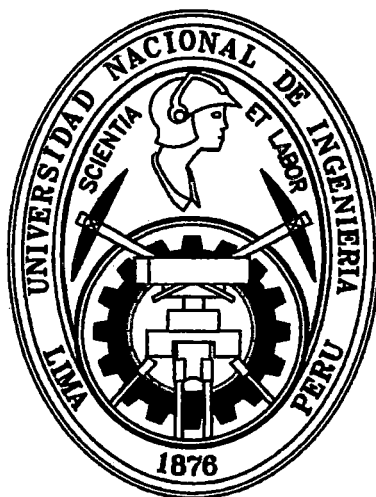


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**Tesis para optar el título profesional de:
LICENCIADO EN QUÍMICA**

Título:

Preparación y Caracterización de Electrodo de
Ti/Co₃O₄ dopados con IrO₂ para la oxidación de compuestos azo

Presentado por:

Bach. Wilner Valenzuela Barrientos

Profesor Asesor:

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima- Perú
2013

Digitalizado por:

Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse

Dedicado

A mi querida madre Edith Maritza Ygnacio G.
Por su apoyo, su paciencia, sus consejos y sobre todo, su
gran cariño durante todo este tiempo.

A mi padre Francisco Valenzuela.
Por mostrarme que la perseverancia siempre trae muy
buenos frutos.

A mis queridos hermanos, Luis Ángel y Rodrigo, que con
sus risas y juegos hacen más alegres mis días.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo de una manera muy especial a mi asesor de tesis, el Doctor Adolfo La Rosa Toro Gómez por depositar su confianza y su apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

A mis profesores, Hugo Alarcón, Gino Picasso, Juan Carlos Morales, Rosario López, Víctor Reyna, Otilia Acha, Elena Córdor, Ana Valderrama, Jorge Angulo, María Lino, Patricia López, Ily Maza, Marcelino Dávila, Omar Rivero, Hugo Gontaruk, José Flores, Elizabeth Deza, Angélica Damián, Maribel Fernández, Gonzalo Beretta, Golfer Muedas; que fueron parte fundamental durante mi etapa como estudiante universitario, por la ayuda incondicional con asesorías sobre algunas dificultades que se dieron durante la realización de la tesis.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada. A Miguel Ponce y Eduardo Medina por su apoyo y orientación durante la iniciación del presente trabajo de investigación. A Alonso Gamero y Andrés Liu con los que compartí muchas experiencias agradables durante mi vida universitaria y también durante la realización de este trabajo. A Lucy Coria, Pilar Lázaro, Juan C. Cerrón, Renzo Olazo, Javier Lobaton, Carlos D. Gamarra, Darío Lazo; que desde mi retorno al laboratorio fueron muy amables y me brindaron muchas facilidades.

Y por último, a todos amigos en general.

