

**Universidad Nacional de Ingeniería
Facultad de Ciencias
Escuela Profesional de Química**



**Preparación y Caracterización de Electrodos de
Ti/Co₃O₄ y de Ti/PbO₂, y su Evaluación en la
Oxidación Electroquímica de Colorantes Azo**

Presentada por:

Miguel Armando Ponce Vargas

Tesis para optar el título profesional de
Licenciado en Química

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez
Asesor

Noviembre, 2008

Dedicado a Dios y a mis padres.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresarle mi gratitud al Doctor Adolfo La Rosa Toro Gómez por el enorme apoyo que me brindó durante el trabajo de investigación. También quiero agradecer de manera muy especial al Licenciado Christian Jacinto por su ayuda en las pruebas de absorción atómica, y al Ingeniero Antonio Centeno Medrano, gerente de la empresa textil PINCK POCKER EIRL, por permitirnos realizar pruebas en dicha empresa.

A mis profesores; Jorge Angulo, Patricia López, María Lino, Víctor Reyna, Otilia Acha, Marcelino Dávila, Gino Picasso, Rosa Sayán, Gricelda Zuñiga, Virginia Torpoco, Rosario López, Elena Cándor, Omar Rivero, Hugo Gontaruk, Adán Bustamante, José Flores, Elizabeth Deza, Gina Chiarella, Doris Melgarejo, Tania Sánchez, Angélica Damián, Maribel Fernández, Ily Maza, Esther Ocola, Gonzalo Beretta, Golfer Muedas, Julia Moya; deseo expresarles mi profunda gratitud por sus enseñanzas y consejos.

Finalmente quiero agradecer a Amed, Ricardo, Manuel, Sofía y Zoila por su trato siempre cordial y por las facilidades que me brindaron para el trabajo en el laboratorio.

RESUMEN

El ahorro del agua potable es fundamental en cualquier ciudad, sobre todo en aquellas donde el suministro público es costoso y algunas veces irregular. Además de agotar todos los recursos tecnológicos al alcance para disminuir el uso de agua en las actividades industriales, es necesario pensar en sistemas que permitan reutilizar el agua, tantas veces como sea posible. De esta forma se podría utilizar agua reciclada en actividades que así lo permitan y con ello liberar la de alta calidad solo para consumo humano u otros usos especializados.

El tratamiento electroquímico es una alternativa mediante la cual es posible oxidar las moléculas de colorante de las aguas residuales textiles y con ello poder utilizar las aguas en un nuevo proceso de teñido. El material utilizado en la fabricación de los electrodos es determinante en la eficiencia del proceso.

Los electrodos basados en espinela de cobalto, Co_3O_4 , se caracterizan por presentar un bajo valor de polarización en la formación de oxígeno y alta estabilidad en medio alcalino; el dióxido de plomo, PbO_2 , en cambio, presenta una fuerte polarización a la formación de oxígeno en medio ácido, por lo que resulta de interés comparar ambos electrodos en la oxidación de compuestos azo.

El electrodo de espinela de cobalto se preparó mediante descomposición térmica, en tanto que el electrodo de dióxido de plomo se preparó por electrodeposición. Para ambos recubrimientos se utilizó titanio como material de soporte. Los electrodos fueron caracterizados mediante voltametría cíclica y DRX.

La reacción utilizada para poner de manifiesto la estabilidad del electrodo fue la reacción de formación de cloro a temperatura ambiente y a pH 5,8. A este valor de pH el electrodo fue sometido a una intensidad de corriente de 1,0 A. La variación de potencial del electrodo fue monitoreada en el tiempo. Para esto se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y titanio como contraelectrodo. La variación del potencial del electrodo es registrada con un multímetro conectado a una PC (programa MAS_VIEW).

Cuando se produjo una subida brusca de potencial, dimos por finalizada la experiencia, ya que asociamos esa subida brusca con un gran aumento en la resistencia del electrodo.

Para llevar a cabo la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo (AM) y de la muestra de aguas residuales, se utilizaron como cátodos dos placas de titanio y entre ellas se colocó el ánodo objeto de estudio. Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente continua: un galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE 5. La oxidación electroquímica se realiza por la vía *in situ* (el AM es parte de la disolución electrolítica) y *ex situ* (el AM es atacado externamente con una porción de la disolución electrolizada) a diferentes valores de pH. Además se realiza un estudio de la contribución de la superficie del electrodo en la oxidación.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS VERTIDOS ACUOSOS DE LA INDUSTRIA TEXTIL	4
1.1.1. Proceso de teñido de prendas de algodón	4
1.1.2. Generalidades sobre colorantes	6
<i>Estructura de los colorantes reactivos</i>	7
1.1.3. Química de los colorantes del grupo azo.....	8
<i>Anaranjado de metilo</i>	11
1.2. MÉTODOS DE OXIDACIÓN DE COLORANTES AZO	13
1.2.1. Fotocatálisis	13
1.2.2. Proceso Fenton	15
1.2.3. Oxidación electroquímica.....	17
<i>Oxidación electroquímica directa e indirecta</i>	17
1.3. OBJETIVOS DE LA TESIS	21
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	22
2.1. ELECTRÓDICA	23
2.1.2. Electrocatálisis	23
2.1.3. Materiales anódicos	24
2.2. ELECTRODOS DE ESPINELA DE COBALTO Y DE DIÓXIDO DE PLOMO	25
2.2.1. Electrodo de espinela de cobalto	25
2.2.2. Electrodo de dióxido de plomo.....	29
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y DE EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS	34
2.3.1. Voltametría cíclica	34
2.3.2. Difracción de rayos X	36
2.3.3. Estabilidad electroquímica	37
2.3.4. Potencial de Óxido- Reducción (ORP)	39
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL	41

PRIMERA PARTE: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS	41
3.1. EQUIPO EXPERIMENTAL Y REACTIVOS	42
3.1.1. Equipo experimental	42
3.1.2. Reactivos.....	42
3.2. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	43
3.2.1. Preparación del electrodo de espinela de cobalto.....	43
3.2.2. Preparación del electrodo de dióxido de plomo.....	44
3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS	45
3.3.1. Voltametría cíclica de platino en H ₂ SO ₄ 0,5 M	46
3.3.2. Voltametría cíclica del Co ₃ O ₄	47
3.3.3. Voltametría cíclica del PbO ₂	48
3.4. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	49
3.4.1. DRX del Ti/Co ₃ O ₄	49
3.4.2. DRX del Ti/PbO ₂	50
3.5. PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS	51
3.5.1. Prueba de estabilidad del electrodo de Ti/Co ₃ O ₄	52
3.5.2. Prueba de estabilidad del electrodo de Ti/PbO ₂	55
3.5.3. Determinación de la concentración de Pb ²⁺ en disolución	58
SEGUNDA PARTE: OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COLORANTES AZO	61
3.6. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ANARANJADO DE METILO (AM)	63
3.6.1. Influencia del pH inicial de la disolución	63
3.6.2. Influencia del material del electrodo	67
3.6.2.1. <i>Electrólisis in situ (el AM es parte de la disolución electrolítica)</i> ...	67
3.6.2.2. <i>Electrólisis ex situ (el AM es atacado externamente con una porción de la disolución electrolizada)</i>	70
3.6.2.3. <i>Contribución de la superficie del electrodo en la oxidación</i>	72
3.7. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL	75
3.7.1. Determinación de la concentración de NaCl	76

3.7.2. Determinación de la concentración de Anaranjado Directo S	77
3.7.3. Oxidación electroquímica.....	77
3.7.3.1. Oxidación electroquímica a pH 5,8	78
3.7.3.2. Oxidación electroquímica a pH 2,0	79
3.7.4. Potencial de óxido- reducción (ORP) en el transcurso de la electrólisis	80
3.7.5. Estudio cinético	82
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	84
Referencias bibliográficas	86

Lista de Tablas

Tabla 1. Potenciales rédox de agentes oxidantes [11, 13].	20
Tabla 2. Inversión de las espinelas [20].	27
Tabla 3. Formulación de la disolución electrolítica para el electrodeposición de PbO ₂ [19].	44
Tabla 4. Ángulos de difracción de Co ₃ O ₄ [34].	50
Tabla 5. Valores 'd' del α- y β- PbO ₂ [35, 36].	51
Tabla 6. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en NaCl 6% durante 23 horas a 0,5 A/cm ²	54
Tabla 7. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/PbO ₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm ²	57
Tabla 8. Condiciones experimentales para llevar a cabo las pruebas de oxidación electroquímica del AM y de las aguas residuales del proceso de teñido.	63
Tabla 9. Porcentaje de remoción de color a los 7 minutos de iniciada la electrólisis en el proceso <i>in situ</i> utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ²	69
Tabla 10. Porcentaje de remoción de color a los 7 minutos de iniciada la electrólisis en el proceso <i>ex situ</i> utilizando diferentes ánodos en una disolución AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ²	71
Tabla 11. Colorantes utilizados en el proceso de teñido.	75
Tabla 12. Constante cinética, <i>k</i> , y valor de la constante de regresión, <i>R</i> , para ambas rectas.	83

Lista de Figuras

Figura 1. Lavadora industrial de 50 L de capacidad utilizada en el proceso de teñido.	4
Figura 2. Lavadora industrial durante el teñido de prendas de algodón.....	5
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de teñido [2, 3].	6
Figura 4. Características estructurales de un colorante [1].	8
Figura 5. Reacciones de Diazotación y Acoplamiento que conducen a la formación del colorante azo <i>para-rojo</i> [3].....	9
Figura 6. Algunos colorantes azo utilizados en la industria textil [6, 7].	10
Figura 7. Especies formadas en la protonación del anaranjado de metilo: (a) Especie inicial no protonada, (b) ion amonio, (c) ion azonio [8].	12
Figura 8. Ataque oxidativo al anaranjado de metilo: (d) derivado amino óxido, (e) derivado azoxi [8].	13
Figura 9. Oxidación electroquímica directa e indirecta [11].	18
Figura 10. estructura del anaranjado de metilo a diferentes valores de pH (Porcentaje vs. pH) y especies cloradas (Potencial vs. pH) [8, 11].	19
Figura 11. Espinela de cobalto con octantes en forma alternada. Co^{2+} ocupando los sitios tetraédricos y Co^{3+} ocupando los sitios octaédricos [20].	26
Figura 12. Efecto del pH en el potencial del electrodo de Co_3O_4 polarizado a una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 en la reacción de generación de cloro a partir de NaCl 5 mol/L a 70°C [21].	28
Figura 13. Celda unitaria del dióxido de plomo [22].	29
Figura 14. Estructuras cristalinas polimórficas del PbO_2 [23].	30
Figura 15. Perfil potencial- tiempo utilizado en voltametría cíclica [12].	34
Figura 16. Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno [27].	38
Figura 17. Electrodo ORP y electrodo de referencia Ag/AgCl [28, 29].	40
Figura 18. Electrodo de espinela de cobalto soportada sobre titanio.	44
Figura 19. Electrodo de dióxido de plomo soportado sobre titanio.	45
Figura 20. Voltagrama estabilizado del electrodo de platino en disolución de H_2SO_4 0,5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s	46
Figura 21. Voltagrama estabilizado del electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ en una disolución de NaOH 0,5 M. La velocidad de barrido es 20 mV/s	47
Figura 22. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/PbO_2 en una disolución de H_2SO_4 0,5 M. La velocidad de barrido es 20 mV/s	48
Figura 23. Difractograma del electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ y patrones de difracción de Co_3O_4 y de Ti [20, 34].	49

Figura 24. Difractograma del electrodo de Ti/PbO ₂ y patrones de difracción de β-PbO ₂ y de α-PbO ₂ [35, 36].	50
Figura 25. Equipo utilizado para llevar a cabo la prueba de estabilidad.	52
Figura 26. Variación de potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en una disolución de NaCl 6% durante 43 horas con una densidad de corriente de 0,5 mA/cm ² .	53
Figura 27. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en NaCl 6% durante 23 horas a 0,5 A/cm ² .	54
Figura 28. Electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ al finalizar la prueba de estabilidad.	55
Figura 29. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/PbO ₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm ² .	56
Figura 30. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/PbO ₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm ² .	57
Figura 31. Electrodo de Ti/PbO ₂ después de 456 horas de funcionamiento.	58
Figura 32. Masa del recubrimiento vs. tiempo de electrólisis.	59
Figura 33. Disposición del equipo para realizar la oxidación electroquímica.	62
Figura 34. Oxidación a diferentes valores de pH, utilizando ánodos de Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/PbO ₂ , en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	64
Figura 35. ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/PbO ₂ . La densidad de corriente es 2,5 mA/cm ² .	66
Figura 36. Oxidación <i>in situ</i> utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	68
Figura 37. Oxidación <i>in situ</i> utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 5 y 8, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	69
Figura 38. Disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2.	70
Figura 39. Oxidación <i>ex situ</i> de una disolución de AM 50 ppm utilizando diferentes ánodos en una disolución de NaCl 2% a pH 2, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	71
Figura 40. Oxidación <i>in situ</i> y oxidación <i>ex situ</i> de AM 50 ppm utilizando ánodo de Ti/Co ₃ O ₄ en una disolución de KNO ₃ al 2%, a pH 2 y con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	72
Figura 41. Oxidación <i>in situ</i> y oxidación <i>ex situ</i> de AM 50 ppm utilizando ánodo de Ti/PbO ₂ en una disolución de KNO ₃ al 2%, a pH 2 y con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² .	74
Figura 42. Estructura del Anaranjado Directo S en medio básico y en medio ácido [39].	75
Figura 43. Densidad de la disolución vs. concentración de NaCl.	76

Figura 44. Absorbancia vs. Concentración de Anaranjado Directo S.....	77
Figura 45. Oxidación de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 5,8. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm ²	78
Figura 46. Oxidación de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 2,0. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm ²	79
Figura 47. Muestra de aguas residuales textiles.....	80
Figura 48. ORP durante la electrólisis de 80 mL de aguas residuales utilizando Ti/PbO ₂ como ánodo a pH 2,0 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² . La línea azul indica el momento a partir del cual se desconecta la celda y se agregan alícuotas de 20 µL de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1 N.....	81
Figura 49. ORP durante la electrólisis de 80 mL de aguas residuales utilizando Ti/PbO ₂ como ánodo a pH 5,8 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm ² . La línea azul indica el momento a partir del cual se desconecta la celda y se agregan alícuotas de 20 µL de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1 N.....	82
Figura 50. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 5,8.	83

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la industria textil presentan una fuerte coloración debido a la presencia de compuestos orgánicos del tipo azo. El tratamiento electroquímico es una alternativa basada en tecnologías limpias, mediante la cual es posible oxidar las moléculas de colorante, permitiendo plantear un sistema de reciclaje de las aguas utilizadas con el consiguiente ahorro en el costo. El material utilizado en la fabricación de los electrodos y las condiciones del electrolito son determinantes en la eficiencia del proceso. Se espera que los electrodos, además de ser buenos electrocatalizadores, presenten alta estabilidad electroquímica y que puedan ser obtenidos a bajo costo. Con el surgimiento de una nueva generación de electrodos de óxidos metálicos preparados a partir de metales no nobles, ha sido posible abordar trabajos de investigación en el campo de la electroquímica ambiental, ofreciendo soluciones a problemas relacionados con el vertido de residuos acuosos industriales que contienen azocompuestos y que actualmente no reciben tratamiento.

Los electrodos basados en espinela de cobalto, Co_3O_4 , se caracterizan por presentar un bajo valor de polarización en la formación de oxígeno y alta estabilidad en medio alcalino; el dióxido de plomo, PbO_2 , en cambio, presenta una fuerte polarización a la formación de oxígeno en medio ácido, por lo que resulta de interés comparar ambos electrodos en la oxidación de compuestos azo.

Además de evaluar la eficiencia de ambos materiales en la oxidación del anaranjado de metilo y de aguas residuales de la industria textil, se llevan a cabo pruebas de estabilidad para determinar cuál de los dos electrodos presenta un mayor tiempo de vida útil en condiciones agresivas de electrólisis.

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el laboratorio de electroquímica de la facultad de Ciencias que tiene a su cargo el Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez.

La primera parte de este trabajo fue publicada en la Revista de la Sociedad Química del Perú (Vol 73, N° 4, pp. 183- 196; Anexo 1).

1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS VERTIDOS ACUOSOS DE LA INDUSTRIA TEXTIL

1.1.1. Proceso de teñido de prendas de algodón

El proceso de teñido de fibras celulósicas tiene lugar en tres etapas: adsorción, reacción y lavado del colorante no fijado [1]. Antes de llevar a cabo el teñido propiamente dicho, es necesario saponificar las grasas adheridas a las prendas, esto se consigue tratando las prendas con hidróxido de sodio en disolución. Por cada kilogramo de prendas introducidas en la lavadora industrial (ver Figura 1) se adicionan 5 L de agua. Después de añadir la disolución de NaOH, se eleva la temperatura hasta 98 °C y se mantiene por 20 minutos. Se deja enfriar y se adiciona ácido acético, con el fin de neutralizar el NaOH remanente [2].



Figura 1. Lavadora industrial de 50 L de capacidad utilizada en el proceso de teñido.

Para realizar un teñido con colores oscuros este tratamiento previo es suficiente, sin embargo para un teñido con colores claros se debe agregar peróxido de hidrógeno, jabón humectante y nuevamente NaOH. Se calienta hasta 98 °C y se mantiene esta temperatura por 30 minutos, después se elimina toda el agua del baño. Este proceso se repite, y finalmente se neutraliza con ácido acético [2].

El teñido propiamente dicho se inicia con la adición del colorante disperso en agua, el aditivo humectante y el nivelador.



Figura 2. Lavadora industrial durante el teñido de prendas de algodón.

El proceso se desarrolla a una temperatura de 100 °C por 30 minutos. En la fibra encontramos regiones de variado grado de orden y de desorden molecular; una región de máximo ordenamiento o cristalina que le confiere su fortaleza o rigidez; y otra amorfa, responsable de la reactividad y flexibilidad. Durante el teñido, el aumento de temperatura crea una mayor movilidad de las cadenas de las regiones amorfas, aumentando la receptividad de la fibra hacia el colorante [1, 3]. Al poner en contacto la fibra con el colorante en disolución se produce una rápida adsorción del colorante sobre la superficie del textil, causada en parte por fuerzas de atracción de naturaleza electrostática; en tanto que algunas moléculas del colorante se difunden hacia el interior de la fibra a través de los canales capilares. El algodón como toda fibra celulósica posee escasa afinidad por los colorantes; se logra, a pesar de ello, la fijación de éstos mediante un mordiente. El mordiente es una sal que se adiciona al baño para disminuir la repulsión entre la fibra y el anión de colorante, ambos cargados negativamente. En este proceso, como mordiente se utilizará cloruro de

sodio. Después de agregar el NaCl, se calienta a 40 °C por 20 minutos. Un tratamiento final con humectante es opcional [2]. El diagrama de flujo del proceso de teñido se presenta en Figura 3 [2, 3].

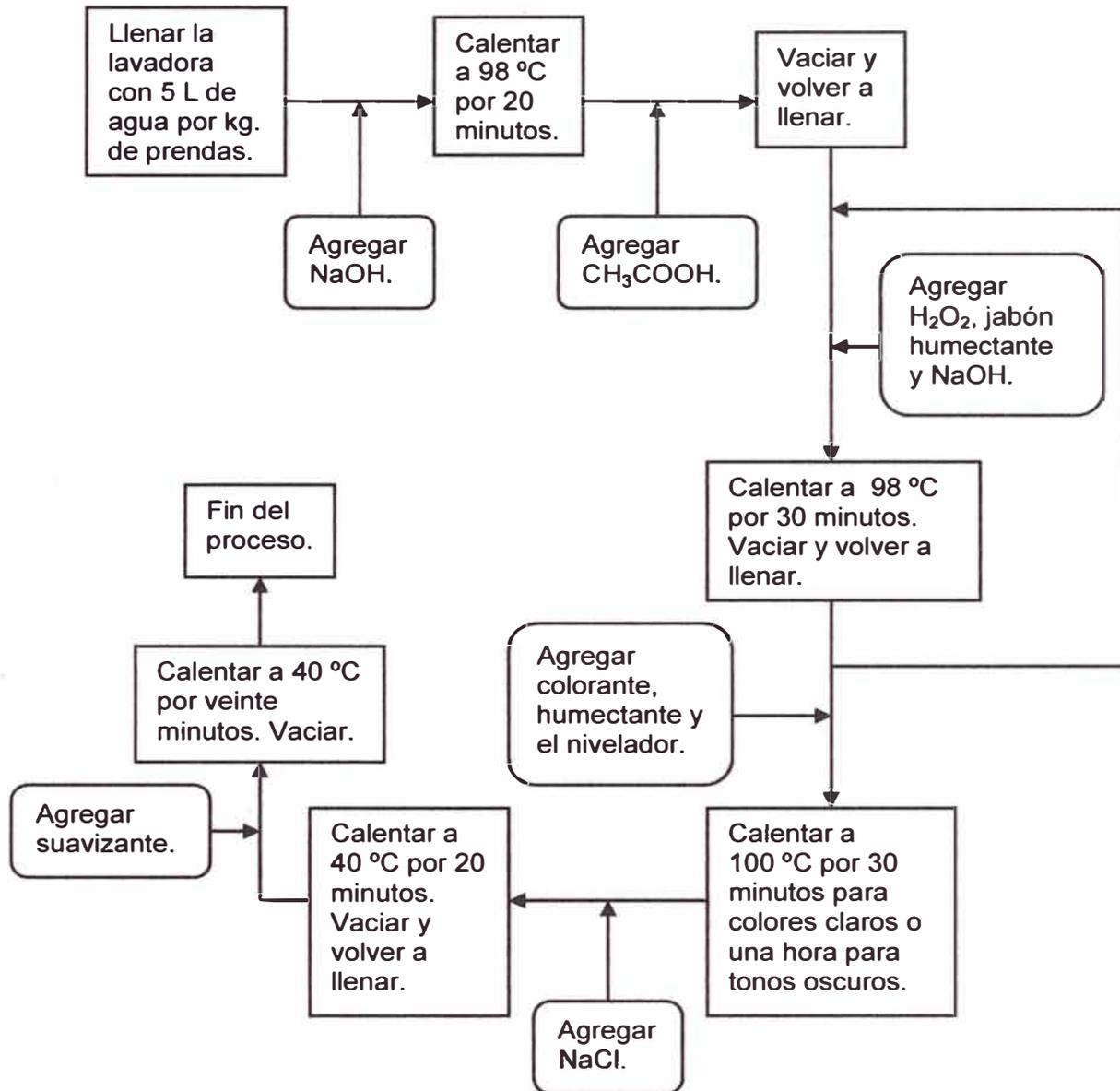


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de teñido [2, 3].

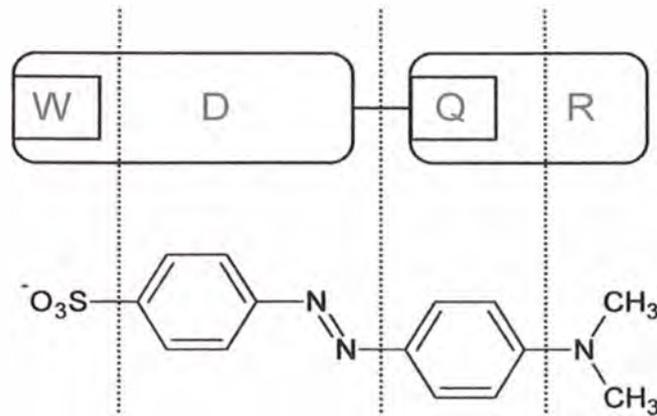
1.1.2. Generalidades sobre colorantes

Los colorantes son compuestos químicos caracterizados por absorber radiación de la región visible del espectro electromagnético (400 a 700 nm). Su aplicación sobre distintos sustratos afines (materiales textiles,

cuero, papel, etcétera) es llevada a cabo en un líquido en el que son completa o parcialmente solubles. Se les puede clasificar siguiendo dos criterios (ambos utilizados por el *Colour Index*, el cual lista todos los colorantes y pigmentos comerciales usados a gran escala con fines de teñido): de acuerdo a su estructura química o por su método de aplicación sobre el sustrato. Atendiendo el segundo criterio, en 1950 aparece el primer colorante reactivo caracterizado por contener uno o más grupos capaces de formar enlaces, por lo general covalentes, entre un átomo de carbono o fósforo del colorante con un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre del sustrato. Estos enlaces se forman con el grupo hidroxilo de las fibras celulósicas, con el grupo amino, hidroxilo o mercapto de las fibras proteicas o con el grupo amino de las poliamidas [1].

Estructura de los colorantes reactivos

Las características estructurales de un colorante reactivo son mostradas en Figura 4 y se toma como caso particular al colorante anaranjado de metilo, el cual se utilizó en este trabajo como prototipo de colorante azo. Dos partes se distinguen claramente: el cromógeno y el grupo reactivo. El primero contiene un grupo cromóforo (sistema lineal o cíclico con dobles enlaces conjugados) lo que le confiere color al tinte, y uno o más grupos solubles en agua, generalmente grupos sulfónicos enlazados a él. Como cromóforo, el más empleado es el tipo azo, que se encuentra en un 80% del total de tintes utilizados, seguido de antraquinónicos, ftalocianinas y de aquellos grupos que presentan enlaces coordinados metal- ligando en su estructura [1].



W: Grupo soluble en agua

D: Cromógeno

Q: Puente

R: Grupo reactivo electrofílico

Figura 4. Características estructurales de un colorante [1].

El grupo reactivo, enlazado al cromógeno (la estructura generalmente contiene un grupo amino o imino), es el responsable de la interacción con la fibra. Esta parte de la molécula condiciona el comportamiento químico del colorante [1].

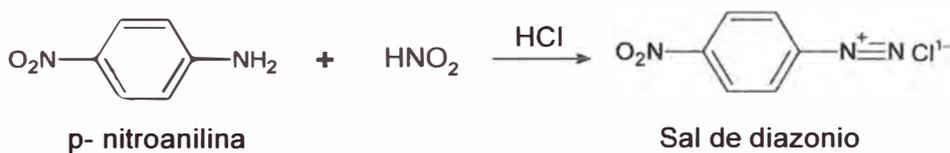
1.1.3. Química de los colorantes del grupo azo

El término azo está referido a compuestos químicos que contienen dos átomos de nitrógeno con un enlace doble entre ellos (-N=N-). El término azo es utilizado también para una clase de colorantes basados en esta estructura química. Los colorantes azo pueden encontrarse entre distintas clases de tintes (directos, ácidos, básicos y reactivos). Los colorantes con un solo par de nitrógenos con doble enlace son llamados monoazo, en tanto que aquellos que contienen dos o tres pares, reciben el nombre de disazo y trisazo respectivamente [4].

La fabricación de colorantes azo tiene lugar mediante la diazotación de una arilamina primaria, obteniéndose la sal de diazonio. Para la

diazotación se emplea ácido nitroso que se obtiene por la disolución de nitrito de sodio en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. La sal de diazonio se hace reaccionar con una amina aromática con el objeto de formar el colorante. Esta reacción denominada de "acoplamiento" o "copulación" se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de los alcoholes [3, 5]. En Figura 5 podemos observar las reacciones de diazotación y acoplamiento que conducen a la formación del colorante *para-rojo* [3].

Diazotación:



Acoplamiento:

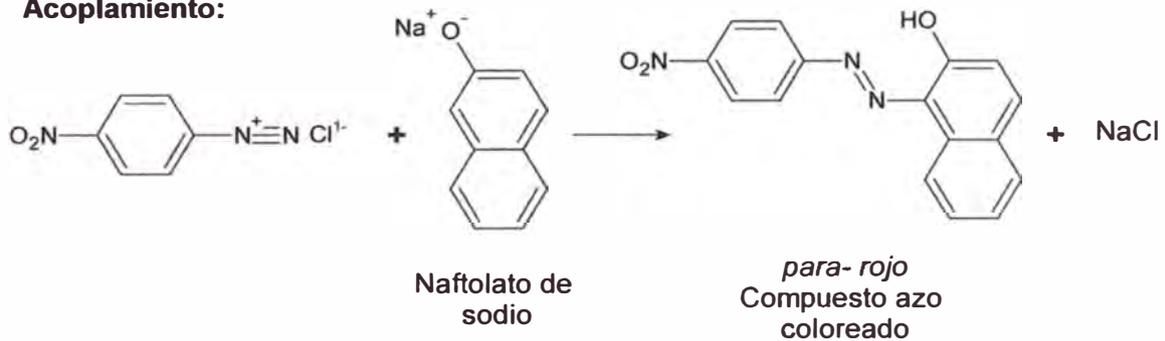


Figura 5. Reacciones de Diazotación y Acoplamiento que conducen a la formación del colorante azo *para-rojo* [3].

En Figura 6 podemos observar algunos colorantes azo que son de uso común en la industria textil [6, 7].

