

Aplicaciones actuales de la electroquímica en el campo de la síntesis:

Del laboratorio a la planta piloto industrial.

RESUMEN.

La síntesis electroquímica orgánica es considerada actualmente, y a pesar de su antigüedad, como un nuevo y prometedor método de síntesis en el que se unen un elevado grado de selectividad, realización de reacciones muy difíciles de llevar a cabo por otros métodos y una gran ausencia de contaminación. A pesar de ello, el método está prácticamente circunscrito al ámbito académico debido a la pretendida dificultad de escalado desde los resultados de laboratorio a la planta industrial. Sin embargo, es posible realizar este escalado bastante fácilmente a partir de un cierto grado de conocimiento de los fundamentos de la Electroquímica y de la Ingeniería de reactores electroquímicos. Como prueba de ello se muestran los pasos para desarrollar un proceso de síntesis del compuesto Scarboximetil-L(-)cisteína a partir de L-cistina desde el laboratorio hasta la escala planta piloto industrial.

INTRODUCCIÓN.

La Electroquímica, especialmente lo que podríamos considerar Química Física Electroquímica ha experimentado un gran avance en los últimos años, especialmente en las áreas referentes a la Electroquímica de Superficies y Electrocatalisis. Este avance ha estado originado fundamentalmente por dos causas;

i) por el desarrollo de métodos de fabricación y de limpieza (lo que no es un asunto trivial) de superficies bien definidas en estructura y composición. Ello ha permitido una gran reproducibilidad en la



J. González-García



V. García-García



V. Montiel



A. Aldaz*

Departamento de Química-Física.
Universidad de Alicante. Apdo. 99.
03080 Alicante. España.
correo electrónico aldaz@ua.es.

experimentación con electrodos sólidos, condición necesaria para el estudio de, por ejemplo, la electrocatalisis y el desarrollo de nuevos electrocatalizadores, especialmente para la pila de combustible metanol/aire directa y de hidrógeno/aire.

ii) por la aparición de nuevas técnicas de estudio de la estructura de la superficie *in situ*, tal y como pueden ser las nuevas microscopías atómicas, túnel y de fuerza, y de identificación de especies adsorbidas - como por ejemplo la amplia gama de espectroscopías, fundamentalmente de infrarrojo y Raman-.

Sin embargo, este gran avance no ha cambiado la opinión mayoritaria en España de que la Electroquímica es solo polarografía (cuando se quiere una cierta reproducibilidad de resultados), y está restringida a ciertas aplicaciones prácticas, dotadas en muchos casos de un cierto carácter alquímico. A nuestro entender, ello es en gran parte debido a que la Electroquímica se enseña en los programas de la licenciatura en Química o Ingeniería

Química con un contenido muy escaso que suele ceñirse a algunas lecciones sobre Electroquímica iónica (transporte iónico y conductividad, coeficientes de actividad, difusión etc.) y sobre Termodinámica Electroquímica (potenciales de electrodo, pilas en equilibrio etc.). Con este escaso bagaje es lógico que la base electroquímica de nuestros licenciados dote fácilmente a esta Ciencia de un cierto carácter oscurantista e incluso de que se la considere con un cierto carácter de arte (en el sentido de que depende del sujeto que la realiza) que es lo peor que le puede suceder a una Ciencia. Obviamente este hecho se refleja en sus aplicaciones industriales, dotadas también de un cierto oscurantismo y cuyo conocimiento solo lo posee un grupo de iniciados. Todo ello origina una fuerte reluctancia, académica para el estudio de la Electroquímica, e industrial para la adopción de nuevas tecnologías y procesos que tengan por base a la Electroquímica.

Dado que este número de nuestra revista Anales está dedicado al centenario de nuestra Real Sociedad, que la Electroquímica ha cumplido recientemente el bicentenario (si fijamos como fecha de nacimiento los trabajos de Galvani), y que cada vez más la Sociedad exige una conexión de la Universidad con la Industria, podría ser interesante demostrar como, partiendo de unos conocimientos puramente académicos y quimicofísicos de un proceso electroquímico, se pueden llegar a desarrollar sus aspectos más prácticos e industriales y demostrar así el interés que puede tener que la Electroquímica se implante de forma más profunda en nuestras licenciaturas y en nuestra investi-

gación. Quizás esta aproximación pueda ser consideradas por algunos como extraña o poco académica, especialmente partiendo de un grupo químicofísico, pero puede ayudar a situar a la Electroquímica en su verdadera dimensión, como una Ciencia madura y con fuertes aplicaciones industriales. Mostrar por ello, como ha sido posible y que camino hemos seguido para desarrollar un proceso industrial electroquímico, puede ayudar eficazmente en este logro.

Es sabido que la Electroquímica posee múltiples aplicaciones que abarcan desde el terreno analítico (sensores por ejemplo) hasta la síntesis industrial pasando por procesos de modificación de superficies (depósitos, anodizados, etc), generación de energía (pilas, acumuladores,) y tratamiento de aguas (eliminación de metales, electrodiálisis etc.). Sin embargo, y curiosamente, hay un aspecto de la síntesis electroquímica que ha sido prácticamente olvidado por la Industria y que solo presenta alguna actividad en el terreno académico, la síntesis orgánica electroquímica, de la que existen realmente pocos ejemplos implantados tal y como pueden ser las síntesis de adiponitrilo, intermedio en la síntesis del Nylon, o, en otros tiempos, la del plomo tetraetilo para su empleo como antidetonante en gasolinas. Sin embargo, la Electroquímica posee una gran potencialidad en este terreno, y en lo que sigue mostraremos el camino que hemos seguido para, a partir de unos resultados químicofísicos de un proceso de reducción -reducción de la L-cistina a L-cisteína-, llegar hasta la síntesis de un producto farmacéutico; S-carboximetil-L(-)-cisteína, a escala industrial y con una producción total de 14.000 kg de este producto en la planta piloto de la Universidad de Alicante.

