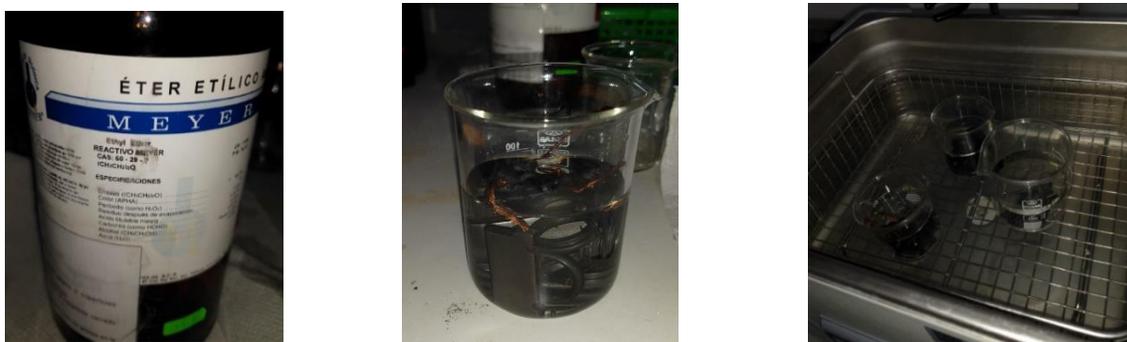


Figura. 39 Proceso de limpieza con Éter y posterior sonicado

En la figura 40 se observa el sonicado, usando acetona como disolvente en varios ciclos



Figura.40 Limpieza de carbones con acetona

3.- Se realizo la limpieza química con agua con ácido sulfúrico hasta lograr la ebullición, en la figura 41 se observa la última etapa de la limpieza química en la ebullición en solución ácida y limpieza posterior con agua destilada.



Figura 41 Limpieza de carbones con solución acida

9.7 ARMADO DE CELDAS CON ÁNODO Y CÁTODO

Posterior a la limpieza de los carbones se realizó la limpieza de los elementos mecánicos primero en thinner estándar, para eliminación de residuos de grasas y virutas diminutas del proceso de maquinado, y posterior lavado con agua y jabón neutro varias veces. Se dejó secar y después a se limpiaron con alcohol etílico. Una vez que las piezas fueron acondicionadas se procedió a realizar el ensamble final del arreglo, así como las conexiones eléctricas requeridas, colocación de terminales y aislantes necesarios, revisando continuidad y asilamiento de cada conexión, quedando listo el arreglo para su uso (Figura 42).

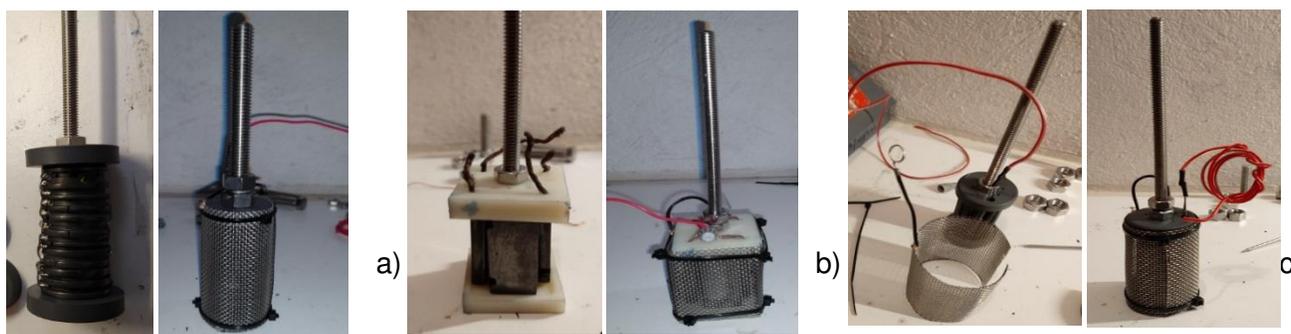


Figura. 42 ensamble final de arreglos electromecánico de ánodo y cátodo a) Carbón de sello mec CS, b) Carbón de escobillas CE y c) Carbón de Baterías AA CB

9.8 MANUFACTURA DE ARREGLO ELECTROMECAÁNICO DE DISPOSITIVO DE PRUEBA DE ELECTROOXIDACIÓN

El dispositivo se fabricó utilizando tubo de 4" (101 mm) con pared de 3 mm, y placas de 1/2" de espesor en acrílico transparente con módulo de elasticidad a la tracción 30,000 kg/cm², módulo de la resistencia a la compresión 21,420 kg/cm², con una resistencia media a sustancias ácidas y alcalinas, el volumen total del dispositivo es de 0.943 L y el volumen de trabajo de 0.75 L. Este cuenta con una tablilla de conexiones para facilitar la conexión de alimentación eléctrica de CD, el ánodo, cátodo y conexión de un amperímetro y un voltímetro. Asimismo, tiene una bomba sumergible, instalada en el fondo del tanque para lograr turbulencia y mantener la agitación constante, (Figura 43).

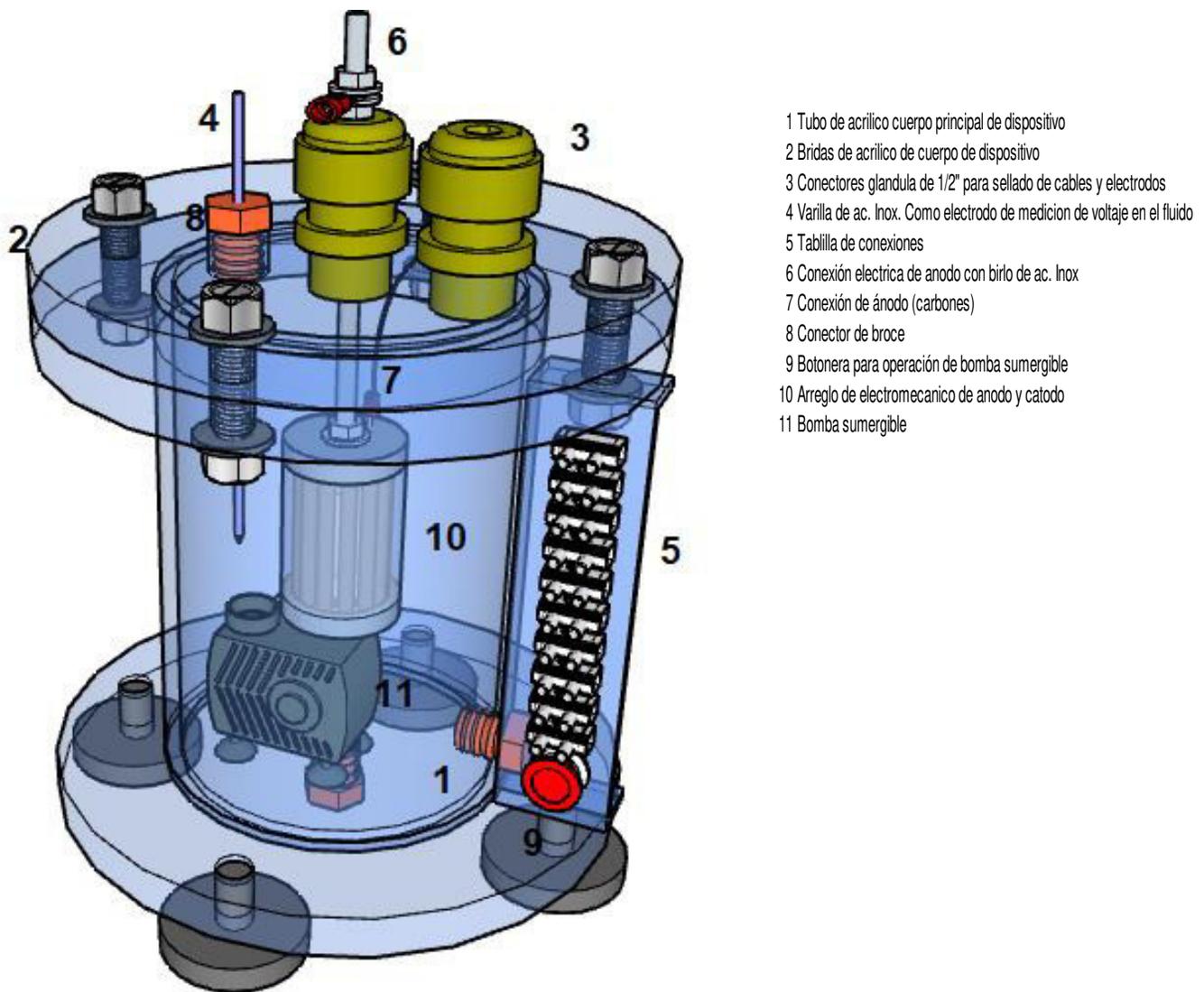


Figura. 43 Arreglo general de dispositivo de electrooxidación, componentes principales

En las figuras 44 y 45, se muestran las piezas fabricadas por mecanizado por torneado y pegado por resinas, que integra todas las piezas, tal como se aprecia es de acrílico transparente de 3.5 mm, para el cuerpo y soportes y de 1/2" (12.7 mm) de espesor para las bridas, Asimismo se le instaló la tablilla de conexiones para facilitar la conexión interna y externa de la fuente de poder de CD, voltímetro, amperímetro, alimentación y operación de la bomba sumergible.



Figura. 44 Fabricación y ensamble final de dispositivo de electrooxidación



Figura. 45. Despiece de los dispositivos electromecánicos y del dispositivo de electrooxidación, se visualizan todas las partes que se fabricaron

10 RESULTADOS Y DISCUSION

10.1 PRUEBA ELÉCTRICA PARA IDENTIFICAR LA PERDIDA DE VOLTAJE EN EL CIRCUITO

Actualmente no se tienen datos de comportamiento eléctrico de los materiales que se usaron como ánodo (carbones - CB, CE, CS), ya que su diseño original es para otros usos, por lo que se realizó una caracterización de los carbones. En la figura 46, se muestra la conexión de los dispositivos. El registro del voltaje y corriente se llevó a cabo de manera simultánea en la fuente y en el circuito. El rango de voltaje fue de 0 a 8.000 mV con incrementos de 500 mV.



Figura.46 Conexión del dispositivo para caracterización eléctrica de los carbones CS, CE, CB.

10.2 MEDICIÓN DE VOLTAJE EN CADA ARREGLO MEDIDO CON Y SIN AGITACIÓN

Se realizaron las mediciones de voltaje en cada arreglo de celdas, sumergidas en agua destilada en el dispositivo de electrooxidación, como nos indica en el inciso 8.5, alimentando voltaje en incrementos de 500 mV desde 0 a 8000 mV (VCD), realizando la medición de voltaje con agitación y sin ella. Dentro de los resultados encontramos que no se tiene una diferencia considerable en el promedio de las lecturas de alimentación o de la fuente comparado con el promedio del voltaje en el circuito teniendo rangos de 1 a 2.5 %, para todos los arreglos y separaciones de ánodo contra cátodo. Como el experimento de remoción se realiza con agitación para garantía de la homogenización, solo se presentan las mediciones de voltaje y corriente para los 9 arreglos para cada material de ánodo (carbón baterías, carbón escobillas y carbón de sello mecánicos) y con las tres separaciones (1/8", 3/16" y 1/4").

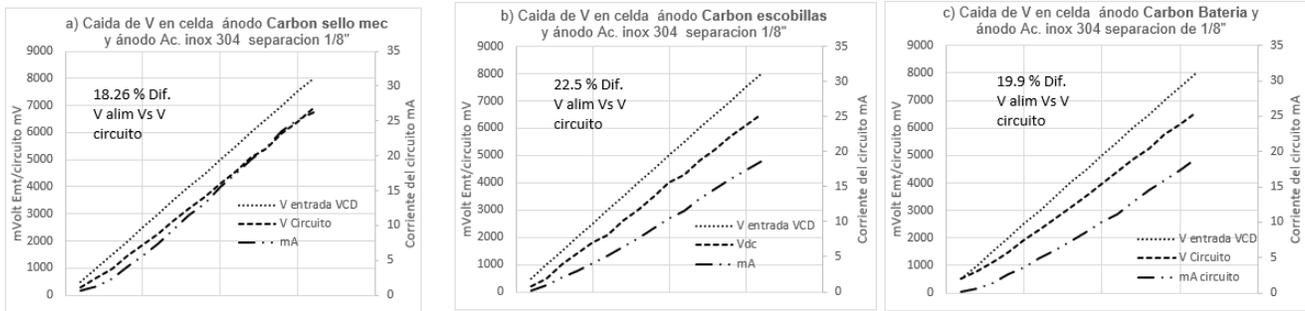


Figura. 47. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 1/8"(3.17mm) a) Carbón sello mecánico 18.6% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 22.5% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 19.9 %

En figura 47 para la separación de 1/8" tenemos q la menor pérdida de voltaje se da en el arreglo con carbón de sello mecánico y la mayor pérdida se da en el carbón de escobillas, que por el uso en motores se esperaba que el carbón de escobillas fuera el que menor pérdida tendría, pero finalmente encontramos q fue diferente.