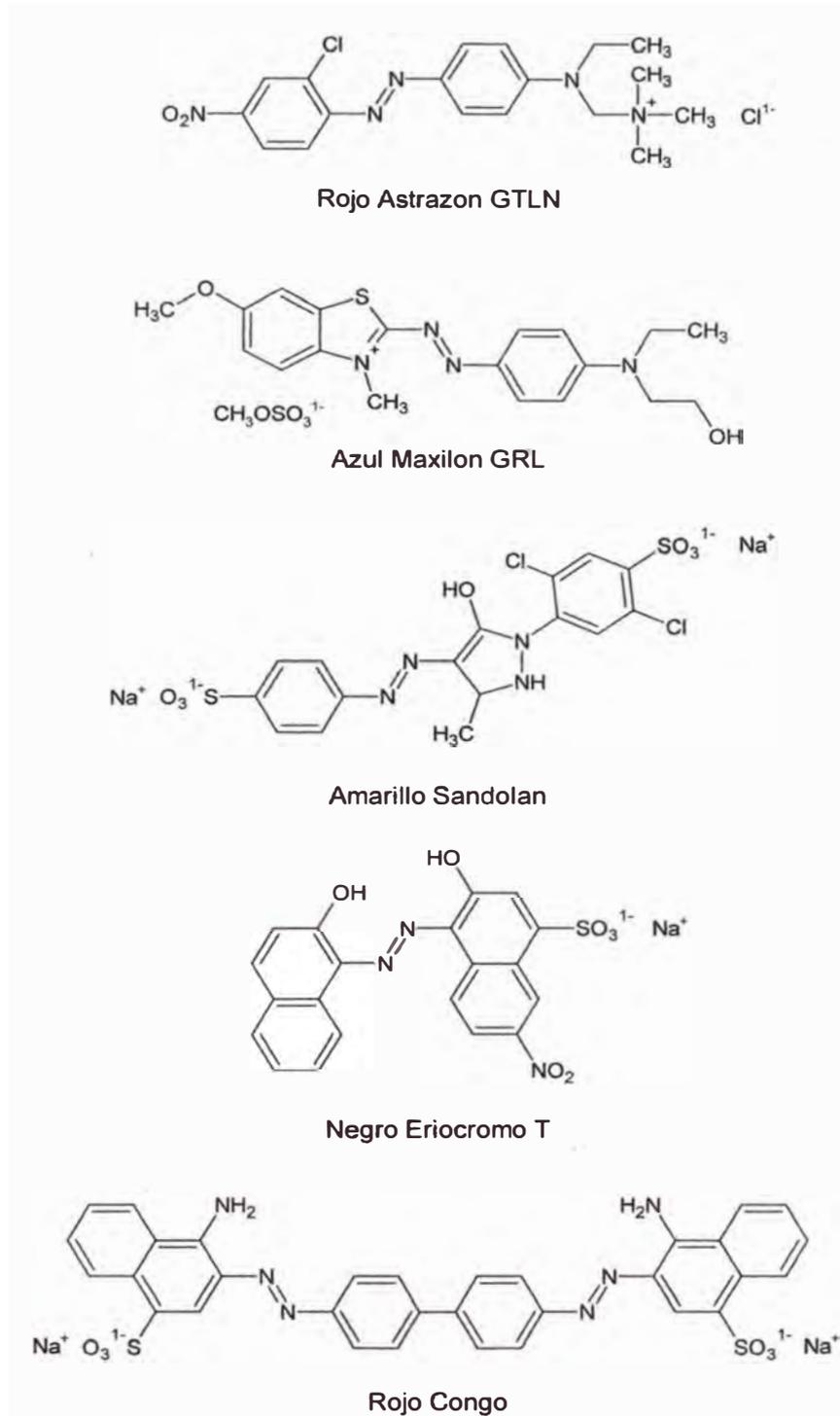


Figura 6. Algunos colorantes azo utilizados en la industria textil [6, 7].

Los colorantes azo cumplen tres condiciones que se esperan de todo tinte para algodón:

- Presentan una molécula alargada, que les permite fijarse mejor sobre la cadena celulósica de la fibra del tejido, también larga.
- Los sustituyentes de la molécula son aptos para situarse en un mismo plano. Compuestos similares pero con los anillos aromáticos en distintos planos son incapaces de teñir al algodón.
- Poseen grupos capaces de formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la celulosa [2].

Anaranjado de metilo

En este trabajo se utilizó anaranjado de metilo: 4-(4-sulfofenilazo)-N,N-dimetilanilina, como prototipo de colorante azo. El anaranjado de metilo fue elegido por ser hidrolíticamente estable en medio ácido, además porque la presencia del grupo para- dimetilamino activa al grupo azo. Como podemos observar en Figura 7, en medio ácido el colorante se protona. Esto puede suceder en el grupo amino, con la consiguiente formación de un ion amonio; o en el grupo azo, con la formación de un ion azonio. Aunque se espera que el átomo de nitrógeno del grupo azo adyacente al anillo que contiene el grupo NMe_2 sea el más básico, considerando el efecto inductivo de los grupos NMe_2 y SO_3^- , la deslocalización electrónica del par libre del NMe_2 tiende a favorecer al otro átomo de nitrógeno azo [8].

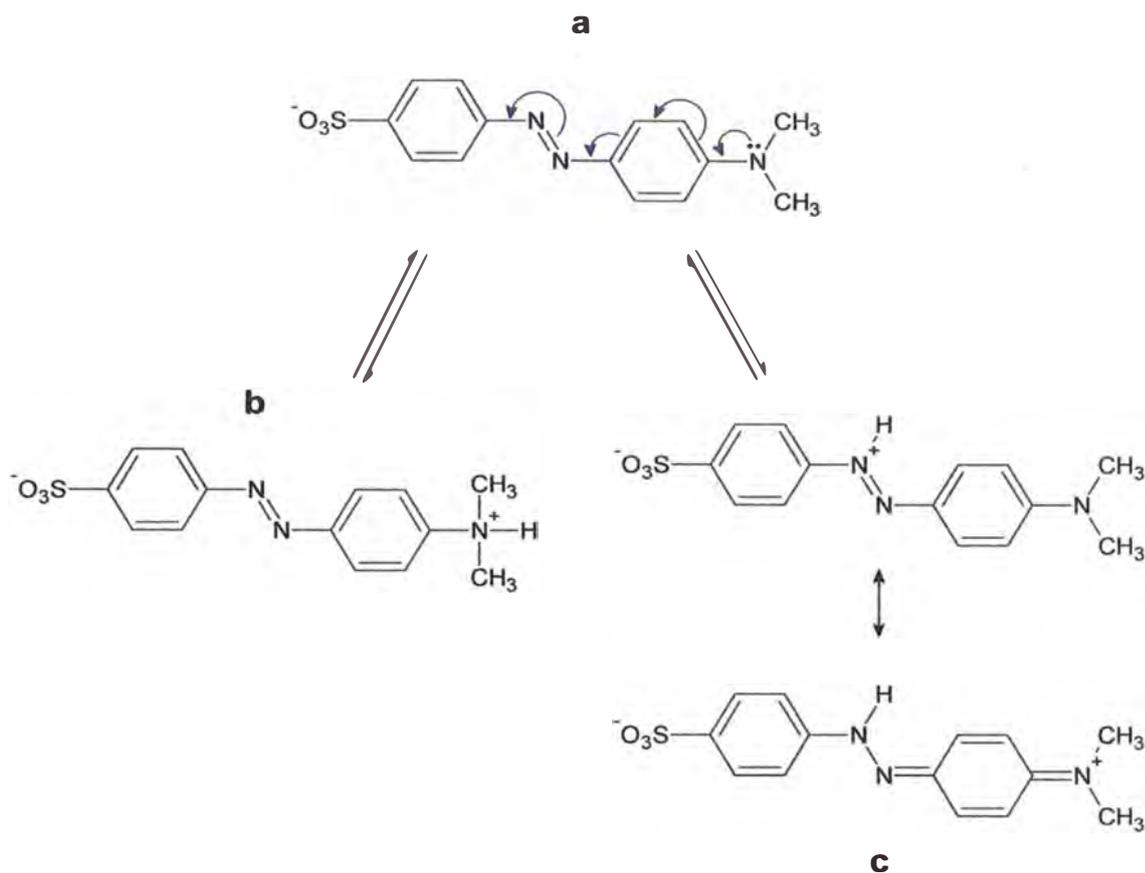


Figura 7. Especies formadas en la protonación del anaranjado de metilo: (a) Especie inicial no protonada, (b) ion amonio, (c) ion azonio [8].

Oakes y colaboradores [8] estudian los productos de la oxidación del anaranjado de metilo con peroxosulfato a 40 °C y a pH 2, mediante espectroscopia UV- visible y ^1H NMR. Sugieren una conversión directa en el producto de reacción, ya que no se evidencia un intermediario con un largo tiempo de vida. El ataque oxidativo ocurre en el átomo de nitrógeno del grupo amino, antes que en el grupo azo (ver Figura 8).

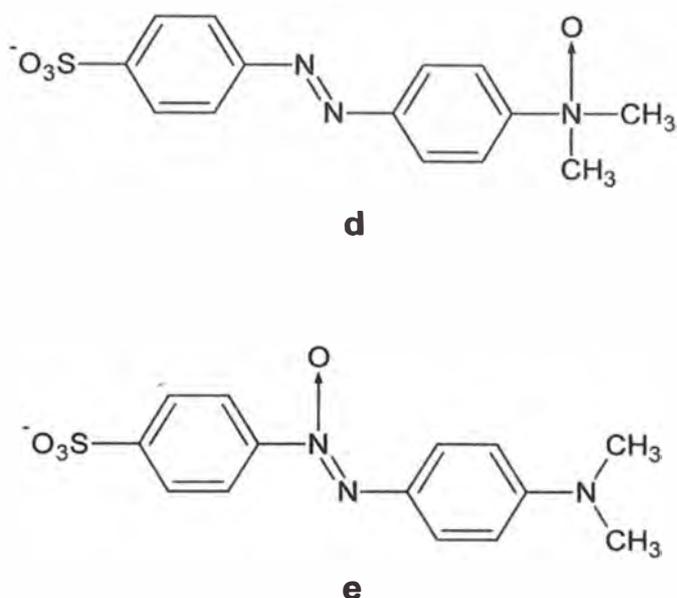


Figura 8. Ataque oxidativo al anaranjado de metilo:
(d) derivado amino óxido, (e) derivado azoxi [8].

De esta manera, la pérdida de color puede atribuirse más a un desplazamiento en el espectro que a la degradación de la molécula en fragmentos más pequeños. Algunos investigadores reportan que el azoxi derivado puede formarse en condiciones más extremas. Además, la oxidación de moléculas similares en solventes orgánicos inicialmente se lleva a cabo en el grupo amino, seguida de una reacción en el grupo azo que genera el derivado azoxi [8].

1.2. MÉTODOS DE OXIDACIÓN DE COLORANTES AZO

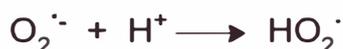
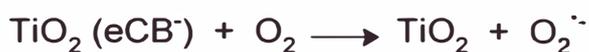
1.2.1. Fotocatálisis

La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de espacios vacíos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos espacios vacíos, además de producirse la oxidación

de compuestos orgánicos adsorbidos, es posible que tenga lugar la descomposición del agua, en la que se originarían radicales hidroxilo, OH^\cdot , que participarían a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica [9].

El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm. Un 5% del total de la radiación solar podría aprovecharse de esta forma. La mayoría de los compuestos orgánicos contaminantes son susceptibles de ser tratados mediante fotocatálisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizadas hasta CO_2 y HCl . El pH influye en la reacción de fotooxidación de compuestos orgánicos, ya que no solo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para valores de pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno [9].

Un mecanismo detallado de la oxidación fotocatalítica del anaranjado de metilo en una suspensión acuosa de TiO_2 es presentada por M. Rashed y A. El Amin [10]:



En él se propone que los electrones de la banda de conducción (eCB^-) y los sitios vacíos de la capa de valencia (hVB^+) son generados

cuando el TiO_2 es irradiado con luz ($h\nu(\text{UV})$) de energía superior a la del band gap (3,2 eV). Los electrones fotogenerados pueden reducir al colorante, reaccionar con el oxígeno adsorbido en la superficie del óxido de titanio o incidir sobre moléculas de agua reduciéndolas a aniones radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$. Los sitios vacíos fotogenerados pueden oxidar a la molécula orgánica o reaccionar con OH^- o agua, generando radicales OH^\cdot , además de otras especies oxidantes [10].

Entre las principales ventajas de los procesos fotocatalíticos podemos mencionar que en ellos se utiliza una fuente de energía limpia, y que se pueden combinar con otros procesos de oxidación. Entre las desventajas debemos mencionar una reducida eficacia si no se utilizan otros reactivos, el bajo rendimiento de la radiación, la limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores y las limitaciones de la transferencia de masa [9].

1.2.2. Proceso Fenton

El proceso Fenton es una tecnología de oxidación avanzada en la cual una mezcla de peróxido de hidrógeno y de sales de Fe^{2+} es adicionada directamente a las aguas residuales. La mezcla promueve la aparición de radicales hidroxilo mediante la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. Los iones Fe^{3+} generados durante la etapa de oxidación, promueven la remoción de otros contaminantes mediante coagulación y sedimentación. Este método de oxidación avanzada ha sido extensamente estudiado y altos valores de eficiencia han sido reportados en el tratamiento de aguas contaminadas con diferentes compuestos orgánicos [7].

La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro fue descubierta por H. Fenton en 1894. Por lo general se utiliza FeSO_4 para introducir los cationes Fe^{2+} en la disolución. El mecanismo es el siguiente:



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico (RH) del medio:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe^{2+} con el peróxido de hidrógeno, es por eso que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) capturen al hierro, sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo de 3 a 6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos estudios actuales se orientan a extender el rango de pH, pero todavía no existen aplicaciones comerciales para medio básico. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/L de demanda química de oxígeno. En corrientes más diluidas, la selectividad

disminuye. En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos adecuados para un biotratamiento. Utilizando una combinación de Fenton y floculación, es posible reducir la demanda química de oxígeno hasta en un 80% [9].

1.2.3. Oxidación electroquímica

Recientemente, tratamientos basados en métodos electroquímicos han ganado atención como una prometedora alternativa a los métodos tradicionales para tratar aguas residuales de la industria textil. Los reactores electroquímicos requieren poco espacio, son versátiles en el tratamiento de una gran variedad de compuestos orgánicos, operan en un amplio rango de valores de pH, son efectivos en costo y eficientes en energía. Además no generan lodos químicos adicionales a pesar de que un ánodo de sacrificio es utilizado en parte del proceso. Las técnicas electroquímicas pueden ser limitadas por requerimientos de suministro eléctrico, por la necesidad de que se encuentre presente un electrolito portador de la corriente eléctrica o por la necesidad de un diseño de reactor más complejo. Sin embargo, la composición del agua residual puede mitigar estas limitaciones, cuando están presentes en ella especies iónicas capaces de transportar la corriente y de ser oxidadas en el ánodo [11].

Oxidación electroquímica directa e indirecta

La oxidación electroquímica directa es la acción de la superficie del electrodo sobre el colorante, en tanto que la oxidación electroquímica indirecta es la acción de las especies electroquímicamente generadas; en este caso en particular, especies cloradas; sobre el colorante. Los dos mecanismos se ilustran en Figura 9 [11].

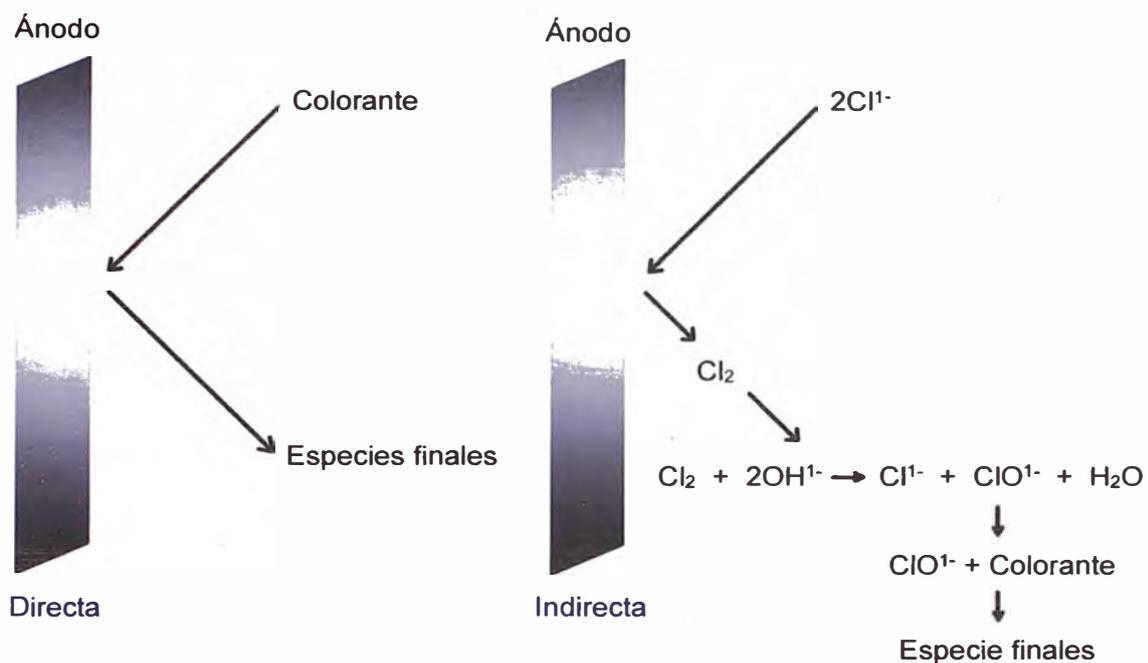
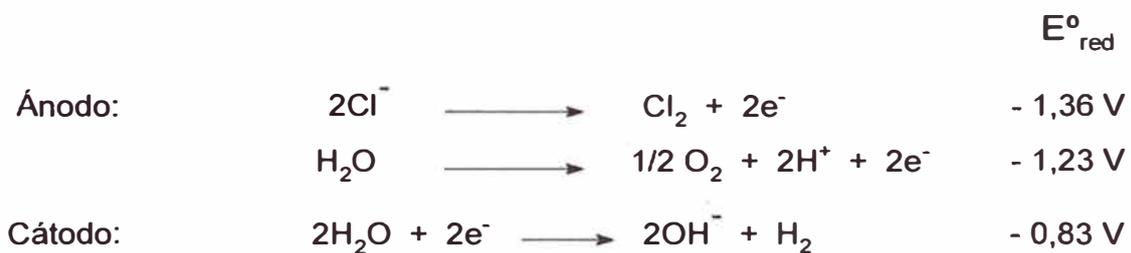


Figura 9. Oxidación electroquímica directa e indirecta [11].

El tratamiento electroquímico es una alternativa atractiva, especialmente en el caso de las aguas residuales de la industria textil, que contienen una alta concentración de cloruro de sodio. Muchos oxidantes pueden ser producidos a partir del NaCl cuando la corriente es aplicada. Las principales reacciones que se desarrollan en el proceso y sus respectivos potenciales estándar de reducción (E°_{red}) se muestran a continuación [12]:



Reacción química



En el ánodo aparecen dos reacciones competitivas, la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación

de oxígeno, que aparece como reacción no deseada. La polarización por activación de cada uno de los electrodos desempeñará un rol muy importante en la obtención de la máxima eficiencia en la producción de cloro.

En Figura 10 podemos apreciar las especies cloradas predominantes, y las diferentes estructuras del anaranjado de metilo, relacionadas a los valores de pH [8, 11].

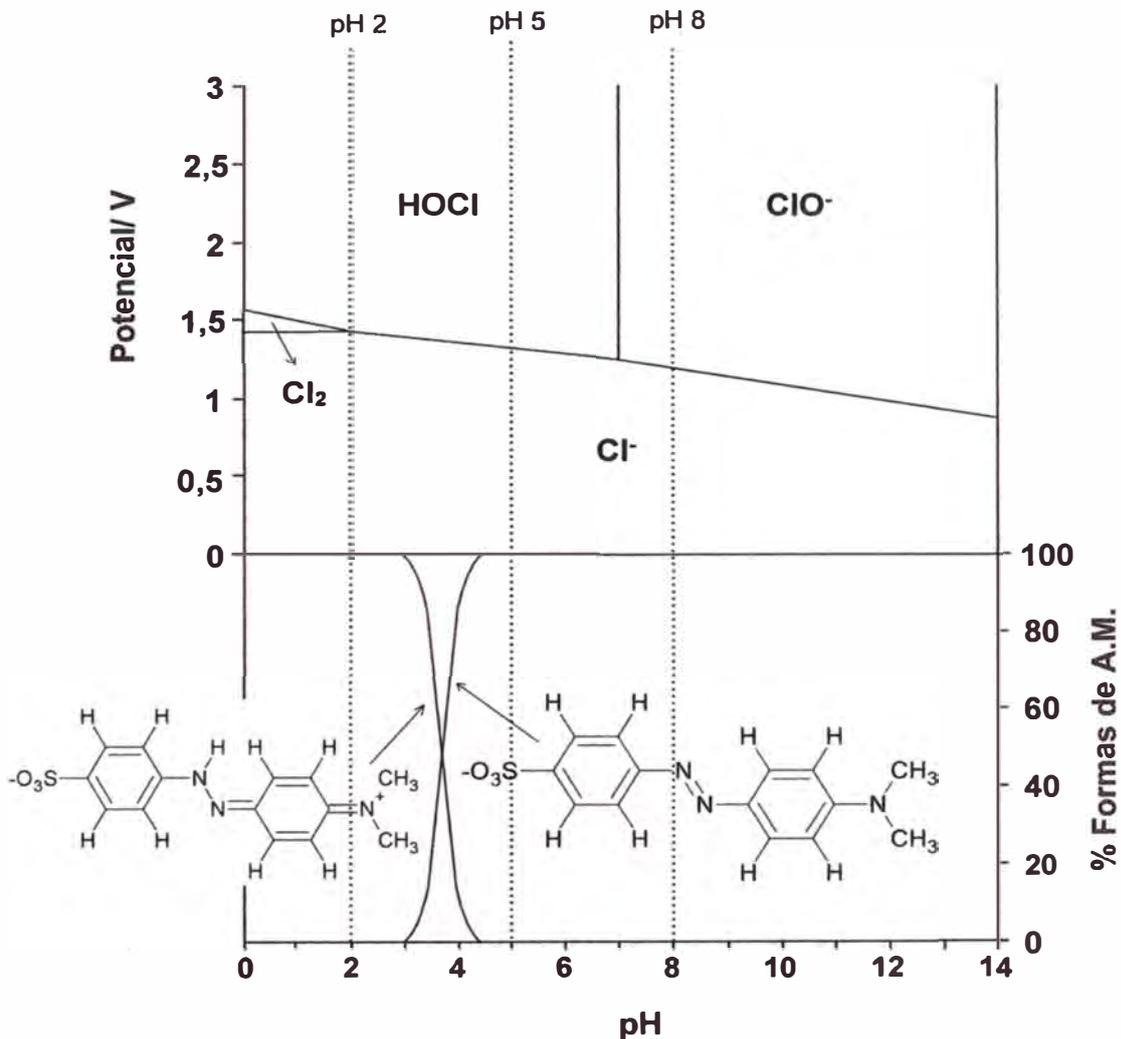


Figura 10. estructura del anaranjado de metilo a diferentes valores de pH (Porcentaje vs. pH) y especies cloradas (Potencial vs. pH) [8, 11].

Los potenciales estándar de las diferentes especies posibles de ser generadas en la electrólisis se presentan en Tabla 1 [11, 13].

Tabla 1. Potenciales estándar de agentes oxidantes [11, 13].

Especie	E°/ V
OH ⁻	2,80
HClO	1,62
ClO ⁻	1,48
Cl ₂	1,36

En muchos casos, la oxidación directa de especies orgánicas en disolución acuosa utilizando simplemente electrodos metálicos o de grafito no es posible. Esto es debido a que los altos potenciales que son requeridos para la oxidación de compuestos orgánicos desencadenan la formación de oxígeno [14], por esta razón se hace indispensable la búsqueda de materiales apropiados con los que sea posible conseguir altos rendimientos.

A. La Rosa Toro [15] reporta que el electrodo de Ti/Co₃O₄ exhibe un buen desempeño en la oxidación de cianuro en medio básico. Además, es un electrodo de fácil preparación. M. Longhi y L. Formaro [16] discuten acerca de la actividad electrocatalítica del Co₃O₄ en la generación de cloro y oxígeno, y la atribuyen a su naturaleza de óxido activo.

Shao Ping Tong y colaboradores [17] demuestran que el PbO₂ tiene una buena actividad electrocatalítica y alta estabilidad en la oxidación de clorofenol. L. Andrade y colaboradores [18] obtienen buenos resultados utilizando electrodos de PbO₂ dopados con F⁻ y Co²⁺ en la oxidación de fenol en medio ácido.

Los trabajos desarrollados por los investigadores arriba mencionados, nos llevan a pensar que estos materiales son buenos candidatos para actuar como ánodos en la oxidación electroquímica de colorantes azo.

1.3. OBJETIVOS DE LA TESIS

- Preparar electrodos de espinela de cobalto soportada en titanio ($\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$) mediante descomposición térmica y caracterizarlos mediante voltametría cíclica y DRX.
- Preparar electrodos de dióxido de plomo soportado en titanio (Ti/PbO_2) mediante electrodeposición y caracterizarlos mediante voltametría cíclica y DRX.
- Determinar el tiempo de vida útil de ambos electrodos en su funcionamiento como ánodos en una celda de generación de hipoclorito.
- Evaluar el comportamiento de ambos electrodos en la oxidación electroquímica de colorantes azo.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. ELECTRÓDICA

2.1.2. Electrocatálisis

Electrocatálisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado para designar el aumento de velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas, las cuales no sufren cambios. La palabra catálisis que se deriva del griego: *kata* (abajo) y *lyein* (ayudar o facilitar), fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. Ya que la catálisis puede producirse al agregar aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este último concepto se extendió a los sistemas que presentan una interfaz sólido/ líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, de ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis [19].

El objetivo de la electrocatálisis es seleccionar el material de electrodo más activo y diseñar la superficie electródica de manera tal, que se obtenga una alta densidad de corriente (es decir, una alta velocidad de reacción cerca del potencial de equilibrio). Muchas reacciones de transferencia electrónica simple son reversibles en un amplio rango de materiales electródicos y por lo tanto, no requieren de un catalizador. Por el contrario, reacciones electrónicas de varias etapas requieren a menudo un sobrepotencial muy elevado con el objetivo de obtener una densidad de corriente adecuada [12].

El papel de la superficie electrocatalítica es el de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. Naturalmente, con el fin de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica de las sustancias, es esencial examinar las propiedades de la superficie más que el seno del material. La característica principal de un átomo que se encuentra en la superficie es que tiene menos átomos vecinos que un átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales, y algunas veces las

posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie, difieren de los átomos en el seno del material [12].

2.1.3. Materiales anódicos

Una de las líneas de investigación que despierta mayor interés, es la de preparación de electrodos capaces de responder a las necesidades del desarrollo electroquímico. Si tenemos en cuenta que el diseño de una celda o reactor electroquímico viene condicionado en gran medida por la geometría, tamaño, resistencia mecánica y facilidad de modelación de los materiales que van a ser utilizados como electrodos, a la vez que por su comportamiento electroquímico, parece interesante la preparación y estudio de un ánodo capaz de responder con un mínimo de garantías a nuestras exigencias de gran resistencia a muy diversos medios de reacción, además de presentar una baja velocidad de corrosión [20].

Debemos tener en cuenta que, como consecuencia de la existencia de un paso de corriente continua a través del sistema, en el cátodo se produce un tránsito neto de electrones desde el electrodo hacia la disolución, mientras que en el ánodo, el consiguiente paso de electrones desde la disolución hacia el electrodo. En base a esto puede ocurrir, según la naturaleza del material anódico, que al producirse el tránsito de electrones desde la disolución al electrodo, éste participe directamente en la reacción, oxidándose y corroyéndose, con lo que estaríamos consumiendo uno de los elementos claves del reactor. Es por ello que debemos procurar que el material anódico presente las siguientes características:

- Tiene que ser estable bajo condiciones de polarización anódica, es decir, debe funcionar como ánodo insoluble o en su defecto debe presentar una baja velocidad de corrosión.
- Tiene que ser un buen electrocatalizador para la reacción deseada.
- Debe ser económico en su fabricación y uso, además de estar disponible en el mercado en diferentes geometrías y tamaños y poseer cierta resistencia mecánica y conductividad eléctrica [20].

Si hacemos una breve revisión histórica de los distintos materiales anódicos utilizados, debemos centrarnos en un primer momento en los materiales más estudiados, tales como el platino y el carbón junto con el grafito. El platino presenta un sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno, a partir de la descomposición del electrolito fondo (agua), suficiente como para permitir ciertas oxidaciones. El carbón y el grafito poseen una buena conductividad eléctrica y la suficiente resistencia mecánica para su uso. De hecho, hasta el desarrollo de los ánodos de óxidos metálicos, se emplearon ánodos de grafito en las plantas cloro- sosa [20].

En segundo lugar encontramos ciertos metales que, aunque son oxidados en el proceso, pueden ser utilizados como material anódico. para ello, el óxido superficial debe ser insoluble, resistente química y físicamente y además conductor eléctrico. la utilización del plomo como ánodo en disoluciones sulfúricas, en las que desarrolla una capa superficial de dióxido de plomo como película anódica que protege al substrato metálico es un buen ejemplo. otros ejemplos son la magnetita y el óxido de níquel. sin embargo, el material anódico por excelencia es el desarrollado por Beer, consistente en una capa de RuO_2 depositada sobre un soporte de titanio. los electrodos en los que se utiliza este material reciben el nombre de ánodos dimensionalmente estables o Dimensionally Stable Anodes (DSA). de hecho, el DSA es la invención más importante en la industria cloro- sosa del siglo veinte [20].