El origen de nuestro interés en esta síntesis partió de una serie de consideraciones medioambientales presentadas por una industria con relación a la fabricación de productos relacionados con la L-cisteína cuya síntesis creaba problemas medioambientales. Se les planteó,

por tanto, a esta industria, la posibilidad de lograr la reducción empleando métodos electroquímicos. Dado que se trataba de productos farmacéuticos, y por tanto, de producción baja (del orden de unas 100 Tm/año) y coste elevado, parecía el sujeto adecuado para intentar su síntesis electroquímica y comprobar así si nuestro planteamiento era correcto.

PROS Y CONTRAS DE LA SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA.

Es interesante indicar los puntos a favor y en contra que presenta la tecnología electroquímica ya que, obviamente, y a pesar de lo que se indica en algunos textos, no todo es positivo en la síntesis electroquímica.

Pros

- * Los procesos electroquímicos son muy selectivos
- * Se realizan, en su gran mayoría a temperatura ambiente y presión atmosférica
- * Son procesos seguros. Se detienen rápidamente cuando se corta la electricidad
- * Energéticamente son muy baratos
- * El reactivo fundamental, el electrón, es barato; no genera gastos de almacenaje elevados (solo la potencia contrata) y se le tiene en la cantidad que se desee.
- * Se la considera una tecnología verde (si excluimos el procesos de obtención de energía eléctrica). Puede tratar sus residuos hasta hacerlos inocuos.

Contras

- * Se contempla como una nueva tecnología aunque realmente es antigua.
- * Al ser la cinética electroquímica heterogénea (en cuanto a la transferencia del electrón) el reactor electroquímico no es simple, al igual que sucede con cualquier reactor heterogéneo, con la complicación añadida de la distribución de potencial en su interior.
- * Es una Tecnología prácticamente desconocida en la industria de síntesis orgánica.

* La enseñanza de la Electroquímica no tiene una gran presencia en las licenciaturas de Química e Ingeniería Química.

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS DE L(-)CISTEINA.

Tanto la L(-)-cisteína como sus derivados S-carboximetil-L(-)-cisteína (SCC) y N-acetil-L(-)-cisteína (NAC)¹⁻¹¹ son productos farmacéuticos utilizados en el tratamiento de bronquitis y resfriados, y/o como agentes protectores hepáticos, NAC. La síntesis industrial clásica de L-cisteína se realiza por medio de la ruptura del enlace S-S de la L-cistina empleando Zn en polvo como agente reductor. Una vez obtenida, la L(-)-cisteína se puede transformar en S-carboxi, por reacción con monocloroacetato sódico, o en NAC por acetilación con anhídrido acético (aunque este último compuesto puede obtenerse también por reducción de la N,N'-diacetil-L-cistina). La **figura 1** muestra un esquema general para la obtención de estos productos.

Los principales inconvenientes de esta síntesis química de la L(-)-cisteína son:

- * Tiene un alto impacto medioambiental ya que genera un agua residual que posee una elevada concentración de Zn²⁺ y que necesita ser tratada antes poder verterla a la red de alcantarillado.
- * Consume una cantidad muy elevada, mayor que la estequiométrica, de Zn por corrosión de éste, ya que la síntesis se realiza en medio ácido.
- * Es una reacción fuertemente exotérmica con una gran producción de H₂ por lo que exige fuertes medidas de seguridad y control.
- * La cristalización del aminoácido se realiza en un medio fuertemente salino con una elevada concentración metálica, por lo que el rendimiento de la cristalización no es muy bueno ni tampoco lo es la pureza del producto final que debe ser por tanto recrystalizado, lo que encarece su coste.

La ruptura catódica del enlace S-S

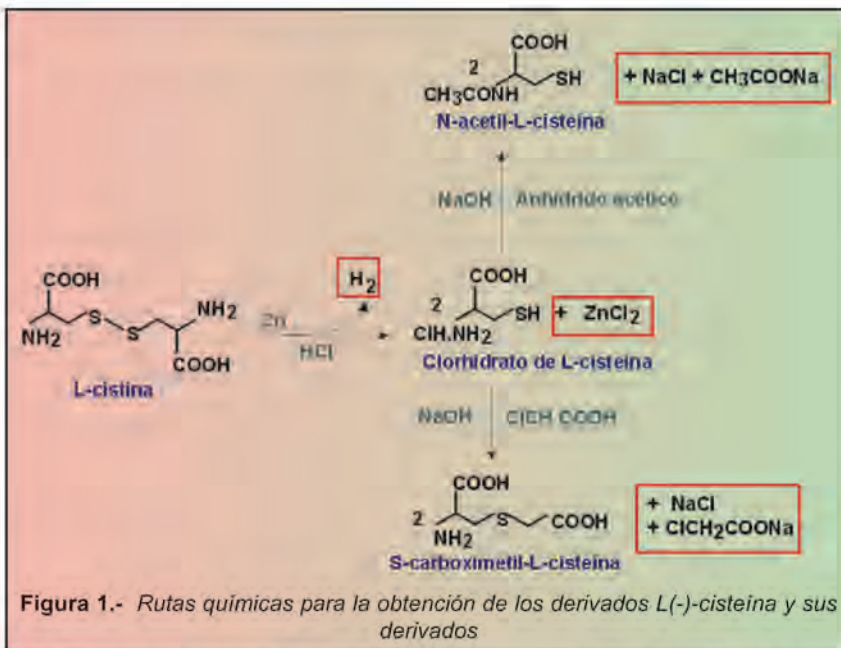


Figura 1.- Rutas químicas para la obtención de los derivados L(-)-cisteína y sus derivados