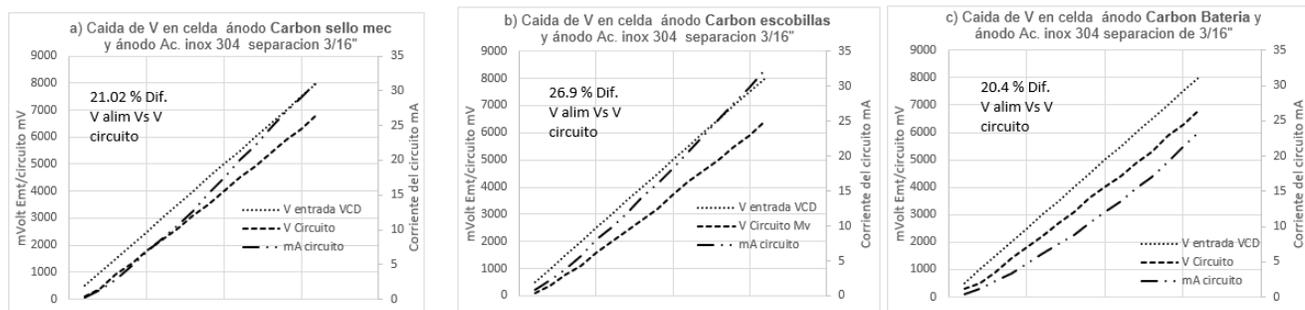


Figura. 48. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 3/16"(4.7mm) a) Carbon sello mecánico 21.02% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 26.9% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 20.4 %

En la figura 48 para la separación de 3/16" observamos al igual q la separación de 1/8" que la mayor pérdida se dio en los carbonos de escobillas, siendo muy semejante el comportamiento entre las dos separaciones, la diferencia es que el voltaje entre las dos separaciones fue de 22.5 y de 26.9 % lo q nos dio un incremento de 4.4 %.

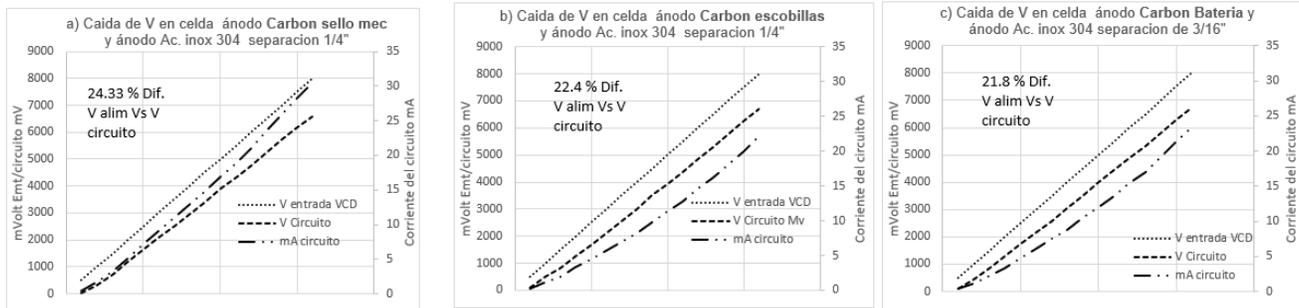


Figura. 50. Caída de voltaje de entrada vs voltaje en el circuito con celda con 1/4”(6.3mm) a) Carbón sello mecánico 24.33% de diferencia de voltaje b) carbón escobillas 22.4% de diferencia de voltaje, c) carbón de batería diferencia de voltaje 21.8 %

En la figura 50 para la separación de 1/4” observamos que la mayor pérdida se dio en los carbones de escobillas, siendo muy semejante el comportamiento de las separaciones anteriores de 1/8, 3/16. Y la de menor diferencia fue el arreglo con el carbón de batería.

Lo relevante del experimento de la caracterización eléctrica de los arreglos de electrodos, tenemos que la mayor diferencia entre voltaje de entrada y de circuito, que definimos como “pérdida de voltaje”, fue para el arreglo del carbón de escobillas, se atribuye a que las escobillas tienen más conexiones individuales internas en las celdas y las conexiones para el carbón de sello mecánico y carbón de baterías, los conectores solo son un anillo de acero inoxidable que hace que se tengan contacto todos los carbones en una sola conexión. Por lo que nos sugiere que en un diseño final rediseñar la forma de conectar los carbones de baterías. También algo relevante que nos proporcionó el experimento, es que, para el caso de las celdas con carbón de baterías la pérdida de voltaje en la separación de 1/8” = 19.9 %, 3/16” = 20.4% y 1/4”=21.8%, teniendo un comportamiento uniforme. Lo que eléctricamente nos indica que tenemos una resistencia del circuito uniforme para todas las separaciones, lo que teóricamente tendríamos una transmisión de corriente sin variaciones marcadas. Este carbón de baterías, es el que se podría decir que se comporta como electrodo para electroquímica.

10.3 EVALUACIÓN DE LAS CELDAS CON ELECTRODOS CARBÓN VS ACERO INOXIDABLE

La evaluación del comportamiento del arreglo de los electrodos elaborados nos permitió llevar a cabo la selección de la celda ánodo-cátodo con mejor comportamiento, mayor densidad de corriente y menor demanda de potencia eléctrica, a continuación, se muestra los resultados de acuerdo con el tipo de carbón y a la separación entre ánodo y cátodo.

10.3.1 CELDA CON ELECTRODOS DE ÁNODO DE CARBÓN DE SELLOS MECÁNICOS CS VS ACERO INOXIDABLE (SS304) CON TRES DIFERENTES SEPARACIONES

En los incisos 10.3.1, 10.3.2 y 10.3.3 se describe el comportamiento de cada experimento para los arreglos de celdas con los carbones CS, CB, Y CE con las separaciones de 3.17mm (1/8"), 4.77 (3/16") y 6.35 mm (1/4").

10.3.1.1. COMPORTAMIENTO DE LA CELDA CON CARBÓN SELLO MECÁNICO CS VS ACERO INOXIDABLE PARA LAS TRES SEPARACIONES

En términos generales, se observa que en los tres experimentos la relación mV/mA, el comportamiento es muy similar, incrementando a medida que se aumenta el voltaje, de igual forma se observó el mismo patrón de incremento en la potencia máxima consumida para los tres arreglos (Figura 51).

Para la separación entre ánodo y cátodo de 3.17 mm (1/8") aproximadamente a los 6 minutos y un voltaje de 1900 mV, se inicia el desprendimiento de azufre al identificar el olor sulfuroso, lo que indica la oxidación del bisulfito de sodio y ácido sulfúrico de la solución (Figura 52), y desprendimiento de burbujas durante 20 minutos y 5,500 mV con una potencia de 22.5 watts. Entretanto para la separación de 4.77 mm (3/16"), la reacción se inicia aproximadamente a los 13 minutos con un voltaje de 3850 mV, y se empieza a percibir el desprendimiento de azufre (Figura 53) hasta el término de los 20 minutos con un voltaje de 5800 mV y una potencia de 21.5 watts. Para la separación de 6.35 mm (1/4"), la reacción inicia aproximadamente a los 10 minutos y el voltaje registrado fue de 3060 mV (Figura 54) emitiendo el olor a azufre hasta el término de los 20 minutos de reacción, se obtuvo una potencia de 21 watts.

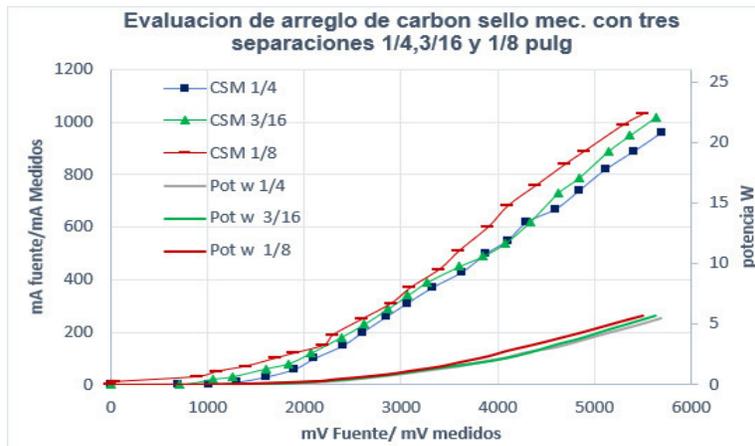


Figura 51. Evaluación de celda ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg. comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida

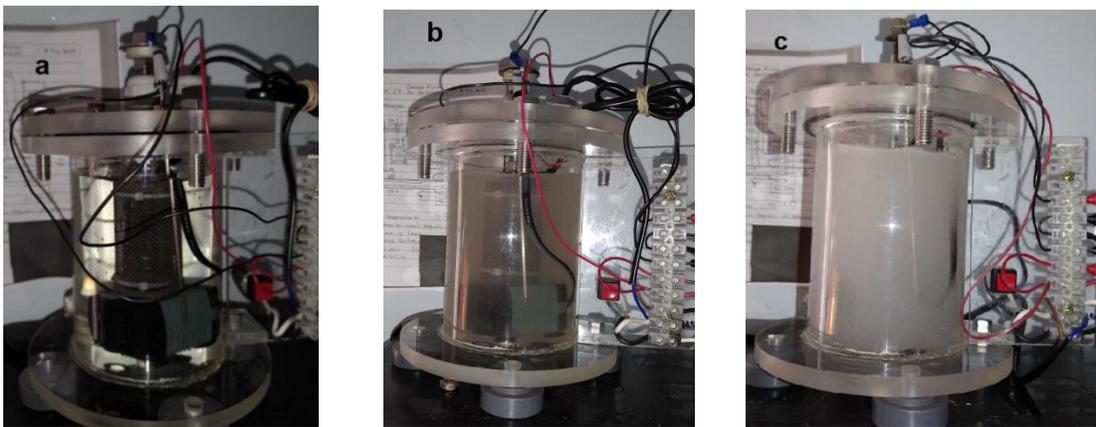


Figura 52. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbono de sello mec, CS vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración de los 15 y 2200 mV a los 20 min. y 5500 mV



Figura 53. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbono de sello mec, CS vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 16 min. y 4620 mV, c) La formación de burbujas incremento muy poco hasta el final del experimento

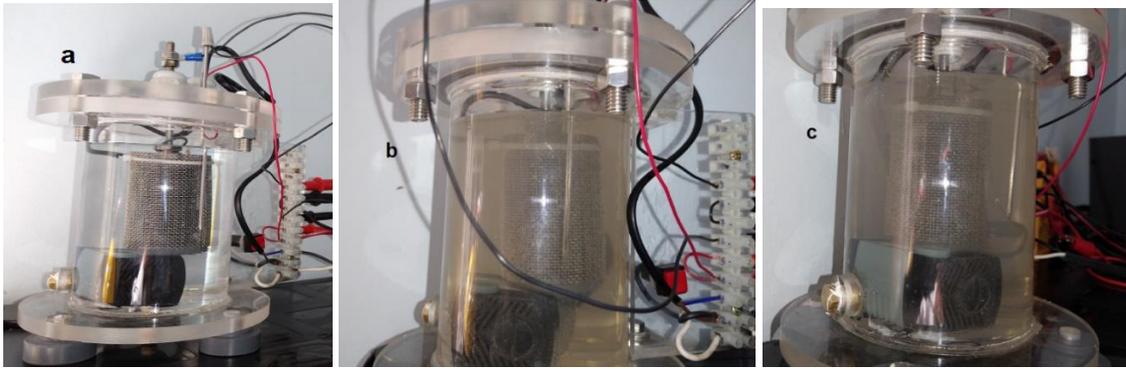


Figura 54. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 20 min. y 5500 mV

10.3.1.2. COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS TRES ARREGLOS ÁNODO DE CARBÓN DE SELLOS MECÁNICOS (CSM) Y CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE 304 (SS 304)

El comportamiento de la densidad de corriente en los tres arreglos es muy similar, todos presentan la misma tendencia, con densidad promedio de 4.5 mA/cm^2 (Figura 55).

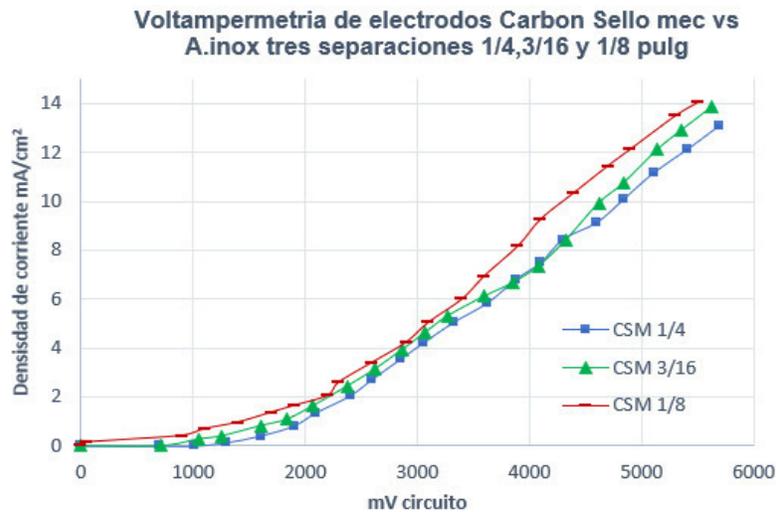


Figura 55 Grafica de voltamperometría de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón sello mecánico y cátodo de acero inoxidable

10.3.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ENTRE LA CORRIENTE Y LA POTENCIA CONSUMIDA CB VS ACERO INOXIDABLE (SS304) PARA LAS TRES SEPARACIONES ESTABLECIDAS.

En este arreglo, contrario a lo observado con el ánodo de CSM, se observan cambios significativos en el comportamiento de la relación mV/mA, así como en la potencia consumida (Figura 56).