RESUMEN

Muchos trabajos de investigación muestran al electrodo de espinela de cobalto como un buen material anódico en los procesos de oxidación electroquímica de colorantes tipo azo pero con el inconveniente de tener una baja estabilidad electroquímica frente a la corrosión por cloruros y a las reacciones de electrooxidación en medio ácido. En el presente trabajo se fabricaron electrodos de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio mediante descomposición térmica con la finalidad de mejorar la estabilidad del electrodo frente a la corrosión por cloruros y los procesos de oxidación electroquímica a diferentes valores de pH. Para conocer la influencia del agente dopante en la estabilidad electroquímica y en la actividad catalítica de la espinela, se preparó electrodos de espinela de cobalto dopado con 1,5%; 3,0% y 7,0% (porcentaje atómico) de óxido de iridio. Los electrodos fueron caracterizados utilizando técnicas de voltametría cíclica (VC), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) y difracción de rayos X (DRX). Para medir la estabilidad de los electrodos frente a la corrosión por cloruros, estos fueron sometidos a un proceso anódico de electrólisis en una solución de cloruro de sodio al 6%(w/v), a temperatura ambiente, a un pH de 5,8 y a una intensidad de corriente de $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La variación del potencial frente al tiempo fue monitoreada haciendo uso de un multímetro conectada a una PC. El estudio de la actividad catalítica de los electrodos fue mediante el proceso de oxidación electroquímica de un colorante tipo azo (anaranjado de metilo) a temperatura ambiente, a una intensidad corriente continua de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y bajo dos diferentes condiciones de pH (pH=6,0 y pH=2,0). En ambos casos se utilizó láminas de titanio como contraelectrodo. Los resultados mostraron que conforme se incrementa el porcentaje de óxido de iridio en los electrodos de espinela de cobalto, estos presentan una mayor resistencia química al proceso de corrosión por cloruros (%mejoramiento_{Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5%}=18,5%; %mejoramiento_{Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0%}=36,6% y %mejoramiento_{Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0%}=59,0%). Porcentaje de mejoramiento en el tiempo de vida de los electrodos con respecto al electrodo Ti/Co₃O₄) acompañada de una ligera disminución en la actividad catalítica tal como muestra los valores de las constantes cinéticas (pH=6,0: $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 1,5\%}=0,072$; $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 3,0\%}=0,070$; $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 7,0\%}=0,058$. pH=2,0: $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 1,5\%}=0,095$; $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 3,0\%}=0,094$; $k(\text{s}^{-1})_{\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2\ 7,0\%}=0,082$).

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Teoría del color.....	4
1.2. Colorantes.....	6
1.2.1. Clasificación según el grupo cromóforo.....	6
1.2.2. Colorantes azo en la industria.....	11
1.2.2.1. Industria textil.....	11
1.2.2.2. Industria de los alimentos.....	12
1.3. Técnicas de remediación.....	13
1.3.1. Procesos biológicos.....	13
1.3.2. Procesos fotocatalíticos.....	15
1.3.3. Oxidación electroquímica.....	16
1.4. Objetivos de la tesis.....	18
1.4.1. Objetivos generales.....	18
1.4.2. Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO II: MARCO TEORICO.....	20
2.1. Electródica.....	21
2.1.1. Electrocatálisis.....	21
2.1.2. Materiales anódicos.....	21
2.2. Electroodos.....	23
2.2.1. Óxido de espinela de cobalto.....	23
2.2.2. Óxido de iridio.....	26
2.3. Técnicas de evaluación y caracterización de los electroodos.....	27
2.3.1. Voltametría cíclica (VC).....	27
2.3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	31
2.3.4. Potencial de oxido-reducción (ORP).....	33
2.3.5. Estabilidad electroquímica.....	34
2.3.6. Cinética química.....	37
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL	
PREPARACION DE LOS ELECTRODOS.....	40
3.1. Equipo experimental y reactivos.....	41
3.1.1. Equipo experimental.....	41
3.1.2. Reactivos.....	41
3.2. Preparación de los electroodos.....	42

3.2.1.Pre-tratamiento del soporte.....	42
3.2.2.Preparación de las soluciones precursoras.....	42
3.2.3.Impregnación y calcinación.....	43
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	
PRIMERA PARTE: CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS.....	44
4.1. Caracterización electroquímica de los electrodos.....	45
4.1.1.Voltametría cíclica del platino en H ₂ SO ₄ 0,5M.....	45
4.1.2.Voltametría cíclica del electrodo de Co ₃ O ₄ en NaOH 0,5M.....	46
4.1.3.Voltametría cíclica de los electrodos de IrO ₂ en H ₂ SO ₄ 0,5M y NaOH 0,5M.....	47
4.1.4.Voltametría cíclica de los electrodos de Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ en NaOH 0,5M.....	49
4.2. Caracterización por DRX.....	52
4.2.1.DRX del electrodo de Co ₃ O ₄	52
4.2.2.DRX del electrodo de IrO ₂	53
4.2.3.DRX de los electrodos de Co ₃ O ₄ -xIrO ₂	53
4.3. Microscopia electrónica de barrido.....	55
4.3.1.SEM del electrodo de Co ₃ O ₄	56
4.3.2.SEM del electrodo de IrO ₂	56
4.3.3.SEM de los electrodos de Co ₃ O ₄ -xIrO ₂	57
SEGUNDA PARTE: EVALUACION DE LOS ELECTRODOS.....	61
4.4. Pruebas de estabilidad de los electrodos.....	62
4.4.1.Prueba de estabilidad del electrodo de Co ₃ O ₄	62
4.4.2.Prueba de estabilidad del electrodo de IrO ₂	64
4.4.3.Prueba de estabilidad de los electrodos de Co ₃ O ₄ -xIrO ₂	65
4.5. Influencia del agente dopante.....	68
4.6. Oxidación electroquímica del anaranjado de metilo.....	69
4.6.1.Influencia del pH inicial de la solución.....	70
4.6.2.Influencia del material anódico.....	74
4.7. Estudio cinético.....	80
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	87
5.1. Conclusiones.....	88
CAPÍTULO VI:REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
6.1. Bibliografía.....	91