de la L-cistina y de la N,N'diacetil L-cistina es una reacción electroquímica sencilla que se realiza con gran facilidad y rendimiento empleando cátodos con elevado sobrevoltaje de hidrógeno. Es por tanto posible sustituir la reducción química con polvo de Zn por la reducción electroquímica en la que solo se emplearía el electrón como reactivo reductor, obteniéndose así, una disolución final no contaminada y que puede ser tratada con facilidad por un sistema biológico. Además diferentes métodos de análisis de L-cistina se basan en su conversión electroquímica a L-cisteína.

Es pues posible desarrollar un proceso de reducción de L-cistina que para lograr transformarlo en industrial exige un trabajo previo que puede ser dividido en tres partes claramente diferenciadas: i) estudio de laboratorio, ii) estudio a escala piloto pre-industrial e iii) estudio piloto a escala industrial.

1.- Estudio de Laboratorio

La finalidad de este estudio es conocer el mecanismo de reducción de la L-cistina sobre diferentes electrodos para poder determinar las condiciones iniciales en las que se podría realizar la síntesis. Como primera etapa se estudió el mecanismo del proceso electroquímico de reducción de L-cistina en los diferentes medios que se

emplearán para la síntesis de L(-) cisteína y SCC (el primer proceso se realiza en medio ácido y el segundo en medio básico). Los productos finales se identifican con ayuda de las técnicas tradicionales. RMN, IR, EM etc. Los objetivos de este primer estudio se podían resumir por tanto, en:

* Estudio de características electroquímicas generales del proceso:

Electrocatalisis: búsqueda de electrodos convenientes, desde un punto de vista industrial, para ser utilizados como cátodo.

Tipo de proceso que controla la corriente: difusión, transferencia electrónica, reacción etc.

Reversibilidad electroquímica: necesidad o no de empleo de un separador (membrana de intercambio iónico) entre anolito y catolito.

Interferencias con otras posibles reacciones catódicas (principalmente desprendimiento de hidrógeno).

Identificación de los productos finales de la reacción.

Para este estudio se pueden emplear diferentes técnicas electroquímicas, de las que la voltametría cíclica suele ser la más útil ya que da una información rápida de las características electroquímicas buscadas: potencial al que tiene lugar la reducción, tipo de proceso que con-

trola la corriente a diferentes potenciales, mecanismo del mismo, tipo de electrodo más conveniente, corriente de pico, existencia de reacciones competitivas que pueden, o no, contaminar al producto final, etc. Una vez realizado este estudio, una serie de electrólisis a potencial o corriente controladas (principalmente a corriente controlada ya que este es el modo de trabajo normal en la industria) nos ayudará a determinar la naturaleza del producto final, la existencia de otros compuestos y por último nos proporcionará una clara idea de la eficiencia en corriente (fracción de carga empleada en la síntesis del producto deseado), del rendimiento en materia (porcentaje del producto inicial transformado en el producto deseado), del coste energético del producto (energía empleada por unidad de masa obtenida) y producción (masa producida por unidad de tiempo y por unidad de área de electrodo (obviamente para una cierta densidad de corriente)). Estos parámetros nos darán una idea bastante aproximada de las probabilidades de éxito industrial de nuestra síntesis.

La figura 2 muestra algunas de las curvas voltamétricas obtenidas que muestran la forma típica de procesos regidos por difusión al potencial correspondiente al pico de la curva. Se ve claramente que el proceso de reducción es factible si se emplea un electrodo de elevado sobrevoltaje, tal y como es el plomo, ya que la reducción de la L-cistina se produce a potenciales menos negativos que la reducción del disolvente H_2O o del ión H_3O^+ . Se debe indicar que los productos utilizados para realizar estas curvas fueron de calidad industrial, muy inferior a la típica empleada en este tipo de estudios y de ahí la mala calidad de los voltogramas obtenidos. Sin embargo, el empleo de estos compuestos es positivo ya que se detectaría la presencia de impurezas que perturbarían nuestro método de síntesis.

Puesto que el control de corriente, a escala industrial y en reactor filtro/prensa, es mucho más sencillo