Para la separación entre ánodo y cátodo de 3.17 mm (1/8”), aproximadamente a los 6 minutos y un voltaje de 1900 mV, se inicia el desprendimiento de azufre, lo que indica la oxidación del bisulfito de sodio y ácido sulfúrico de la solución, y desprendimiento de gas durante 20 minutos, tiempo en el cual el voltaje se incrementó hasta 5500 mV y una potencia de 16 watts (Figura 57). Entretanto para la separación de 4.77 mm (3/16”), la reacción se inicia aproximadamente a los 7 minutos con un voltaje de 2700 mV, de igual forma se empieza a percibir el desprendimiento de azufre (Figura 58) hasta los 19 minutos y 4450 mV con una potencia de 7 watts (Figura 59). Para la separación de 6.35 mm (1/4”), la reacción inicia aproximadamente a los 10 minutos y el voltaje registrado fue de 1050 mV, al término de los 20 minutos de reacción se obtuvo una potencia de 7 watts (Figura 59).

Después de 10 min de reposo el agua se observó turbia color ocre.

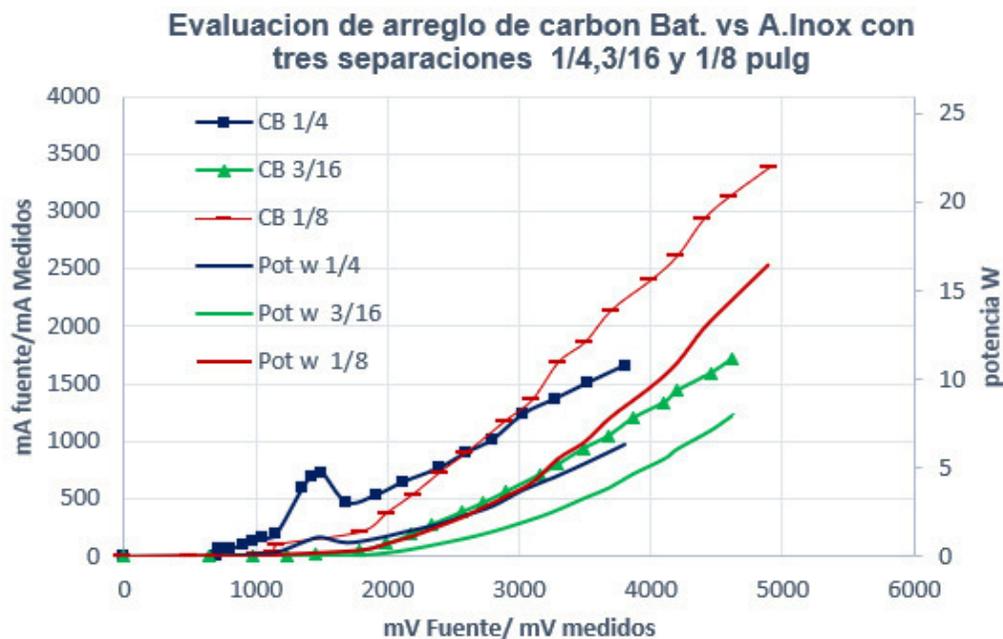


Figura 56 Evaluación de celda ánodo de Carbón de batería CB vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg. comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida



Figura.57. Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 3100 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración desde los 15 min y 4100 mV a los 20 min. y 5500 mV



Figura 58 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CS vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 11 min. y 2890 mV, c) Formación de burbujas finas con mayor concentración a los 17 min. y 4100 mV

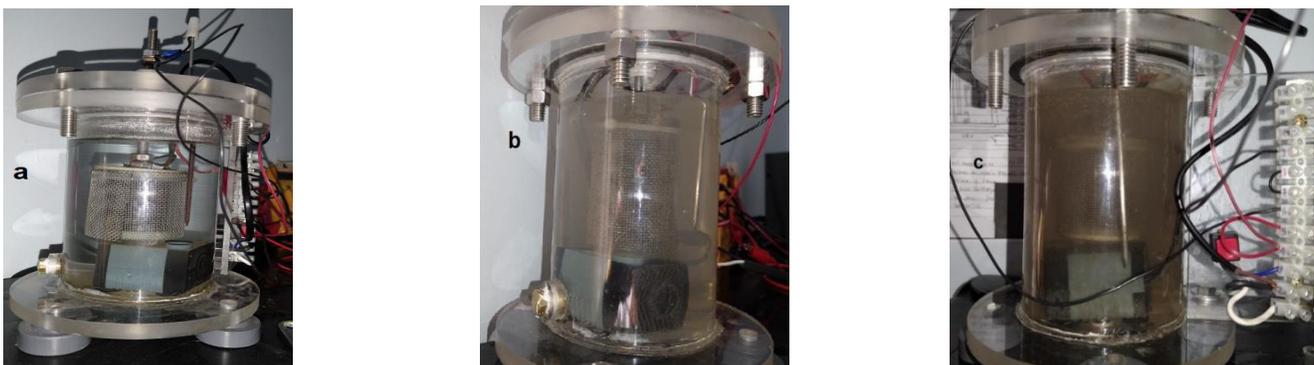


Figura 59 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de batería CB vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Cambio de coloración y formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 14 min. y 2390 mV, c) Formación de burbujas finas y mayor coloración a los 18 min. y 3270 mV

10.3.2.1 COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE LOS TRES ARREGLOS ÁNODO DE CARBÓN DE BATERÍA (CB) Y CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE 304 (SS 304)

Cualitativamente la separación de 1/8, fue la que mostró agua de mejor apariencia y sin olor al final de la prueba y sin precipitados, solo se observaron en el fondo residuos tenues de carbón y se presentó la formación de burbujeo fino a partir de los 8 minutos y 2200 mV con una demanda de potencia de 1.18 watts (Figura 60).

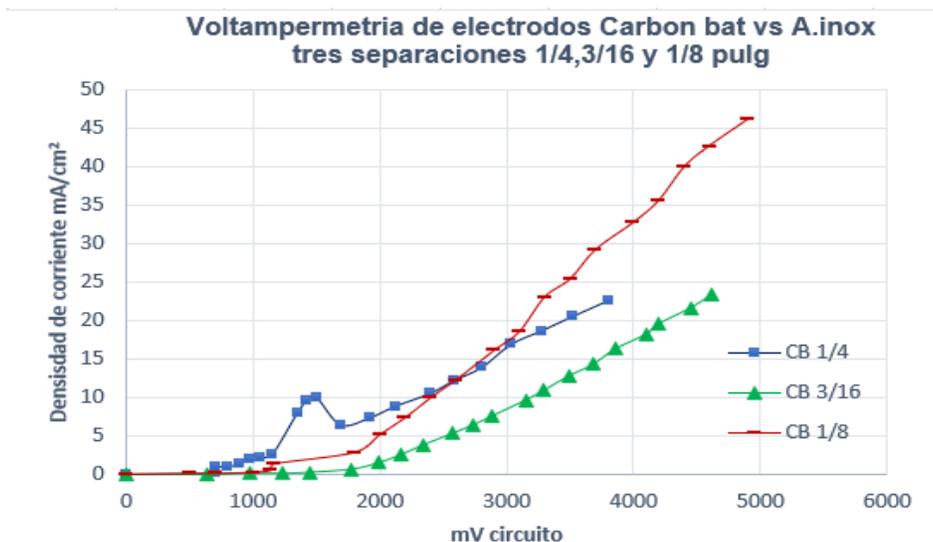


Figura 60 Voltamperograma de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón de baterías y cátodo de acero inoxidable

10.3.3. CELDAS CON ELECTRODO ÁNODO DE CARBÓN DE ESCOBILLAS DE MOTORES CE VS ACERO INOXIDABLE (SS304) CON TRES DIFERENTES SEPARACIONES

En este arreglo, se observaron diferencias significativas comparados con los arreglos de carbón de batería, en el comportamiento de la relación mV/mA, así como en la potencia consumida (Figura 61). Para la separación entre ánodo y cátodo de 3.17 mm (1/8"), aproximadamente a los 7 minutos y un voltaje de 2200 mV, se inicia el desprendimiento de azufre, lo que indica la oxidación del bisulfito de sodio y ácido sulfúrico de la solución, y desprendimiento de gas hasta los 15 min. Y 4100 mV (Figura 62) con una potencia al final de 23 watts. Entretanto para la separación de 4.77 mm (3/16"), la reacción se inicia aproximadamente a los 8 minutos con un voltaje de 1700 mV, se empieza a percibir el desprendimiento de azufre desde el min 10 y 2100 mV hasta el minuto 18 y 3400 mV (Figura 63), se observó al final de los 20 min una potencia de 22 watts. Para la separación de 6.35 mm (1/4"), la reacción inicia aproximadamente a los 3 minutos y 1200 mV, en el minuto 11 y 2600 mV se percibe el olor a azufre y se deja de percibir al minuto 18 y 4030 mV, al término de los 20 minutos de reacción se obtuvo una potencia de 22 watts. (Figura 64).

Después de 10 min de reposo después del experimento, se encontró el agua con coloración oscura con residuos finos y gruesos de carbón en el fondo del recipiente. El agua no tenía olor al final de la prueba.

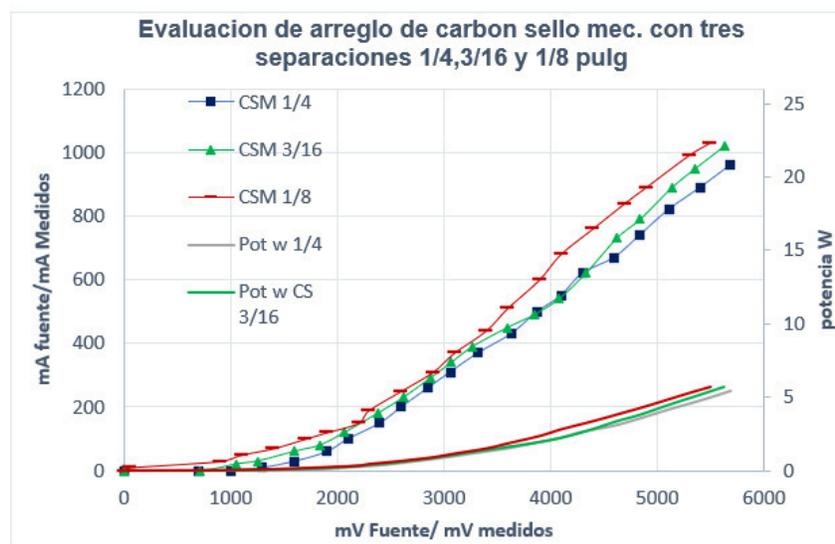


Figura 61 Evaluación de celda ánodo de Carbón de escobillas CE vs SS304 separación tres diferentes separaciones 1/8,3/16 y 1/4 de pulg comparando voltaje y corriente de la fuente de alimentación y del circuito, así como potencia consumida

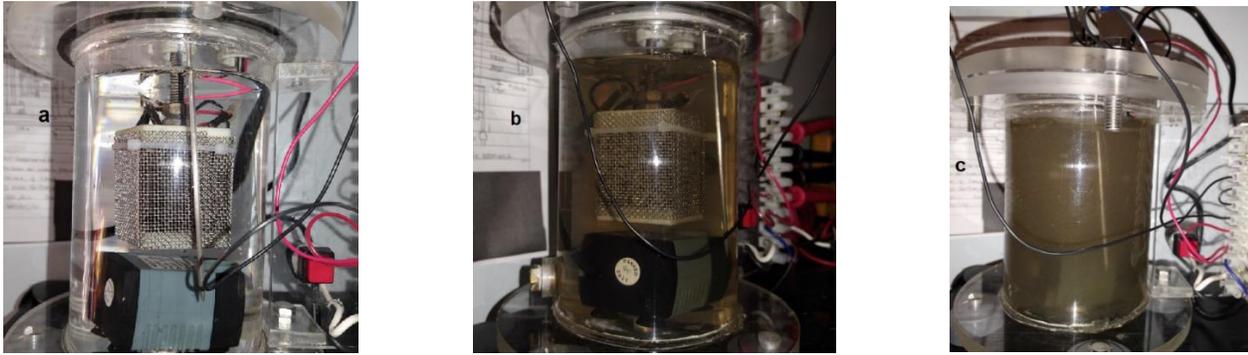


Figura 62 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de escobillas, CE vs SS304 separación 1/8, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 7 min. y 2200 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 10 min. y 2900 mV



Figura 63 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CE vs SS304 separación 3/16, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 10 min. y 2000 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 12 min. y 2400 mV

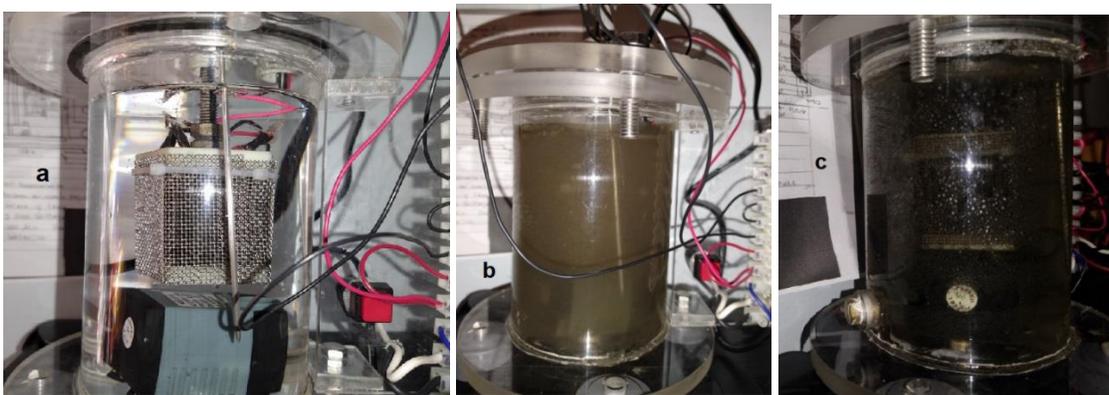


Figura 64 Prueba de oxidación de arreglo ánodo de Carbón de sello mec, CE vs SS304 separación 1/4, a) Condición del agua al comenzar el experimento, b) Formación de burbujas finas en la superficie del ánodo de malla de acero inoxidable a los 6 min. y 1800 mV, c) Formación de burbujas finas con una alta concentración a los 11 min. y 2600 mV

10.3.3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS TRES EXPERIMENTOS DEL ARREGLO ÁNODO DE CARBÓN DE ESCOBIllAS Y CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE 304 (SS 304)

La separación de 3/16 fue la que reaccionó en forma más rápida y sin olor al final de la prueba.