2.2. ELECTRODOS DE ESPINELA DE COBALTO Y DE DIÓXIDO DE PLOMO

2.2.1. Electrodo de espinela de cobalto

Los óxidos tipo espinela son aquellos que presentan una estructura cristalográfica de la forma AB_2O_4 , donde A representa a los átomos que ocupan los sitios tetraédricos y B a los átomos que ocupan los sitios octaédricos. Para el caso particular de la espinela de cobalto, A y B son reemplazados por iones de cobalto (II) y (III) respectivamente, de tal manera que la estructura cristalina presenta dos estados de oxidación

(ver Figura 11), generando un efecto sinérgico con un incremento en el comportamiento catalítico [21].

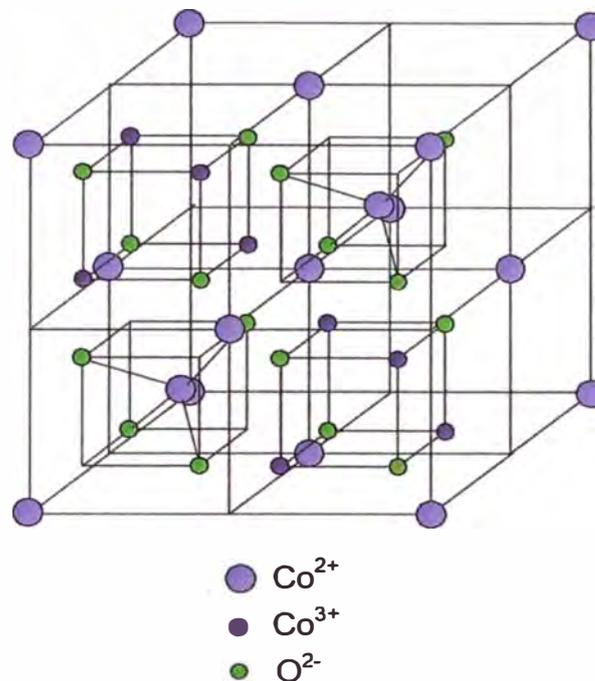


Figura 11. Espinela de cobalto con octantes en forma alternada. Co²⁺ ocupando los sitios tetraédricos y Co³⁺ ocupando los sitios octaédricos [21].

Las espinelas de cobalto cobraron especial importancia para la electroquímica debido a la posibilidad de utilizarlas como electrocatalizadores, especialmente en reacciones de oxidación y reducción de oxígeno, producción de cloro y oxidación de compuestos orgánicos en disoluciones alcalinas [21].

La conductividad eléctrica es una propiedad física de los óxidos semiconductores, que depende de la concentración de sitios vacíos positivos y electrones que participan en la reacción. La espinela de cobalto es un semiconductor intrínseco del tipo p y que, de acuerdo a la teoría de bandas, debe incrementar su conductividad con el exceso estequiométrico de oxígeno. El exceso de oxígeno en las espinelas induce a cambios estructurales, en los cuales parte de los iones M³⁺ son oxidados a M⁴⁺

formando cadenas de electroconductividad al retornar el metal a su estado de oxidación inicial, mediante el siguiente mecanismo:



Donde \square es un sitio positivo. Este comportamiento se aprovecha en la preparación de óxidos metálicos [21].

Las espinelas pueden ser clasificadas como normales cuando los cationes tipo A se encuentran ocupando 1/8 de los intersticios tetraédricos y los cationes tipo B ocupan 1/2 de los intersticios octaédricos; y son llamadas inversas cuando las posiciones tetraédricas se encuentran ocupadas por cationes tipo B, mientras que los intersticios octaédricos se encuentran ocupados por igual cantidad de cationes A y B. Las espinelas normales e inversas pueden considerarse como casos límite, mostrando grados de inversión y de desorden. El grado de inversión está representado por un parámetro λ tal como se observa en Tabla 2 [21].

Tabla 2. Inversión de las espinelas [21].

Espinela	Distribución	λ
Normal	$[A]_{tet}[B_2]_{oct}O_4$	0
Inversa	$[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$	1
Aleatoria	$[B_{0,67}A_{0,33}]_{tet}[A_{0,67}B_{1,33}]_{oct}O_4$	0,67

Los valores intermedios de λ , por ejemplo $\lambda = 1/3$, representan una espinela en completo desorden con respecto a las posiciones A y B. La posición de los cationes en las redes cristalinas depende principalmente de la energía de estabilización de campo cristalino. La espinela Co_3O_4 es del tipo normal debido a que el catión Co^{3+} tiene mayor energía de estabilización al llenar una posición octaédrica que el catión Co^{2+} , el cual disminuye su energía al situarse en posición tetraédrica. El electrodo de espinela soportado sobre titanio (Ti/Co_3O_4) ha sido extensamente estudiado

como electrocatalizador en la reacción de formación de oxígeno a partir de disoluciones alcalinas [21].

Se han obtenido buenos resultados con estos electrodos en la generación de cloro, tomando ciertas precauciones en su uso. El pretratamiento del soporte de titanio tiene una gran influencia en el comportamiento final. También se ha probado que con un tratamiento químico realizado al soporte antes del electrodeposición se consiguen altos sobrepotenciales. El contacto entre recubrimiento y sustrato es un factor crítico [22].

Un incremento en el espesor de recubrimiento provoca un aumento en el potencial a densidad de corriente constante. Esto puede ser provocado por las caídas óhmicas en la capa activa. La resistividad decrece con el tiempo durante la electrólisis, esto nos indica que ocurre un cambio en la estructura de la capa. También se ha reportado que el pH del anolito tiene un marcado efecto en el potencial del electrodo. En Figura 12 se observa como el potencial se incrementa a valores de pH inferiores a 3 en la reacción de generación de cloro, lo cual evidencia un cambio en el estado superficial de la capa activa [22].

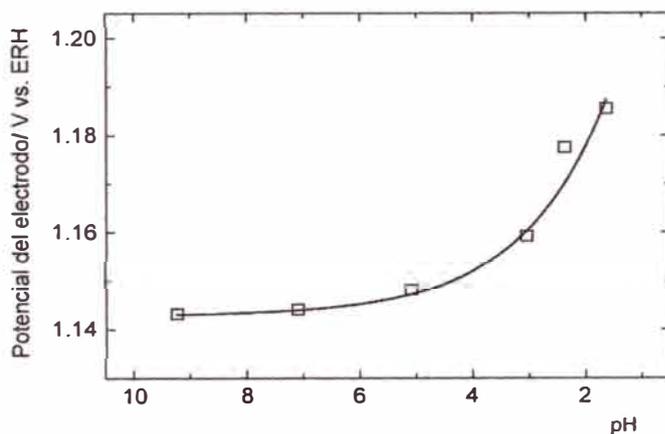


Figura 12. Efecto del pH en el potencial del electrodo de Co_3O_4 polarizado a una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 en la reacción de generación de cloro a partir de NaCl 5 mol/L a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Un soporte de platino o grafito, al parecer no cambia en forma apreciable el comportamiento del electrodo, que se compara al del electrodo de Ti/RuO_2 (aunque una pequeña y sistemática diferencia es detectada a gran escala en favor de este último material). Las espinelas de fórmula

$M_xCo_{3-x}O_4$ con $M = Cu, Mg$ o Zn con $0 \leq x \leq 1$ han sido reportadas como uno de los materiales más eficientes actuando como ánodos insolubles en la producción de cloro [22].

2.2.2. Electrodo de dióxido de plomo

El dióxido de plomo es un óxido no estequiométrico. Podemos escribir su fórmula como $PbO_{1,98}$. Presenta dos estructuras cristalinas polimórficas: alfa y beta. En ambos casos el elemento estructural básico es un octaedro distorsionado que comparte aristas con octaedros similares. Las estructuras difieren en el grado de distorsión del octaedro básico y en el empaquetamiento de los octaedros. En la celda unitaria cada átomo de plomo se rodea de seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno se rodea de tres átomos de plomo, de forma que la estructura presenta coordinación oxígeno: plomo de 6:3, tal como podemos observar en Figura 13 [23].

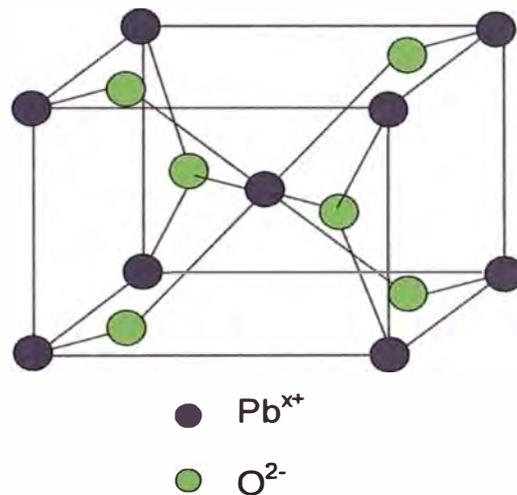


Figura 13. Celda unitaria del dióxido de plomo [23].

En la forma alfa, estos octaedros se unen por las aristas en forma de zig-zag. En la forma beta los octaedros se unen por las aristas formando columnas (Figura 14). La forma polimórfica más estable en condiciones ambientales es la forma beta [24].

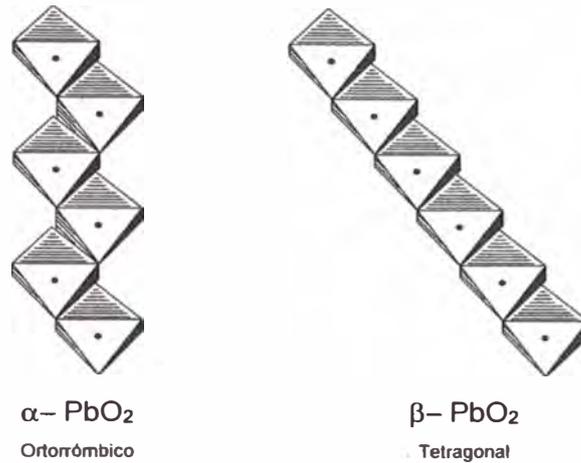


Figura 14. Estructuras cristalinas polimórficas del PbO₂ [24].

El PbO₂ llama la atención como material electrocatalítico debido a su rápida preparación, además de su bajo costo y su estabilidad a altos potenciales aplicados en medios que se encuentran a diferentes valores de pH. Su actividad electrocatalítica así como su estabilidad pueden ser significativamente mejoradas con la incorporación de iones dopantes en la matriz cristalina, previamente adicionados al baño del electrodeposición. Entre ellos, Fe³⁺, Bi³⁺, Co²⁺ y F⁻ son considerados como buenos dopantes en la reacción de transferencia de oxígeno [18].

El dióxido de plomo presenta características ideales para su utilización:

- Buena conductividad eléctrica, mejor que la del grafito o algunos metales como el mercurio (resistividad 40- 50 μΩ cm).
- Electrocatalisis eficiente aunque no específica cuando actúa como ánodo inerte. En el desprendimiento de cloro, el sobrepotencial es mucho menor que para el oxígeno. Esto contribuye también a la oxidación directa de especies contaminantes, ya que al presentar un alto sobrepotencial en la generación de oxígeno, antes de que se genere este gas, a menor potencial puede producirse la oxidación del contaminante en la superficie del electrodo.

- Resistencia a la corrosión y al ataque químico de cloruros, bromuros, yodatos, acetatos, carbonatos, cloratos, percloratos, sulfatos, nitratos, etc.
- Relativa dureza (orden de dureza de 5 en la escala de Mohs).

Por todas estas razones se considera al dióxido de plomo como uno de los ánodos candidatos a utilizar en el tratamiento de efluentes [20].

Generalmente la preparación del dióxido de plomo depositado sobre titanio, para uso como ánodo insoluble, requiere un proceso de depósito anódico sobre una superficie de titanio previamente tratada y a veces recubierta de metal noble, a partir de baños ácidos de sales de plomo. El producto así obtenido puede ser descrito generalmente como el recubrimiento de una forma β - PbO_2 adherente y no porosa, con un considerable stress interno sobre la superficie de titanio. El dióxido de plomo es esencialmente un ánodo de oxígeno. Su estructura presenta los átomos de oxígeno cargados positivamente hacia el electrolito, siendo la función de los átomos de plomo, servir de soporte para ellos [20].

Existen algunas dificultades en la preparación del dióxido de plomo. El primer inconveniente es su fragilidad. Algunos investigadores han intentado asociar esta fragilidad con la inhomogeneidad en el depósito, causada por las fluctuaciones en la densidad de corriente y composición del electrolito (pH y concentración de Pb^{2+}). El segundo inconveniente fue su mala adherencia a determinadas superficies. Se intentó depositar PbO_2 en el interior de cilindros de hierro y níquel, pero los depósitos se desprendían fácilmente del soporte. Tampoco tuvo éxito el depósito sobre la superficie externa, ya que se rompía fácilmente. Este hecho se atribuyó a los diferentes coeficientes de expansión de soporte y depósito [20].

Solamente con el desarrollo de ánodos de dióxido de plomo soportados sobre grafito, se consiguió la aplicación industrial de este material anódico. Este nuevo soporte resuelve el problema de la conexión eléctrica, además de conseguir una gran adherencia. La preparación de estos electrodos presenta otra serie de problemas, destacando entre otros, la presencia de orificios o poros en el recubrimiento. Sin embargo, para una serie de aplicaciones, este ánodo es utilizable, siempre y cuando se lleve a

cabo un control continuo del contenido de haluro en el medio, ya que una disminución de éste, permitiría el inicio de la reacción de oxidación de agua, que degradaría de forma catastrófica el soporte de grafito a través de los poros presentes en la superficie del recubrimiento. Por ello, desde el desarrollo de los ánodos $C_{\text{grafito}}/\text{PbO}_2$, se ha intentado desarrollar técnicas de electrodeposición de PbO_2 sobre otros soportes como Ti, Zr, Co, Hf y Ta. Los ánodos Ti/PbO_2 presentan de entrada dos ventajas frente a los de $C_{\text{grafito}}/\text{PbO}_2$:

- Incrementan la relación: superficie anódica/ volumen, permitiendo la construcción de una celda electroquímica más compacta.
- Posibilidad de la reutilización del soporte de titanio al final de la vida del ánodo.

Sin embargo, en los últimos trabajos se advierte la necesidad de una interfase apropiada para superar los problemas prematuros de desprendimientos o pasivación del ánodo cuyas causas no están todavía totalmente determinadas. Quizás la presencia de trazas de la forma α - PbO_2 (ortorrómbica), que parecen inevitables, permite una difusión intersticial de oxígeno a través del seno de PbO_2 hasta la superficie del soporte de titanio, oxidándolo. Otro mecanismo identificado es la disolución del PbO_2 como Pb^{4+} bajo polarización anódica en medio fuertemente ácido [20].

En la práctica, la preparación de ánodos de dióxido de plomo se centra en obtener depósitos compactos y libres de poros, ya que en caso contrario la situación puede derivar en una pasivación, o bien en una degradación oxidativa de la superficie del soporte de titanio. Estos problemas se pueden evitar si se introduce una capa intermedia conductora de metal noble, que sirva como barrera de difusión para los átomos de oxígeno, y por lo tanto, evite cualquier oxidación significativa del soporte de titanio [20].

El óxido de plomo preparado electroquímicamente exhibe una mayor actividad electroquímica comparado con el óxido de plomo preparado químicamente. El origen de esta actividad está relacionada a su no estequiometría. Especies hidrogenadas han sido identificadas en el PbO_2 ,

tales como agua y grupos OH⁻. La fórmula no estequiométrica del PbO₂ puede ser escrita como PbO_{2-δ}.mH₂O, pero la fórmula más compleja: (Pb⁴⁺)_{1-x-y}(Pb²⁺)_y(O²⁻)_{2-4x-2y}(OH⁻)_{4x+2y} es preferible porque toma en cuenta x, la fracción de catión vacante además de y, la fracción de cationes Pb²⁺ presentes en la red. Otros cationes pueden ser incorporados en la red e influenciar en su estabilidad. Sin embargo, estudios con difracción de neutrones, no proveen evidencia de vacancias de plomo o de oxígeno, y por ello, la fórmula general puede ser escrita así: (Pb⁴⁺)_{1-x/2}(Pb²⁺)_{x/2}(O²⁻)_{2-x}(OH⁻)_x o finalmente (Pb⁴⁺)_{1-x/2}(Pb²⁺)_{x/2}(O²⁻)₂(H⁺)_x [25].

En el electrodo de PbO₂, la descarga anódica de agua produce radicales OH⁻ adsorbibles, los cuales son la fuente de átomos de oxígeno que serán transferidos a los productos de oxidación, además actuarán como especies intermediarias de la generación anódica de oxígeno. Las reacciones anódicas son ilustradas a continuación, en las cuales M□ representa un sitio vacío superficial, M[OH] es el sitio ocupado, R es el reactante y RO es el producto en la reacción de transferencia de oxígeno [26].



La reacción de formación de oxígeno:



Existe una competencia entre la reacción de transferencia de oxígeno al compuesto orgánico, y la reacción de formación de oxígeno. Un aumento de R provoca una disminución en la velocidad de generación de oxígeno, ya que el R en exceso reacciona con el OH⁻ adsorbido [26].

El electrodeposición de PbO₂ se ha estudiado en una variedad de sustratos: platino, oro, grafito, grafito vítreo, óxido de estaño, titanio, acero inoxidable y plomo. Cuando el electrodeposición del PbO₂ ocurre en medio

ácido, la forma β es la que predomina, mientras que la forma α es depositada preferentemente en medio básico. La estructura del α -PbO₂ es más compacta que la del β -PbO₂, que es más porosa, lo que produce un mejor contacto entre las partículas [25].

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y DE EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS

2.3.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada para caracterizar electrodos, y es muy conveniente en estudios iniciales de un sistema. Se pueden llevar a cabo muchos experimentos en pocos minutos. Además, los datos se presentan en una forma que permite una rápida interpretación cualitativa sin recurrir a cálculos detallados. Por lo tanto, la percepción alcanzada a partir de un experimento puede ser inmediatamente utilizada para el diseño del siguiente. Los voltagramas cíclicos son susceptibles de un análisis cuantitativo para proporcionar parámetros cinéticos, aunque es más difícil solventar problemas experimentales, como la interferencia de corriente capacitativa, es por esto que los métodos de salto de potencial son superiores en esta tarea [12].

La forma de la señal potencial- tiempo utilizada para llevar a cabo la voltametría cíclica se muestra en Figura 15.

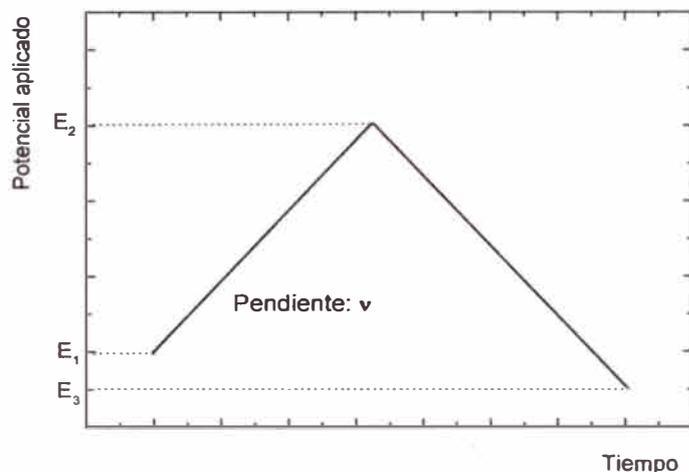


Figura 15. Perfil potencial- tiempo utilizado en voltametría cíclica [12].

Esencialmente, se barre el potencial a través de un rango donde se produce una reacción electroquímica y posteriormente se invierte el sentido de barrido con el objetivo de definir si el producto de la transferencia electrónica es estable o, si los intermediarios de reacción o el producto final son electroactivos [12].

Las variables particulares de la voltametría cíclica son:

- Los potenciales límites: E_1 , E_2 y E_3 .
- La dirección de barrido inicial.
- La velocidad de barrido de potencial, v .

Con los equipos modernos, estas variables pueden ser modificadas con el simple movimiento de un mando. Los límites de potencial definen las reacciones electroquímicas que permitimos que se produzcan. Normalmente, el experimento comienza a partir de un potencial donde no hay reacción electroquímica ($j = 0$) y se barre el potencial hacia valores positivos para estudiar oxidaciones y hacia valores negativos para estudiar reducciones. La velocidad de barrido de potencial define de forma efectiva la escala de tiempo en la que se examina el proceso químico. Normalmente se utilizan velocidades de barrido de potencial en el rango $20- 500 \text{ mV s}^{-1}$ para permitir que los resultados se representen directamente en una computadora. El investigador puede también encontrar útil:

- Observar el efecto de detener el barrido a un potencial seleccionado por un periodo de tiempo y entonces, reiniciar el barrido.
- Notar la diferencia entre el primer barrido y el barrido enésimo.

Solamente se puede usar el primer barrido para el cálculo de parámetros cinéticos (es posible definir las condiciones iniciales sólo para el primer barrido). El barrido enésimo mostrará picos alargados por la acumulación de productos dentro de la capa de reacción.

Además, la información obtenida por variación de los límites de potencial y la velocidad de barrido puede ser ampliada modificando otras variables experimentales tales como la concentración de los reactivos, pH, temperatura, etc [12].

2.3.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de, aproximadamente, 0,1 Å a 25 Å [27].

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una gran cantidad de información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos se han deducido directamente de estudios de difracción. Además, tales estudios han aportado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos. La difracción de rayos X es en la actualidad de primordial importancia en la elucidación de estructuras de productos naturales complejos tales como esteroides, vitaminas y antibióticos. También proporciona un método adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Por ejemplo, el método de polvo cristalino permite determinar el porcentaje de KBr y NaCl en una mezcla sólida de estos dos compuestos. Otros métodos analíticos proporcionan sólo los porcentajes de K^+ , Na^+ , Br^- y Cl^- en la muestra. Los métodos de rayos X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química [27].

2.3.3. Estabilidad electroquímica

Uno de los parámetros más importantes en la elección de los electrodos es su estabilidad, ya que es necesario que el potencial del electrodo se mantenga constante durante todo el proceso electroquímico. En la prueba de estabilidad electroquímica se calcula el tiempo durante el cual el electrodo mantiene su actividad catalítica dentro de los límites previstos, es por ello que a esta prueba también se le conoce como determinación del tiempo de vida útil. La determinación del tiempo de vida real de un electrodo es muy difícil de obtener a menos que se lleven a cabo experimentos extremadamente largos o bien evaluaciones después de largos periodos de uso. Sin embargo, se dispone de ensayos acelerados, que si bien es cierto no reproducen exactamente las condiciones de operación, permiten evaluar la estabilidad del material a utilizar como electrodo. El tiempo de vida está directamente relacionado con la pérdida mecánica de la capa activa (erosión), con la formación de óxidos no conductores derivados de la subcapa o del soporte metálico (pasivación) y con la degradación del material activo [20].

El valor del tiempo de vida útil es un factor fundamental para posicionamiento a nivel industrial, ya que muchos electrodos con muy buenas propiedades electrocatalíticas presentan baja estabilidad. Los electrodos dimensionalmente estables (DSA) son particularmente estables, logrando superar fácilmente las 2000 horas de uso a las densidades de corriente de operación y con un comportamiento electrocatalítico estable. Una forma de evaluar la estabilidad del electrodo es someterlo a electrólisis anódica en condiciones extremas de corriente y temperatura. Si se mantienen condiciones galvanostáticas es de esperar que el deterioro del electrodo llegue a afectar el material del soporte elevando su resistencia y por lo tanto incrementando el potencial. Se considera que una diferencia de potencial de 5 V sobre el valor inicial es evidencia de la desactivación del electrodo, por lo que se dice que ha llegado al final de su vida útil [14, 28].

En Figura 16 se muestra la tendencia general del potencial de un ánodo DSA con el tiempo en la reacción de producción de oxígeno a densidad de corriente constante. Se puede observar que al inicio el

potencial del electrodo es estable, sin embargo después de un determinado tiempo de operación ocurre un brusco incremento de potencial, lo que evidencia una falla en el sistema electroquímico. En este punto se dice que el electrodo se ha "desactivado" [28].

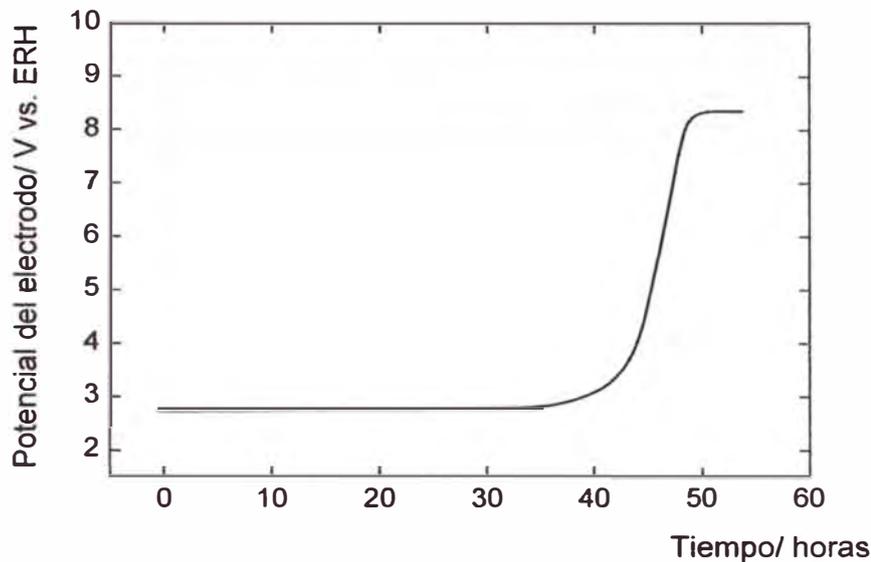


Figura 16. Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno [28].

En general para todos los electrodos DSA de oxígeno existen varios posibles mecanismos de desactivación:

- Pasivación del sustrato metálico.
- Disolución del depósito.
- Decapado del depósito.

La desactivación de estos electrodos suele ocurrir por una combinación de los diversos mecanismos. Se observa que hay dos interfaces clave que controlan la estabilidad de estos sistemas: la interfase sustrato- óxido y la interfase óxido- disolución [28].

La pasivación del sustrato afecta a la interfase sustrato- óxido y es el mecanismo de desactivación más frecuente en electrodos que operan a elevadas densidades de corriente. Este cambio es atribuido a la formación de una capa aislante de TiO_2 entre el sustrato metálico y la capa de óxidos.

En electrodos preparados mediante descomposición térmica es difícil evitar la formación de un óxido superficial de TiO_{2-x} . Este óxido es conductor a causa de los defectos estructurales que tiene. Se produce la desactivación por pasivación cuando este óxido no estequiométrico es transformado electroquímicamente en el óxido estequiométrico TiO_2 , no conductor. Una forma de evitar o retrasar la formación del óxido aislante es la adición de un óxido capaz de crear disoluciones sólidas conductoras con el TiO_2 , como por ejemplo el iridio que forma óxidos mixtos del tipo $\text{Ir}_x\text{TiO}_{(1-x)}\text{O}_2$. La desactivación de este tipo de electrodos de óxidos mixtos se produce por la migración del metal noble desde la interfase sustrato- capa de óxidos hacia la capa de óxidos externos [28].

El otro mecanismo de desactivación afecta principalmente a la interfase óxido- disolución, como es el caso del consumo de la capa electroactiva. Este es el mecanismo de desactivación más probable cuando se trabaja a densidades de corriente bajas o moderadas. Las causas de esta desactivación son principalmente por ataque químico de la superficie, corrosión electroquímica de la capa de óxidos o erosión de la capa, por desprendimiento de partículas externas mal adheridas a la superficie. Un caso particular de este mecanismo de desactivación se da cuando, durante el proceso anódico, se producen modificaciones químicas en el electrodo, las cuales modifican sus propiedades conductoras [28].

El último mecanismo de desactivación es el de decapado del depósito. En este caso tienen gran influencia las dos interfases. Si el depósito de óxidos metálicos es poroso suele suceder que el electrolito alcance el soporte de titanio. Por ejemplo, en presencia de iones F^- en disoluciones ácidas se pueden producir reacciones de formación de complejos $\text{H}_2(\text{TiF}_6)$, lo que lleva a un rápido decapado del electrodo y su consecuente desactivación [28].

2.3.4. Potencial de Óxido- Reducción (ORP)

El electrodo ORP es un dispositivo que nos permite determinar la cantidad de especies oxidantes presentes en una disolución, aún cuando no podamos identificar con él, de qué especies oxidantes se trata. El electrodo

ORP es en realidad un sistema compuesto por tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino; un contraelectrodo de plata; y un electrodo de referencia, por lo general un electrodo de plata sumergido en una disolución de KCl 3,5 M saturada con AgCl. El equipo mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo, afectado por las especies oxidantes en la disolución, y el electrodo de referencia [29].