Lista de figuras

Figura 1. Estructura general de los colorantes azoicos.....	7
Figura 2. Síntesis de colorantes azoicos.....	8
Figura 3. Cambio de coloración en el naranja de metilo según el pH.....	10
Figura 4. Tartracina.....	13
Figura 5. Oxidación electroquímica directa e indirecta.....	17
Figura 6. Espinela de cobalto con octantes en forma alternada. Co^{2+} ocupando sitios tetraédricos y Co^{3+} ocupando sitios octaédricos.....	23
Figura 7. Efecto del pH en el potencial del electrodo de Co_3O_4 polarizado a una densidad de corriente de $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la reacción de generación de cloro a partir de NaCl 5mol/L a 70°C	26
Figura 8. Estructura tipo rutilo donde los átomos del metal están hexacoordinados con átomos de oxígeno, y estos tricoordinados por átomos del metal.....	26
Figura 9. Perfil potencial-tiempo utilizado en voltametría cíclica.....	28
Figura 10. Difracción de rayos X por medio de un cristal.....	30
Figura 11. Gráfico mostrando la interacción del haz de electrones y las señales emergentes....	31
Figura 12. a) Imagen de electrones secundarios. b) Imagen de electrones retrodispersados.....	32
Figura 13. Electrodo ORP y electrodo de referencia Ag/AgCl	34
Figura 14. Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno.....	35
Figura 15. Gráficas de la ecuación de la velocidad para una ecuación de primer orden.....	39
Figura 16. Voltagrama estabilizado del electrodo de platino en H_2SO_4 $0,5\text{M}$ y con una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	45
Figura 17. Voltagrama estabilizado del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en una disolución de NaOH $0,5\text{M}$ y con una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	46
Figura 18. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/IrO_2 en una disolución de H_2SO_4 $0,5\text{M}$ y con una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	48
Figura 19. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/IrO_2 en una disolución de NaOH $0,5\text{M}$ y con una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	49
Figura 20. Voltagrama estabilizado de los electrodos de Ti/IrO_2 y $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ en una solución de NaOH $0,5\text{M}$ y una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	50
Figura 21. Potencial de formación de oxígeno sobre los electrodos de Ti/IrO_2 y $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ en una solución de NaOH $0,5\text{M}$	51
Figura 22. Difractograma del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$	52
Figura 23. Difractograma del electrodo Ti/IrO_2	53
Figura 24. Difractogramas de los electrodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ x%.....	54

Figura 25. Imagen SEM del electrodo Ti/Co ₃ O ₄ . A) 500x, B) 5000x.....	56
Figura 26. Imagen SEM del electrodo Ti/IrO ₂ . A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).....	57
Figura 27. Imagen SEM del electrodo Ti/Co ₃ O ₄ -IrO ₂ 1,5%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).....	58
Figura 28. Imagen SEM del electrodo Ti/Co ₃ O ₄ -IrO ₂ 3,0%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).....	59
Figura 29. Imagen SEM del electrodo Ti/Co ₃ O ₄ -IrO ₂ 7,0%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).....	60
Figura 30. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en una solución de NaCl 6% y una densidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	63
Figura 31. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/IrO ₂ en una solución de NaCl 6% y una densidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	64
Figura 32. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ en una solución de NaCl 6% y una densidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	66
Figura 33. Oxidación electroquímica de una solución de AM 50ppm, NaCl 2% y a diferentes valores de pH utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/IrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻²	71
Figura 34. Oxidación electroquímica de una solución de AM 50ppm, NaCl 2% y a diferentes valores de pH utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻²	72
Figura 35. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/IrO ₂ . La densidad de corriente es 2,5mA.cm ⁻²	73
Figura 36. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . La densidad de corriente es 2,5mA.cm ⁻²	74
Figura 37. Oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ , Ti/IrO ₂ y Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=6,0.....	75
Figura 38. Oxidación electroquímica de una disolución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ , Ti/IrO ₂ y Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=2,0.....	77