Se observaron residuos de carbón durante el experimento y al final sin precipitados, solo se obtuvo en el fondo residuos tenues de carbón y se presentó la formación de burbujeo fino a partir de los 6 minutos y 1400 mV con una demanda de potencia de 6 watts (Figura 65).

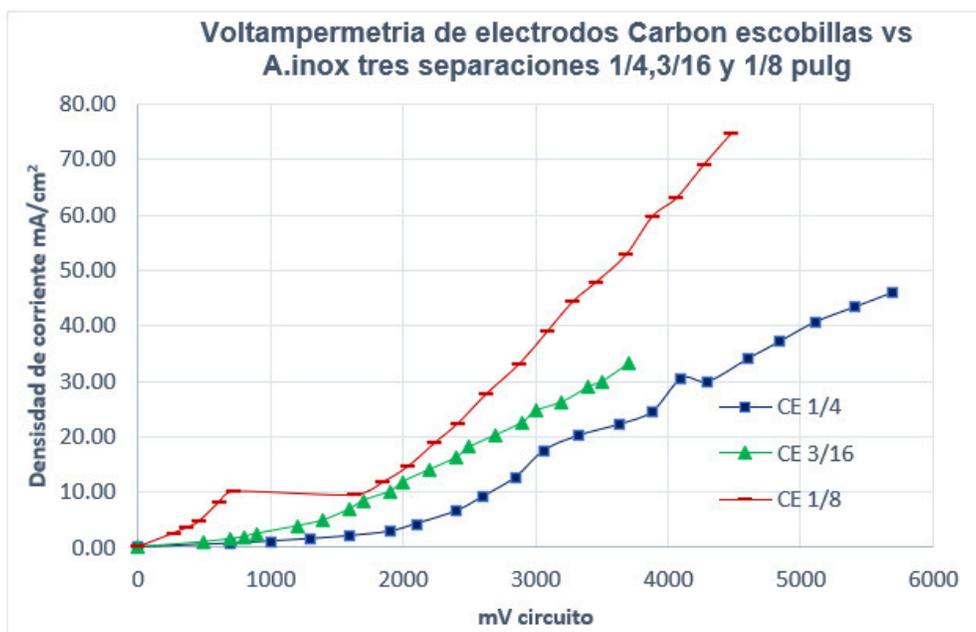


Figura 65 Gráfica de voltamperometría de las celdas con las tres separaciones 1/8, 3/16, 1/4 con ánodo de carbón de escobillas y cátodo de acero inoxidable

10.4. DESCRIPCIÓN DE FORMACIÓN DE ESPECIES DOMINANTES EN EL PROCESO DE ELECTROOXIDACIÓN, EN LA CELDA DE ELECTRODOS DE CARBÓN VS AC. INOXIDABLE

En las evaluaciones descritas anteriormente, se generaron diferentes compuestos, por medio de la reacción de electrooxidación a diferentes voltajes, provenientes de los componentes originales de la solución, lo que provoca olores característicos de sustancias azufradas, formación de burbujas e incrementos en temperatura entre otros.

Para llevar a cabo esta evaluación se realizaron diagramas de potencial pH, comúnmente denominados como diagramas de Pourbaix, lo que es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa).

Para la elaboración de estos diagramas nos apoyamos con el software HYDRA-MEDUSA (<https://www.kth.se/che/medusa/>), que permite la construcción de diagramas de equilibrio de forma sencilla, como son diagrama de fracciones, diagrama logarítmico y diagrama de área predominante o potencial (Eh-pH).

A continuación, se muestran los diagramas de equilibrio de fracciones y el de área predominante (Eh-pH), de los elementos de la solución que se sometió a electrooxidación.

La descripción de las especies obtenidas a partir del proceso de oxidación, se llevó a cabo mediante el uso de la solución de NaHSO₃ acidulada con H₂SO₄, utilizada para caracterizar los arreglos propuestos.

En la figura 66 a, se observa que en el rango de pH entre 0 y 2, predomina el ion bisulfato (HSO₄⁻), proveniente de la deprotonación del H₂SO₄, a partir de pH 2, comienza la disociación del NaHSO₃ entre pH 4 y 12, se genera el ion SO₄²⁻. En la figura 64 b (Eh-pH), se confirma la presencia del ion bisulfato (HSO₄⁻) y azufre en el rango de pH entre 0 y 2, y voltaje entre 0 y 10 voltios, después de pH > a 2, y voltajes entre 0 y 10, predomina la presencia del ion sulfato (SO₄²⁻).

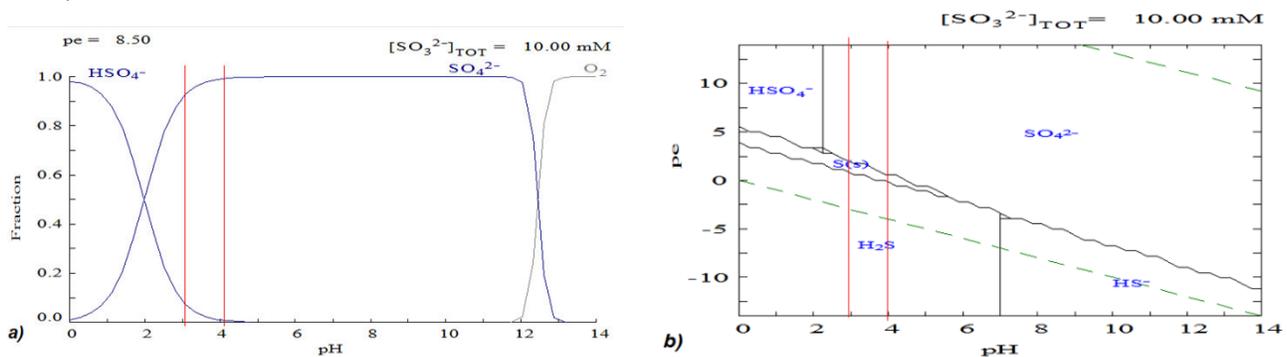


Figura.66 a) Diagrama de fracción-pH de bisulfito de sodio en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de bisulfito de sodio en rango de pH de 0 a 14 y de -14 a 14 V

En la figura 67 a, se observa que en el rango de pH entre 0 y 2, predomina el ión bisulfato (HSO_3^-), proveniente de la deprotonación del H_2SO_4 , a partir de pH 2, comienza la disociación del NaHSO_3 entre pH 4 y 12, se genera el ion SO_4^{2-} . En la figura 65 b (Eh-pH), se confirma la presencia ácida sulfhídrico (H_2S) y azufre en el rango de pH entre 0 y 4, y voltaje entre 0 y 10 voltios, después de $\text{pH} > 2$, y voltajes entre 0 y 10, predomina la presencia del ion sulfato (SO_4^{2-}). Este comportamiento, se confirmó por la presencia de olor azufrado en la caracterización eléctrica de los dispositivos.

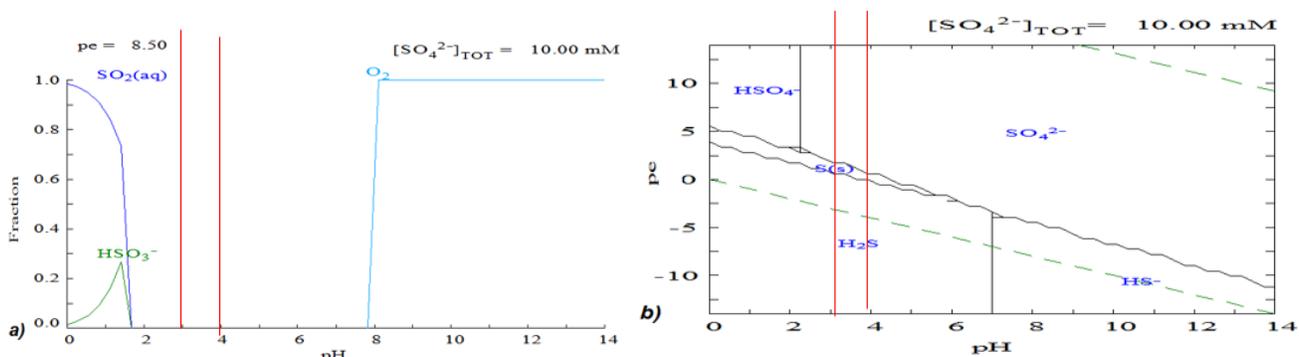


Figura 67. a) Diagrama de fracción-pH de Ácido sulfúrico en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de ácido sulfúrico en rango de pH de 0 a 14 y de -14 a 14 V

Entretanto, en la figura 68 a, se observa que en el rango de pH entre 0 y 0.5, la predominancia de H_2 , a partir de pH 7.8, comienza la disociación del metanol entre pH 7.8 y 14, se genera ácido acético. En la figura 68 b (Eh-pH), se confirma que el metanol no sufre una transformación hasta rango de pH 4.5, donde comienza a disociarse a ácido acético. Para el rango de la prueba pH 2 a 4, no se tuvo una disociación del metanol.

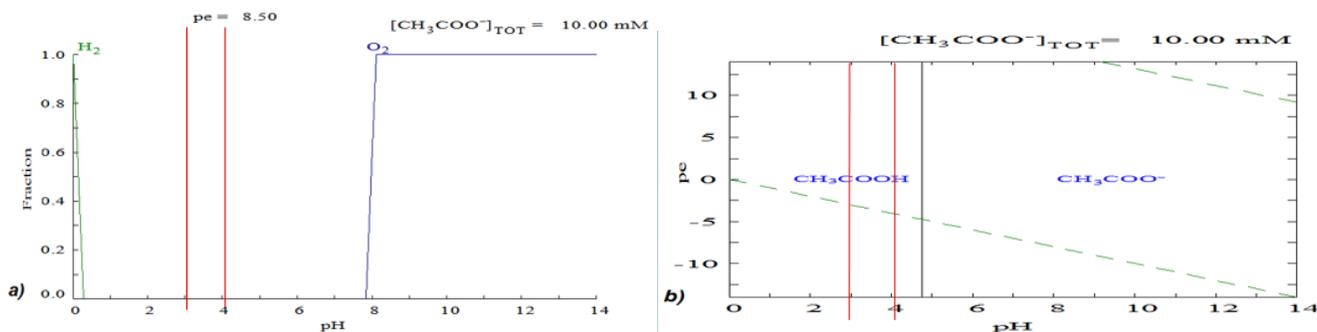


Figura. 68. a) Diagrama de fracción-pH de metanol en agua rango de pH 0-14. b) Diagrama Ep-pH (diagrama de Pourbaix) de metanol en el rango de pH de 0 a 14 y Ev de -14 a 14

10.5. COMPARACIÓN DE DENSIDADES DE CORRIENTE Y COSTOS DE AGUA TRATADA DE CADA EXPERIMENTO

De acuerdo con las gráficas de voltamperimetría de las figuras 55,60 y 65, obtenemos los promedios de potencia W y densidad de corriente de cada experimento, mismos que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Concentrado de resultados de las gráficas de voltamperometría del total de los 9 arreglos de electrodos con las tres separaciones diferentes

Separacion Pulg	Elec. CS -inox		Elec. CB -inox		Elec CE. -inox	
	Pot W	Dens corr mA/cm ²	Pot W	Dens corr mA/cm ²	Pot W	Dens corr mA/cm ²
1/4	1.69	5.22	1.69	8.78	6.2	19.35
3/16	1.79	5.66	2.43	8.77	2.96	14.37
1/8	1.75	5.72	4.93	17.45	7.99	39.2

En la tabla 5, podemos observar que los arreglos con carbón de sello mecánico vs acero inoxidable, la potencia se tiene una variación del rango de 0.04 a 0.1 watts y para la densidad de corriente en rangos de 0.44 a 0.5 mA/cm² que son valores bajos de variación, comparados con los otros dos materiales del carbón, se le atribuye a que las caras de sellos mecánicos, su función es la de tener resistencia a la abrasión y no la de ser un electrodo, lo que implica que los aglutinantes tengan menor capacidad de transmisión eléctrica, y por otro lado se busca la capacidad de las capas basales del carbón el acomodo sea por capas, lo que hace que sea perpendicular al flujo de la electricidad con una baja capacidad como conductor.

Para el caso del arreglo de electrodo de carbón de batería vs acero inoxidable, se tiene una variación en la potencia y densidad de corriente, donde se observa que, de los tres arreglos, la separación de 1/4 de pulgada, tiene el menor consumo energético con una densidad semejante al de separación de 3/16 pulg. y el arreglo con separación de 1/8 de pulg. tiene el consumo más alto de potencia y la mayor densidad de corriente. Aunque a simple vista podría afirmar que el arreglo con separación de 1/4 de pulg. tiene mejor comportamiento por el menor consumo eléctrico. Al observar los resultados del experimento el arreglo con la separación de 3/16, el inicio de la reacción se dio a los 7 minutos y en la separación de 1/4 fue a los 10 minutos, por lo que la separación que mejor resultado dio fue el arreglo con separación de 3/16.