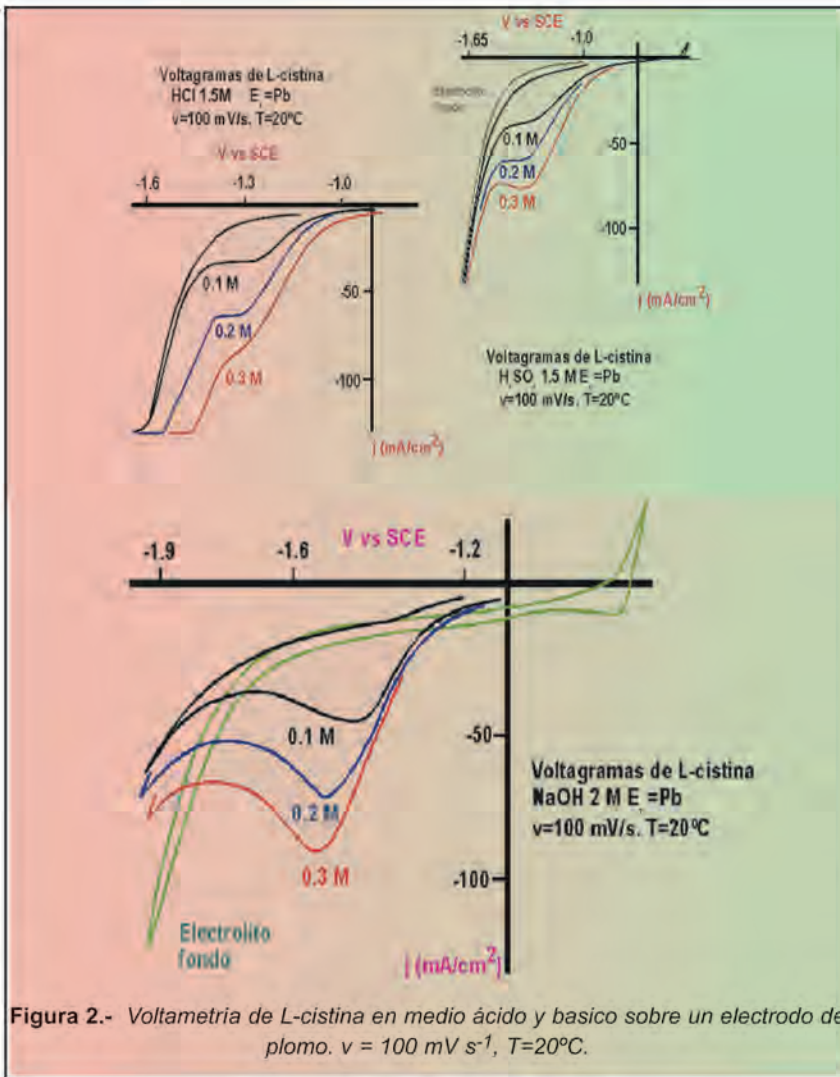


Figura 2.- Voltametría de L-cisteína en medio ácido y básico sobre un electrodo de plomo. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

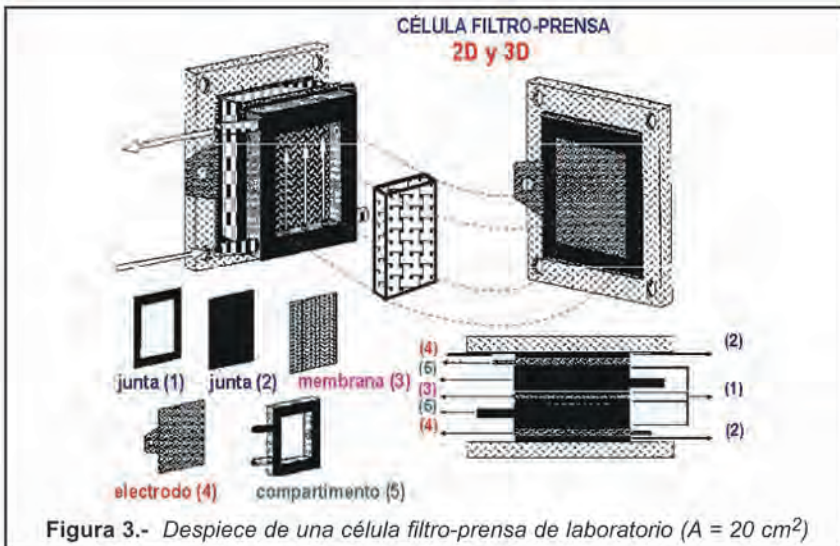


Figura 3.- Despiece de una célula filtro-prensa de laboratorio ($A = 20 \text{ cm}^2$)

que el de potencial, se realizaron una serie de electrólisis a corriente controlada para comprobar la influencia de diferentes parámetros sobre la pureza del producto final y posible presencia de productos secundarios. Para ello se emplearon dos reactores unicelulares

del tipo filtro/prensa de áreas 20 y 60 cm^2 . Como reacción anódica se empleó la de formación de oxígeno a partir de disoluciones de Na_2SO_4 o H_2SO_4 y como membrana separadora una catiónica tipo Nafion. La figura 3 y 4 muestran un esquema de una de las células y el

dispositivo experimental empleado.

El sistema de control de la electrólisis es simple y compuesto por una fuente de corriente, un ordenador para la adquisición de datos, que puede sustituir, o no, al coulombímetro, voltímetro y amperímetro normalmente usados.

La SCC puede ser sintetizada por adición de monocloacetato sódico a L-cisteína sintetizada electroquímicamente en una etapa anterior. Esta L-cisteína puede ser cristalizada como clorhidrato, posteriormente disuelta en medio básico y transformada en SCC por adición de ac.monocloroacético. Dado que el rendimiento de la cristalización de L-cisteína no es muy elevado este método posee un aprovechamiento de L-cisteína bajo (se debe indicar que el precio industrial de ambos productos no es muy diferente). Se puede también basificar la disolución de L-cisteína, sin separarla previamente por cristalización, pero en este caso la obtención de SCC por cristalización se haría en un medio muy salino con pérdida de calidad en el producto y necesidad de una recristalización, lo que no es admisible económicamente. Sin embargo, como el potencial de reducción de la L-cisteína no es muy negativo se puede realizar la síntesis directa de Scarboxi a partir de L-cisteína si la reducción de esta se lleva a cabo en medio básico en presencia de monocloroacetato sódico, lo que evitaría muchos de los problemas indicados anteriormente. Este método fue el elegido y las figuras 5, 6 y 7 muestran los esquemas de síntesis electroquímica de L-cisteína en medio ácido, SCC obtenida por medio de la síntesis previa de L-cisteína, y Scarboxi obtenida en una sola etapa.