En una disolución con una concentración de oxidantes exactamente igual a la concentración de agentes contaminantes reductores, la diferencia de potencial generada sería cero. Si agregamos especies oxidantes a la disolución, éstas sustraen electrones de la superficie del electrodo de platino, el electrodo se carga en forma positiva y se establece la diferencia de potencial que será medida contra el electrodo de referencia [30].

En Figura 17 podemos observar un esquema del electrodo ORP y del electrodo de referencia que es parte de él [29, 30].

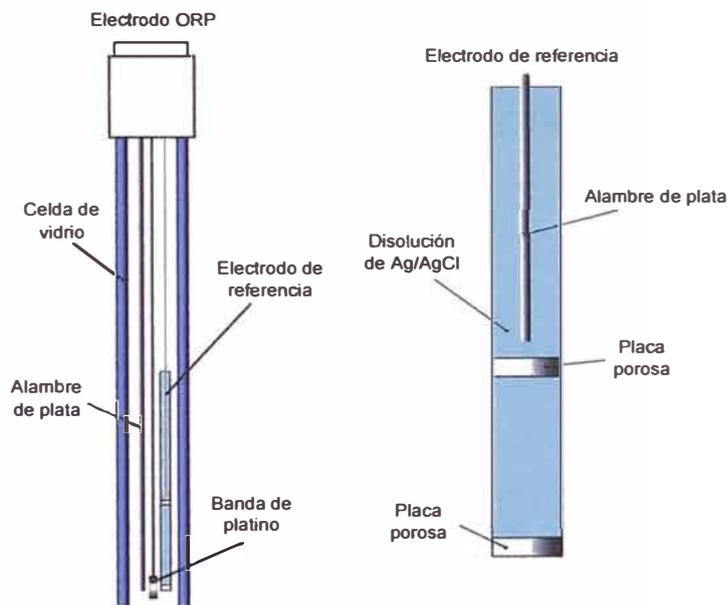


Figura 17. Electrodo ORP y electrodo de referencia Ag/AgCl [29, 30].

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL
PRIMERA PARTE: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y
EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

3.1. EQUIPO EXPERIMENTAL Y REACTIVOS

3.1.1. Equipo experimental

- Sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de 18,2 M Ω .cm medida a 25°C.
- Mufla MOBERSAL Modelo JB20.
- Galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE 5.
- Equipo de absorción atómica Analyse 2000 PERKIN ELMER
- Agitador magnético CAT M6.1.
- Espectrofotómetro SHIMADZU UV- 1201V.
- pH metro HACH modelo EC- 20.
- Electrodo ORP SCHOTT GERATE.

3.1.2. Reactivos

Reactivo	Calidad	Marca
H ₂ SO ₄ 96%	<i>ultrapure</i>	MERCK
Láminas deTitanio	99% de pureza	GOODFELLOW
Acetona	<i>pro analysi</i>	FERMONT
H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
C ₂ H ₅ OH	<i>pro analysi</i>	FERMONT
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
HNO ₃ 65%	<i>pro analysi</i>	FLUKA
Pb(CH ₃ COO) ₂	<i>pro analysi</i>	FERMONT
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
Tritón X	<i>pro analysi</i>	J. K. BAKER
NaCl	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
KNO ₃	<i>pro analysi</i>	RIEDEL- DE HAËN
NaOH	<i>pro analysi</i>	MERCK
Anaranjado de metilo	<i>pro analysi</i>	CARLO ERBA
HCl 37%	<i>pro analysi</i>	MERCK
NaH ₂ PO ₄	<i>pro analysi</i>	FERMONT

3.2. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

El electrodo de espinela de cobalto se preparó mediante descomposición térmica, en tanto que el electrodo de dióxido de plomo se preparó por electrodeposición. Para ambos recubrimientos se utilizó titanio como material de soporte. El titanio es uno de los metales de más alta estabilidad química, electroquímica y térmica, además presenta una alta conductividad y baja densidad. La superficie del metal soporte se recubre con una fina capa de platino, lo cual asegura una óptima conductividad bajo las condiciones de operación [20].

3.2.1. Preparación del electrodo de espinela de cobalto

La preparación del electrodo de espinela se realizó mediante la técnica de descomposición térmica [15], la cual consiste en impregnar el soporte con una disolución precursora que contenga a los cationes que se desea incorporar a la estructura final, y posteriormente calentar el soporte humedecido hasta descomponer a los aniones de la disolución. En nuestro caso, se utilizó como soporte, una lámina de titanio 99,99%, cortada en forma de cuadrado de 1,0 cm de lado, a la cual le fue soldada un alambre de 5 cm de largo del mismo material. El soporte así elaborado fue desengrasado con acetona y posteriormente atacado químicamente con una disolución de ácido oxálico al 10% a ebullición durante una hora. El tratamiento produjo una superficie rugosa apropiada para la adhesión de los óxidos. La disolución precursora fue preparada utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disuelto en etanol con una concentración 1,0 M y acidificada con HNO_3 ; la cual fue aplicada utilizando una brocha suave, humedeciendo la superficie del soporte. Las etapas fueron las siguientes:

- Impregnación de la disolución.
- Secado en estufa a 80 °C por 5 minutos.
- Tratamiento térmico a 350 °C por 10 minutos.
- Enfriado y repetición de todo el proceso.

Culminada la aplicación de 23 capas según los pasos descritos anteriormente, se realizó un tratamiento térmico final a 350 °C con la

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

finalidad de conseguir la descomposición total de las sales precursoras y homogenizar el óxido formado [21]. Podemos apreciar la apariencia final del electrodo de Ti/Co₃O₄ en Figura 18.

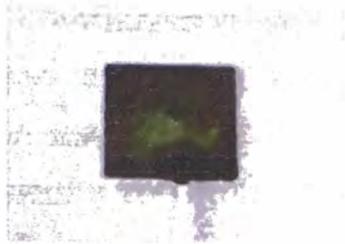


Figura 18. Electrodo de espinela de cobalto soportada sobre titanio.

En promedio, se consigue para los electrodos una masa de recubrimiento por unidad de área de 3,35 mg/cm².

3.2.2. Preparación del electrodo de dióxido de plomo

La técnica utilizada para la preparación del electrodo de PbO₂ fue de electrodeposición anódica [20], la cual consiste en generar electroquímicamente al óxido a partir de una sal precursora. Se utilizó un soporte de titanio al cual se le aplicó el mismo tratamiento mencionado anteriormente. El depósito de PbO₂ se realizó electrolíticamente a partir de una disolución de formulación mostrada en Tabla 3.

Tabla 3. Formulación de la disolución electrolítica para el electrodeposición de PbO₂ [20].

Reactivos	Formulación por cada 100 mL de disolución
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	24,55 g
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0,5 g
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,5 g
HNO ₃ al 60%	7 mL
Tritón X	0,1 mL

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

Como contraelectrodo se utilizó una lámina de cobre, empleando una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 durante 90 minutos a una temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

El Tritón X, un aditivo humectante, evita que alguna burbuja pueda quedar ocluida constituyendo una barrera del crecimiento. Este aditivo reduce la tensión superficial de la burbuja, por lo que ésta puede desprenderse con mayor facilidad [31].

A. Velichenko y colaboradores [32] proponen un mecanismo para la formación de PbO_2 . La primera etapa es la generación OH quimisorbido, en el electrodo; posteriormente esta especie interactúa con los cationes Pb^{2+} dando origen al $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$, una especie intermediaria soluble de Pb^{3+} , la cual es oxidada electroquímicamente produciendo PbO_2 . Podemos apreciar la apariencia final del electrodo de Ti/PbO_2 en Figura 19.

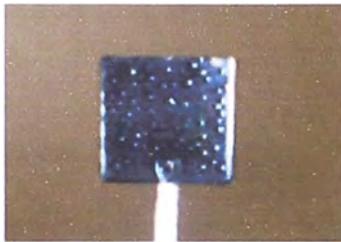


Figura 19. Electrodo de dióxido de plomo soportado sobre titanio.

En promedio, se consigue para los electrodos una masa de recubrimiento por unidad de área de 106 mg/cm^2 .

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS

Antes de llevar a cabo la voltametría cíclica de los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ y de Ti/PbO_2 , realizamos una voltametría de platino en ácido sulfúrico $0,5 \text{ M}$, con el fin de ajustar el sistema a las condiciones óptimas.

El agua utilizada para la preparación de todas las soluciones se obtuvo de un sistema MILLIPORE MILLI Q PLUS con una resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ medida a 25°C . Como electrolitos soporte se emplearon soluciones de H_2SO_4 y de NaOH . Las soluciones ácidas fueron preparadas a partir de los respectivos ácidos concentrados. Las soluciones de NaOH se prepararon utilizando granallas de NaOH . Se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos antes de iniciar las pruebas.

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

3.3.1. Voltametría cíclica de platino en H₂SO₄ 0,5 M

El electrodo de platino, después de ser sometido a un tratamiento térmico, es sumergido en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M a un potencial de 0,5 V frente a un electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl) y utilizando un contraelectrodo de platino. Se inicia el ciclado en sentido catódico a 20 mV/s y se observa que después del ciclo 10, el voltagrama se estabiliza. En Figura 20 se muestra el voltagrama de platino obtenido a potenciales comprendidos entre -0,22 y 1,35 V (vs. Ag/AgCl).

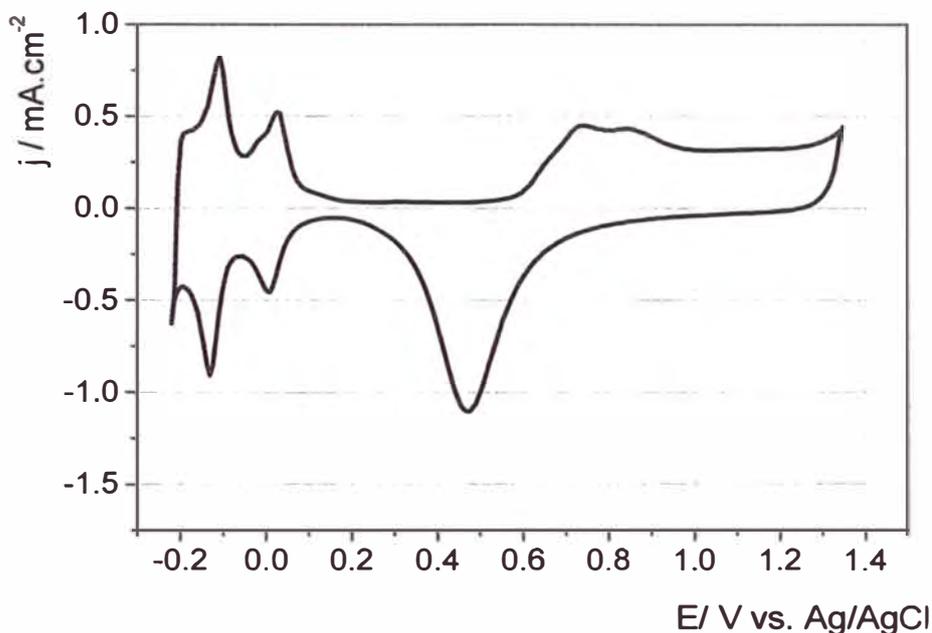


Figura 20. Voltagrama estabilizado del electrodo de platino en disolución de H₂SO₄ 0,5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En el voltagrama es posible observar en el rango de 0,22 a 0,1 V, los picos característicos de adsorción de hidrógeno. A partir de 0,6 V con dirección anódica se produce la quimisorción de oxígeno, formando una película de óxido de platino superficial. A 1,35 V se inicia la formación de oxígeno molecular. En el correspondiente barrido catódico se observa la formación de un pico bastante simétrico de reducción del óxido de platino, el cual se inicia a 0,7 V, dando lugar a una región corta correspondiente a la

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

doble capa. A 0,1 V se inicia la adsorción- desorción de hidrógeno y finalmente a -0,2 V se inicia la formación de hidrógeno molecular.

3.3.2. Voltametría cíclica del Co_3O_4

En Figura 21 podemos observar el voltagrama estabilizado de un electrodo de espinela de cobalto soportado en titanio, $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$, sumergido en una disolución de NaOH 0,5 M, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. En el voltagrama se puede apreciar el perfil característico de este tipo de electrodos.

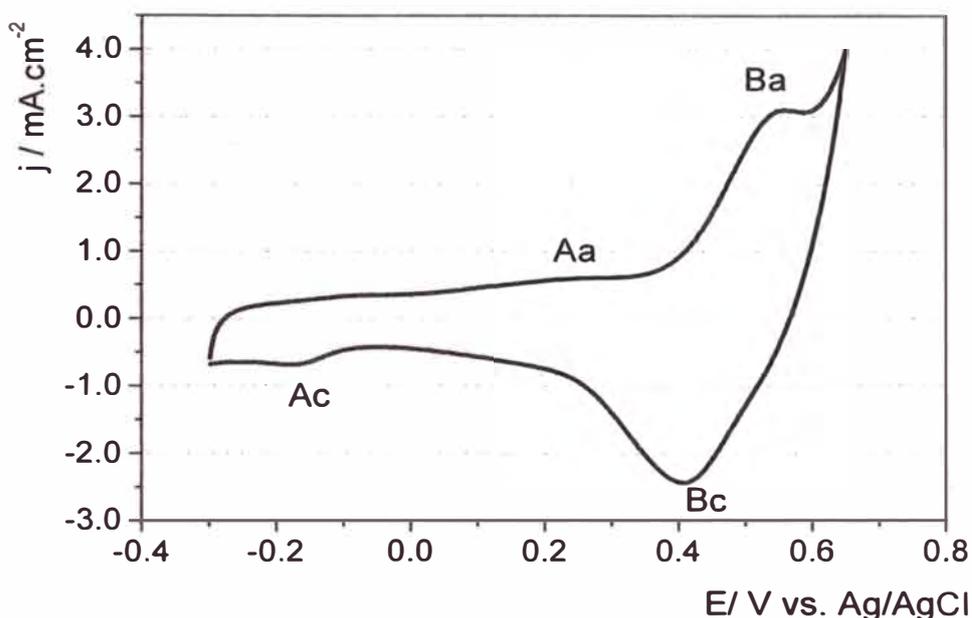


Figura 21. Voltagrama estabilizado del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en una disolución de NaOH 0,5 M. La velocidad de barrido es 20 mV/s.

En el barrido en sentido positivo se observan dos picos de oxidación, el primero a 0,25 (Aa) y el segundo a 0,5 V (Ba). Ambos picos presentan sus correspondientes picos de reducción en el barrido negativo, a -0,18 V (Ac) el primero y a 0,4 V (Bc) el segundo.

Los dos picos están relacionados a procesos rédox superficiales, el primero a la transformación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, y el segundo a la transformación $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. A potenciales mayores a 0,55 V observamos un pico de alta

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

intensidad de corriente asociado a la formación de oxígeno [33]. Resultados similares fueron obtenidos por A. La Rosa Toro [34].

3.3.3. Voltametría cíclica del PbO_2

En Figura 22 podemos observar el voltagrama estabilizado de un electrodo de dióxido de plomo soportado en titanio, Ti/PbO_2 , en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino.

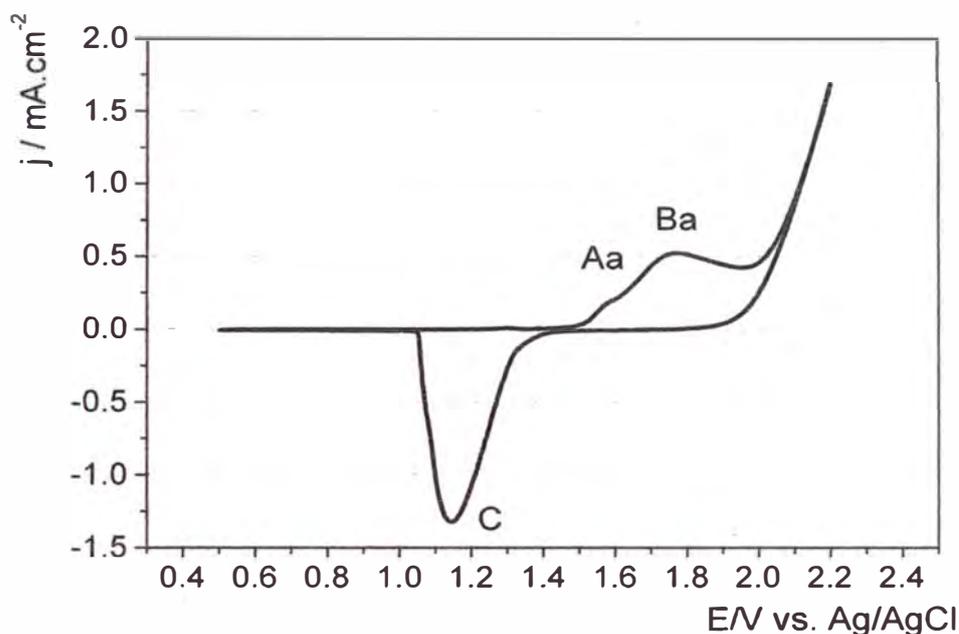


Figura 22. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/PbO_2 en una disolución de H_2SO_4 0,5 M. La velocidad de barrido es 20 mV/s.

En el barrido en sentido anódico, se observan dos picos, éstos corresponden a la formación del $\alpha\text{-PbO}_2$ (Aa) a 1,55 V y del $\beta\text{-PbO}_2$ (Ba) a 1,75 V. Un pico de reducción es observado a 1,15 V (C), el $\beta\text{-PbO}_2$ de la capa superficial se transforma en PbSO_4 , el cual pasiva la superficie del electrodo. El pico de reducción es ancho debido a que el proceso involucra a dos compuestos: dióxido de plomo y sulfato de plomo, y necesita la difusión de protones y de ácido sulfúrico dentro de la masa activa. El pico de

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

alta intensidad producido a potenciales mayores a 2,0 V corresponde a la formación de oxígeno [31].

3.4. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.4.1. DRX del Ti/Co₃O₄

El electrodo de Ti/Co₃O₄ fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Bruker AXS Serie D8 Advance con fuente de radiación Cu Ka y longitud de onda de 1,54178 Å.

El difractograma se presenta en Figura 23. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina del electrodo de Ti/Co₃O₄ corresponde a la espinela de cobalto, como se muestra en la comparación con el patrón DRX de Co₃O₄ [21, 35]. Se observan picos adicionales pertenecientes al soporte de titanio.

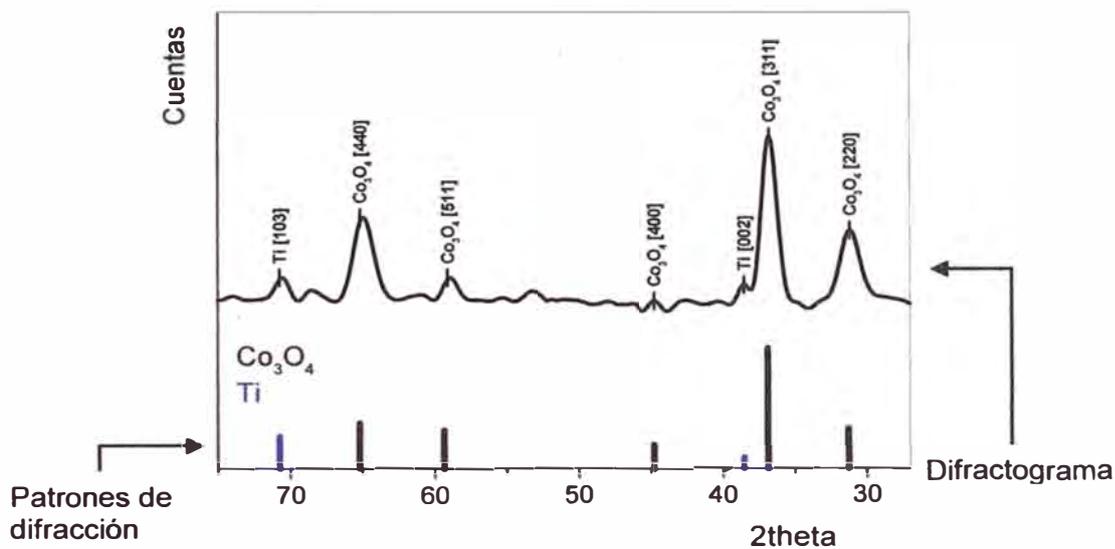


Figura 23. Difractograma del electrodo de Ti/Co₃O₄ y patrones de difracción de Co₃O₄ y de Ti [21, 35].

Tabla 4. Ángulos de difracción de Co_3O_4 [35].

<i>(hkl)</i>	2theta
(220)	31,25
(311)	44,82
(400)	36,97
(511)	59,19
(440)	65,20

3.4.2. DRX del Ti/ PbO_2

Para el análisis por difracción de rayos X del electrodo de Ti/ PbO_2 se utilizó tubo de Cu en un difractómetro modelo XRD- 600 con energía de 40 KV y 30 mA. En Figura 24 podemos apreciar el difractograma del dióxido de plomo soportado en titanio y los patrones DRX del β - y del α - PbO_2 [36, 37]. De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura cristalina del electrodo corresponde a dióxido de plomo. Podemos observar que predomina la forma beta, como era previsible, puesto que llevamos a cabo el electrodeposición en medio ácido, medio en el cual se favorece la formación del β - PbO_2 .

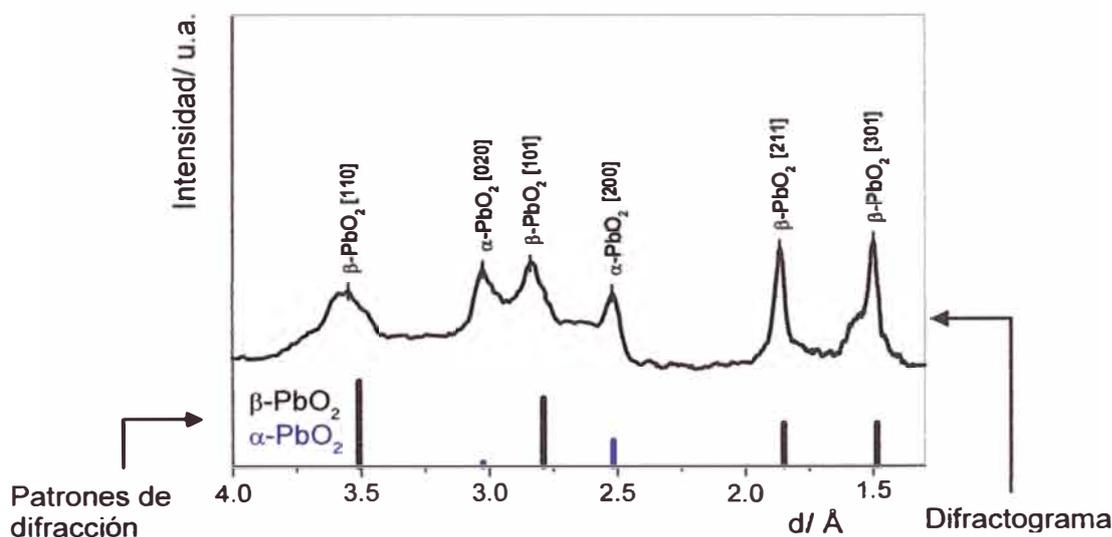


Figura 24. Difractograma del electrodo de Ti/ PbO_2 y patrones de difracción de $\beta\text{-PbO}_2$ y de $\alpha\text{-PbO}_2$ [36, 37].

Tabla 5. Valores 'd' del α - y β - PbO₂ [36, 37].

<i>(hkl)</i>		d
β	(301)	1,49
	(211)	1,86
	(101)	2,83
	(110)	3,55
α	(200)	2,52
	(020)	3,21

3.5. PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS

Cualquier electrodo utilizado para la oxidación- eliminación de moléculas orgánicas debe presentar, además de un sobrepotencial de oxígeno elevado y una buena respuesta electroquímica, una gran estabilidad en las extremas condiciones anódicas de trabajo. La reacción utilizada para poner de manifiesto la estabilidad del electrodo fue la reacción de formación de cloro a temperatura ambiente y a pH 5,8. A este valor de pH el electrodo fue sometido a una intensidad de corriente de 1,0 A. La variación de potencial del electrodo fue monitoreada en el tiempo. Para esto se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y titanio como contraelectrodo. La variación del potencial del electrodo es registrada con un multímetro conectado a una PC (programa MAS_VIEW). Cuando se produjo una subida brusca de potencial, dimos por finalizada la experiencia, ya que asociamos esa subida brusca con un gran aumento en la resistencia del electrodo [20].

La prueba de estabilidad se llevó a cabo en un recipiente con 8 L de disolución de NaCl al 6% (Figura 25).

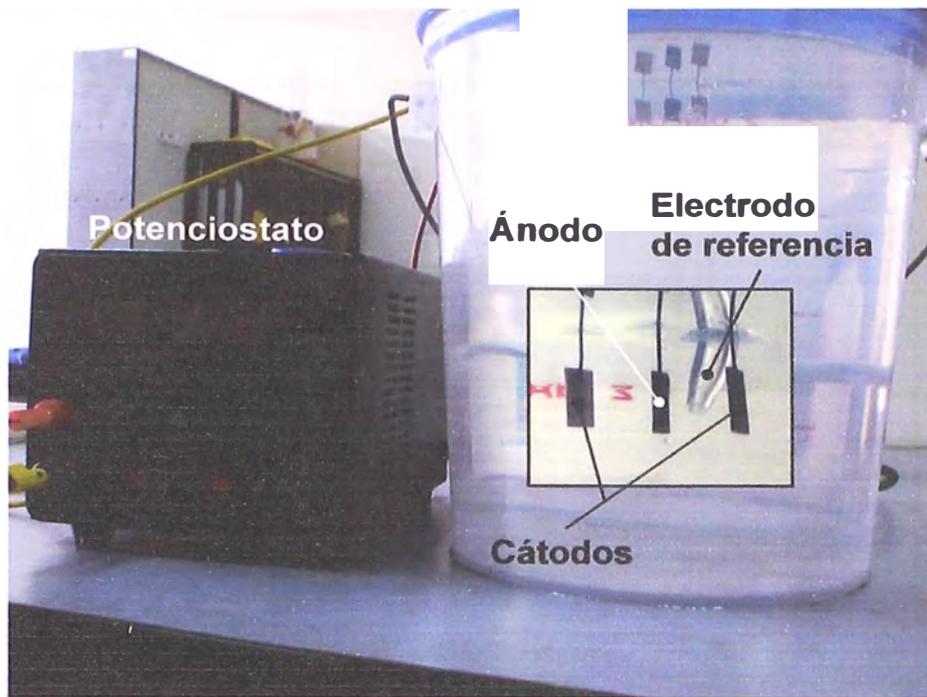


Figura 25. Equipo utilizado para llevar a cabo la prueba de estabilidad.

3.5.1. Prueba de estabilidad del electrodo de Ti/Co_3O_4

En Figura 26 es presentado el potencial frente al tiempo, de un electrodo de espinela de cobalto soportada en titanio, Ti/Co_3O_4 , con una masa de recubrimiento de $3,8 \text{ mg/cm}^2$ de área, en una disolución de NaCl 6% a pH 5,8.

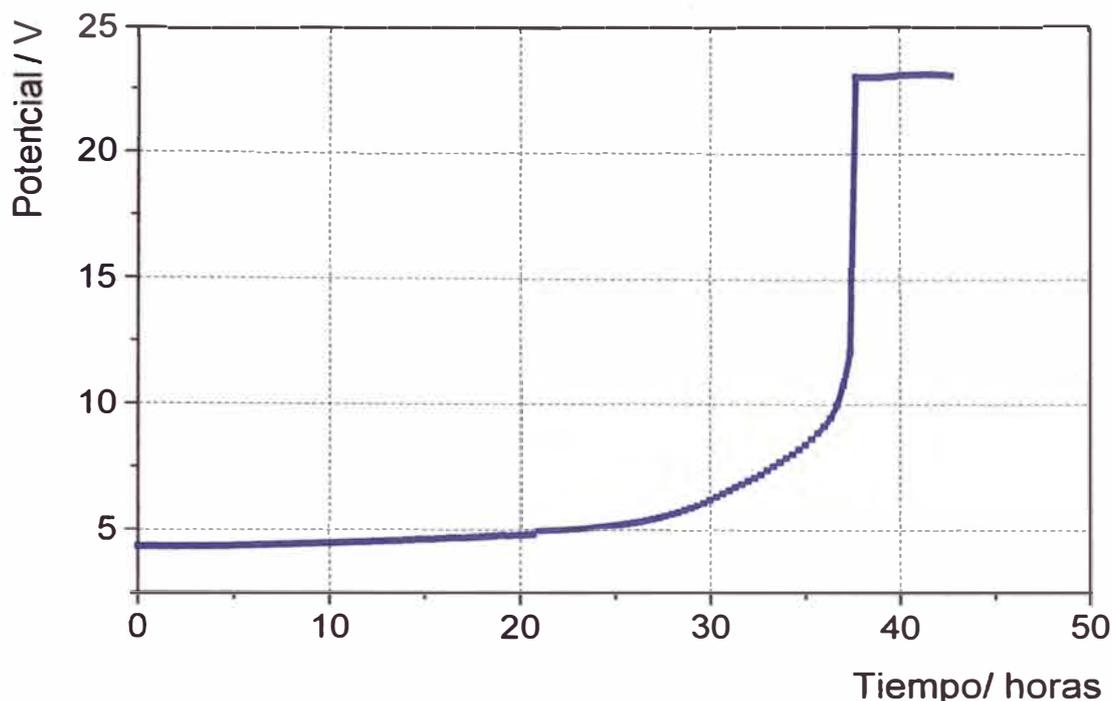


Figura 26. Variación de potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co₃O₄ en una disolución de NaCl 6% durante 43 horas con una densidad de corriente de 0,5 mA/cm².