Finalmente, para el arreglo de electrodo de carbón de escobilla vs acero inoxidable, el que nos da la mayor densidad de corriente, con menos potencia es el de separación de 3/16 pulg., teniendo el inicio de la reacción a los 6 minutos.

Tabla 6 Análisis de costo de tratamiento y consumo energético a precios de 2021 en tarifa DAC de CFE zona centro de México

Datos	T. de exp	20	min	volumen	0.75 l				
		0.33	hr	costo ener	1.5	\$/kw/h			
Elec. CS -inox			Elec. CB -inox			Elec CE. -inox			
Separacion Pulg	Pot W	Costo estimado \$	Costo \$/m ³	Pot W	Costo estimado \$	Costo \$/m ³	Pot W	Costo estimado \$	Costo \$/m ³
1/4	1.69	0.000845	0.63375	1.69	0.000845	0.63375	6.2	0.0031	2.325
3/16	1.79	0.000895	0.67125	2.43	0.001215	0.91125	2.96	0.00148	1.11
1/8	1.75	0.000875	0.65625	4.93	0.002465	1.84875	7.99	0.003995	2.99625

Para justificar de mejor manera para la selección de los electrodos, en la tabla 6, se muestran los cálculos de potencia y el costo de la energía en los experimentos, así como el cálculo del costo por m³ de agua tratada, en donde los arreglos mostrados en la tabla 5 con mayor densidad de corriente, son para el carbón de baterías y carbón de escobillas, y observamos en la tabla 6 que el costo \$/m³ para los mismos carbones tienen valores muy parecidos, sin marcar una tendencia considerable, siendo el de mejor comportamiento el carbón de baterías, cabe aclarar que los costos de la tabla 6 son considerando la solución experimental y no indica que será para cualquier aplicación, así mismo está considerando una tarifa DAC (Tarifa doméstica de alto consumo) de CFE en la zona centro del país.

10.6 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE EXPERIMENTOS DE LAS 9 CELDAS CON ELECTRODOS DE CARBÓN VS AC. INOXIDABLE

Para realizar una evaluación de los experimentos, aplicamos una herramienta utilizada en la industria para las áreas de diseño, producción, mantenimiento y donde se requiere evaluar diferentes factores, que permitan evaluar la factibilidad, visualizando pros y contras, denominada matriz de selección.

En esta matriz evalúa el comportamiento, estimando un puntaje cualitativo, considerando la siguiente escala: 1. Ineficiente, 2. Aceptable, 3. Regular, 4. Bueno y 5. Eficiente. Los parámetros considerados se mencionan a continuación:

1. Consumo de potencia, el mayor puntaje se da cuando en el experimento se da un menor consumo, es decir a los valores bajos de watts
2. Densidad de corriente, el mayor puntaje se da cuando se obtengan valores mayores de densidad de corriente
3. Inicio de reacción. Se proporciona el mayor puntaje a la condición donde se da más temprano el inicio de la reacción de electrooxidación, que cuantitativamente no lo proporciona cuando se visualiza pequeño burbujeo y generación de olor a azufre.
4. Intensidad de burbujeo, evaluamos la intensidad de burbujeo de acuerdo con el volumen observado que nos indica la formación de CO_2 , OH , O_2 , por oxidación de la molécula de agua. Que indica la reacción de electrooxidación. Dándole la mayor ponderación cuando observamos la intensidad temprana de burbujeo.
5. Olor al final de experimento, Nos indica el remanente que reacciona por la oxidación del bisulfito de sodio y ácido sulfúrico, percibiendo olor a azufre. La ponderación mayor se da al experimento que al final del tiempo no tenga o sea tenue olor a azufre.
6. Residuos de carbón al final del experimento, se pondera con mayor puntaje al experimento donde al final no se tenga residuos de carbón. Lo que nos indicara la resistencia al desgaste.
7. Formación de precipitado, se pondera con mayor puntaje al fenómeno de precipitación, que nos está indicando que se obtuvo mineralización de componentes de la solución.
8. Costo por m^3 de agua tratada, se pondero con mayor puntaje al costo más bajo por m^3 de agua tratada (calculado en el inciso 7.11, y se presenta en la figura 66).

Al realizar la evaluación de cada uno de los experimentos, la matriz presentada en la Tabla 6 nos permite visualizar el comportamiento de cada uno de ellos, teniendo valores cuantitativos, que nos permiten obtener valores para seleccionar el de mejor comportamiento

Tabla 7 Matriz de selección de 9 experimentos, para ponderar diferentes factores y resultados experimentales

Separación Pulg	Consumo de potencia	Densidad de corriente	Inicio de reacción	Intensidad de burbujeo	Olor al final de prueba	Residuos de carbón en fondo	Formación de precipitado	Costo \$/m3 agua tratada	Eval
Elec. CS -inox									
1/4	3	2	3	3	1	5	1	5	23
3/16	3	2	3	3	1	5	1	5	23
1/8	3	2	4	4	1	5	1	5	25
Elec. CB -inox									
1/4	5	2	3	3	3	2	1	5	24
3/16	3	3	4	4	4	4	1	4	27
1/8	1	5	4	4	4	3	1	3	25
Elec. CE -inox									
1/4	3	4	3	3	4	4	3	2	26
3/16	4	3	4	4	5	3	5	3	31
1/8	1	5	4	5	5	2	5	1	28
<i>Escala</i>	5	<i>Eficiente</i>		3	<i>Regular</i>			1	<i>Ineficiente</i>
	4	<i>Bueno</i>		2	<i>Aceptable</i>				

De acuerdo con la matriz de selección la mayor ponderación fue para la celda con electrodos de Carbón de escobillas CE vs Acero inoxidable con una separación de 3/16 (4.77mm), teniendo como características del experimento, un inicio de reacción temprana, una densidad de corriente 14.37 mA/cm² y potencia promedio de 2.96 W, sin olor sulfuroso al final de la prueba, sin embargo, en este experimento es que se tenían residuos de carbón durante y al final del experimento.

La siguiente ponderación fue para la celda con electrodos de Carbón de baterías CB vs Acero inoxidable con una separación de 3/16 (4.77mm), teniendo como características del experimento, un inicio de reacción temprana, una densidad de corriente 8.77 mA/cm² y potencia promedio de 2.43 W, sin olor sulfuroso al final de la prueba, para este experimento no se tuvieron residuos de carbón durante y al final del experimento.

10.7 EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN

La eficiencia de degradación del dispositivo seleccionado se evaluó, mediante la exposición de una solución sintética de 17- α etenil-estradiol a una concentración de 1 mg/L preparada con agua destilada, cada 20 minutos se tomaron 20 mL de la solución remanente en el reactor, se procesó tal como se describió en la metodología y se analizó por cromatografía de gases

acoplada a espectrometría de masas. Los resultados de la degradación revelan que, a los 120 minutos, la eficiencia alcanzó un 71.0 % aproximadamente (figura 69).

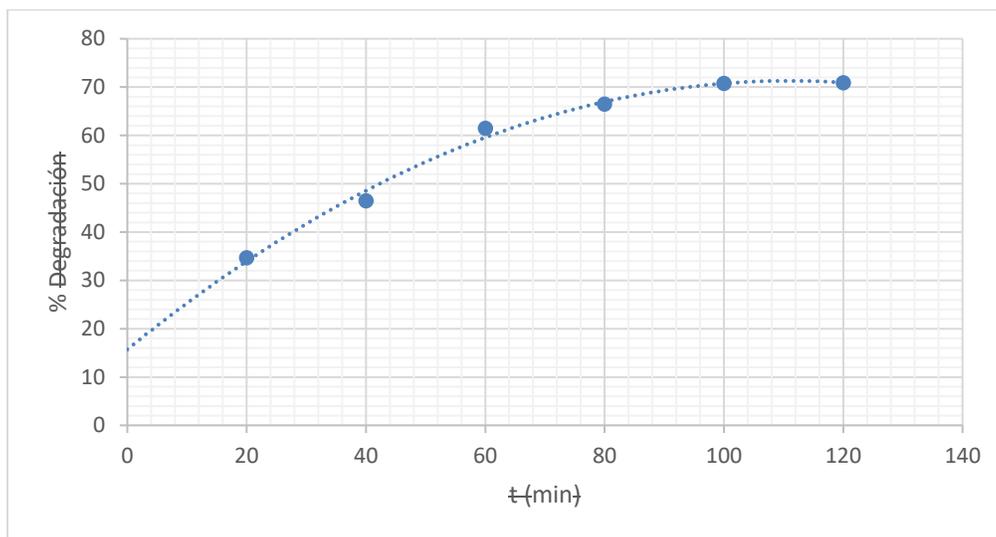


Figura 69. Grafica de porcentaje de degradación del 17- α -etenil estradiol en el experimento de electroxidación con celdas de carbón de batería separación de 3/16" (4.77 mm)

Cinéticas de degradación

Con las concentraciones finales obtenidas para cada uno de los tiempos establecidos, se evaluaron los diferentes modelos cinéticos, descritos anteriormente. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada modelo, $[A_0]$ nos indica el comportamiento de la degradación de la especie degradada en el tiempo x , así como los datos de la regresión obteniendo la línea de tendencia Y (Figuras 70, 71 y 72).

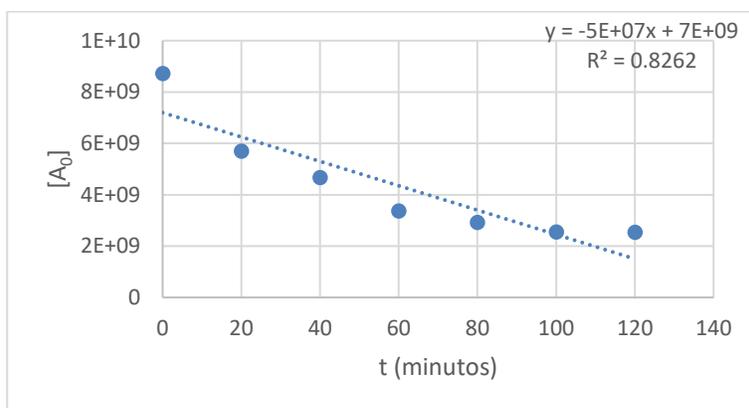


Figura 70. Representación cinética para la reacción de orden 0

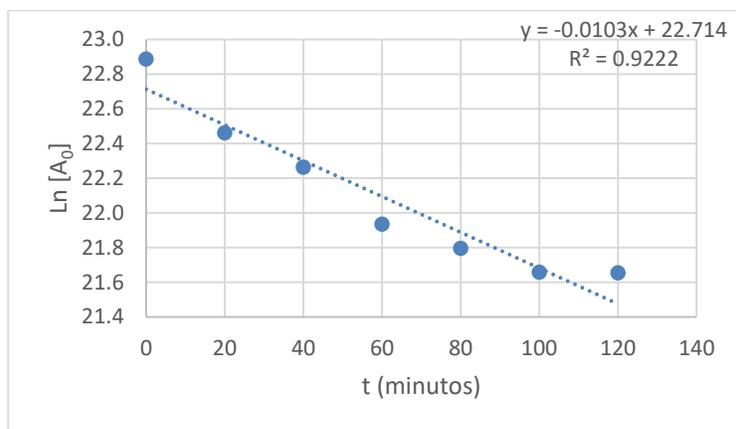


Figura 71. Representación cinética para la reacción de orden 1

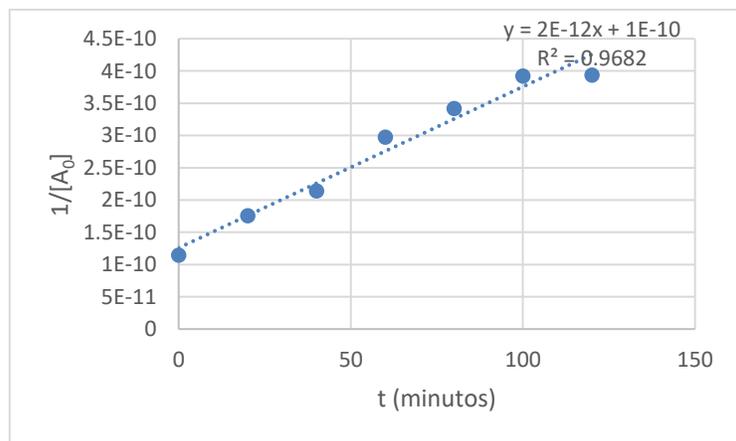


Figura 72. Representación cinética para la reacción de orden 2

De acuerdo con los valores obtenidos para el coeficiente de determinación, el modelo que mejor explica el comportamiento de la degradación del 17- α -etinil estradiol, es del orden 2, seguido por el orden 1, esto se muestra en el mayor coeficiente de determinación $R=0.96$ en la figura 72 lo que sugiere probablemente una reacción global de segundo orden entre dos especies diferentes, específicamente la interacción entre los radicales hidroxilos ($^{\circ} OH$) y el 17- α -etinil estradiol.