La información que se debe obtener de este estudio debe proporcionar una información muy clara y fidedigna de:

* **Tipo de cátodo a emplear en la síntesis industrial.**

Estabilidad de sus propiedades electrocatalíticas.
Estabilidad frente a la corrosión.

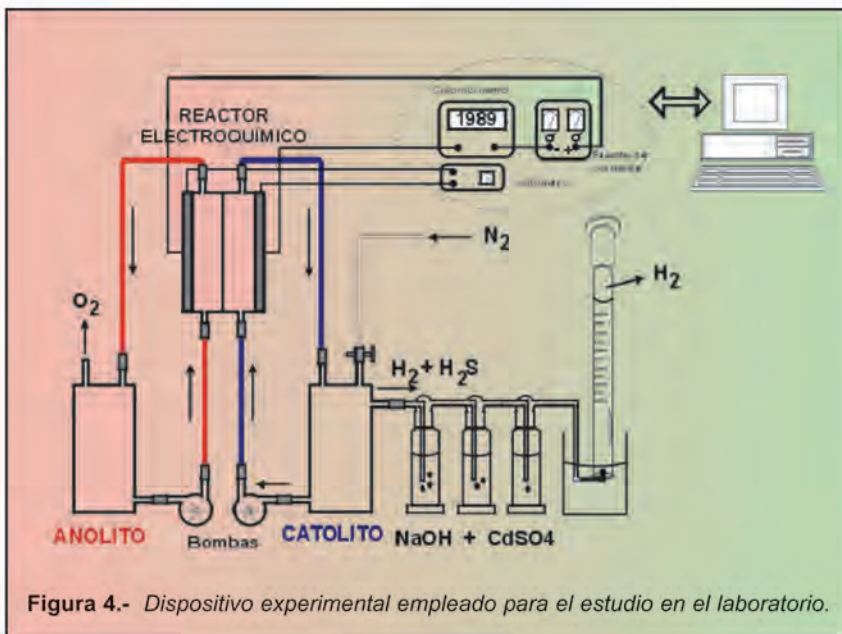


Figura 4.- Dispositivo experimental empleado para el estudio en el laboratorio.

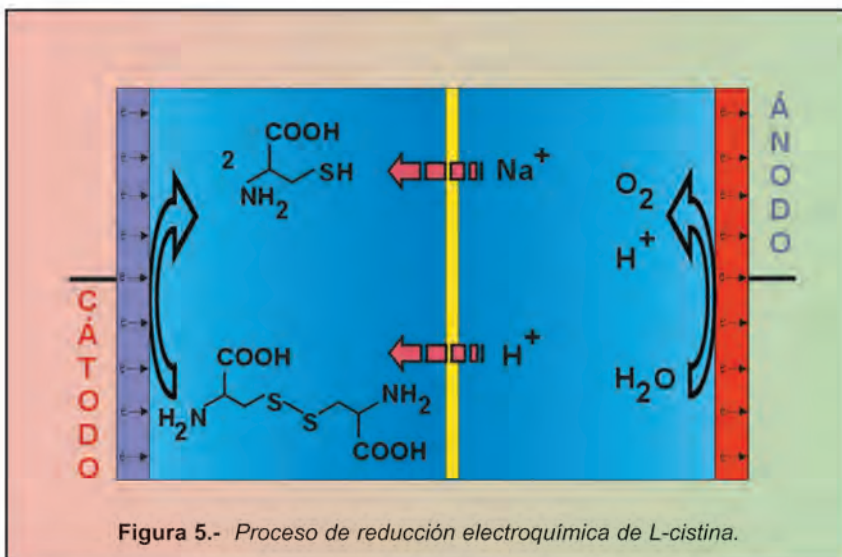


Figura 5.- Proceso de reducción electroquímica de L-cistina.

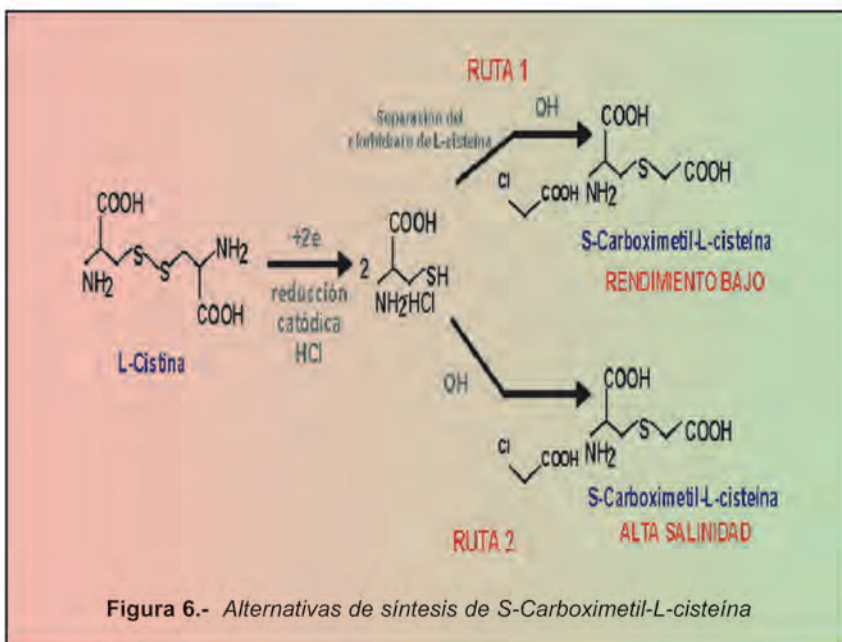


Figura 6.- Alternativas de síntesis de S-Carboximetil-L-cisteína

Posible contaminación por metales procedentes de la corrosión.
Cátodos bi o tridimensionales