Figura 39. Oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2%utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=2,0.....	80
Figura 40. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/IrO ₂ .Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=6,0.....	81
Figura 41. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=6,0.....	82
Figura 42. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ y Ti/IrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=2,0.....	83
Figura 43. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=2,0.....	84

Lista de tablas

Tabla 1. Disponibilidad de los recursos hídricos a nivel nacional, según vertiente.....	2
Tabla 2. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.....	3
Tabla 3. Radiación absorbida y color observado.....	5
Tabla 4. Principales grupos cromóforos.....	6
Tabla 5. Colorantes azoicos.....	9
Tabla 6. Efectos de los sustituyentes en colorantes azoicos.....	10
Tabla 7. Potenciales estándar de agentes oxidantes.....	18
Tabla 8. Inversión de las espinelas.....	25
Tabla 9. Concentración de las sales precursoras en medio alcohólico.....	43
Tabla 10. Porcentaje atómico obtenido por el microanálisis de EDX para Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂	60
Tabla 11. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en NaCl 6% durante 24 horas a 500mA.cm ⁻²	63
Tabla 12. Tiempo de vida aproximado para un electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ en NaCl 6% a 500mA.cm ⁻²	64
Tabla 13. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para el electrodo de Ti/IrO ₂ en NaCl 6% y a una intensidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	65

Tabla 14. Tiempo de vida para un electrodo de Ti/IrO ₂ en NaCl 6% a una intensidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	65
Tabla 15. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para los electrodos de Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ en NaCl 6% y a una intensidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	67
Tabla 16. Tiempo de vida para los electrodos de Ti/Co ₃ O ₄ , Ti/IrO ₂ y Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ en NaCl 6% a una intensidad de corriente de 500mA.cm ⁻²	68
Tabla 17. Tabla de condiciones de trabajo para el proceso de decoloración del colorante azo.....	70
Tabla 18. Porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso de oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ , Ti/IrO ₂ y Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=6,0.....	76
Tabla 19. Porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso de oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ , Ti/IrO ₂ y Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ . Densidad de corriente de 2,5mA.cm ⁻² y pH=2,0.....	78
Tabla 20. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ yTi/IrO ₂ a un pH=6,0.....	81
Tabla 21. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ a un pH=6,0.....	83
Tabla 22. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ yTi/IrO ₂ a un pH=2,0.....	84
Tabla 23. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos Ti/Co ₃ O ₄ -xIrO ₂ a un pH=2,0.....	85
Tabla 24. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica a pH=6,0 y pH=2,0.....	85

**CAPITULO I:
INTRODUCCION**

En la actualidad uno de los grandes problemas es el abastecimiento de agua a la comunidad mundial, ya que a pesar de que el planeta está constituido por más del 75% de ésta, sólo el 3% es consumible. Esta agua (agua dulce) se encuentra principalmente almacenado en los casquetes polares (con un 75%), en aguas subterráneas (con un 21%) y en lagos y ríos (con el 4%). El uso que se le da al agua con fines prácticos son principalmente las centrales termoeléctricas, las industrias, la agricultura y el abastecimiento público [1].

En el Perú, la distribución de la disponibilidad de los recursos hídricos según la vertiente se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Disponibilidad de los recursos hídricos a nivel nacional, según vertiente [2].