Identificación de subproductos

En la Figura 73 se muestra la superposición de los cromatogramas pertenecientes al blanco, que es el que contienen la inyección de solo la mezcla de reactivos utilizados para derivatizar, y a la muestra inicial, que es la muestra inicial de la concentración original del 17 α etenil estradiol derivatizado. Todos los picos son iguales (picos con el mismo tiempo de retención), excepto por dos de ellos: el pico correspondiente al 17 β -estradiol (t.r.=15.725 min), y el otro, según la base de datos de la NIST (National Institute of Standards and Technology, por sus siglas en inglés) y con una probabilidad del 96.9%, corresponde a la 2,2',2''tris(trimetilsiloxi)-triethylamina (t.r.=7.45 min). Esto facilitó la búsqueda de picos nuevos que aparecen en los cromatogramas de las muestras finales, y visualizar, los subproductos generados. es decir si observamos la disminución o intensidad del pico observado tr 15.725 min (17 alfa derivatizado), indica degradación, mientras que, si observamos otros picos de menor intensidad, probablemente nos indica la generación de subproductos.

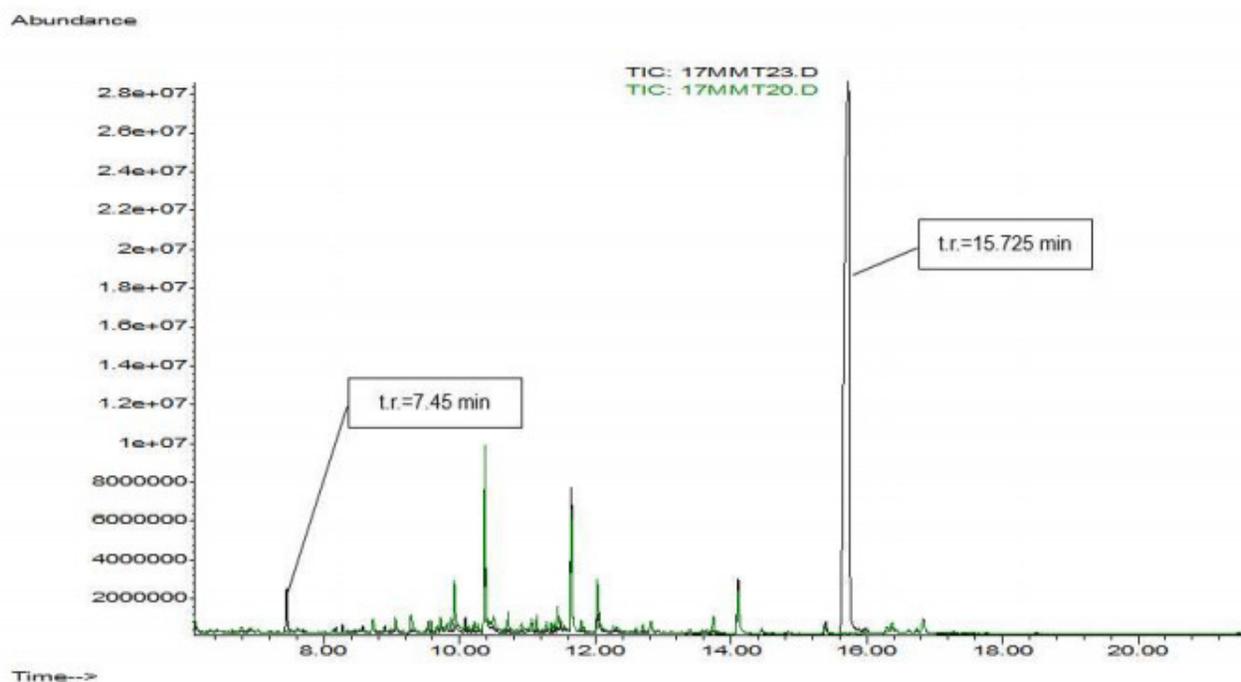


Figura 73. Cromatogramas superpuestos de la muestra inicial y el blanco , el color negro indica solo el derivatizante, y el color verde 17 α etenil estradiol

En la Figura 74 se muestra un ejemplo de la superposición del cromatograma de la muestra final con la de la muestra inicial. En los recuadros se señalan los picos nuevos (picos que no aparecen en la muestra inicial pero sí en la final), con su respectivo tiempo de retención y el compuesto más probable según la base de datos de la NIST. Los resultados más altos, en cuanto a porcentajes de coincidencia entre los cromatogramas obtenidos de cada pico nuevo y los de las bases de datos, se muestran en la Tabla 8, así como sus respectivos tiempos de retención y relación masa carga (m/z).

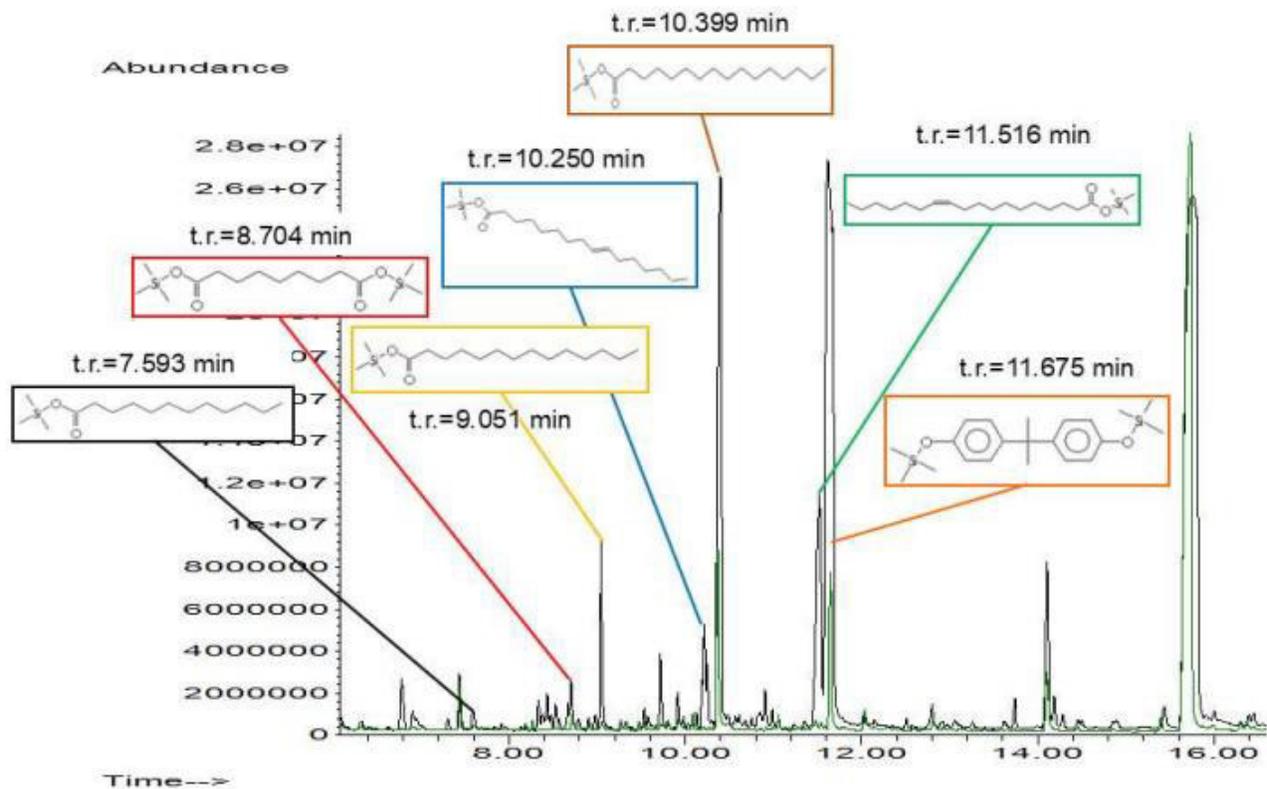


Figura 74. Ejemplo de superposición de cromatogramas de muestra final (color negro) y la muestra inicial (color verde).

Tabla 8 Especies probables formadas en la reacción de electrooxidación del 17 α etinil estradiol.

tr	Compuesto	m/z	Estructura
7.95	Ácido dodecanoico	257	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{COOH}$
8.704	Ácido azelaico	317	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
9.051	Ácido tetradecanoico	285	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{COOH}$
10.399	Ácido hexadecanoico	313	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$
11.494	Ácido oléico	339	$\text{CH}^3(\text{CH}^5)_7\text{CH}^5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
11.675	Ácido elaidico	117	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

10 CONCLUSIONES

A pesar de que la celda con CE vs acero inoxidable es la que demostró la mejor funcionalidad, el residuo de carbón durante y al final de la prueba, nos indica que tiene excelente comportamiento eléctrico, pero con baja resistencia al desgaste, lo que disminuirá su vida útil considerablemente.

La celda con CB vs acero inoxidable, tiene buena funcionalidad, con un muy buen comportamiento eléctrico, sin residuos de carbón durante y al final del experimento que indica una resistencia al desgaste. La factibilidad de aplicación funcional la tendrá la celda de con CB vs Acero inoxidable con una separación de 3/16" (4.77mm).

Los resultados de la degradación revelan que, el arreglo seleccionado puede ser utilizado para degradar 17- β -estradiol en medio acuoso con eficiencias superiores al 70 %.

11 PERSPECTIVAS A CORTO Y MEDIANO PLAZO

Con los resultados y conclusiones establecemos las celdas que son factibles de su uso como celdas de electrooxidación, será la celda con carbón de baterías CB vs Acero inoxidable con una separación de 3/16" (4.77mm) que demostró resistencia a la abrasión y desgaste. Con esta celda se tiene como perspectiva en una siguiente etapa, realizar experimentos para la remoción de disruptores endocrinos y específicamente el 17alfa etenil estradiol, que es una sustancia que se ha encontrado en los cuerpos de agua del estado de Morelos y de México, misma que por sus características de hormona sintética, provoca afectación en los ecosistemas biológicos. Realizando experimentos por medio de agua sintética y evaluando la remoción del elemento por medio de cromatografía de gases, para la medición cuantitativa de la remoción obtenida. Así mismo en otras etapas de la investigación se tiene la factibilidad para investigar la remoción de diferentes tipos de fármacos, como la metformina, diclofenaco, entre otros. Así mismo en el año de 2021 entro en vigor las modificaciones a la norma NOM 001 SEMARNAT 1996, que actualmente se conoce como NOM 001 SEMARNAT 2021, misma que indica los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, donde en forma general lo límites de descarga son más estrictos y específicamente en las concentraciones de NT y PT, los sistemas de tratamiento actualmente no están preparados para la remoción biológica de estos contaminantes. Por lo que se

visualiza un nicho de oportunidad para la aplicación de procesos de electrooxidación a la salida de efluente de las PTAR'S, para la remoción de estos elementos.

Con los resultados obtenidos en la presente investigación se obtuvieron varias características, mecánicas, eléctricas y electroquímicas, las se toman como bases de diseño para la realización del diseño electromecánico, para utilizar la celda con electrodo de carbón CB Vs acero inoxidable para un dispositivo o prototipo para flujo continuo en un corto plazo.

Y a mediano y largo plazo se pretende realizar pruebas en aplicaciones reales en descargas de agua residual de origen municipal, realizando monitoreo de algunas especies de interés, que pueden ser disruptores endocrinos, fármacos, así como el NT y PT. Y posterior a la evaluación de los resultados y evaluar la factibilidad, con análisis costo beneficio, proyectar el desarrollo de producto para su aplicación en condiciones reales y lograr un producto industrial, aplicable como procesos terciarios de tratamiento de aguas residuales, de escalas pequeñas de descargas de una vivienda hasta desarrollos de hasta 100 viviendas. Para caudales superiores se procedería a realizar análisis costo beneficio para su aplicación.

12 BIBLIOGRAFÍA

- Abreu R.C y otros ,2016. Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos.
- Acrílico 2011 Manual técnico lámina acrílica cell cast, Plastiglas de México S.A. de C.V.
- Aguirre Quintana M.J. 2012, Patente WO 2012/155285 A1, Electrodo de carbón proveniente de desechos de alta actividad electrocatalítica. Método de obtención y aplicación, Organización Mundial de la propiedad intelectual.
- Angulo B.M., Betancourt L.A. Gilpavas E. 2008 Optimización de los parámetros de operación en un proceso de tratamiento de aguas por electrooxidación. Universidad EAFIT Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Procesos, Medellín Colombia.
- Araujo Pérez D. 2015 Desarrollo de nuevos materiales de carbono nanoestructurado y su aplicación en condensadores electroquímicos, Tesis Maestría Universidad Veracruzana.
- Armendáriz Vidales G. 2012. Diseño, construcción y caracterización de electrodos de grafito modificados con materiales compositos para la detección de dopamina en liquido cefalorraquídeo, Tesis de Maestría CIDETEQ.
- Askeland R. Donald "La ciencia e ingeniería de los materiales" Grupo editorial Iberoamérica, México 1987.
- Aufartova, J.et al., 2011. Determination of steroid hormones in biological and environmental samples using green microextraction techniques: an overview. Anal Chim Acta, Volumen 704, pp. 33-46.
- Baesa Reyes et al. 2011. Principios de electroquímica analítica. Colección documentos de apoyo UNAM.
- Bagotsky V.S. Fundamentals of electrochemistry, Second edition. Editorial Wiley Interscience 2006. Moscú. ISBN: 100-47170058-4.
- Barceló, D. 2002. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river water, and sediments, Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. Environmental Toxicology and Chemistry 21:2146–2156.
- Barceló, D. y. L. M., 2007. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas.