*** Tipo de ánodo a emplear en la síntesis industrial.**

Estabilidad de sus propiedades electrocatalíticas (especialmente conclusiones sobre una posible pasivación)
Estabilidad frente a la corrosión.
Posible contaminación por metales procedentes de la corrosión.

*** Valores de corriente que pueden ser empleadas industrialmente.**

Calculo de las constantes de transporte de materia de los posibles reactores a emplear y determinación de las densidades de corriente.

*** Tipo de célula a emplear**

Dividida, es decir con dos compartimentos separados por una membrana.
No dividida, con un solo compartimento.

*** Comportamiento de la membrana.**

Variación de su resistencia eléctrica.
Permeabilidad frente a los distintos reactivos y productos.
Estabilidad, ensuciado y duración prevista.

*** Identificación y caracterización del producto obtenido.**

Pureza (con relación a los estándares de la Farmacopea correspondiente)
Rendimientos en corriente y materia.
Coste energético y productividad del reactor
Posibilidad de llevar a cabo la síntesis electroquímica.

2. Estudio a escala pre-industrial

Con este estudio se pretende realizar un salto de escala en el proceso de síntesis y a la vez, profundizar en el conocimiento del proce-

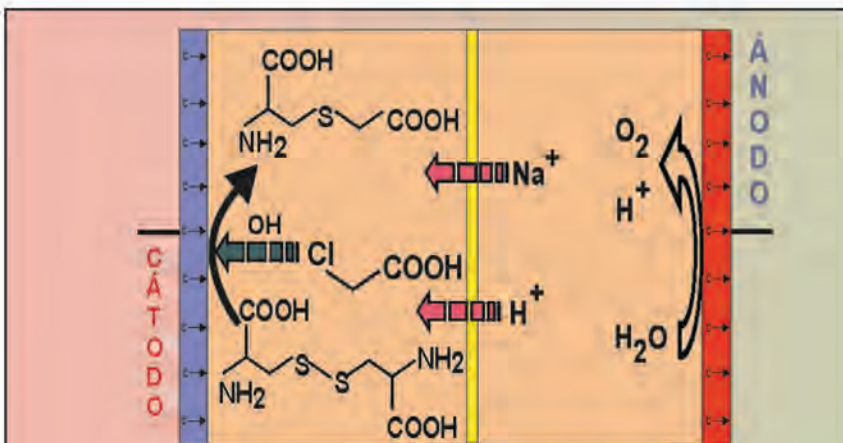


Figura 7.- Proceso de síntesis electroquímica (una sola etapa) de S-carboximetil-L-cisteína.

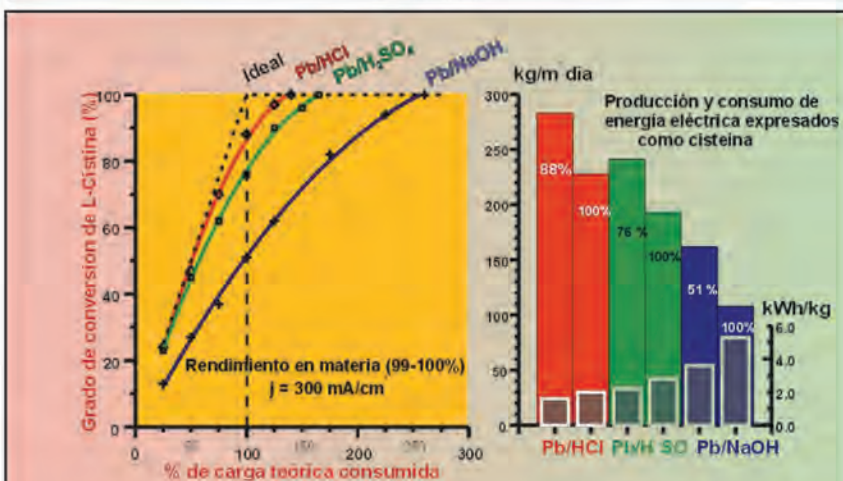


Figura 8.- Influencia del electrolito en los parámetros económicos del proceso

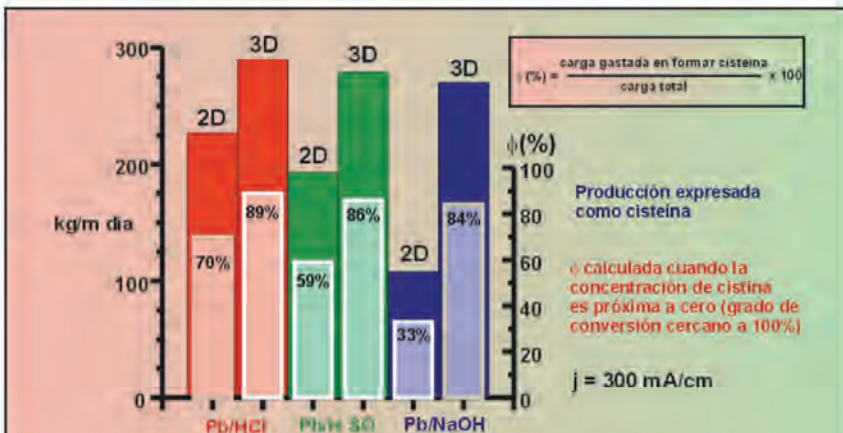


Figura 9.- Comparación de producción y eficiencia en corriente obtenidas para electrodos bidimensionales vs tridimensionales