Podemos observar, que en las condiciones de trabajo, el electrodo experimenta un brusco aumento de potencial a las 30 horas.

El electrodo de espinela de cobalto es preparado mediante descomposición térmica a elevadas temperatura, por ello es difícil evitar la formación de un óxido superficial de TiO_{2-x}. Este óxido es conductor a causa de los defectos estructurales que tiene, pero no es tan conductor como la capa de óxidos externa depositada. En el transcurso de la electrólisis este óxido no estequiométrico es transformado electroquímicamente en el óxido estequiométrico TiO₂, no conductor [28].

Estudios anteriores reportan que un electrodo de Ti/Co₃O₄ preparado de la misma forma que nuestro electrodo de trabajo, funcionando como ánodo en un celda de electrólisis con NaOH 0,1 M como electrolito y con una densidad de corriente de 100 mA/cm², mostró un valor de tiempo de vida útil cercano a las 6000 horas [21]. Es de destacar el elevado valor de

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

este resultado en comparación a las 30 horas que soporta en NaCl 6%. Se realizó un seguimiento de la pérdida de masa del electrodo en el tiempo. Los resultados se presentan en Figura 27 y en Tabla 6.

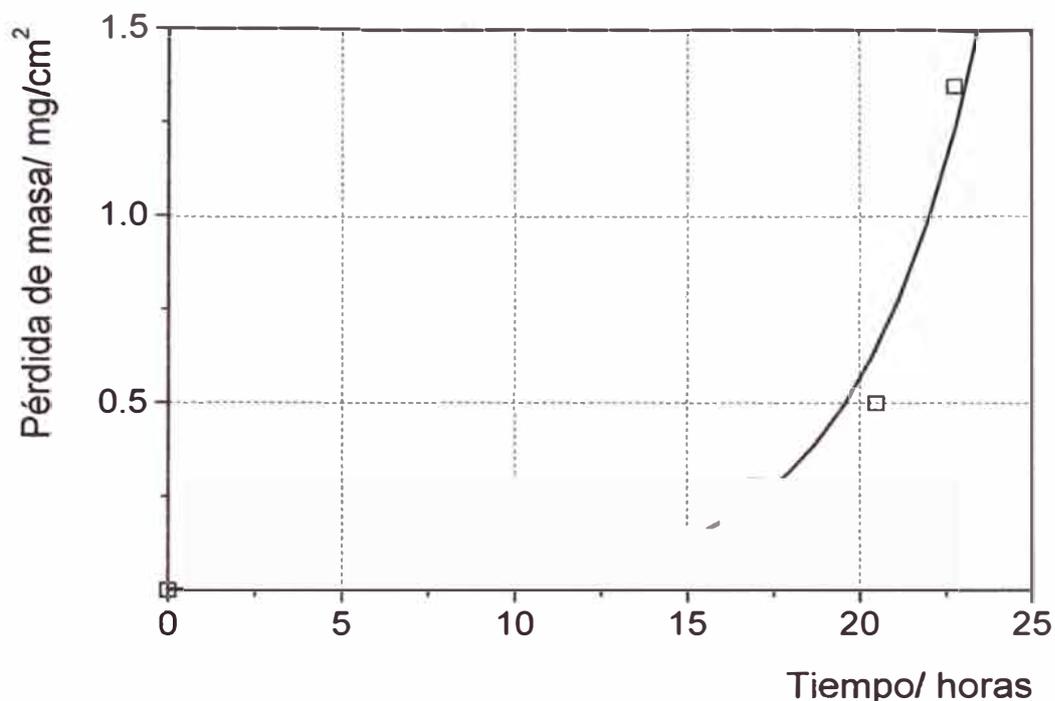


Figura 27. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ en NaCl 6% durante 23 horas a $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Tabla 6. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ en NaCl 6% durante 23 horas a $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Tiempo de electrólisis/ horas	Pérdida de masa/ mg
11,85	0,085
16,9	0,27
20,5	0,50
22,75	1,35

En las primeras 12 horas de funcionamiento, no hay una pérdida considerable en la masa del electrodo, se han desprendido tan solo

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

0,085 mg/cm² de recubrimiento. En las siguientes 10 horas de funcionamiento la pérdida de masa es mucho mayor, 0,415 mg/cm². Al cabo de 23 horas, el electrodo ha perdido 1,35 mg/cm²; es decir, el 51,2% de recubrimiento.

El electrodo queda completamente destruido a las 30 horas de funcionamiento. Parece ser que el cloruro, un anión muy corrosivo, ataca al soporte. En Figura 28 observamos al electrodo de Ti/Co₃O₄ al concluir la prueba de estabilidad.



Figura 28. Electrodo de Ti/Co₃O₄ al finalizar la prueba de estabilidad.

3.5.2. Prueba de estabilidad del electrodo de Ti/PbO₂

En Figura 29 se presenta el potencial frente al tiempo, para un electrodo de dióxido de plomo soportado en titanio, Ti/PbO₂, con una masa de recubrimiento de 106 mg/cm² en una disolución de NaCl 6% a pH 5,8.

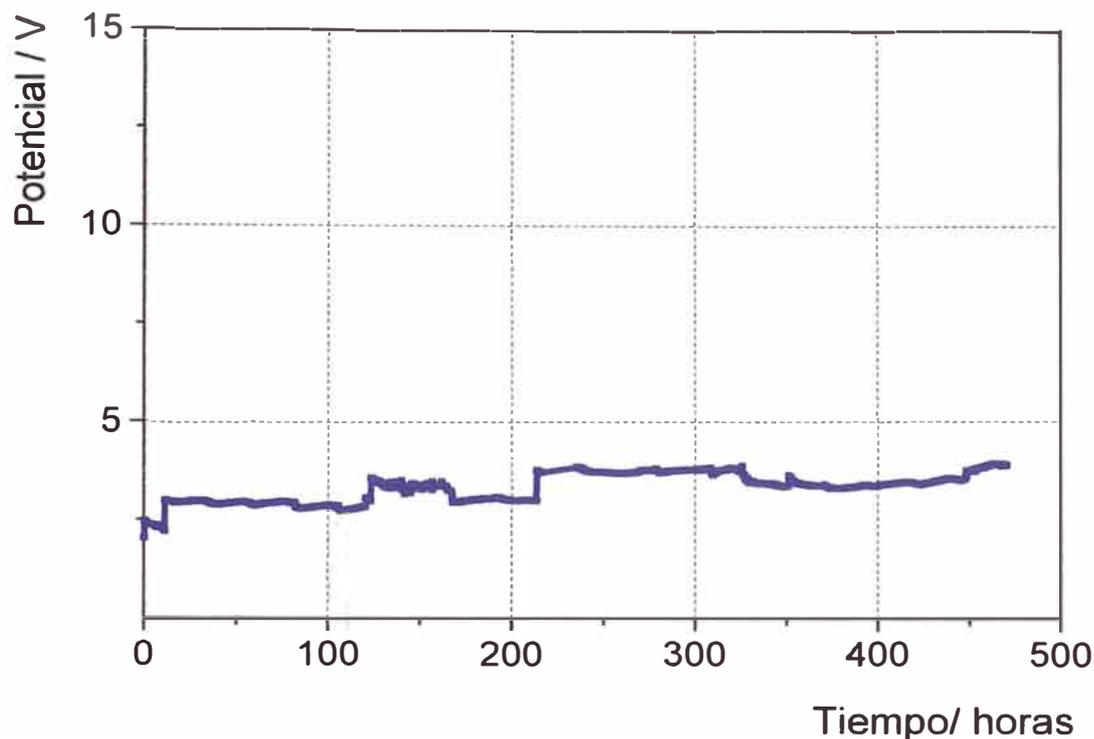


Figura 29. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/PbO₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm².

El electrodo de Ti/PbO₂ soporta las condiciones de la electrólisis por mucho más tiempo que el electrodo de Ti/Co₃O₄. El potencial del electrodo se mantiene en el rango de 2,5- 4V durante las 456 horas de funcionamiento. No apreciamos un salto brusco de potencial durante todo el tiempo de electrólisis.

Algunas partículas del recubrimiento son observadas en el fondo del recipiente cumplidas 72 horas de la experiencia. Sin embargo, pasadas las primeras 300 horas, se mantiene un espesor suficiente de la capa de óxido como para cubrir completamente al soporte de titanio platinizado. Se hizo un seguimiento de la pérdida de masa en el tiempo, y los resultados se presentan en Figura 30 y en Tabla 7.

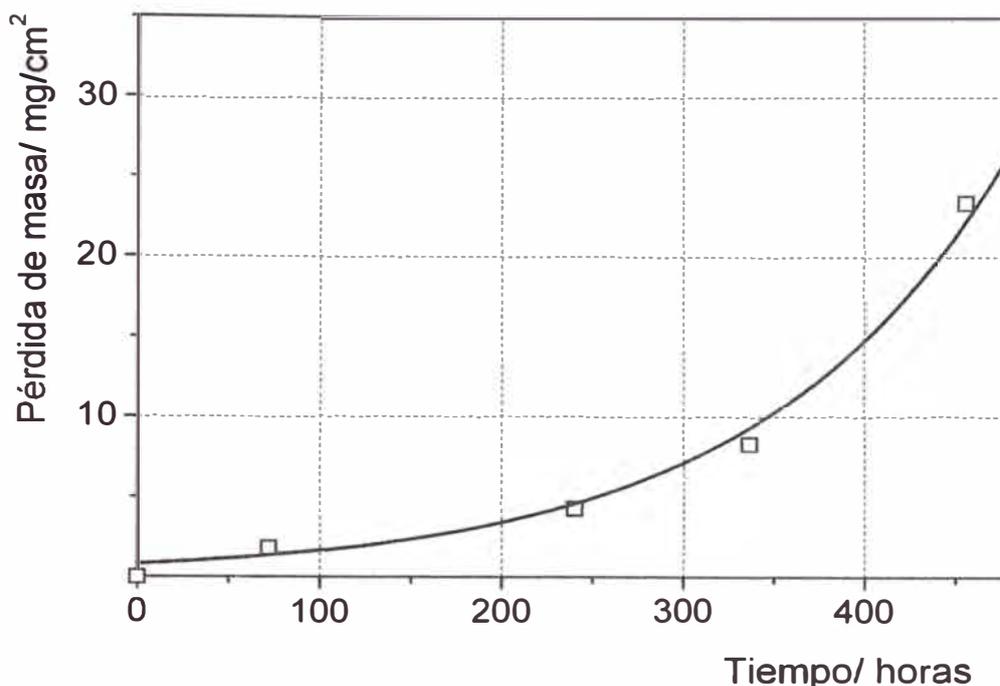


Figura 30. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/PbO₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm².

Tabla 7. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/PbO₂ en NaCl 6% durante 456 horas a 0,5 A/cm².

Tiempo de electrólisis/ horas	Pérdida de masa/ mg
72	1,8
240	4,3
336	8,3
456	23,45

En las primeras 72 horas de funcionamiento, el electrodo ha perdido una masa de 1,8 mg/cm² (1,7%). Al cabo de 240 horas se han desprendido 4,3 mg/cm² de recubrimiento (4%). A las 336 horas de funcionamiento, cuando ya se han desprendido 8,3 mg/cm² (7,8%), observamos en los lados del electrodo una fina capa de PbO₂, al parecer muy afianzada al soporte, la

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

cual protege al titanio del ataque de los aniones cloruro. Después de 456 horas de trabajo, la masa de recubrimiento desprendida es $23,45 \text{ mg/cm}^2$ (22,12%). En este punto, aunque todavía no se había producido la subida brusca de potencial, dimos por finalizada la prueba de estabilidad, tomando en cuenta que se había desprendido ya, casi una cuarta parte del recubrimiento.

L. Andrade y colaboradores [18] someten a un electrodo de PbO_2 , soportado sobre titanio platinizado, a una prueba de estabilidad en una disolución de H_2SO_4 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 horas y reportan una pérdida de 0,585% de la masa de recubrimiento. El origen de estos desprendimientos se puede relacionar con las tensiones presentes en el recubrimiento durante su formación. Se ha sugerido que estas tensiones se deben a que, durante el crecimiento del recubrimiento, el proceso de cristalización está muy lejos de un estado de equilibrio [20].

Shao Ping Tong y colaboradores [17] consideran que las dos causas principales de la desactivación del $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ son el alto grado de stress interno de las capas de $\beta\text{-PbO}_2$ y la formación de TiO_2 en la superficie del sustrato de titanio. Reportan, además, que al adicionar politetrafluoroetileno (PTFE) al baño, las partículas de PTFE pueden incrustarse en las capas de $\beta\text{-PbO}_2$ durante el electrodeposición. Este método de dopado puede evitar el continuo depósito de Pb^{2+} , y así reducir el stress interno de $\beta\text{-PbO}_2$.

En Figura 31 observamos al electrodo de Ti/PbO_2 después de 460 horas de funcionamiento. Nótese la fina capa de óxido que protege al soporte, en los lados del electrodo.

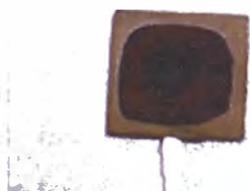


Figura 31. Electrodo de Ti/PbO_2 después de 456 horas de funcionamiento.

3.5.3. Determinación de la concentración de Pb^{2+} en disolución

Se llevó a cabo una prueba de estabilidad adicional con el fin de determinar la cantidad de Pb^{2+} liberado en disolución. Utilizamos un

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

electrodo de PbO_2 soportado en titanio con una masa de recubrimiento de 519 mg. El electrodo se pone a funcionar como ánodo en una celda de NaCl al 2,7%, a pH inicial 5,4 con una densidad de corriente de $0,05 \text{ A/cm}^2$. Se extrajo el plomo en disolución con ditizona. El método de extracción se detalla en Anexo 2. Los niveles de plomo en disolución fueron medidos con un equipo de absorción atómica Analyse 2000 Perkin Elmer, utilizando un quemador de 10 cm, a 207 nm y ancho de banda de 0,7 nm. Los resultados se presentan en Figura 32.

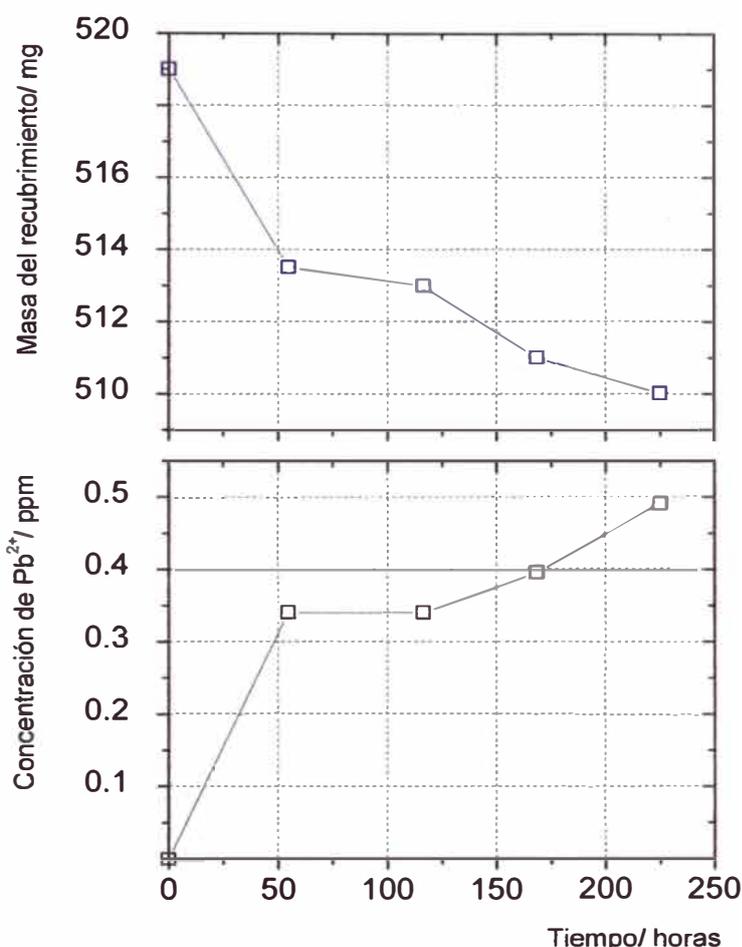


Figura 32. Masa del recubrimiento vs. tiempo de electrólisis y Concentración de Pb^{2+} vs. tiempo de electrólisis para un electrodo de Ti/PbO_2 en NaCl 2,7% a $0,05 \text{ A/cm}^2$.

En las primeras 54 horas de electrólisis se desprenden 5,5 mg del recubrimiento, en su mayoría en forma de partículas, las cuales podemos apreciar en el fondo de la celda. El plomo en disolución, transcurrido este periodo, es de 0,34 ppm. En las siguientes 62 horas de electrólisis, el electrodo pierde tan solo 0,5 mg de recubrimiento y no se aprecia un incremento en la concentración de Pb^{2+} .

Preparación, caracterización y evaluación de los electrodos

Al cabo de 168 horas de electrólisis el electrodo ha perdido 8 mg (1,54% de la masa inicial) y la concentración de plomo es de 0,4 ppm. Al finalizar la prueba, a las 225 horas de electrólisis, el electrodo ha perdido 9 mg de recubrimiento (1,73%) y la concentración de plomo es 0,49 ppm. La mayor parte del recubrimiento se desprende en forma de partículas, en tanto que una pequeña parte se incorpora a la disolución como Pb^{2+} .

SEGUNDA PARTE: OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
COLORANTES AZO

Oxidación electroquímica de colorantes azo

Para llevar a cabo la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo (AM) y de la muestra de aguas residuales de la industria textil, se utilizó una celda electrolítica de 100 mL de capacidad. Como cátodos se utilizaron dos placas de titanio y entre ellas se colocó el ánodo objeto de estudio. Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente continua: un Galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE 5. Todas las pruebas se realizaron con agitación constante utilizando un equipo CAT M6.1. La disposición del equipo se observa en Figura 33.

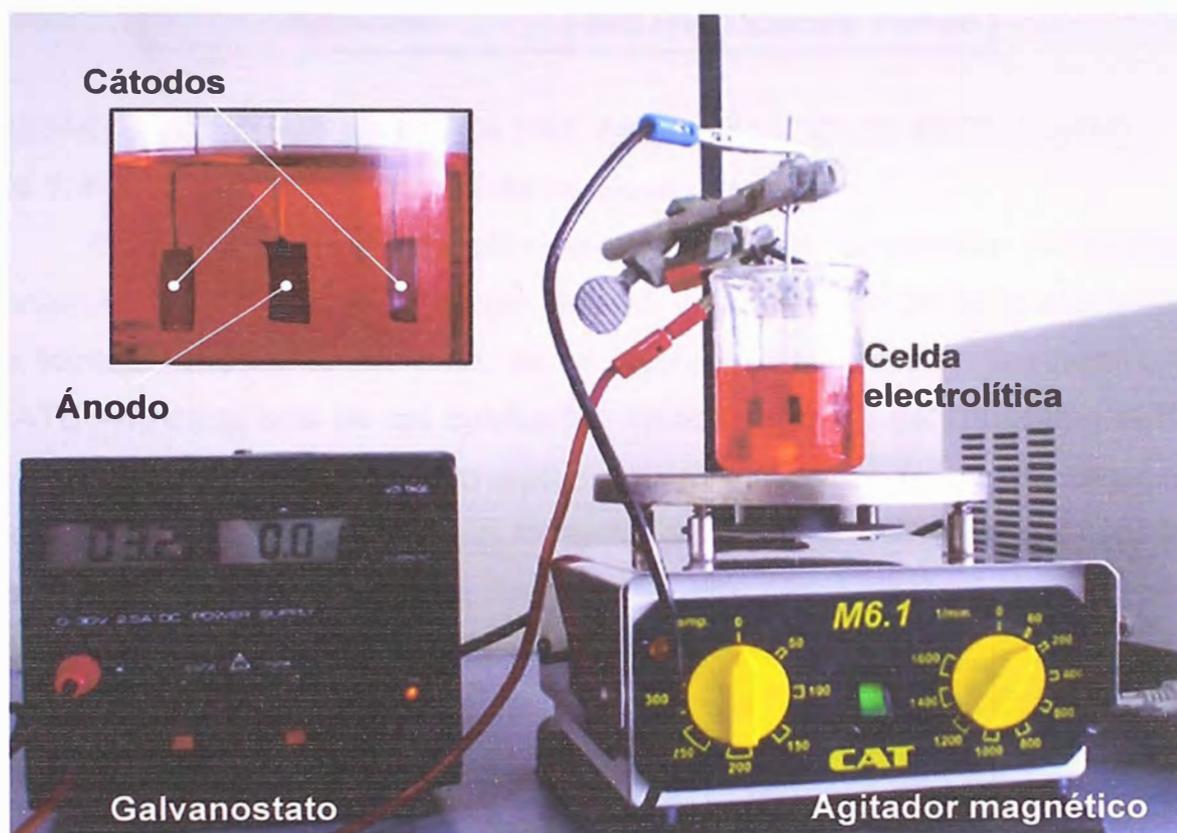


Figura 33. Disposición del equipo para realizar la oxidación electroquímica.

Las condiciones experimentales de las pruebas realizadas con el anaranjado de metilo y con las aguas residuales textiles se presentan en Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones experimentales para llevar a cabo las pruebas de oxidación electroquímica del AM y de las aguas residuales del proceso de teñido.

Temperatura	25 °C
Potencial aplicado	2,6 V
Densidad de corriente	2,5 mA/cm ²
Área geométrica de los electrodos	2 cm ²
Distancia entre los electrodos	1 cm
Agitación	400 revoluciones/ minuto

3.6. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ANARANJADO DE METILO (AM)

3.6.1. Influencia del pH inicial de la disolución

En esta prueba se utilizaron 60 mL de disolución electrolítica conteniendo NaCl al 2% y 50 ppm de AM. En el transcurso de la electrólisis se tomaron muestras de 1 mL de la disolución con una micropipeta LAB MATE HT, cada una de las cuales fue diluida en 9 mL de disolución buffer pH 6. Las disoluciones fueron agitadas vigorosamente antes de tomar las lecturas de absorbancia con un espectrofotómetro SHIMADZU UV- 1201V. La longitud de onda utilizada fue de 465 nm. Un espectro de absorción, obtenido previamente, nos permitió identificar esta longitud de onda como la correspondiente a la máxima absorbancia por parte del AM 50 ppm en disolución de NaCl 2%.

El pH inicial fue llevado a 2 y a 5, utilizando ácido clorhídrico 6 M; y a pH 8, utilizando NaOH 6 M. Las medidas de pH se llevaron a cabo utilizando un pH-metro HACH modelo EC20. Los gráficos que se observan en Figura 34 corresponden a curvas C/Co (Concentración de AM en el tiempo t /Concentración inicial de AM) vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/Co₃O₄ y de Ti/PbO₂.

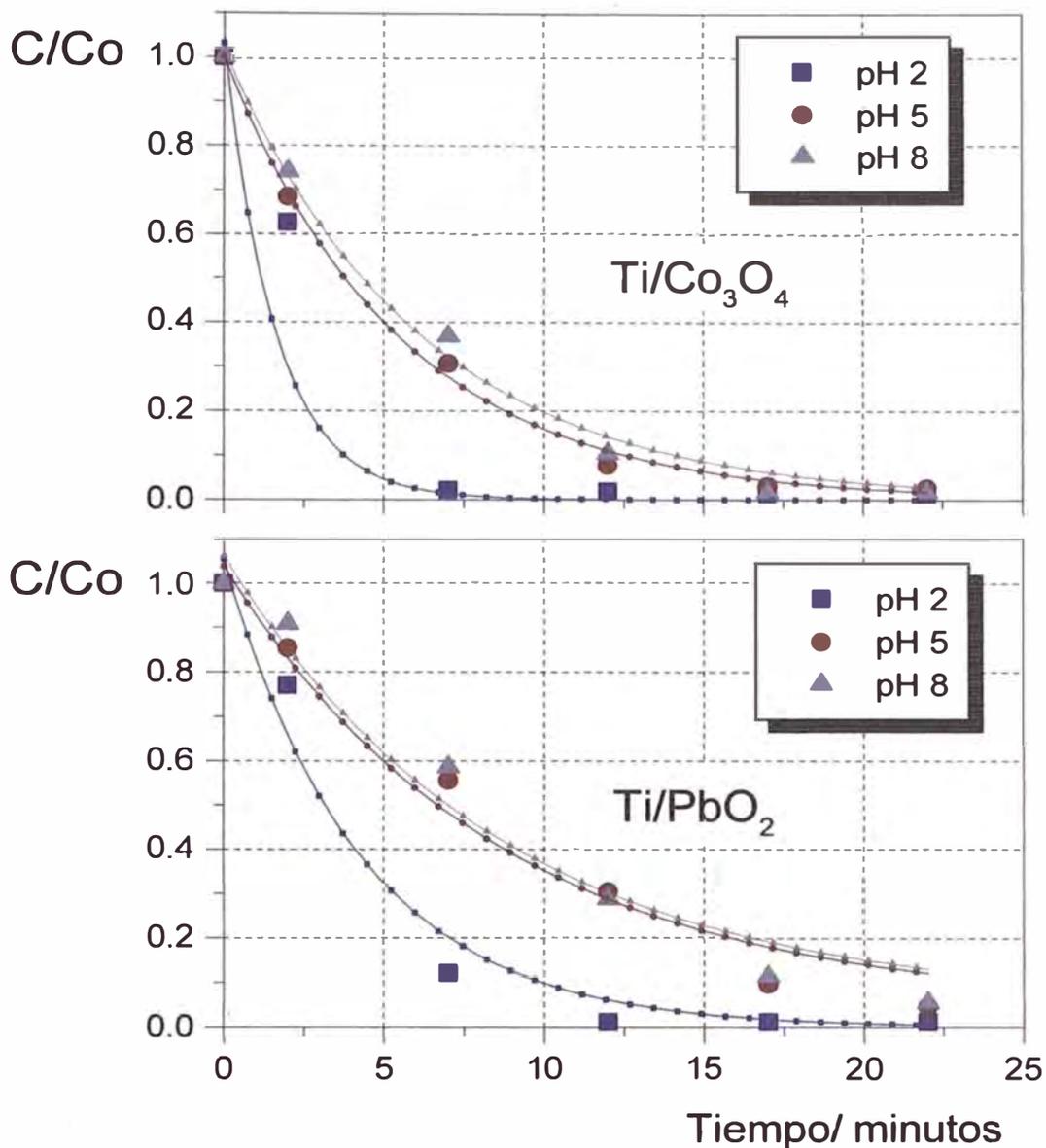


Figura 34. Oxidación a diferentes valores de pH, utilizando ánodos de Ti/Co₃O₄ y Ti/PbO₂, en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Podemos notar que con ambos electrodos la remoción de color es más eficiente a pH 2, en tanto que a valores de pH 5 y 8 la eficiencia decrece. Esto podemos atribuirlo, esencialmente a dos razones: la primera es que a pH 2 se genera el ácido hipocloroso, HOCl, una especie con mayor poder oxidante que el ion hipoclorito, ClO⁻ (ver Tabla 1); y la segunda, a la

Oxidación electroquímica de colorantes azo

mayor facilidad de rompimiento del enlace -N-N- que presenta el AM en su forma de ion azonio [8].

La menor eficiencia del proceso a pH 8, puede atribuirse también a la posibilidad de que ocurran reacciones no deseadas, como la formación del anión clorato, ClO_3^- , a partir del ácido hipocloroso y del anión hipoclorito. El pH 8 de la disolución es cercano al valor pK del ácido hipocloroso ($\text{pK} = 7,2$). Ácido hipocloroso y anión hipoclorito se encuentran aproximadamente en la misma proporción, desarrollándose la siguiente reacción:



El ion clorato formado es muy estable y no tiene propiedades oxidantes, excepto en soluciones muy ácidas. Esta reacción no deseada, tiende a disminuir la velocidad del proceso [11].

Evaluamos la cantidad de especies oxidantes generadas en la electrólisis utilizando un electrodo ORP SCHOTT GERATÉ. El electrodo ORP nos da una lectura en milivoltios proporcional a la cantidad de especies oxidantes presentes en la disolución. En Figura 35 podemos observar la variación del ORP con el pH para ambos electrodos.