- Bejan D.E, J.D. Malcolm, L. Morrison, N.J. Bunce, Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex® as an anode material, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5548–5556. doi: 10.1016/j.electacta.2009.04.057.
- Bejan, D.E. Guinea, N.J. Bunce, On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex® anodes, *Electrochim. Acta.* 69 (2012) 275–281. doi: 10.1016/j.electacta.2012.02.097.
- Benotti, M. J. et al., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science of Technology*, Volumen 43, pp. 597-603.
- Bermúdez D.J.R.2018. Degradación de 17β-Estradiol en agua, mediante el uso de ozono/uv y elucidación de los subproductos. MIATS UAEM .
- Bern, H., Fox, G., Blair, P., Brasseur, S. Colborn, T., Cuhna, G., Davis, W., Dohler, K., Green, R., Hines, M., Kubiak, T. 1992. Statement from the work session on chemically induced alterations in sexual development: the wildlife/human connection in Eds. T Colborn and C Clement. *Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection*. NJ, U.S: Princeton Scientific Publishing Co.
- Brede, C., Fjeldal, P., Skjevraak, I., Herikstad, H. 2003. Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. *Food additives and contaminants* 20(7): 684-689.
- Brotons, J., Olea-Serrano, M., Villalobos, M., Pedraza, V., Olea, N. 1995. Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans. *Environ. Health Persp.* 103: 608-612.
- Brown R.P., Greer R.D., Mihaich E.M., Guiney P.D. A Critical Review of the scientific literatura on potencial endocrine Mediate effects in fish and wildlife - *Ecotoxicology and Environmental Safety*, volumen 49, 2001: 17-25.
- Calderoni productos industriales SA DE CV Catálogo de productos <https://calderoni.com.mx/escobillas-de-carbon/>)
- Carbo system. 2001. Ficha técnica de grafito para procesos industriales
- CEC 2007. Commission of the European Communities. Bruselas, 30 noviembre de 2007. Sect. 2007/1635
- Chaplin B.P., Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 1182–1203. doi:10.1039/ c3em00679d.

- CHEN G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. En: Separation and Purification Technology. 2004 Vol. 38; p. 11–41.
- Chen W., Li X., Pan Z., Ma S., Li L., 2016, Synthesis of MnOx/SBA-15 for Norfloxacin degradation by catalytic ozonation, Sep. Purif. Technol. 173 (2017) 99–104. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09. 030
- Cheremisinoff, N. P., 1993. Water treatment and waste recovery. Pertinence Hall: New Jersey.
- Chhina, H.S. Campbell, O. Kesler, An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources. 161 (2006) 893–900. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.014.
- Chung, D.D.L. J. Mat Sci. 37 (2002) 1475-1489.
- Cid-Amor. A 2014. Estudio de viabilidad de un proceso de eliminación de amonio mediante electrooxidación en la EDAR Valle del Vinalopó (Elda) Universidad de Alicante.
- Cifuentes P.P. et al., 2013 Implementación de la técnica “Yeast Estrogen Screen” para evaluar la presencia de sustancias estrogénicas en agua. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Posgrado Interfacultades Microbiología, Bogotá, Colombia.
- Comninellis Christos, Agnieszka Kapalka, Sixto Malato, Simon A Parsons, Ioannis Poullos, Dionissios Mantzavinos. 2008. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. J Chem Technol Biotechnol. 83:769–776 (2008).
- Comninellis, C. G. Chen, Electrochemistry for the Environment, Springer, New York, 2010
- CONAGUA, 2015. Estadísticas del Agua en México, s.l.: s.n.
- Cortez. Muñoz J. et al., 2011. Residuos de tratamiento de emergentes: remoción de contaminantes emergentes de importancia sanitaria y ambiental; disminución del impacto sanitario y ambiental de los desechos generados. Reporte técnico de proyecto (IMTA).
- Damstra, T., Barlow, S., Bergman, A., Kavlock, R., Van der Kraak, G. 2002. Global assessment of the state of the Science of endocrine disruptor. WHO publication N°. WHO/PCS/EDC/02.2 World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Daughton, C. 2006. PPCP’s as environmental pollutants. Sept. www.epa.gov/esd/chemistry/pharma/book-summary.htm.
- De Souza Santos L.V., Meireles A.M., Lange L.C. 2015., Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂, J. Environ. Manage. 154 (2015) 8–12. doi: 10.1016/j.jenvman.2015. 02.021.

- Desbrow, C, Routledge, J., Brighty, J., Sumpter, J., Waldock, M. 1998. Identification of estrogenic chemicals in SWT effluent 1. Chemical fractionation and in vivo biological screening. *Environmental Science and Technology*. 32(11):1549-1558.
- Diaz S.N.A 2019 Fotoelectrooxidación de compuestos disruptores endocrinos de Origen esteroide con electrodos de Ti/RuO₂ – Acero inoxidable y evaluación de actividad estrógenica en muestras sintéticas. Universidad de Concepcion, Chile, Facultad de farmacia.
- Do JS, Chen CP. 1994. "In situ Oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites" *Journal of applied electrochemistry*. 24. 936-942.
- Domínguez J.R., González T., Palo P., Sánchez J.-Martín, Rodrigo M.A., Sáez C., 2012, Electrochemical degradation of a real pharmaceutical effluent, *Water. Air. Soil Pollut.* 223 (2012) 2685–2694. doi:10.1007/s11270-011-1059-3.
- Enríquez Harper Gilberto "Manual de equipos eléctricos" Ed. Limusa México 2008.
- Enríquez Harper Gilberto "Transformadores y motores de inducción" Ed. Limusa México 2008.
- Estrada, A E y otros 2012. Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas.
- Ezechiáš M., Covino, Cajthaml T., 2014 Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review, *Ecotoxicol. S. Environ. Saf.* 110 (2014) 153–167. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.08.030.
- Fernández-Alba, A. R. y otros, 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales, s.l.: CEIM.
- Flores-Velázquez, Y., 2010. REMOCIÓN DE ESTEROIDES ESTROGÉNICOS Y PATÓGENOS EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES MEDIANTE UN BIORREACTOR AEROBIO CON MEMBRANAS. Morelos: s.n.
- Forero, J., Ortiz, O. & Ríos, F., 2005. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas industriales residuales de refinería. *CT&F-Ciencia, tecnología y Futuro*, 3(1) .
- Galindo M. J. 2015 Evaluación del desempeño de dos sistemas de tratamiento para remoción de esteroides en aguas residuales, UNAM campus Morelos.
- García P.G. 2012 Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes - Programa de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (P.O.P en Ingeniería Química y de Procesos, BOE núm. 165, de 9 de julio de 2008. RUCT: 4000530)

con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031- Universidad de Cantabria.

García S. -Segura, Ocón J.D., Chong M.N., 2017. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents —A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 48–67. doi:10.1016/j.psep.2017.09.014.

García, G. H., 2003. [En línea] Available at: <http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/sociedad-y-consumo/2003/09/04/8143.php> [Último acceso: 20 Febrero 2017].

Gavilán G. A. et. al. 2009. Las pilas en México: Un diagnóstico ambiental (Informe marzo 2009) Instituto nacional de ecología SEMARNAT

Gilpavas, E; Oviedo, C; Restrepo, P. Electrocoagulación de aguas residuales: Análisis estadístico del efecto de la concentración inicial de colorante, conductividad e intensidad de corriente. En: *Memorias del Congreso Iberoamericano de Electroquímica*. 2008a. ISBN 958-714-126-9. 30.

Gilpavas, E; White, C; Sierra, L. electrocoagulación como alternativa para la recuperación de cromo y degradación de materia orgánica de aguas residuales de la industria de curtiembres. En: *Memorias del Simposio Iberoamericano de Electroquímica*. 2008b. ISBN 958-714-126-9.

Goodridge F; Scott, K. *Electrochemical Process Engineering: A guide to the design of electrolytic plant*. 1995 Editorial Plenum press, New York. ISBN: 0-306-44794-0.

Grafito. [https://mineriaenlinea.com/grafito/Toda su información/ fotografías/, usos](https://mineriaenlinea.com/grafito/Toda%20su%20informaci3n/fotograf3as/usos)

Gutiérrez P. H y otros 2018. *Análisis y diseño de experimentos*, Mc Graw Hill interamericana editores

Hernandez J. (2012) *Diagramas de Pourbaix: Herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión*. Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” UNEXPO Vicerrectorado Barquisimeto Caracas Ven. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Holt P; Barton, G; Mitchell, C. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. En: *Chemosphere* 2005. Vol. 59; p 355– 367.

Hoppin, J., Brock, J., Davis, B., Baird, D. 2002. Reproducibility of urinary pftalate metabolites in first morning urine samples. *Environ. Health Perspect.* 110:515-518.

Hydra-Medusa <https://www.kth.se/che/medusa> Software descripción: A data base program to retrieve equilibrium constants for a desired chemical system.

INECC, *Informe de la situación del medio ambiente en México*, Semarnat. Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de Residuos. México. 2013.

INEGI 2021 <https://www.inegi.org.mx/app/areasgeograficas/#collapse-Resumen>.

Karassik I., Kruttsch W., Fraser W., Messina J., Manual de bombas "Diseño aplicación, especificaciones, operación y mantenimiento "Ed McGraw Hill 1983.

Kobya, M; Bayramoglu, M; Eyvaz, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. En: Journal of Hazardous Materials 2007. Vol. 148; p 311–318.

Krimsky, S., 2000. Hormonal chaos: The scientific and social origins of the environmental endocrine hypothesis. The John's Hopkins University Press, Baltimore, MD

Kundu, S.; Wang, Y.M.; Wei, X.; Muhler, M. J. Phys. Chem. 112 (2008) 16869- 16878.

Lipp, L. D. Pletcher, The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes, Electrochim. Acta. 42 (1997) 1091–1099.

Lippert, T., Seeger, H., Mueck, A. 1999. Metabolism of endogenous estrogen in estrogens and antiestrogens I. Oettel, M and Schillinger, E. Eds.:241-271.

Malgor, L., Valsecia, M. 2000. Farmacología Médica. Vol. 2 Capitulo 26. P. 1-9.

Marks, Manual del Ingeniero Mecánico, Mc Graw Hill 2011, Eugene A. Avallone, Theodore Baumeister III.

Marsik, Petr, Jan Rezek, Monika Židková, Barbora Kramulová, Jan Tauchen, y Tomáš Vaněk. 2017. "Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic". Chemosphere 171:97–105. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.055.

Masterton, W; Slowinski, E; Stanitski C. Química General Superior 6° Edición. México. Editorial McGraw-Hill, 1989. Pag.525 ISBN 0-03-070744-7.

Masunaga J.P; Orta, T; Matamoros, H; Ruiz, M. Comparación de diferentes procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes tóxicos de la industria petrolera. En: Instituto de Ingeniería UNAM 2000.

McCreery, R.L. En: Kissinger, W.R.; Heineman, W.R., eds. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. Dekker. New York, (1996).

Medina L.Y. M. 2016, Generación de residuos sólidos urbanos y su reciclaje: determinantes y sus efectos en la economía mexicana. Escuela superior de economía, Instituto Politécnico Nacional. IPN.

Medina López. Y 2016. Generación de residuos sólidos urbanos y su reciclaje: determinantes y sus efectos en la economía mexicana. Tesis IPN Escuela superior de economía.

- Mijaylova N.P. 2014 Estrada A. E., Ramírez C.E. Tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes, nutrientes y producción de energía en aguas y lodos residuales para cuencas hidrográficas del estado de Morelos. TC1404.1 Informe final Subcoordinación de Tratamiento de aguas residuales IMTA.
- Mingda Hua, Huan He, Gen Fu, and Fengxia Han. *Environmental Engineering Science*. Mar 2019. 316-325. <http://doi.org/10.1089/ees.2018.0331>.
- Mollah, M. Y.A; Schennach, R; Parga, J; Cocke, D. Electrocoagulation (EC)- science and applications. En: *Journal of Hazardous Materials* 2001. B84; p 29–41.
- Mollah, M.Y.A; Morkovskyb, P; Gomesc, J.A.G; Kesmezc, M; Pargad, J; Cockec, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. En: *Journal of Hazardous Materials*. 2004. B114; p. 199– 210.
- Moore, A. en *Chemistry and Physics of carbon*. 17. Dekker. New York, (1981).
- Mora G.J. 2020 Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada. Universitat Politècnica de València Instituto de Seguridad Industrial, Radio física y Medioambiental Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción industrial, Valencia España.
- Motheo, A y Pinhedo L. Electrochemical degradation of humic acid. En: *The Science of the Total Environment* 2000. Vol. 256; p .67-7.
- Motores electricos (<http://www.motores.nichese.com/universal.htm>).
- Muñoz A. et, al 2023 Desarrollo y optimización de celdas de electrooxidación con carbón recuperado, para su posible aplicación en la remoción de compuestos disruptores endocrinos disueltos en agua, DIATS (Doctorado en ingeniería ambiental y tecnologías sustentables)- UAEM Universidad autónoma del estado de Morelos.
- Newton S., Sellström U., De Wit C.A. 2015, Emerging flame retardants, PBDEs, and HBCDDs in indoor and outdoor media in Stockholm, Sweden, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 2912– 2920. doi:10.1021/es505946e.
- Olea, N., Fernández, M., Martín, P. 2001. Disruptores endocrinos: el caso particular de los xenobióticos estrogénicos. II estrógenos sintéticos. *Rev. Salud Ambient.* 1(1): 6-11.
- Olea, N., Pulgar, R., Pérez, P., Olea-Serrano, F., Rivas, A., Novillo-Fertrell, A., Pedraza, V., Soto, A. and Sonnenschein, C. 1996. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environmental Health Perspectives* 104(3):298-305.

ONU Consejo económico y social (2014), Desarrollo sostenible de los asentamientos humanos y gestión ecológicamente racional de los desechos sólidos.

Oturan, M y Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. En: Portugaliae Electrochimica Acta 2007. Vol. 25; p. 1-18.