so, especialmente en los aspectos relacionados con la estabilidad de los electrodos, ánodo y cátodo, y en el rendimiento, coste energético y pureza del producto. Para ello se empleó un reactor electroquímico de mayor tamaño, área electrodica 200 cm², y se aumentó la duración de las experiencias de síntesis electro-

química a tiempos superiores a las 100 horas de proceso.

Los parámetros estudiados en esta parte del desarrollo proporcionan la información necesaria para realizar una elección definitiva de los diferentes componentes del reactor y de las características electroquímicas

cas de la síntesis, que se realizará a escala industrial

* Selección de electrodos y electrolitos

* Previsiones del comportamiento industrial de los electrodos.

* Rendimiento e materia y eficiencia en corriente.

* Selección definitiva de la reacción anódica que se va a emplear.

* Elección de la concentración inicial de L-cistina y del pH del proceso.

* Pureza del producto final.

* Coste eléctrico del producto, kWh/kg, (poco importante para productos farmacéuticos).

* Productividad del reactor, kg/m².día para diferentes densidades de corriente.

Parámetro importante ya que determina el tamaño, y por tanto el coste, del reactor industrial, que suele tener un precio bastante elevado.

* Conclusiones preliminares sobre la posibilidad industrial de realizar la síntesis y sobre sus parámetros económicos.

Así por ejemplo, la figura 8 muestra la influencia del tipo de electrolito, ácido o básico, sobre el rendimiento de la síntesis electroquímica de L-cisteína empleando un cátodo de plomo, junto con los datos de coste energético y producción -esta última para distintos porcentajes de carga pasada-

En este punto del estudio, y para aumentar la productividad y rendimiento en materia del proceso, y también para disminuir el coste energético del producto se decidió estudiar el comportamiento de los llamados electrodos tridimensionales que ofrecen, frente a los clásicos bidimensionales, un área electrodica muy superior, por lo que, empleando la misma densidad de corriente, y por tanto conservando la selectividad del proceso, permiten la utilización de corrientes muy superiores. Este hecho origina un aumento muy apreciable de la productividad del reactor electroquímico (kg/m².día). La figura 9 muestra los resultados obtenidos empleando electrodos bidimensionales y las mejoras obtenidas cuando se cambia a un electrodo tridi-

mensional de fieltro de carbón. Dado el gran aumento de productividad se decidió, a partir de este momento, continuar el trabajo empleando este tipo de electrodos.

3. Estudio a escala industrial.

Para llevar a cabo este estudio se realiza un nuevo cambio de escala, aumentado el área electródica unidad de 200 cm² a 2.500 cm² y empleando reactores filtro/prensa de tipo industrial con varios compartimentos para estudiar la influencia en el proceso de síntesis del tipo de acoplamiento eléctrico realizado, monopolar o bipolar. Durante este estudio se deben obtener conclusiones definitivas sobre los siguientes aspectos:

- * **Tipo de conexión eléctrica de las células: montaje monopolar o bipolar.**
- * **Comportamiento de electrodos, membranas y otros componentes del reactor para tiempos de electrólisis de, al menos, 1000 horas.**
- * **Calidad del producto final.**
- * **Problemas causados por la calidad de los productos iniciales.**
- * **Problemas causados por la posible parada del reactor electroquímico y métodos de puesta en marcha.**
- * **Métodos de limpieza del reactor electroquímico entre paradas.**
- * **Posible tratamiento de los efluentes.**
- * **Economía del proceso.**
- * **Escritura del libro de proceso.**
- * **Toma de la decisión final.**

Este estudio, aplicado a la síntesis de SCC se realizó en la planta piloto electroquímica del Departamento de Química-Física, cuya parte de síntesis electroquímica, está compuesta por:

- * **Reactor electroquímico filtro/prensa de 2.500 cm² de área unitaria.**
- * **Rectificador de 30V-1000 A controlado por ordenador.**
- * **Depósitos de anolito y catolito de 1 m³.**
- * **Sistemas auxiliares: detectores, sondas pH y conductividad, bombas dosificadoras etc.**



Figura 10.- Planta piloto industrial del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante

La figura 10 muestra un detalle del reactor filtro/prensa empleado junto con los diferentes sistemas auxiliares, bombas, depósitos, circuitería hidráulica.

Como ya se ha indicado, la SCC se obtuvo a partir de la reducción de la L-cistina en medio básico en presencia de monocloroacetato sódico que se añade gradualmente a lo largo de la síntesis. Las condiciones experimentales de la síntesis fueron:

- * **Cátodo: fieltro de carbón dopado, con rendimientos en corriente elevados.**
- * **Catolito: L-cistina, disolución en medio básico (NaOH) con una concentración inicial de 0.8-1 M y un pH 8-13.**
- * **Ánodo: Tipo DSA para la formación de oxígeno (DSA-O₂)**
- * **Anolito: disolución acuosa de Na₂SO₄.**
- * **Separador: membrana Nafion o**

Neosepta ambas catiónicas.