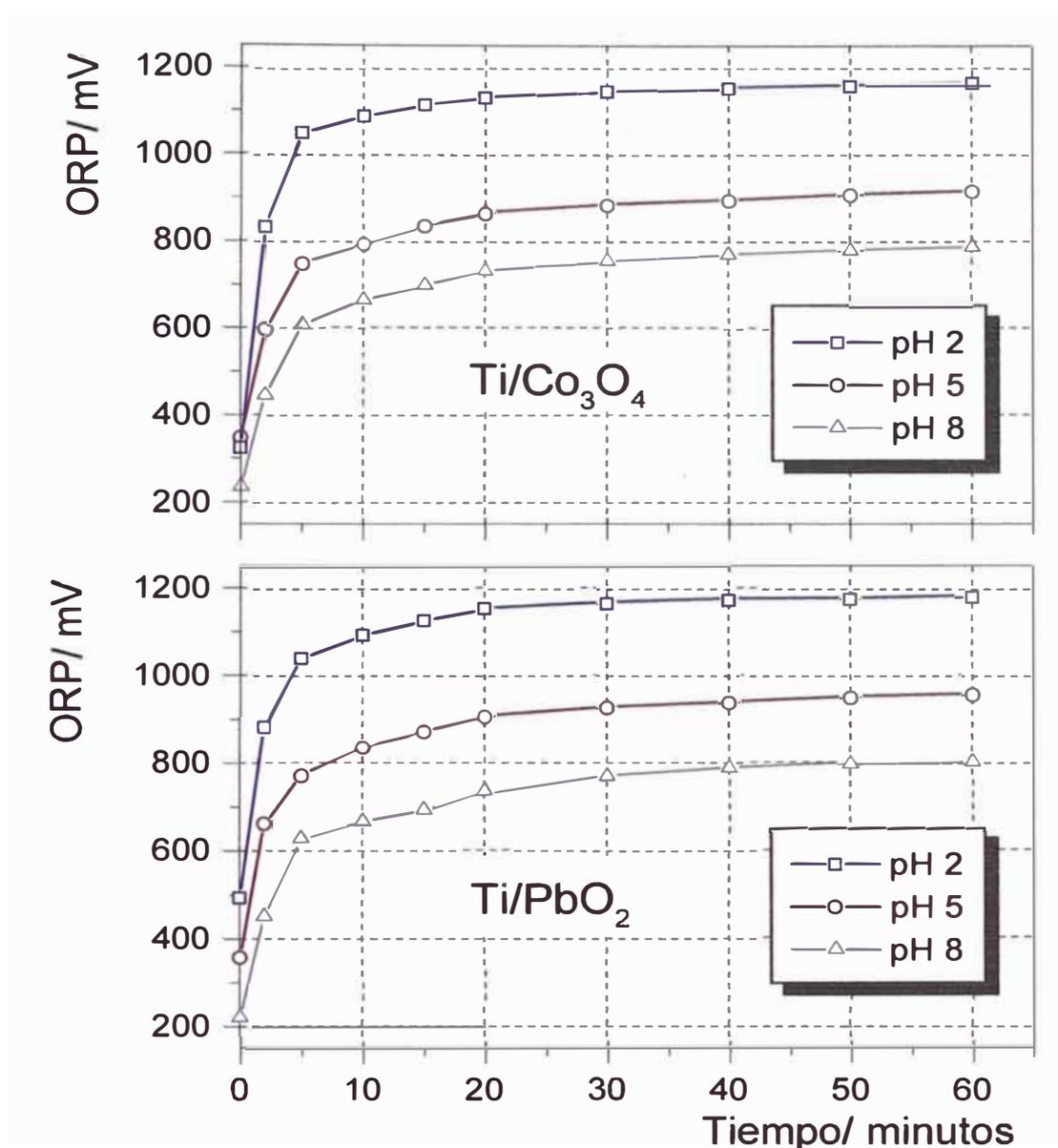


Figura 35. ORP de una disolución de NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄ y Ti/PbO₂. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm².

Las medidas de ORP nos entregan los mismos resultados que las pruebas anteriores. La mayor cantidad de especies oxidantes se genera a pH 2, y la menor cantidad a pH 8.

En disoluciones ácidas son el oxígeno, el cloro molecular, además de una pequeña cantidad de ozono y de óxidos de cloro, los principales agentes oxidantes y los intermediarios de la reacción de oxidación indirecta.

Oxidación electroquímica de colorantes azo

En soluciones alcalinas se lleva a cabo el ciclo cloruro- cloro-hipoclorito- cloruro, del cual proviene el hipoclorito, además se produce peróxido de hidrógeno y ozono, aunque estos dos últimos, en menor cantidad [38].

3.6.2. Influencia del material del electrodo

3.6.2.1. *Electrólisis in situ (el AM es parte de la disolución electrolítica)*

En esta prueba se utilizaron 60 mL de disolución electrolítica conteniendo 2% de NaCl y 50 ppm de AM. En el transcurso de la electrólisis se tomaron muestras de 1 mL de disolución, cada una de las cuales fue diluida en 9 mL de disolución buffer pH 6, siendo agitadas vigorosamente antes de tomar las lecturas de absorbancia. La longitud de onda utilizada fue de 465 nm.

Los siguientes materiales se utilizaron como ánodos: espinela de cobalto soportada en titanio, Ti/Co₃O₄; dióxido de plomo soportado en titanio, Ti/PbO₂; y grafito. El Co₃O₄ ha mostrado un buen desempeño en reacciones de generación de oxígeno y de cloro [16], el PbO₂ ha mostrado una alta actividad electrocatalítica en procesos anódicos de transferencia de oxígeno [14], mientras que el grafito ha sido utilizado por mucho tiempo como material anódico en plantas de cloro- sosa [12].

En Figura 36 se muestran las curvas de decaimiento de color utilizando los tres electrodos a pH 2.

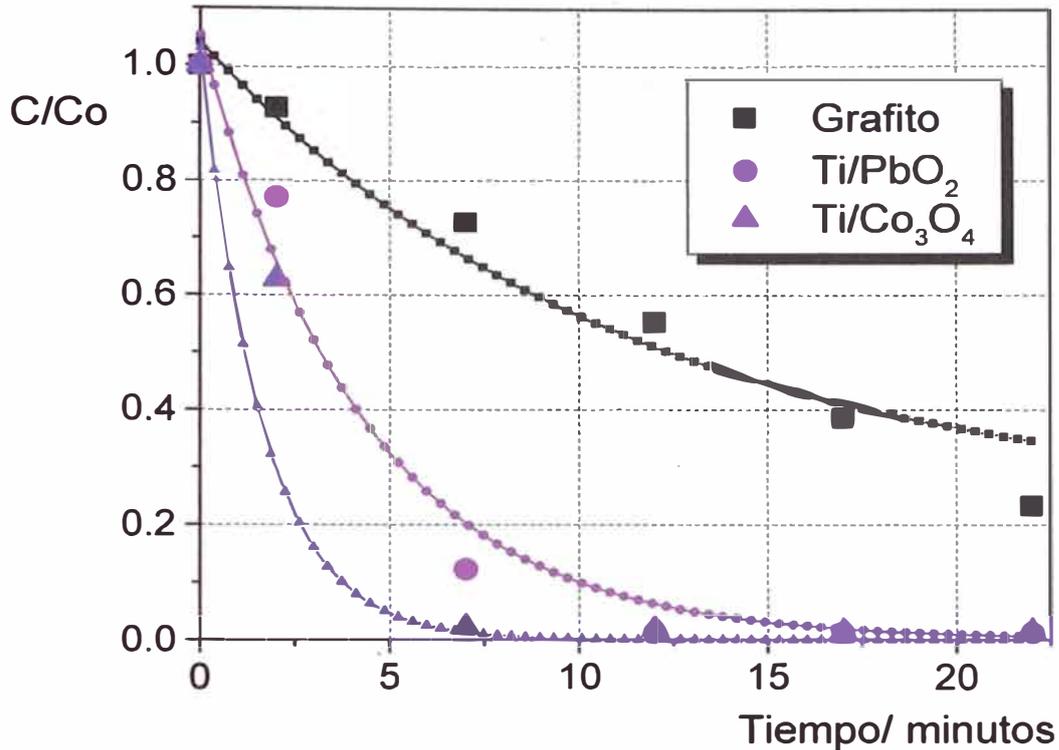


Figura 36. Oxidación *in situ* utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Como se puede observar, el electrodo de espinela de cobalto presenta la mayor eficiencia en la oxidación del AM. La diferencia de actividad de la espinela de cobalto frente a los otros dos electrodos puede ser atribuida a su naturaleza de óxido activo, es decir, a que en su mecanismo de oxidación participan los estados mixtos Co^{3+} y Co^{4+} (el Co^{2+} es poco reactivo en condiciones electroquímicas), contribuyendo a una mayor generación de especies oxidantes en el potencial de trabajo utilizado [16], también podríamos atribuirlo a que la superficie del electrodo influye en la oxidación directa del AM en mayor medida que la del dióxido de plomo o la del grafito.

Oxidación electroquímica de colorantes azo

Tabla 9. Porcentaje de remoción de color a los 7 minutos de iniciada la electrólisis en el proceso *in situ* utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Ánodo	Porcentaje de remoción de color
Ti/Co ₃ O ₄	97,9%
Ti/PbO ₂	87,8%
Grafito	28,0%

En Tabla 9 podemos observar que a los 7 minutos de iniciada la electrólisis, con el electrodo de espinela prácticamente se ha conseguido la completa decoloración de la disolución; 97,9%; en tanto que con el electrodo de dióxido de plomo se ha alcanzado 87,8%. El electrodo de Ti/Co₃O₄ también exhibe un comportamiento superior al de los otros electrodos, realizando la electrólisis a pH 5 y a pH 8 (ver Figura 37)

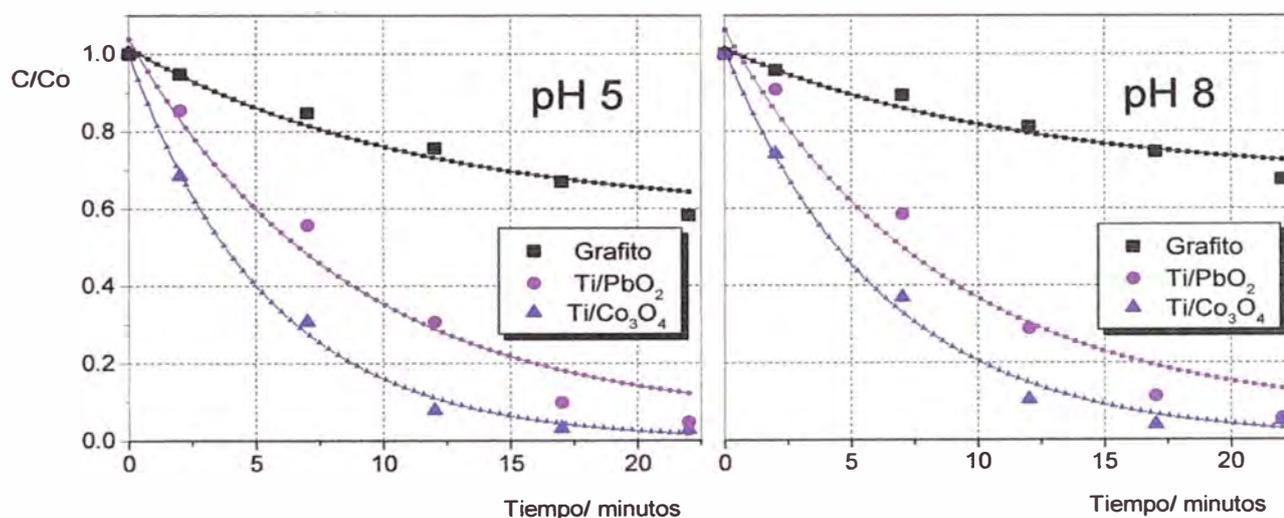


Figura 37. Oxidación *in situ* utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 5 y 8, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

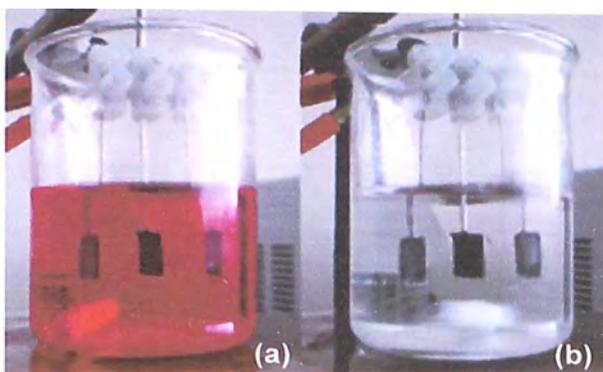


Figura 38. Disolución de AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2.
(a) Antes de la electrólisis.
(b) Después de la electrólisis utilizando ánodo de Ti/Co₃O₄.

Para determinar si es la mayor producción de especies oxidantes, o si es la acción de la superficie del electrodo la responsable de que el electrodo de Ti/Co₃O₄ sea el más eficiente en la oxidación del AM, llevamos a cabo una electrólisis *ex situ*.

3.6.2.2. *Electrólisis ex situ (el AM es atacado externamente con una porción de la disolución electrolizada)*

La electrólisis fue realizada utilizando 60 mL de disolución de NaCl al 2%. Durante la electrólisis se tomó muestras de 1 mL de disolución electrolizada, cada una de las cuales se puso en contacto con 1 mL de disolución de AM 50 ppm. Después de agitar vigorosamente, el contenido de cada muestra fue vertido en un vaso con 8 mL de disolución buffer pH 6. Alícuotas de esta muestra fueron utilizadas para tomar las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 465 nm. Los resultados se presentan en Figura 39.

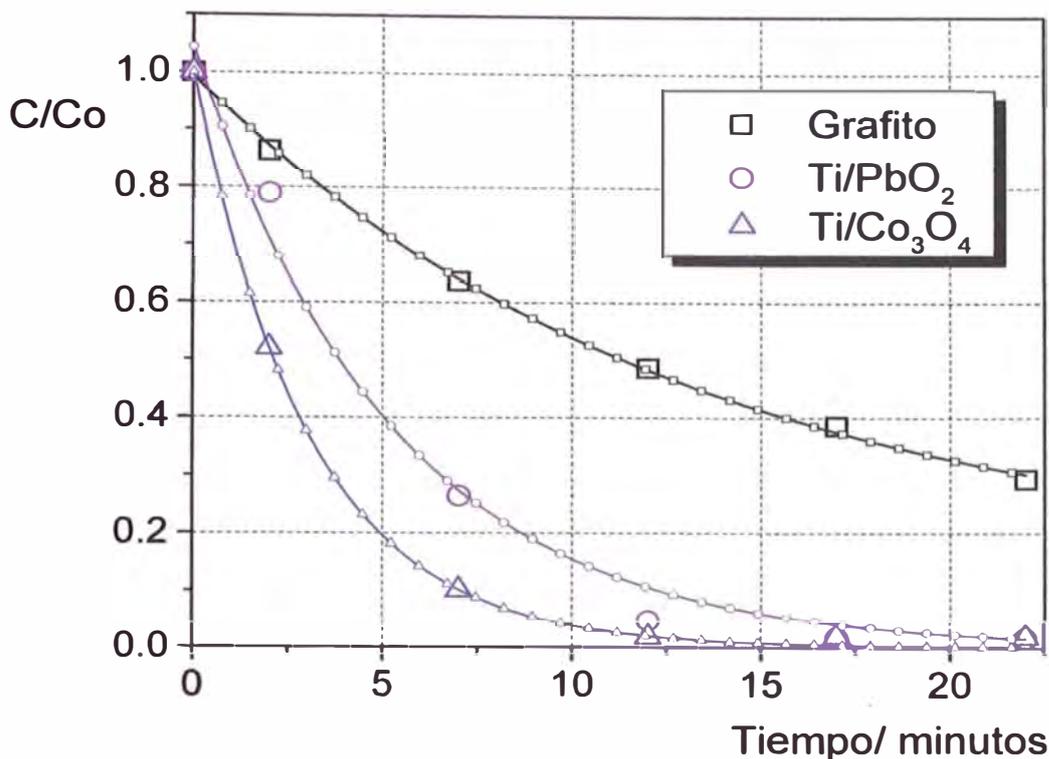


Figura 39. Oxidación *ex situ* de una disolución de AM 50 ppm utilizando diferentes ánodos en una disolución de NaCl 2% a pH 2, con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Se generan mayor cantidad de especies oxidantes en la celda con ánodo de Ti/Co₃O₄. La reacción anódica de generación de cloro, es favorecida en el electrodo de espinela de cobalto.

Tabla 10. Porcentaje de remoción de color a los 7 minutos de iniciada la electrólisis en el proceso *ex situ* utilizando diferentes ánodos en una disolución AM 50 ppm y NaCl 2% a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Ánodo	Porcentaje de remoción de color
Ti/Co ₃ O ₄	90,0%
Ti/PbO ₂	73,6%
Grafito	36,4%

Oxidación electroquímica de colorantes azo

En Tabla 10 podemos observar que a los 7 minutos de iniciada la electrólisis con el electrodo de espinela prácticamente se ha conseguido la completa decoloración de la disolución; 90,0%; en tanto que con el electrodo de dióxido de plomo se ha alcanzado 73,6%.

3.6.2.3. Contribución de la superficie del electrodo en la oxidación

Con el propósito de identificar la actividad de la superficie del electrodo en el proceso, se ha realizado la electrólisis del AM *in situ* y *ex situ* empleando los electrodos de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y Ti/PbO_2 en disolución de nitrato de potasio, KNO_3 , a pH 2. Este valor de pH se ha alcanzado utilizando HNO_3 1M. Tal como lo han reportado J. Lorimer y T. Mason [6], en esta celda no se generan especies oxidantes durante la electrólisis. La oxidación del colorante podría ser atribuida únicamente a la acción de la superficie del electrodo. Los resultados se presentan en Figura 40 y en Figura 41.

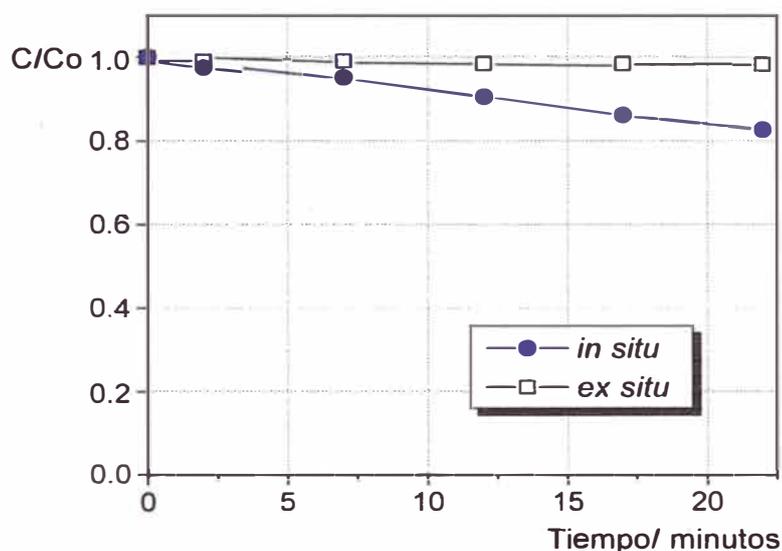


Figura 40. Oxidación *in situ* y oxidación *ex situ* de AM 50 ppm utilizando ánodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en una disolución de KNO_3 al 2%, a pH 2 y con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Podemos observar que la celda con KNO_3 no genera especies oxidantes, ya que al tomar una porción de la disolución electrolizada e incorporarla al recipiente que contiene la disolución de AM, no hay una variación apreciable en lo que respecta a su concentración (oxidación *ex situ*). En la electrólisis *in situ* del AM, en cambio, sí es posible apreciar una leve decoloración, por acción del electrodo.

Oxidación electroquímica de colorantes azo

En medio ácido, la primera etapa de la reacción de oxidación en el electrodo de un óxido metálico (MO_x) es:



Las siguientes etapas del mecanismo dependen de la naturaleza del electrodo utilizado y de su afinidad por la especie adsorbida (OH^\cdot). Podemos identificar dos tipos de mecanismo, dependiendo de si el radical hidroxilo se encuentra fisisorbido o quimisorbido.

En la espinela de cobalto, un electrodo activo, el radical hidroxilo se encuentra quimisorbido. Se lleva a cabo la reacción electroquímica entre un sitio activo del electrodo y el radical OH^\cdot . Este sitio activo sufre una sobreoxidación y se produce la reacción electroquímica [33]:



La producción de oxígeno se debe a la reducción del sitio electroactivo sobreoxidado que retorna al estado de oxidación inicial, con la producción simultánea de oxígeno:



De encontrarse un compuesto orgánico (R) en la interfase, el AM en este caso, la reducción espontánea del sitio sobreoxidado ocasiona la oxidación del compuesto orgánico [33]:



Oxidación electroquímica de colorantes azo

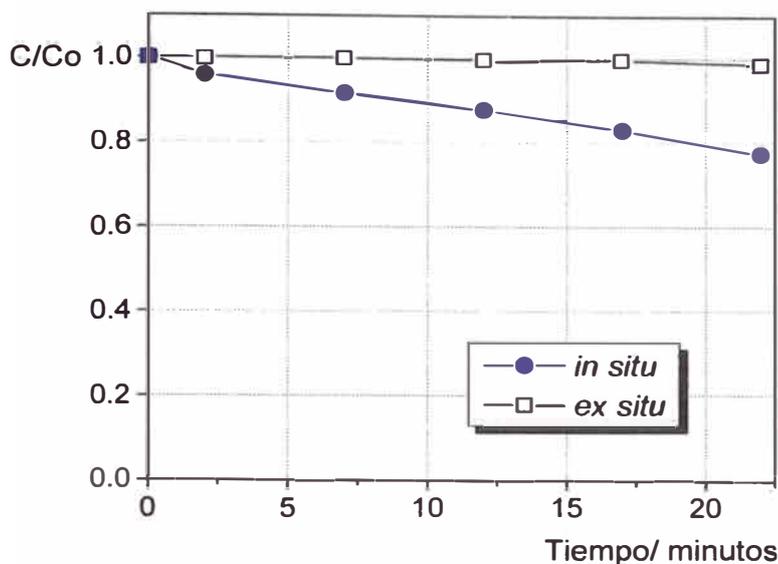


Figura 41. Oxidación *in situ* y oxidación *ex situ* de AM 50 ppm utilizando ánodo de Ti/PbO₂ en una disolución de KNO₃ al 2%, a pH 2 y con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

En el dióxido de plomo, un electrodo no activo, el radical hidroxilo se encuentra fisisorbido en un sitio electroactivo del electrodo. Se lleva a cabo la oxidación electroquímica del radical para producir oxígeno:



Durante la producción electroquímica de oxígeno en la disolución acuosa que contiene AM, los radicales hidroxilo pueden combinarse entre sí para producir oxígeno o pueden reaccionar con una molécula del compuesto orgánico [26]:



En base a los resultados obtenidos, podemos afirmar que ambos electrodos ejercen una oxidación directa sobre el colorante azo pero con muy baja eficiencia con respecto a la oxidación indirecta.

3.7. OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL

Las muestras de aguas residuales fueron recolectadas en la empresa *Pinck Pocker*, luego de un proceso de teñido en el que se emplearon los colorantes que se presentan en Tabla 11.

Tabla 11. Colorantes utilizados en el proceso de teñido.

Colorante	Masa (g)
Anaranjado Directo S	26,0
Anaranjado 2GL	3,9
Rosa FR	2,3

Además se utilizó como mordiente 1,4 kg de cloruro de sodio. Todo esto, en una lavadora industrial con 50 L de agua y 13 kg de prendas de algodón. El pH de las aguas residuales es 5,8. El colorante Anaranjado Directo S, que es el colorante que se encuentra en mayor porcentaje en la formulación (80,7% de la masa total de tintes empleados), es del tipo azo. Las estructuras en medio básico y en medio ácido de este compuesto son mostradas en Figura 42 [39].

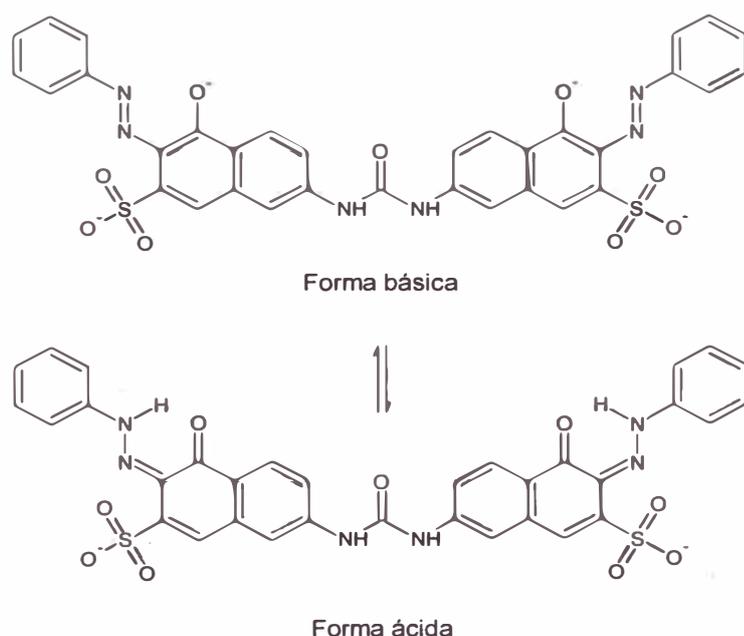


Figura 42. Estructura del Anaranjado Directo S en medio básico y en medio ácido [39].

Oxidación electroquímica de colorantes azo

Esperamos una mayor facilidad de rompimiento de los enlaces -N-N- de los grupos cromóforos en la forma ácida del Anaranjado Directo S, tal como sucedió con el Anaranjado de metilo, por ello además de llevar a cabo la electrólisis a pH 5,8; efectuaremos una electrólisis a pH 2.

3.7.1. Determinación de la concentración de NaCl

Preparamos patrones de NaCl y calculamos la densidad de cada uno con un picnómetro. La densidad del baño puede atribuirse casi en su totalidad al NaCl disuelto en él, ya que éste se encuentra, de lejos, en mayor cantidad que los colorantes (28 g de NaCl contra 0,644 g de colorantes por litro de disolución). Obtuvimos la gráfica: Densidad de la disolución vs. concentración de NaCl, que se observa en Figura 43. Con ella determinamos la concentración de NaCl en la muestra de aguas residuales.

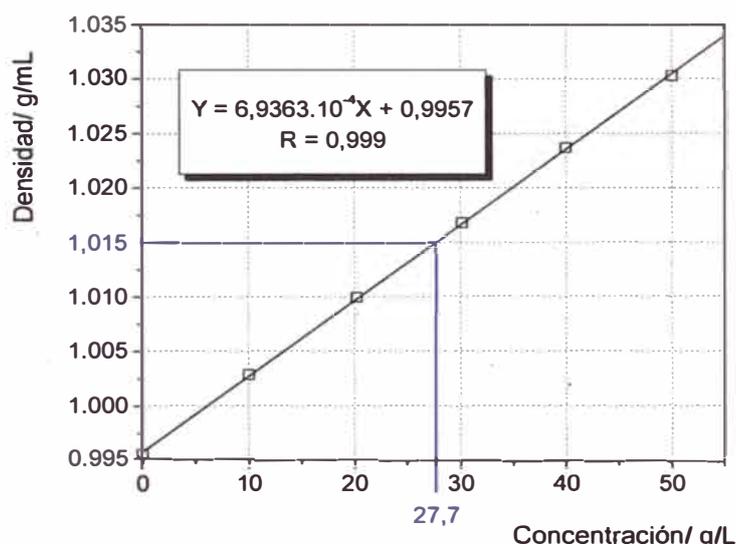


Figura 43. Densidad de la disolución vs. concentración de NaCl.

Interpolando en la recta la densidad de la muestra de aguas residuales (1,015 g/mL), obtenemos para éstas, una concentración de NaCl de 27,7 g/L (2,77%). La concentración de NaCl antes de iniciar el teñido era aproximadamente 2,8% (1,4 kg en 50 L de disolución). Podemos apreciar que no hay una variación considerable en la concentración de NaCl en el proceso de teñido.

3.7.2. Determinación de la concentración de Anaranjado Directo S

Preparamos patrones con el colorante Anaranjado Directo S en NaCl al 2,7% y calculamos sus valores de absorbancia con el espectrofotómetro. Las lecturas se realizaron a 495,5 nm. Un espectro de absorción obtenido previamente, nos permitió identificar dicha longitud de onda como la correspondiente a la máxima absorbancia por parte del Anaranjado Directo S a un pH de 5,8. La gráfica: Absorbancia vs. Concentración de Anaranjado Directo S, se presenta en Figura 44.

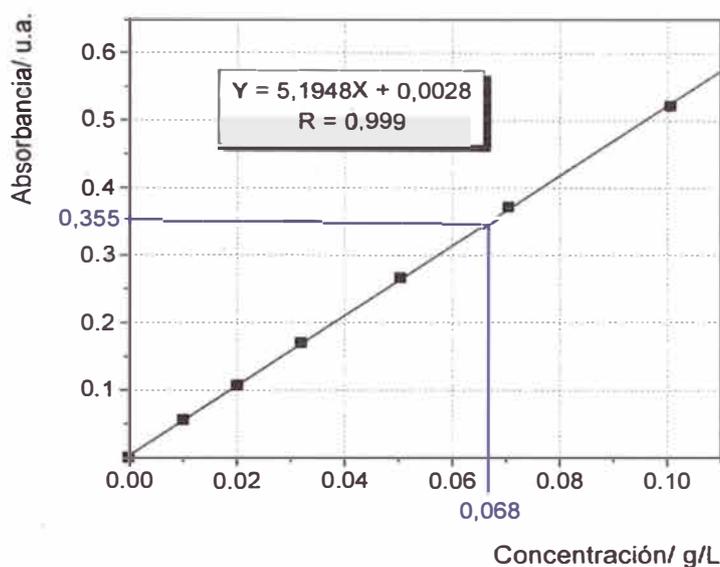


Figura 44. Absorbancia vs. Concentración de Anaranjado Directo S.