Vertiente	Disponibilidad del agua (Hm ³)			
	Total	%	Agua superficial	Agua subterránea
Total	2 046 287	100,0	2 043 548	2 739
Pacífico	37 363	1,8	34 624	2 739
Atlántico	1 998 752	97,7	1 998 752	-
Titicaca	10 172	0,5	10 172	-

Hm³ = 1 millón de metros cúbicos.

En el Perú las aguas continentales se distribuyen en tres vertientes o cuencas hidrográficas.

Durante el año 2007 los sistemas de alcantarillado recolectaron aproximadamente 747,3 millones de metros cúbicos de aguas residuales, producto de las descargas de los usuarios (domésticos, comerciales, industriales y sociales). De ese volumen, sólo el 29,1% ingresaron a un sistema de tratamiento de aguas residuales, muchos de los cuales con deficiencias operativas y de mantenimiento, y el resto se descargó directamente a un cuerpo de agua (mar, ríos o lagos), se filtró en el suelo o se usó clandestinamente para fines agrícolas. Es decir, al menos 530,0 millones de metros cúbicos de aguas residuales pasaron a contaminar los cuerpos de agua superficial que se usan para la agricultura, pesca, recreación e incluso para el abastecimiento de agua potable. Esto constituye un escenario que pone en peligro la salud pública, genera deterioro de ecosistemas, produce limitaciones para la agro exportación e incrementa los costos de tratamiento del agua para fines de abastecimiento poblacional [3].

De todos los tipos de industria, la industria textil es una de las principales industrias que se ha caracterizado por ser de las más contaminantes ya que en este tipo de industria se requiere

grandes volúmenes de agua, energía y reactivos químicos lo que originan grandes cantidades de aguas residuales. Estos efluentes poseen elevadas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos clorados, por lo que son considerados uno de los efluentes de más difícil tratamiento [4]. De entre todos los colorantes aplicados en la industria textil, los colorantes azoicos constituyen el mayor grupo. Los colorantes azoicos generalmente no son tóxicos. Sin embargo, bajo condiciones anaeróbicas son degradados por microorganismos formando aminas aromáticas potencialmente cancerígenas [5], también están la disminución del oxígeno disuelto, la eutrofización, la formación de compuestos recalcitrantes, la obstaculización de la luz a los cuerpos de aguas y su deterioro estético [6,7].

Para el tratamiento de aguas residuales existen numerosas técnicas como las que se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales [8]

Métodos no destructivos
Adsorción (Carbón activo y otros adsorbentes)
Desorción (Stripping)
Extracción en fase líquida con disolvente
Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)
Métodos destructivos
Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
Oxidación química
Incineración
Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
Oxidación húmeda supercrítica
Procesos avanzados de oxidación

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos

orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante [8].

Los procesos de electrooxidación se muestran como una prometedora técnica en la decoloración de efluentes industrial es debido principalmente a que no se emplea reactivos químicos. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, con conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la adecuación de los contaminantes recalcitrantes en sustancias biodegradables [9].

Estos procesos eliminan el color de las aguas residual es lo que permite plantear un sistema de reciclaje de las aguas utilizadas con el consiguiente ahorro en el costo de inversión. Varias publicaciones muestran al electrodo de espinela de cobalto como un buen material anódico en los procesos de electrooxidación de colorantes tipo azo pero con el inconveniente de tener una baja estabilidad frente a la corrosión por cloruros y a las reacciones de electrooxidación en medio ácido [10].

En el presente trabajo se busca mejorar las propiedades de estabilidad de los electrodos de espinela de cobalto frente a la corrosión por cloruros, a las reacciones de electrooxidación en medio ácido manteniendo sus propiedades electrocatalíticas mediante el dopado con un óxido de un metal noble. El Iridio es un buen candidato como agente dopante debido a su alta estabilidad electroquímica frente a diferentes medios. Se preparó electrodos de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio con diferentes porcentajes de dopado (1,5%; 3,0%; 7,0% porcentaje atómico) mediante impregnación de soluciones precursoras y descomposición térmica. Se utilizó al anaranjado de metilo (CAS 547-58-0), un colorante tipo azo, para el estudio de la actividad catalítica de los electrodos de espinela de cobalto y los electrodos de espinela de cobalto dopados con óxido de iridio.