- * **Densidad de corriente: entre 200 y 2000 A/m².**
- * **Temperatura 40-50 °C**
- * **Reactor: dos reactores tipo filtro/prensa con alimentación bipolar y conectados entre si en paralelo. Área 9x2500 cm².**
- * **Punto final de electrólisis: 115-125% de la carga teórica (2F/mol)**
- * **Contenido final de L-cistina en el catolito <0.5%**
- * **Tipo de electrólisis: en lotes (batch). Número de lotes y tiempo de electrólisis: 132 y 1000 horas respectivamente.**
- * **Parámetros económicos: coste energético 1 kWh/kg y producción 190 kg/m².día.**
- * **Producción Total 14000 Kg**

La figura 11 muestra la evolución de los rendimientos a lo largo del tiempo, y aunque a causa d la confidencialidad no podemos indicar su valor, este fue elevado y, como se ve, muy constante. El producto obtenido cumplía con las características exigidas por la Farmacopea Europea que era la exigida por la empresa, siendo los resultados:

CALIDAD DEL PRODUCTO FINAL

- Riqueza: >98,5%
- Turbidez: transparente
- Cenizas sulfúricas: <0,30%
- Contenido en cloruro: <0,15%
- Contenido en cistina: £0,5%
- Contenido en metales pesados: <10 ppm

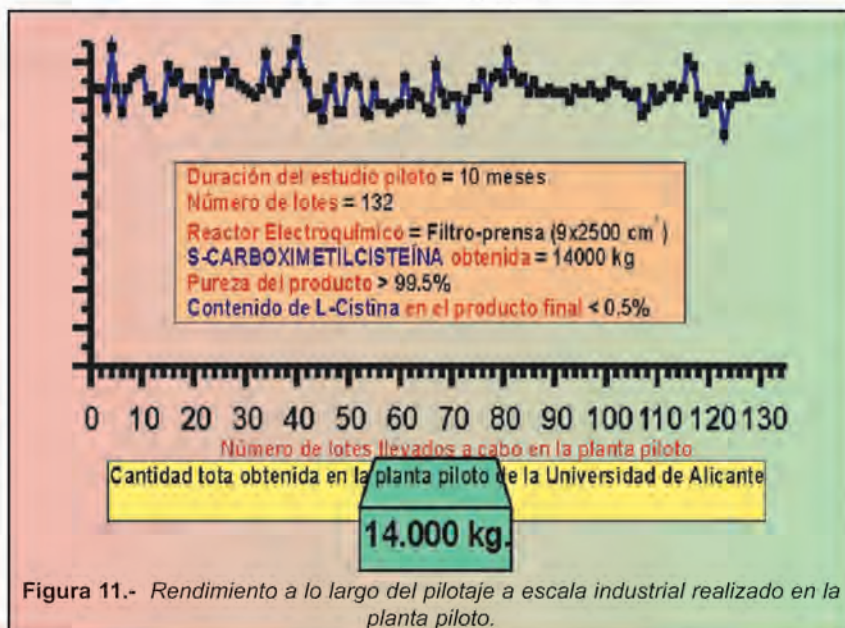


Figura 11.- Rendimiento a lo largo del pilotaje a escala industrial realizado en la planta piloto.

Rotación específica: ($c=10\%$, $pH=6,3$): $-33,0 - -35,0$

CONCLUSIONES

Es posible desarrollar un proceso de síntesis orgánica electroquímica a partir de unos resultados de labo-

ratorio y proceder a su escalado hasta la producción industrial. Se ha podido sustituir unas síntesis contaminante y peligrosa, la de la Scarboxímetil-L-(-)cisteína y la L-cisteína por otras electroquímicas, obtenido un producto farmacéutico

de alta calidad y unas aguas residuales que pueden ser tratadas en una depuradora biológica sin problemas.

REFERENCIAS

- [1] G.Sánchez-Cano, J.R.Pérez, V.Montiel, A.Aldaz, *Anales de Química* 85,526(1989).
- [2] G.Sánchez-Cano, V.Montiel, A.Aldaz. *Tetrahedron* 47(4/5)877,(1991)
- [3] Genders, John David; Mazur, Duane J.; Weinberg, Norman L. *Eur. Pat. Appl. EP 436055* (1991).
- [4]. T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington and F.Walsh. *J.Electroanal.Chem* 375, 1-15, 1994.
- [5] A.Aldaz, F.Carmona, M.Esteban, V.García-García, J.González-García, V.Montiel and G.Sánchez, 9501089(1995), Spain; PCT/ES96/00122 (1996).
- [6] A.Aldaz, V.Montiel, V.García-García, J.González-García. PCT/ES97/00113. Spain.
- [7] E.Elias, G.Sánchez-Cano, V.Montiel, V.García-García, A.Aldaz, P9300403 (1993) Spain. *Eur.Pat.Appl.EP 618,312*(1994).
- [8] E.Elias, G.Sánchez-Cano, V.Montiel, V.García-García, A.Aldaz, Spain ES 2,061,397(1994)
- [9] Ralph, T. R.; Hitchman, M. L.; Millington, J. P.; Walsh, F. C. J. *Electroanal.Chem.* (1999), 462(1), 97-110.
- [10] Ralph, T. R.; Hitchman, M. L.; Millington, J. P.; Walsh, F. C. J. *Electroanal.Chem.* (1994), 375 (1-2), 17-27.
- [11] Thirunavukkarasu, P. *Bull. of Electrochemistry* (1999), 15(7-8), 286-288