Interpolando en la recta la absorbancia de las aguas residuales (0,355), encontramos en ellas una concentración de Anaranjado Directo S de 0,068 g/L (68 ppm). Es de resaltar que la concentración de colorante Anaranjado Directo S al inicio del proceso de teñido era de 520 ppm (26 gramos en 50 L de disolución). Encontramos que un 12,8% de colorante no se ha fijado en las prendas.

3.7.3. Oxidación electroquímica

En la celda electrolítica se introducen 200 mL de aguas residuales que contienen 68 ppm del colorante Anaranjado Directo S (ADS) y 2,77% de NaCl. Se llevarán a cabo dos pruebas: la electrólisis sin alterar el pH de la muestra, y la electrólisis a pH 2. Las pruebas realizadas con Anaranjado de Metilo nos revelaron que en medio ácido el proceso es más eficiente.

Oxidación electroquímica de colorantes azo

Los gráficos que se observan en Figura 45 y en Figura 46, corresponden a curvas C/C_0 (Concentración de ADS en el tiempo t / Concentración inicial de ADS) vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/Co_3O_4 y de Ti/PbO_2 .

3.7.3.1. Oxidación electroquímica a pH 5,8

Primero, llevamos a cabo la oxidación sin alterar el pH de la muestra, es decir a un valor de pH de 5,8. Los resultados se presentan en Figura 45.

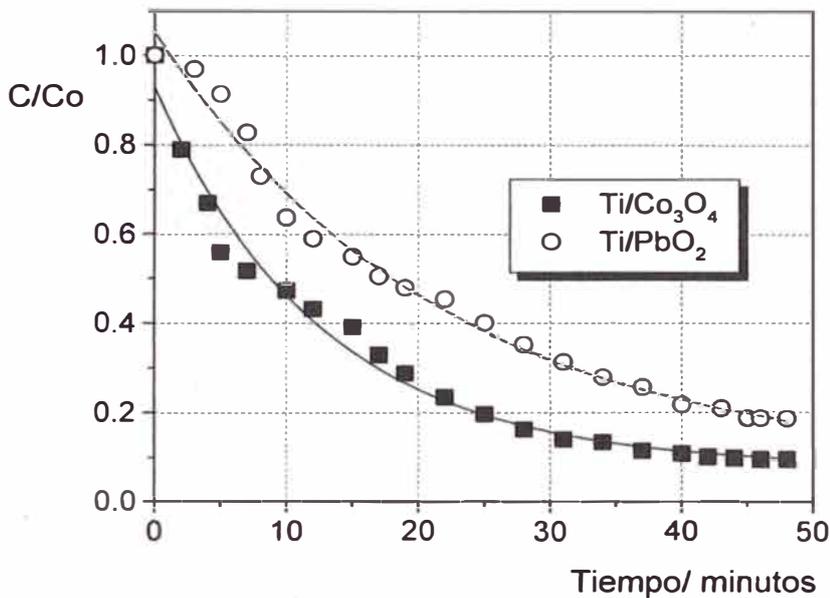


Figura 45. Oxidación de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 5,8. La densidad de corriente es $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Utilizando el electrodo de Ti/Co_3O_4 obtenemos un mayor grado de decoloración durante todo el tiempo de electrólisis. A los 40 minutos de iniciada la prueba se ha conseguido un 89,0% de remoción de color con este electrodo, contra un 78,2% alcanzado con el electrodo de Ti/PbO_2 .

La mayor eficiencia del electrodo de Ti/Co_3O_4 podría ser atribuida a que el exceso de oxígeno que presenta en su estructura, es compensado con la promoción de iones Co^{3+} a un estado de oxidación superior, Co^{4+} . Es en el retorno de estos iones Co^{4+} a su estado original, que se favorece la oxidación del anión cloruro. El cloro molecular generado da origen a las especies oxidantes que atacarán al colorante [16].

3.7.3.2. Oxidación electroquímica a pH 2,0

Ahora, agregamos HCl 6M a la muestra de aguas residuales hasta alcanzar un pH de 2,0. La forma ácida del colorante azo es menos resistente a la oxidación. Los enlaces -N-N- ofrecen menor resistencia a la oxidación que los enlaces -N=N- del colorante en su forma no protonada. Además se genera en la electrólisis, ácido hipocloroso, un poderoso agente oxidante [11]. Obtenemos la gráfica que se observa en Figura 46.

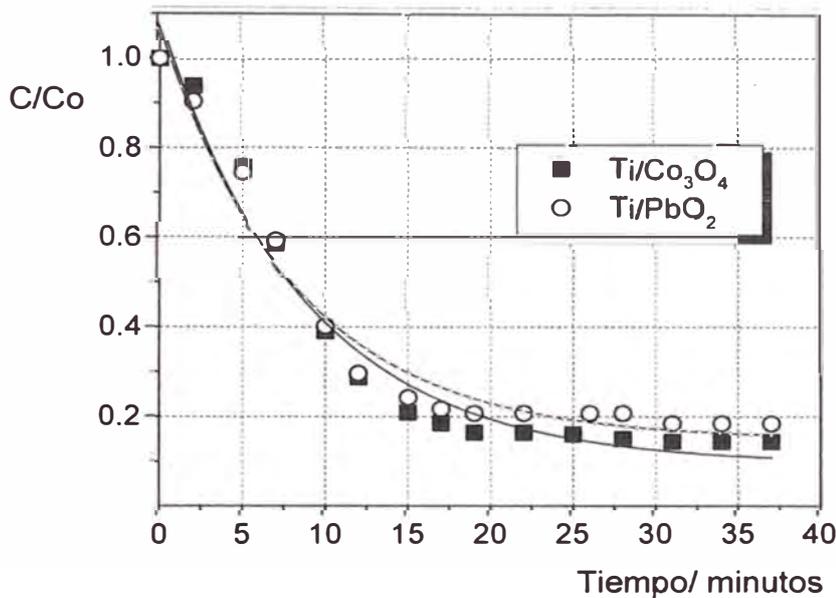


Figura 46. Oxidación de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 2,0. La densidad de corriente es 2,5 mA/cm².

En los primeros 10 minutos de electrólisis se consigue prácticamente el mismo grado de remoción de color con ambos electrodos (60%). A partir del minuto 15 el electrodo de Ti/Co₃O₄ exhibe un mejor comportamiento.

A los 37 minutos de iniciada la prueba se ha conseguido, con el electrodo de Ti/Co₃O₄, un 85,7% de remoción de color, en tanto que con el electrodo de Ti/PbO₂, un 81,6%. Con el electrodo de Ti/Co₃O₄, al parecer, se genera un mayor número de especies oxidantes. En Figura 47 observamos la muestra de aguas residuales antes y después de la electrólisis.

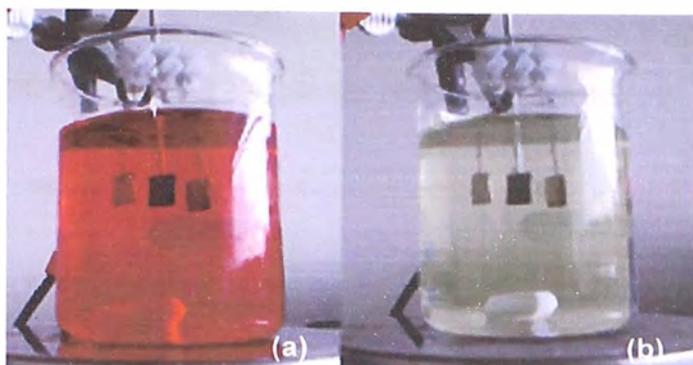


Figura 47. Muestra de aguas residuales textiles.

(a) Antes de la electrólisis.

(b) Después de la electrólisis a pH 2 con ánodo de Ti/PbO₂.

3.7.4. Potencial de óxido- reducción (ORP) en el transcurso de la electrólisis

Al concluir la electrólisis, en la disolución tenemos un exceso de especies oxidantes. Esto nos impide utilizar estas aguas en un nuevo proceso de teñido. Al introducir un nuevo tinte, lo veríamos "desaparecer", consumido por los oxidantes. M. C. Gutiérrez y M. Crespi [40] proponen reducir el cloro en exceso agregando tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃. Ocurre la siguiente reacción:



Es necesario además, que la disolución se deje al aire libre por 24 horas, para así eliminar los restos de Cl₂ que puedan interferir en un nuevo proceso de tintura.

Con el electrodo ORP determinamos la cantidad aproximada de Na₂S₂O₃ 0,1 N que es necesario agregar a aguas residuales tratadas, para que su poder oxidante retorne al nivel que tenía antes de la electrólisis. Realizamos además, un seguimiento de la generación de especies oxidantes durante la electrólisis.

En esta prueba se utilizaron 80 mL de aguas residuales. El pH inicial se ajustó en 2,0 con HCl 6 M. Como ánodo se utilizó Ti/PbO₂ con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm². La celda fue desconectada cada minuto para tomar las lecturas con el electrodo ORP SCHOTT GERATE. En Figura 48 se presenta la gráfica: ORP de la disolución vs. tiempo de

Oxidación electroquímica de colorantes azo

electrólisis. La línea azul representa el instante a partir del cual se adicionan porciones de 20 μL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N.

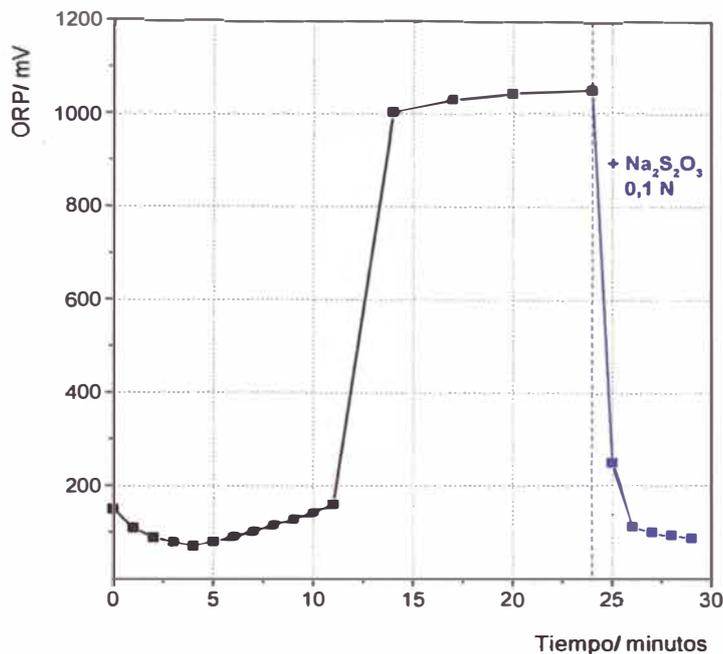


Figura 48. ORP durante la electrólisis de 80 mL de aguas residuales utilizando Ti/PbO_2 como ánodo a pH 2,0 con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. La línea azul indica el momento a partir del cual se desconecta la celda y se agregan alícuotas de 20 μL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N.

El valor de ORP aumenta desde 150 mV hasta 159 mV en los primeros 11 minutos. A los 14 minutos, al consumirse los compuestos orgánicos que reaccionan con las especies oxidantes generadas, el valor de ORP sube bruscamente hasta 1004 mV. Este valor no experimenta una variación considerable hasta el minuto 25 en el que desconectamos la fuente y agregamos los primeros 20 μL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N. Observamos un descenso del ORP con cada porción de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ agregado, hasta alcanzar 110 mV. Esto se consigue con 60 μL .

Realizamos una prueba similar a pH 5,8 (sin agregar HCl 6M) y encontramos que se requieren 40 μL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ por cada 80 mL de aguas residuales tratadas (ver Figura 49).

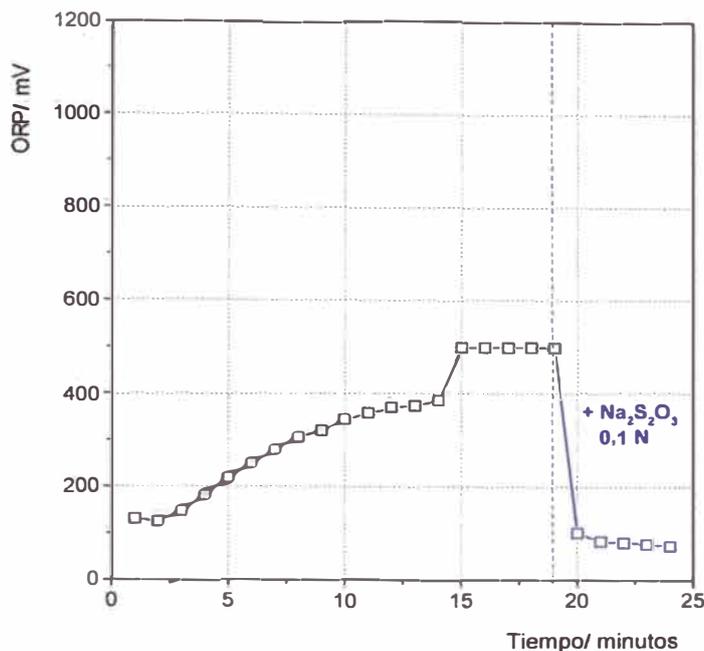


Figura 49. ORP durante la electrólisis de 80 mL de aguas residuales utilizando Ti/PbO₂ como ánodo a pH 5,8 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm². La línea azul indica el momento a partir del cual se desconecta la celda y se agregan alícuotas de 20 µL de Na₂S₂O₃ 0,1 N.

3.7.5. Estudio cinético

La velocidad inicial de la reacción de oxidación de colorantes azo puede ser modelada como de primer orden, asumiendo que los oxidantes son abundantes en el seno de la disolución en comparación a las moléculas del colorante [11].

M. Henary y A. Rusell [41] reportan que a temperatura ambiente, la descomposición del colorante Rojo # 3 con hipoclorito es de primer orden con respecto, tanto al colorante como al hipoclorito. Esto es consistente con un ataque nucleofílico del hipoclorito hacia el colorante.

La presencia de cualquier oxidante en el seno de la disolución reduce considerablemente la resistencia de la transferencia de masa. En nuestro trabajo de investigación; 2,77% de cloruro de sodio en la disolución provee una abundante fuente de precursores para la generación electrolítica de especies oxidantes cloradas durante la electrólisis. La expresión de velocidad de primer orden es indicada por la ecuación:

$$k t = - \ln (C/C_0)$$

en la cual, la constante cinética de primer orden, k , es la pendiente de la recta de la gráfica $\ln (C/C_0)$ vs. tiempo (t) [11].

Oxidación electroquímica de colorantes azo

La gráfica $-\ln(C/Co)$ vs. tiempo, en la oxidación electroquímica de aguas residuales a pH 5,8 para ambos electrodos se presenta en Figura 50. En este estudio, se han considerado los puntos arriba de $C/Co = 0,5\%$ (50% de remoción de color) para calcular el valor de k . Una aproximación similar ha sido utilizada por otros investigadores [11].

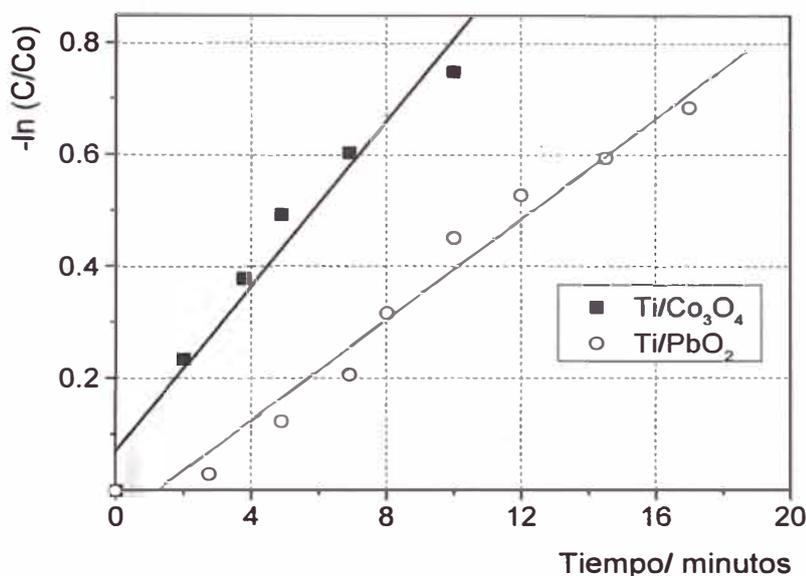


Figura 50. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de aguas residuales utilizando diferentes ánodos a pH 5,8.

Tabla 12. Constante cinética, k , y valor de la constante de regresión, R , para ambas rectas.

Ánodo	$k(s^{-1})$	R
Ti/Co ₃ O ₄	0,0738	0,980
Ti/PbO ₂	0,045	0,985

La constante cinética k en la oxidación con el ánodo de Ti/Co_3O_4 es $0,0738 s^{-1}$, y con el ánodo de Ti/PbO_2 es $0,045 s^{-1}$. La mayor velocidad inicial de decoloración se consigue con el electrodo de espínela de cobalto.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

- Se han preparado y caracterizado electrodos de Co_3O_4 y de PbO_2 soportados sobre titanio. El depósito de Co_3O_4 fue realizado mediante descomposición térmica, en tanto que el recubrimiento de PbO_2 se obtuvo por electrodeposición. Los electrodos han sido caracterizados por voltametría cíclica y DRX.
- El electrodo de Ti/PbO_2 presenta un mayor tiempo de vida útil que el electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$. El tiempo de vida útil del electrodo de Ti/PbO_2 es aproximadamente de 400 horas frente a 30 del electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$.
- El electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ ha demostrado un mejor desempeño en la oxidación electroquímica de colorantes azo que el electrodo de Ti/PbO_2 , tanto en medio ácido como en básico y neutro. El electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ genera una mayor cantidad de especies oxidantes en la disolución de NaCl . La mayor remoción de color se consigue a pH 2. Esto se debe a que a valores bajos de pH se genera el ácido hipocloroso un agente oxidante de mayor actividad que el ClO^- . Debemos considerar también que los colorantes azo utilizados, en su forma ácida ofrecen poca resistencia a la oxidación. Llevando a cabo la electrólisis en una disolución de KNO_3 , ambos electrodos desarrollan un mecanismo de oxidación directa sobre el compuesto azo pero de menor eficiencia en comparación a la acción de las especies oxidantes electroquímicamente generadas.
- El electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ exhibe un mejor comportamiento en la oxidación de colorantes azo, sin embargo el Ti/PbO_2 es el electrodo que presenta el mayor tiempo de vida útil. Una futura investigación podría ser orientada a la búsqueda de materiales que combinen las ventajas presentadas por estos óxidos.

Referencias bibliográficas

- [1] J. García Montaña. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Química. Universidad Autónoma de Barcelona (1997), pp. 4- 10.
- [2] M. Riquelme Sánchez. Química aplicada a la industria textil. Tintura de fibras textiles. Manuel Marín & Cía Editores. España 1954. pp. 178-181.
- [3] M. Costa. Química textil. Volumen II. Las fibras textiles y su tintura. Editado por CONCYTEC (1990), pp. 34-35, 124- 125.
- [4] D. Wilson. Dyes and Dyeing Glossary. ebp1@telus.net.
- [5] Directiva 2002/61/AC. Colorantes azoicos a fondo. Laboratorio químico AITEX. quimico@aitex.es.
- [6] J. Lorimer, T. Mason. Degradation of dye effluent. *Pure Appl. Chem.* (2001), pp. 1957- 1968.
- [7] M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M. Rodrigo, C. Saez. Advanced oxidation processes for the treatment of waste polluted with azoic dyes. *Electrochimica Acta*. Vol. 52 (2006), pp. 325- 331.
- [8] J. Oakes, P. Gratton. Kinetic Investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphtol dyes by peracids en aqueous solution. *J. Chem. Soc.* (1998), pp. 2563- 2568.
- [9] A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. Sanz. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica. Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía. España (2006), pp. 52- 53.
- [10] M. Rashed, A. El Amin. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. *International Journal of Physical Sciences*. Vol. 2 (2007) pp. 73- 81.
- [11] V. Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005), pp. 23- 45.

- [12] D. Pletcher. Un primer curso de procesos electroquímicos. Editorial The Electrochemical Consultancy (1991), pp. 150- 151.
- [13] Water Quality Association. Ozone Task Force, Ozone for Point of Use, Point of Entry and Small System Water Treatment Applications: A Reference Manual, WQA, Lisle, Illinois, EE.UU., 1997.
- [14] Ai Shiyun, Wang Qingjiang, Li Hui, Jin Litong. Study of production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005), pp. 223-229.
- [15] A. La Rosa. Fabricación y Caracterización de electrodos de óxidos metálicos para la oxidación de cianuro en medio acuoso. Memoria Docente e Investigadora del Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales. Universidad de Alicante (2003), pp. 81- 90.
- [16] M. Longhi, L. Formaro. An old workhorse of oxide investigations: new features of Co_3O_4 . *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1999), pp. 149- 157.
- [17] Shao-Ping Tong, Chun-An Ma, Hui Feng. A novel PbO_2 electrode preparation and its application in organic degradation. *Electrochimica Acta*. Vol 53 (2008), pp. 3002- 3006.
- [18] L. Andrade, et al. Degradation of phenol using Co- and Co, F- doped PbO_2 anodes in electrochemical filter- press cells, *Journal of Hazardous Materials*. Vol 153 (2008), pp. 252- 260.
- [19] N. Alonso- Vante. Electroquímica y electrocatálisis. e- libro. Buenos Aires (2003), pp. 18- 23.
- [20] J. González García. Preparación y comportamiento de ánodos de dióxido de plomo soportados sobre titanio. Memoria para optar el grado de licenciado. Alicante (1992), pp. 1- 11, 45- 48, 72- 73.
- [21] A. La Rosa, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ($\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$). *REVCUNI* (2004), pp. 97- 109.

- [22] S. Trasatti. Electrodes of conductive metallic oxides Part B. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam- Oxford- New York (1981), pp. 591- 593.
- [23] M. Tena Gómez. Síntesis y caracterización de disoluciones sólidas $M^{III}_xTi_{1-2x}M_x^VO_2$ con estructura tipo rutilo. Tesis Doctoral. Universidad Jaume I. España (1992), pp. 4- 12.
- [24] J. Carr, N. Hampson. The Lead Dioxide Electrode. *Chemical Reviews* (1972), pp. 682- 683.
- [25] D. Devilliers, M. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac, N. Lequeux. Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2004), pp. 227- 239.
- [26] Ai Shiyun, Wang Qingjiang, Li Hui, Jin Litong. Study of production of free hydroxyl radical and its reaction with salicylic acid at lead dioxide electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005), pp. 223- 229.
- [27] D. A. Skoog, Holler y Nieman. Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill (2001), pp. 314- 315.
- [28] F. Montilla Jiménez. Fabricación y Caracterización de Nuevos materiales Electrónicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Alicante (2002), pp. 173- 176, 193.
- [29] Sensorex. Customer support. <http://www.sensorex.com>.
- [30] R. Lowry, D. Dickman. The ABC's of ORP. Clearing up some of the mystery of Oxidation- Reduction Potential. Reprinted from *Service Industry News*. <http://www.rhtubs.com/ORP.htm>.
- [31] M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati. Influence of the nonionic surfactant Triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode. *Journal of Power Sources* (2006), pp. 550- 562.

- [32] A. Velichenko, D. Girenko, F. Danilov. Mechanism of lead dioxide electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 405 (1996), pp. 127- 132.
- [33] S. Trassati. Electrodes of conductive metallic oxides. Elsevier Scientific (1981), pp. 221-259.
- [34] A. La Rosa Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón y J. Vázquez. *J. phys. chem* (2006), pp. 24021- 24029.
- [35] D. Grier, G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991).
- [36] Burbank. *Journal of Electrochemical Society*. 104, 693 (1957).
- [37] Taggart. *Can. mineral*, 26, 905 (1988).
- [38] A. Vlyssides, M. Loizidou. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials* (1999), pp. 41- 52.
- [39] Aldrich. Catalog Handbook of Fine Chemicals (1991). p. 255
- [40] M. C. Gutiérrez y M. Crespi. Reciclado de aguas residuales textiles decoloradas con técnicas electroquímicas. Boletín INTEXTER. Universidad Politécnica de Catalunya (2001), pp 31- 35.
- [41] M. Henary, A. Rusell. The reaction of FD&C Red # 3 (Erythrosin B) with Hypochlorite. *Journal of Chemical Education*. Vol 84 (2007), pp. 480-481.

ANEXOS

Anexo 1.

A. La Rosa Toro, M. Ponce Vargas. Evaluación de electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo en la oxidación electroquímica de colorantes azo. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. Vol 73, N° 4 (2007), pp. 183- 196.

EVALUACIÓN DE ELECTRODOS DE ESPINELA DE COBALTO Y DE DIÓXIDO DE PLOMO EN LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COLORANTES AZO

Adolfo La Rosa Toro¹*, Miguel Ponce Vargas¹

RESUMEN

La electrólisis es una alternativa eficiente para oxidar los compuestos responsables del color de los vertidos acuosos de la industria textil, como son los compuestos del tipo azo. El material del cual está fabricado el electrodo y el pH de la disolución han sido identificados como determinantes en la obtención de la máxima eficiencia en corriente. En este estudio se realizó la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo: 4-(4'- dimetilaminofenilazo) bencensulfonato de sodio, utilizando electrodos de espinela de cobalto, dióxido de plomo y grafito, en solución de cloruro de sodio a diferentes valores de pH.

Palabras clave: Electrocatálisis, espinela de cobalto, dióxido de plomo.

EVALUATION OF COBALT SPINEL AND LEAD DIOXIDE ELECTRODES IN ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF AZO COMPOUNDS

ABSTRACT

The electrolysis is an efficient alternative to oxidize the compounds responsible for the color of the textile industry waste waters, like the azo compounds. The material of which is manufactured the electrode and the pH of the solution has been identified as decisive to reach the maximum current efficiency. In this study, the electrochemical oxidation of the methyl orange: sodium 4-(4'- dimethylaminophenylazo) benzenesulfonate, was carried out using cobalt spinel, lead dioxide and graphite electrodes, in a sodium chloride solution at different pH values.

Key words: Electrocatalysis, cobalt spinel, lead dioxide.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la industria textil presentan una fuerte coloración debido a la presencia de compuestos orgánicos del tipo azo. El tratamiento electroquímico es una alternativa basada en tecnologías limpias mediante la cual es posible oxidar los compuestos coloreados, permitiendo plantear un sistema de reciclaje de las aguas utilizadas con el consiguiente ahorro en el costo y mínimo impacto ambiental. El material utilizado en la fabricación de los electrodos y las condiciones del electrolito son determinantes en la

¹ Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias.
Universidad Nacional de Ingeniería.
Av. Túpac Amaru 210, Rímac.

* e-mail: toro@uni.edu.pe

eficiencia del proceso. Se espera que los electrodos, además de ser buenos electrocatalizadores, presenten alta estabilidad electroquímica y bajo costo. Con el surgimiento de una nueva generación de electrodos de óxidos metálicos¹ preparados con metales no nobles, ha sido posible abordar trabajos de investigación en el campo de la electroquímica ambiental, ofreciendo soluciones a problemas relacionados con el vertido de residuos acuosos industriales sin tratamiento.

Los electrodos basados en espinela de cobalto, CoCo₂O₄, se caracterizan por presentar un bajo valor de polarización en la formación de oxígeno y alta estabilidad en medio alcalino; el PbO₂, por el contrario, presenta una fuerte polarización a la formación de oxígeno en medio ácido, por lo que resulta de interés comparar ambos electrodos en la oxidación de compuestos azo. Además de las características nombradas, los electrodos deben reunir características adicionales resumidas en la tabla 1².

Tabla 1. Características de los electrodos de óxidos metálicos para aplicaciones industriales.

Características
Alto valor de área superficial
Buena conductividad eléctrica
Buenas propiedades electrocatalíticas
Alta estabilidad química y mecánica de las interfases soporte/ óxido y óxido/ disolución
Mínimos problemas de burbujeo de gases
Buena selectividad
Disponibilidad y bajo costo
Inocuo en el medio ambiente

Propiedades electrocatalíticas

La actividad del electrodo dependerá de una suma de factores, los cuales se resumen en la tabla 2².

Tabla 2. Factores que influyen en la actividad electrocatalítica de los óxidos de metales de transición.

Factor
Naturaleza química del catalizador
Morfología (tamaño del cristal, estado dispersado, cristalinidad, distorsión de la red cristalina)
No- estequiometría (defectos iónicos, defectos electrónicos, propiedades rédox del estado sólido)
Propiedades magnéticas
Estructura de bandas de los óxidos
Estructura electrónica superficial
Factor geométrico
Energía de estabilización del campo cristalino
Efectos sinérgicos (óxidos mixtos y dopados)

De todos los factores nombrados, el factor geométrico y la estructura electrónica superficial son los principales en la capacidad electrocatalítica de los electrodos.