Oviedo Catalina; Restrepo Paula. —Tratamiento de aguas residuales de un floricultivo por electrocoagulación. Medellín, 2005. Trabajo de grado (Ingenieros de Procesos). Universidad EAFIT. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería de Procesos.

Parrot, J., Wade, M., Timm, G., Brown, S. 2001. An overview of testing procedures and approaches for identifying endocrine disrupting substances. Water Qual. Res. J. Canada. 36(2):273-291

Pérez García G. 2012. Nuevas tecnologías en la regeneración de aguas basadas en la eliminación electroquímica de contaminantes, Universidad de Cantabria.

Pila de zinc carbono https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_zinc-carbono.

Poyatos J. M., M. M. Muñio, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria , F. Osorio. 2010. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art" Water Air Soil Pollut. 205:187–204.

Productos de grafito carbono Toyo Tanso México, 2016, <https://www.toyotanso.com/>

Rajeshwar, K e Ibáñez, J. (1997) Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. San Diego: Academic Press. ISBN 0-12-576260-7.

Ramírez-Flores, J., R. Fuentes-Ramírez, E. Rubio-Rosas. Método simplificado de cálculo del orden de reacción para una reacción homogénea de un solo reactivo, Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 5, Supl. 1 (2006) 147-149.

Report of a meeting in Bonn, Germany 7 -8 July 2014. Identification of risks of endocrinedisrupting chemicals: overview of existing practices and steps ahead.

Rivera-Jaimes J. et al. 2017: Study of pharmaceuticals in Surface and wasterwater from Cuernavaca, Morelos, México: Occurrence and enviornmental risk assessment.

Riviera-Sánchez M. 2012. Evaluación de la presencia del 17 alfa etenil estradiol en el sistema de potabilización de Puerto Rico.

Ronderos L.J.G y otros 2018. Optimization and Application of a GC-MS Method for the Determination of Endocrine Disruptor Compounds in Natural Water, CIQ, UAEM.

- Ros, T.G.; Van Dilen, A.J.; Geus, J.W. y Koningsberger, D.C. Chem Eur J. 8 (2002) 1151-1162
- Schlumpf, M., Jarry, H., Wuttke, W., Ma, R. and Lichtensteiger, W. 2004. Estrogenic activity and estrogen receptor β binding of the UV filter 3-Benzilidene camphor. Comparison with 4-methylbenzylidene camphor. Toxicology 199:109-120.
- Sellos mecánicos EMISA catalogo digital <http://www.emisa.com.py/producto/sello-mecanico>
- SEMARNAT 2016. Estadísticas secretaria de desarrollo social, Dirección general de equipamiento e infraestructura en zonas urbanas, México.
- SEMARNAT 2016. Estadísticas secretaria de desarrollo social, Dirección general de equipamiento e infraestructura en zonas urbanas, México.
- SEMARNAT 2016. Residuos sólidos urbanos: La otra cara de la basura.
- SEMARNAT, SNIARN 2012. Informe de la situación del medio ambiente de México. Compendio de estadísticas ambientales indicadores clave y de desempeño ambiental. México
- Siebem J.M. 2008. Desarrollo de catalizadores bimetálicos para electroxidación de metanol. Universidad nacional del sur Argentina.
- Singhal, N., Song, Y., Johnson, A. and Swift, S., 2009. Estrogenic Endocrine Disrupting Compounds. Auckland Regional Council. Environmental Research. New Zealand.
- Sonnenschein, C. y Soto, A. 1998. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. J. Steroid Biochem, Mol. Biol. 65:143-50.
- Sun, Q., Deng, S., Huang, J. Shen, G. and Yu G. 2008. Contributors to estrogenic activity in wastewater from a large wastewater treatment plant in Beijing, China. Environmental Toxicology and Pharmacology. 25(1): 20-26.
- Tarr, M. Chemical degradation Methods for Wastes and Pollutants. 2003. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York p. 314 ISBN 0-8247-4307-5.
- Tayo Tanso Catálogo de productos de carbón para aplicaciones mecánicas, Productos de grafito de carbono, 2016.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012. Feb. 1997. Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis.
- Wang, Y. C. Shen, M. Zhang, B.-T. Zhang, Y.-G. Yu, The electrochemical degradation of ciprofloxacin using a SnO₂- Sb/Ti anode: Influencing factors, reaction pathways and energy demand, Chem. Eng. J. 296 (2016) 79–89. doi:10.1016/j.cej.2016.03.093.
- Worldwatch institute 2012, Global municipal solid waste to double by 2025.

Xu, N. et al, 2012. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective. *Environmental Pollution*, Volumen 165, pp. 215-224.

You, B. Liu, S. Y. Gao, Y. Wang, C.Y. Tang, Y. Huang, Monolithic Porous Magnéli-phase Ti₄O₇ for Electro-oxidation Treatment of Industrial Wastewater, *Electrochim. Acta.* 214 (2016) 326–335. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.037.

Zumdahl, S y Zumdahl, S. Chemistry 5° Edición. Boston. Ediciones Houghton Mifflin Company, 2000. Pag.1140 ISBN 0-395-98581-1.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGI certificado en la norma ISO 9001:2015 e ISO 21001:2018



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA
DR. MOISES MONTIEL GONZALEZ
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR
DRA. JOSEFINA VERGARA SANCHEZ
DR. JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DRA. GABRIELA ELEONORA MOELLER CHÁVEZ
P R E S E N T E

FORMATO T-2
NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA
Y DICTAMEN DE REVISIÓN
Cuernavaca, Mor., a 3 de febrero de 2023.

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la Comisión Revisora de la tesis que presenta JOSÉ ALEJANDRO MUÑOZ HERNÁNDEZ, titulada: DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE CELDAS DE ELECTROXIDACIÓN CON CARBÓN RECUPERADO, PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN COMPUESTOS DISRUPTORES ENDOCRINOS DISUELTOS EN AGUA, realizada bajo la dirección del DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA del Programa Educativo de Doctorado en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQEI

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQEI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:.

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
DRA. PETIA MIJAYLOVA NACHEVA	APROBADO	
DR. MOISES MONTIEL GONZALEZ	APROBADO	
DR. MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR	APROBADO	
DRA. JOSEFINA VERGARA SANCHEZ	APROBADO	
DR. JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ	APROBADO	
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA	APROBADO	
DRA. GABRIELA ELEONORA MOELLER CHÁVEZ	APROBADO	

Se anexan firmas electrónicas
Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
Tel. (777) 329 7000, Ext. 7039, fcqei@uaem.mx



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2023-02-03 23:52:21 | Firmante

fxef/6Jc1T++J/00AhbG2tojmPPzTp55avZYf4VpAN2xO+E7iZXxKSaDtyJykjaVVsVzUq1LFVhkFGC7KjyR2RVuntvT4p49L31znFnXWe5r3XvduHs2ROPxUtDUc7SriKKdnPzeTtBmqnxMQivQO00HZGTif4JL/2ORZMr9qNKXNE5ipf9RRm/ouYir5hOMpWZc3Alg+UM2OuO2ZlnyjLiJDcVzeNLvyVk9fDA1OKTxKGKQBWOdVxS/uiTQvRkARtygpBJ7D1DsiWkgX8Y8mbqPRXK1snMlonOzWGYHWIMDnMgXlp9ZUosuWFDKDRwzpn7nD/g6C63blYEwBalBg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[V9FQh6ov2](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/H3LSfwGIJwZnefEHKQh3FERFi1p8BYCK>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2023-02-07 12:47:41 | Firmante

pF6YODlcnuFhax7APednAcPvJlhiik/CDspQTOsikPY8PkTttSazW5naPf6U6I7yLU3usE1m4H2qoiK5J5wOELm0vgZsnCd4ZkvaBzyRuLqD0FSxUUSVOFzP6yWSEfoLq+2Lea8XII1loo711Qu7i400Kvwyhj+xyd+0nAkFp1gMqtABFUlccZvhipal9OyIfmBsc67j9LF3KIWkEj7bgJCeH0q33y6EwNCBdCPBNNsnqNiDSEADOnJprT9U4f8xYz0B6ykBTQvQVHWIJ5vIcSS9FRcrQd14UViFrgbQyDI+Td4z9SK+JbSP47+AH/DlhfTdCEQqYjsknCH5AVQ7jw==

MARIO ALFONSO MURILLO TOVAR | Fecha:2023-02-07 12:50:21 | Firmante

ZD14zO6tldD19w4KaMAu7YQV2eU6QJMOK7DDLKuegE3s+m4JQ5Lj7sOiJzDd7iO70vYxTjFenTZg81DXiNOkVQCiwHAg2A1045D1jS7UZ9CRYfk6Xe35DyZg1ofg92UZozUKld0MIXNCKGAjYxLjJM5R1/xZCfXiwsK7hYLGc8fyfjeyW+Ksy9A6wPZsTFRdW3R2/N5dHxR6lloME1c0nS00n0gCuXrn+xSAHKYfLoQla+V8UK5wUF2LxmqlN50b/y98tXN7Tq0xTp9GPqRZP4+3autBiXIU6PBte/USIfbGA4LK0jA/QMQL/16CG6yh0VxZ8ixtA5JwrgCBQ==

JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2023-02-07 12:51:59 | Firmante

Er374Tw9C7HWlcKm2QGrCvqYDOeZsVHPMJ3tjmTqkulin2fEt7k7EdsrDJ50GwYZxrUj492PMY2ejy6UEBZjihj+YcTDXcz/wO2U/cklxvY4i8x5/rqSThY8v3TVPHRMJOcrwvxEDcSI XK1dom/wW/RWSQ9FIUX1LcVUPJjNMJOxMrPKewxEOqtj9R2RX46y+bVI+kj1op5nxODZjHqr7PVmQ0wMagYfuxgl3EDTqQRYM4R6hFv/Hu5U700ho4M007Uf8Lk0e/bJACV Mhd5xEuAloV8qmpmfxoh0TSTYWRROKlBQQjNzbCQ36W/psQVDfCsR3qy5JRWBls7q4uE97Q==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2023-02-07 14:24:17 | Firmante

vkIzVmaXdeQ7mjo3NXBncLZPUlyTEKF8AYqBuN7fXXaAd5C4HHK5cpxp9SR6iEmhngx8w3a+2wF7fU231TzKzpQQICGkqP2wFif7CHKUGUOCLWMI1vPBbAlymMxLc6Zk/Dj8CJSIYYqcBup5LMytT3/A2uYKLiQ/+Qv2QJ1RU9pHltb+Tqj9yW+OgfjSCgWnHfpLhFS6iTp0TqZxyTWypEGVYqQm00jMt7GsPpU8X+tsNz0RAQfC1YQZIUTh1mA2uArSRZmApOe323wgYv/gqnOY6TROZLYLkpljlrk2TFloAYhixeySlqYW4eF1XL0tqRoPz/v+e5IF4KTbw==

MOISES MONTIEL GONZALEZ | Fecha:2023-02-07 14:25:57 | Firmante

FavrXsXvO/bu3j/BavtS1rBtd2DUuTE2cxYfDRN/ugCxms7erPu8720hXSSO8mEvpVdqVmqZtI29kH+dYWEclFpHMI4mUCZdio7PQc+7DtrN/xBg94N9PYZcLkmfFhhrRL/7Ij8rHB/AuRCY3JfaFTA4Xf3eB+qK63DGNFaDi7ryLXn0LTbR3vpkmDVakq0b8cAlM2nP8fLUx1+zIYIFZ5hsxKXg+Cq7N+IUemMp5NQovCm/SPFWYFRBxHfU1SUNSWknBNEwf0/2DXAs7fcGr8Ob/Ka/9hSfT5cl2Gt25PPY45QV7NhrFfvN2jVRAqQLCtspNPA/27ME0v6Uw==

GABRIELA ELEONORA MOELLER CHÁVEZ | Fecha:2023-02-08 09:59:36 | Firmante

VU24mGCF9SZLO+mJoRdVlpAqnP/rhTbZVUmu5srE3X0KiLtiNVVXB5097s2tNUmOleE/x4dLWFIOxY+ElxEDQs/D4W5rVTRr9Xtl1bQ8zvTZgh/PLVtgehVfDTA3HALyPD9AoG GC1MuayhamVzv+sYtJyUtKoniQ09XbckA6FW3roTDEWJnikoDuGyIbOSkK1a0OifaMwCpNVQP1P1eD0Czig3kx86zD+iP9FRxzZCxEluR9Xfq/LPZ4j/7BML3omv4ZDUQ+omEbdA5J/Qu/OZUmcEXDlus/V0goEKroy9gJVtrmYkfrmpvHGdhHaLJM7ezhUh8cMO0TSn4wng==

PETIA MIJAYLOVA NACHEVA | Fecha:2023-02-08 17:26:03 | Firmante

XtxgqKY2ogoycYNHqSYM0s1QtUFLREmyaYHnPVPPyEz7/WUB23cB1XU2NoiZcwFzWB3nOqAURNLwgBaAK6DjuJTj+tBkneJr8Pq9/V0MgorlwVwNBbdIPue3PD0mNOT9P PSEJwUPQphEYejRsCB5V7lJe2hJ6Gtj2xR/+pANIsGZ5YD4TYuwby8ojoy7j1spZw6Gg5RswruhAQD4b89URYdPj5bZLxRni9+rt26++ZrIwguUzUf5z/2P/i05oC5N/58jUSeqspb47qcc5tPcArePli2dk0wJRlRfV7mQtWJHF/0vRSLXJWrfYoy80zFA1YrzOzVkkABITEw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



RdPiSo1AF

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/7IX2waKpWbEcc1m2jh5hWn9x4oHclb>