Colorantes Azo

Los colorantes azo son muy utilizados en la industria de fabricación de papel, farmacia, textil, cosmética y de alimentos. El vertido de este tipo de residuos causa serios problemas de polución en el medio ambiente, debido particularmente a su alta toxicidad y a lo difícil que es degradarlos biológicamente. Otras técnicas disponibles como: la oxidación fotocatalítica, radiación UV, proceso foto-Fenton y CGDE (electrólisis mediante contacto con chispa de descarga)³, resultan costosas para su aplicación, desmotivando su implementación en las industrias.

En la presente investigación se ha utilizado el anaranjado de metilo: 4-(4'- dimetilamino fenilazo) bencensulfonato de sodio como prototipo de colorante azo, el cual será oxidado cuantitativamente. El sistema cromóforo consiste básicamente en un enlace -N=N- asociado con un grupo aromático, como se observa en la figura 1.

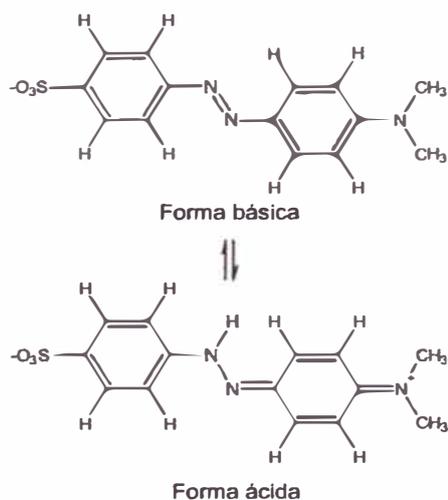


Figura 1. Estructura del anaranjado de metilo en medio básico y en medio ácido.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del electrodo de espinela de cobalto

La preparación del electrodo de espinela se realizó utilizando la técnica de descomposición térmica. Se utilizó como soporte una lámina de titanio 99,99% Goodfellow, cortada en forma de cuadrado de 1,0 cm de lado, al cual fue soldado un alambre de 5 cm de largo del mismo material. El soporte así elaborado, fue desengrasado con acetona y

posteriormente atacado químicamente con una solución de ácido oxálico al 10%, a ebullición durante una hora. El tratamiento produjo una superficie rugosa apropiada para la adhesión de los óxidos. La disolución precursora fue preparada utilizando Co(NO₃)₂·6H₂O Mallinckrodt, solubilizado en etanol a una concentración 1,0 M, la cual fue aplicada utilizando una brocha suave, humedeciendo la superficie del soporte. Las etapas fueron las siguientes:

- Impregnación de la solución.
 - Secado en estufa a 80 °C por 5 minutos.
 - Tratamiento térmico a 350 °C por 10 minutos.
- Enfriado y repetición de todo el proceso.

Culminada la aplicación de 23 capas, según los pasos descritos anteriormente, se realizó un tratamiento térmico final a 350 °C, con la finalidad de lograr la sinterización homogénea de los óxidos.

El electrodo de espinela de cobalto soportado en titanio fue caracterizado mediante voltametría cíclica, en una solución de hidróxido de sodio 0,5 M.

Preparación del electrodo de dióxido de plomo

La técnica utilizada para la preparación del electrodo de PbO₂ fue de electrodeposición anódica utilizando soporte de titanio al cual se le aplicó el mismo tratamiento mencionado anteriormente, El depósito de PbO₂ se realizó electrolíticamente a partir de una solución de formulación mostrada en la tabla 3⁴.

Tabla 3. Composición de la solución electrolítica para el electrodeposición de PbO₂.

Reactivos	Formulación de la solución en 100 mL
Pb(CH ₃ COO) ₂	24,55 g
Cu(NO ₃) ₂	0,5 g
Ni(NO ₃) ₂	0,5 g
HNO ₃ al 60%	7 mL
Tritón X	0,1 mL

Como contraelectrodo se utilizó cobre, empleando una densidad de corriente de 20 mA/cm² durante 90 minutos a una temperatura de 55 °C. El electrodo de PbO₂ obtenido fue caracterizado mediante voltametría cíclica en una solución de ácido sulfúrico 0,5 M.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización electroquímica de los electrodos

La figura 2 nos muestra el voltagrama estabilizado (Densidad de corriente vs. Potencial del electrodo) de un electrodo de espinela de cobalto soportado en titanio, Ti/Co₃O₄, sumergido en una solución de NaOH 0,5 M, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. En él se puede apreciar el perfil característico de este tipo de

electrodos. En el barrido en sentido positivo se observan dos picos de oxidación: el primero a 0,25 V (Aa) y el segundo a 0,5 V (Ba). Ambos picos presentan sus correspondientes picos de reducción en el barrido negativo, a -0,18 V (Ac) el primero y a 0,4 V (Bc) el segundo. Los dos picos están relacionados con procesos redox superficiales: el primero a la transformación Co(II)/Co(III) , y el segundo a la transformación de Co(III)/Co(IV) . A potenciales mayores a 0,55 V aparece un pico de alta intensidad de corriente asociado a la formación de oxígeno⁵.

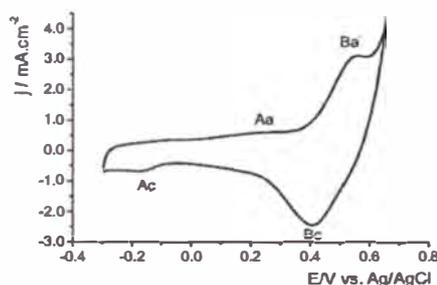


Figura 2. Voltograma estabilizado del electrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ en NaOH 0,5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

La figura 3 nos muestra el voltograma estabilizado de un electrodo de dióxido de plomo soportado en titanio, Ti/PbO_2 , en una solución de ácido sulfúrico 0,5 M utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino. En el barrido en sentido anódico se observan dos picos; éstos corresponden a la formación del $\alpha\text{-PbO}_2$ (Aa) a 1,55 V y del $\beta\text{-PbO}_2$ (Ba) a 1,75 V.

Un pico de reducción es observado a 1,15 V (C); el $\beta\text{-PbO}_2$ de la capa superficial se transforma en PbSO_4 , el cual desactiva la superficie del electrodo. El pico de reducción es ancho debido a que el proceso involucra a dos compuestos: dióxido de plomo y sulfato de plomo, y necesita la difusión de protones y de ácido sulfúrico dentro de la masa activa.

El pico de alta intensidad producido a potenciales mayores a 2,0 V corresponde a la formación de oxígeno⁶.

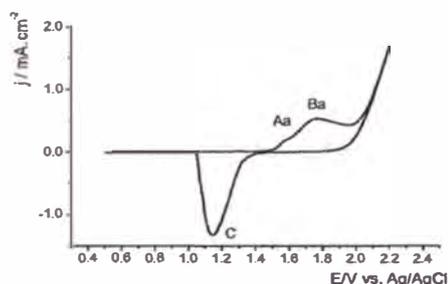


Figura 3. Voltograma estabilizado del electrodo de Ti/PbO_2 en H_2SO_4 0,5 M con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

ORP(Potencial de Oxidación Reducción) de la solución electrolizada de NaCl 2%.

El ORP es una técnica muy útil para determinar la capacidad oxidante de una solución, y puede realizar una medida indirecta de la producción de agentes oxidantes en la celda electrolítica. En la figura 4 se muestra la evolución de los valores de ORP según el avance de la electrólisis en la cual se utilizó un electrodo de Ti/Co₃O₄ y solución electrolítica de NaCl 2% a valores pH de 2, 5 y 8, observándose que la máxima productividad de oxidantes se obtiene en disoluciones más ácidas.

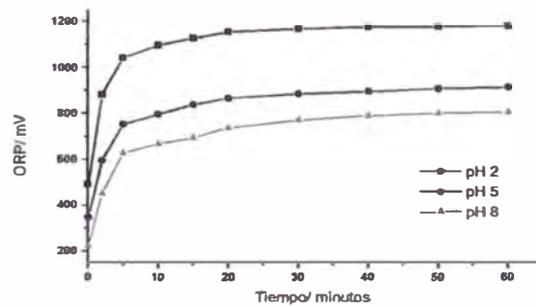


Figura 4. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando Ti/Co₃O₄ como ánodo, con una densidad de corriente de 100 mA/cm².

En la figura 5 podemos apreciar las diferentes estructuras del anaranjado de metilo (AM) y las especies cloradas predominantes relacionadas a los valores de pH⁷. En líneas punteadas se presentan los valores de pH (2, 5 y 8) a los cuales se llevaron a cabo las pruebas.

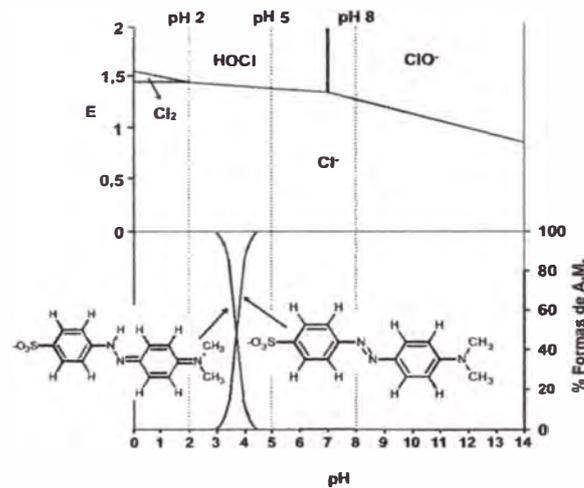


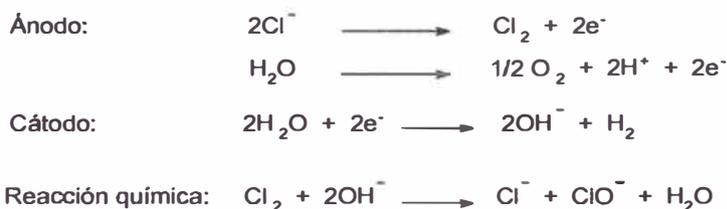
Figura 5. Estructura del anaranjado de metilo a diferentes pH (porcentaje vs. pH) y especies cloradas (Eh vs. pH).

De acuerdo al pH de la solución, los agentes oxidantes serían las especies HOCl y ClO⁻, las cuales serían responsables del ataque al grupo cromóforo del AM, produciendo la decoloración de la solución que lo contiene. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de oxidación directa, la cual ocurriría por adsorción de las moléculas orgánicas sobre el electrodo y su posterior oxidación por transferencia electrónica directa. Para estudiar este efecto se diseñó dos sistemas de electrólisis: *in situ* y *ex situ*.

Oxidación electroquímica del anaranjado de metilo (AM)

La oxidación electroquímica se realizó utilizando un electrolito de NaCl al 2%; la eficiencia en corriente fue determinada para cada electrodo en función al pH de la solución.

Las reacciones principales que se desarrollan en el proceso son:



En donde el hipoclorito es el agente oxidante, el cual se encuentra en equilibrio con la especie HClO de acuerdo a la ecuación:



En el ánodo aparecen dos reacciones competitivas; la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno. Esta última reacción es no deseable.

Oxidación *in situ* (el AM se introduce a la solución electrolítica)

En este experimento se utilizó 60 mL de solución electrolítica conteniendo 2% de NaCl y 50 ppm de AM. En el transcurso de la electrólisis se tomó muestras de 1 mL de solución, cada una de las cuales fue diluida en 9 mL de solución buffer pH 6, siendo agitadas vigorosamente antes de tomar las lecturas de absorbancia. La longitud de onda utilizada fue de 465 nm. Un espectro de absorción, obtenido previamente, nos permitió identificar esta longitud de onda como la correspondiente a la máxima absorbancia por parte del anaranjado de metilo 50 ppm en solución de NaCl 2%.

Oxidación *ex situ* (el AM es atacado externamente con una porción de la solución electrolizada)

La electrólisis fue realizada utilizando 60 mL de solución al 2% de NaCl. Durante la electrólisis se tomó muestras de 1 mL de solución electrolizada, cada una de las cuales se puso en contacto con 1 mL de solución de AM 50 ppm. Después de agitar vigorosamente, el contenido de cada muestra fue vertido en un vaso con 8 mL de solución buffer pH 6. Una

porción de esta muestra fue utilizada para tomar la lectura de absorbancia a una longitud de onda de 465 nm.

Todos los experimentos *in situ* y *ex situ* fueron realizados fijando previamente el pH de la solución electrolítica a 2, 5, y 8, y utilizando electrodos de Ti/Co₃O₄, Ti/PbO₂ y grafito. Las figuras 6 a 11, muestran los resultados de la oxidación del AM, C/Co (concentración en el tiempo/concentración inicial) vs. tiempo, a las condiciones fijadas.

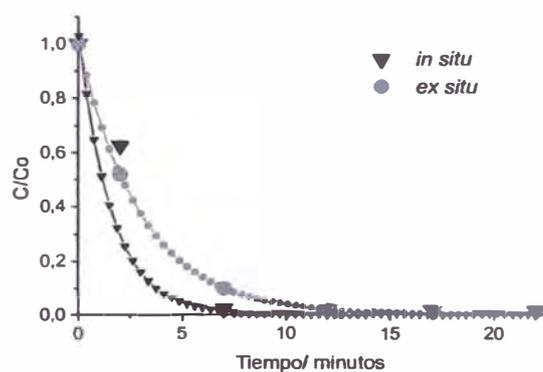


Figura 6. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/Co₃O₄ a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

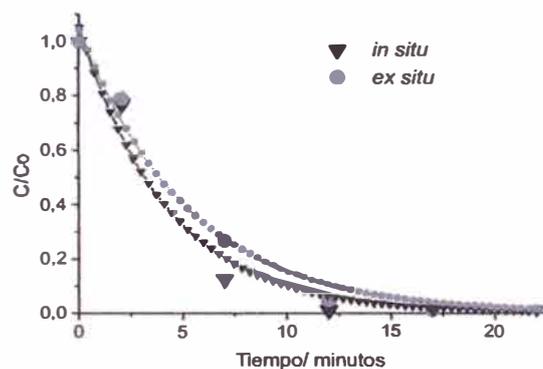


Figura 7. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/PbO₂ a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

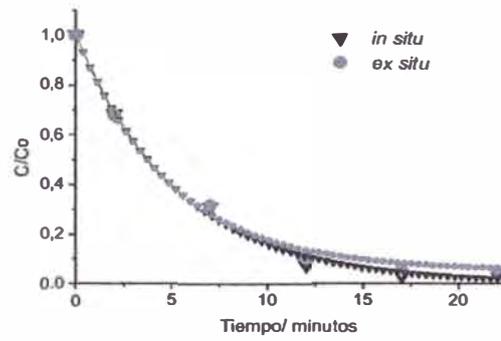


Figura 8. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/Co_3O_4 a pH 5 con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

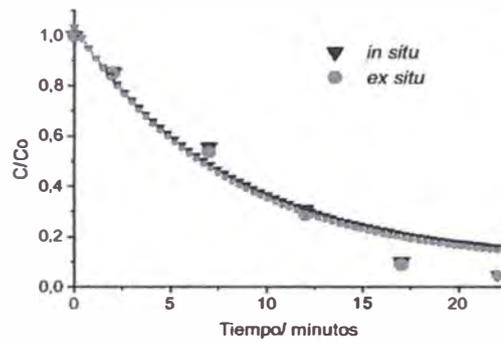


Figura 9. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/PbO_2 a pH 5 con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

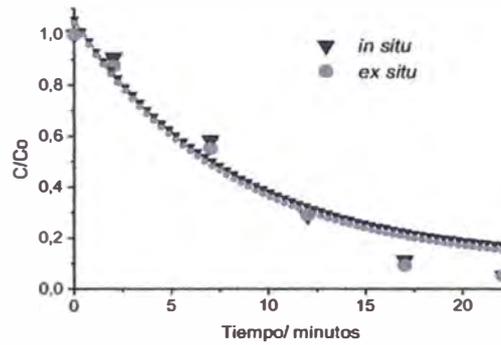


Figura 10. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/Co_3O_4 a pH 8 con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

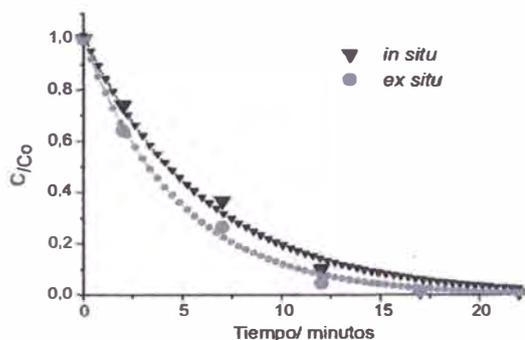


Figura 11. Oxidación de anaranjado de metilo utilizando como ánodo Ti/PbO₂ a pH 8 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Del análisis comparativo de los gráficos se puede deducir que, en soluciones ácidas, la oxidación en condiciones *in situ* es mayor que la llevada a cabo *ex situ*, en donde el electrodo de espinela de cobalto muestra una mayor eficiencia que el de dióxido de plomo. Ésta puede ser atribuida a la característica propia del electrodo de espinela como electrocatalizador directo, mostrando actividad con las moléculas del AM protonadas. Por el contrario, la menor eficiencia de oxidación *in situ* a pH 8 de ambos electrodos nos indica que las moléculas de AM no protonadas estarían polarizando la reacción de formación de cloro disminuyendo la eficiencia de la oxidación.

Influencia del pH y del material del electrodo

Los gráficos presentados en las figuras 12 y 13 corresponden a pruebas *in situ*, y en ellos se muestran las curvas de decoloración del anaranjado de metilo utilizando electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo a diferentes valores de pH.

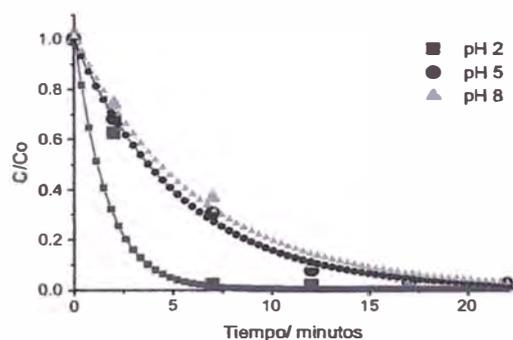


Figura 12. Oxidación *in situ* utilizando ánodo de Ti/Co₃O₄ en una solución de anaranjado de metilo 50 ppm y NaCl 2% con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

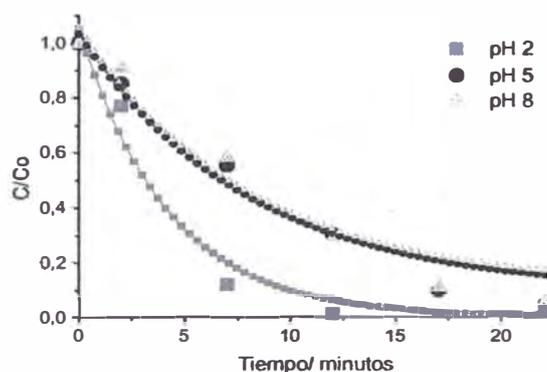


Figura 13. Oxidación *in situ* utilizando ánodo de Ti/PbO₂ en una solución de anaranjado de metilo 50 ppm y NaCl 2% con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Los experimentos muestran que con ambos electrodos la remoción de color es más eficiente a valores de pH bajos y por el contrario, a pH altos la eficiencia decrece. Este comportamiento puede ser atribuido, esencialmente a dos razones: la primera debido al mayor potencial de oxidación del ácido hipocloroso, HOCl frente al ion hipoclorito ClO⁻ y la segunda, a la mayor facilidad de rompimiento del enlace del cromóforo -N=N- cuando éste se encuentra protonado.

En general, también se debe considerar la posibilidad de ocurrencia de reacciones no deseadas, como la formación de clorato, ClO₃⁻, a partir del ácido hipocloroso y del anión hipoclorito. El pH 8 de la solución es cercano al valor pK del ácido hipocloroso (pK = 7,2). Ácido hipocloroso y anión hipoclorito se encuentran aproximadamente en la misma proporción, desarrollándose la siguiente reacción:



El ion clorato formado es muy estable y no tiene propiedades oxidantes, excepto en soluciones muy ácidas. Esta reacción no deseada, tiende a disminuir la velocidad de decoloración⁸.

En la figura 14 se muestran las curvas de decaimiento de color utilizando tres diferentes electrodos a pH 2.

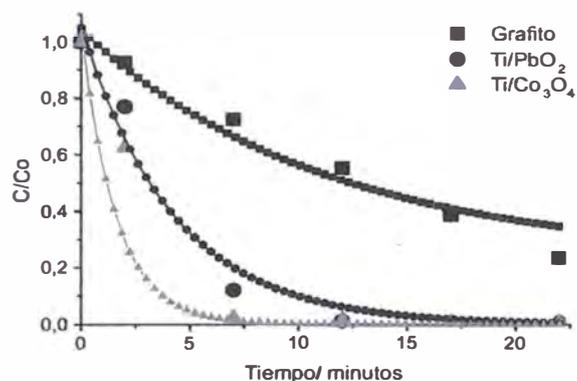


Figura 14. Oxidación *in situ* utilizando diferentes ánodos en una solución de anaranjado de metilo 50 ppm y NaCl 2% a pH 2 con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Como se puede observar, el electrodo de espinela de cobalto presenta la mayor eficiencia en la oxidación del AM. La diferencia de actividad de la espinela de cobalto frente a los otros dos electrodos puede ser atribuida a su naturaleza de óxido activo, es decir, en su mecanismo de oxidación participan los estados mixtos Co(II) y Co(III) contribuyendo a una mayor generación de especies oxidantes en el potencial de trabajo utilizado (figura 2).

Contribución de la superficie del electrodo a la oxidación directa del AM

En los experimentos anteriores se ha demostrado que en soluciones ácidas los electrodos de Ti/Co₃O₄ y de Ti/PbO₂ muestran actividad superficial, promoviendo la transferencia de electrones directamente con las moléculas del AM. Con el propósito de identificar esta actividad se ha realizado la electrólisis del AM *in situ* y *ex situ* en solución ácida de nitrato de potasio, el cual, a las condiciones a las que se lleva a cabo la electrólisis, no generaría especies oxidantes.

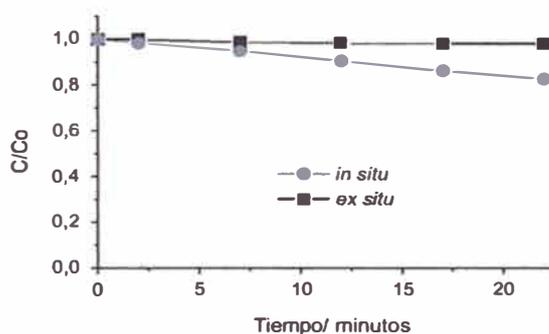


Figura 15. Oxidación *in situ* y oxidación *ex situ* de anaranjado de metilo 50 ppm utilizando ánodo de Ti/Co₃O₄ en una solución de KNO₃ 2% a pH 2 y con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

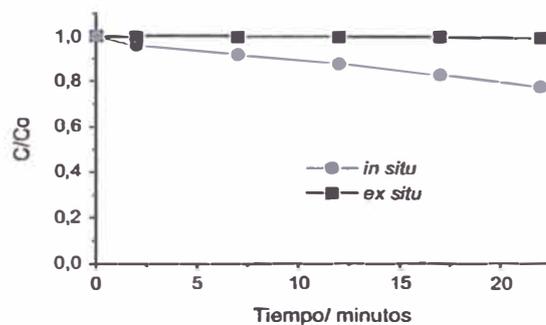


Figura 16. Oxidación *in situ* y Oxidación *ex situ* de anaranjado de metilo 50 ppm utilizando ánodo de Ti/PbO₂ en una solución de KNO₃ 2% a pH 2 y con una densidad de corriente de 2,5 mA/cm².

Las figuras 15 y 16 demuestran que la electrólisis de KNO₃ no produce agentes oxidantes capaces de oxidar al AM; sin embargo, en la electrólisis en condiciones *in situ* se observa un leve perfil de decaimiento del color, mostrando que ambos electrodos pueden oxidar directamente al AM.

CONCLUSIONES

- Como podemos apreciar en las figuras 6 y 7, en medio ácido, tanto para la espinela de cobalto como para el dióxido de plomo, se consigue una mayor velocidad de remoción de color en la oxidación *in situ*.
- A valores bajos de pH se genera el ácido hipocloroso, un poderoso agente oxidante ($E_0 = 1,62 \text{ V}$). Debemos considerar también que el anaranjado de metilo en su forma ácida ofrece poca resistencia a la oxidación.
- En medio fuertemente ácido (pH 2), todos los electrodos probados oxidaron con mayor velocidad al colorante azo. La menor velocidad de remoción de color se obtuvo en medio básico (pH 8).
- Podemos atribuir la menor remoción de color en medio básico al doble enlace -N=N- que posee el anaranjado de metilo en su estructura y a la formación del anión clorato que no presenta propiedades oxidantes.
- El electrodo de espinela de cobalto es más eficiente en la remoción de color en medio ácido que los electrodos de dióxido de plomo y de grafito.
- Llevando a cabo la electrólisis en una solución de KNO₃, ambos electrodos probaron ejercer una acción oxidante directa sobre el compuesto azo.

REFERENCIAS

1. H. B. Beer, Brit. Patent, 1 147 442 (1965).
2. S. Trassati. *Electrochimica Acta* Vol. 29 No. 11 (1984) pp. 1503-1512.
3. J. Gong; C. Weimin. *Plasma Science and Technology*. Vol. 9, No. 2 (2007) p. 190.
4. Preparación y comportamiento de ánodos de dióxido de plomo soportados sobre titanio. Memoria para optar el grado de licenciado. José González García. Alicante (1992) pp. 45-48.
5. S. Trassati. *Electrodes of conductive metallic oxides. Part A*. Elsevier Scientific (1981) pp. 221-259.
6. M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati. Influence of the nonionic surfactant Triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode. *Journal of Power Sources* 157 (2006) pp. 550- 562.
7. E. Deltombe y M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solutions*. Peragmon Press, Oxford (1966) p. 322.
8. Vijayakumar Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005) pp. 23- 45.

Anexo 2.

Extracción de plomo con ditizona

E. B. Sandell. Colorimetric Determination of traces of metals. Interscience Publishers. New York (1965), pp. 569- 571.

Reactantes

- Agua
- Cloroformo
- Disolución de ditizona A: 50 mg de ditizona purificada en 1 L de CCl₄. Proteger de la luz.
- Disolución de ditizona B: 10 mg de ditizona en 1 L de CCl₄. Guardar en la oscuridad, de preferencia en un refrigerador. También se puede preparar diluyendo la disolución al 0,01% de ditizona (disolución A).
- Hidróxido de amonio: Pasar amoniaco a través de un cilindro con agua destilada fría hasta saturación. También es posible prepararlo diluyendo una disolución concentrada.
- Ácido nítrico 1:100. Diluir ácido nítrico concentrado en 100 veces su volumen en agua.
- Disolución de citrato de amonio: 50 g de citrato en 100 mL de agua. Convertir la disolución en amoniacal (pH 9) y agitar sucesivamente con porciones de ditizona (disolución A) hasta que todo el plomo haya sido removido. Remover el exceso de ditizona agitando con cloroformo.
- Disolución de cianuro de potasio: 10 g en 100 mL de agua
- Disolución de cloruro de hidroxilamina: 20 g en 100 mL de agua. Si es necesario el plomo puede ser removido mediante extracción con ditizona después de ajustar el pH a 9- 10 con amoniaco.
- Disolución cianuro- sulfito de amonio: Diluir 725 mL de hidróxido de amonio 8,0 M y 30 mL de KCN al 10% en 1 L y agregar 1,5 g de sulfito de sodio.
- Disolución estándar de plomo: Diluir una disolución 0,1% (0,160 g de Pb(NO₃)₂ en 100 mL de disolución acidificada con ácido nítrico).

Procedimiento

La muestra debe contener de 1 a 20 ppm de plomo, de preferencia en un volumen de 10 a 25 mL. Adicionar 10 mL de citrato de amonio y unas gotas de indicador azul timol. Llevar a pH básico con amoniaco y adicionar 5 mL de disolución de cianuro de potasio. Ajustar el pH a 9- 9,5 (de azul verdoso a azul) con amoniaco. Transferir la disolución a una pera y agitar por 30 segundos con 5 mL de la disolución de ditizona A (la extracción inicial debe llevarse a cabo con pequeñas porciones de ditizona, diluida en CCl_4). Permitir que las fases se separen y colocar la fase orgánica en otra pera. Repetir la extracción con otros 5 mL de ditizona. Estos últimos 5 mL no deben adoptar un color rojo.

Agitar las fases orgánicas extraídas con 10 mL de agua conteniendo amoniaco y traspasar la fase orgánica a otra pera. Agitar la fase orgánica con uno o dos mililitros de CCl_4 y mezclarla con la extracción anterior.

Remover el plomo de la fase orgánica agitando con 5 mL de ácido nítrico 1:100 por un minuto y medio. Separar las fases y agitar el CCl_4 con otros 5 mL de ácido nítrico 1:100. Combinar las dos porciones ácidas en una pera, agregando 1 ó 2 mL de agua.