1.1. Teoría del Color

El color es una percepción visual que se genera en el cerebro de los humanos y otros animales al interpretar las señales nerviosas que le envían los fotorreceptores en la retina del ojo, que a su vez interpretan y distinguen las distintas longitudes de onda que captan de la parte visible del espectro electromagnético.

La presencia de una amplia gama de colores en todo que nos rodea se debe a sustancias de muy diversa naturaleza, capaces de absorber radiación y emitirla en el rango visible. Aunque los compuestos que presentan coloración pueden tener una estructura química variada, todos mantienen en común que son capaces de absorber y emitir radiaciones en el

rango visible. El color que presenta una sustancia es realmente el complementario de la radiación que absorbe, ya que corresponde a la radiación que refleja. Así una sustancia que absorbe radiación correspondiente al color azul tiene color amarillo, mientras que otra que absorbe radiación amarilla, presenta color azul. La relación entre la radiación absorbida y el color reflejado por una sustancia se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Radiación absorbida y color observado.

Longitud de onda (nm)	Radiación absorbida	Color observado (complementario)
< 400	Zona UV (incoloro)	Incoloro
400 – 430	Violeta	Verde-amarillo
430 – 480	Azul	Amarillo
480 – 490	Verde-Azul	Naranja
490 – 510	Azul-Verde	Rojo
510 – 530	Verde	Púrpura
530 – 570	Amarillo-Verde	Violeta
570 – 580	Amarillo	Azul
580 – 600	Naranja	Verde-Azul
600 – 680	Rojo	Azul-Verde
680 – 750	Púrpura	Verde
> 750nm	Zona IR (incoloro)	Incoloro

Entre las sustancias que proporcionan color, distinguiremos dos grupos: los colorantes y los pigmentos. Los colorantes son sustancias que al aplicarse a un sustrato (fibra textil, cuero, papel, alimento), bien en disolución o en dispersión, le confieren un color más o menos permanente. El sustrato debe tener cierta afinidad química por el colorante para retenerlo. Los pigmentos, por el contrario, no se adhieren al sustrato directamente, sino a través de un vehículo adherente, normalmente un polímero, que lo soporta y es el que se adhiere al sustrato.

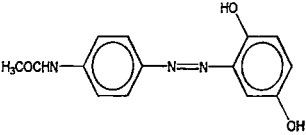
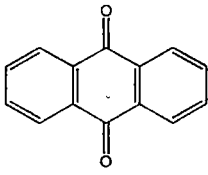
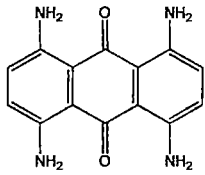
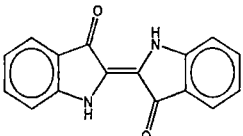
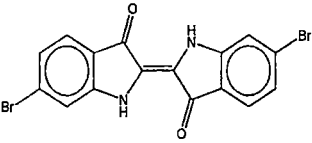
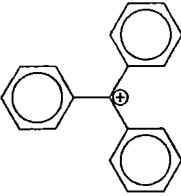
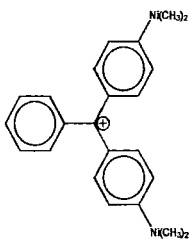
1.2. Colorantes

Los colorantes se pueden clasificar de acuerdo a:

- Su estructura, según su grupo cromóforo.
- Sus propiedades y modos de aplicación.

1.2.1. Clasificación según el grupo cromóforo

Tabla 4. Principales grupos cromóforos

Familia	Grupo cromóforo	Gama de colores	Ejemplo
Azoicos	Ar-N=N-Ar Grupo Azo	Amarillo-azul	 Amarillo disperso 3
Antraquinonas	 Antraquinona	Amarillo-violeta	 Tetraaminoantraquinona
Indólicos	 Índigo	Azul-violeta	 Púrpura de tiro
Colorantes de triarilmetano	 Cation Trifenilmetilo	Naranja-violeta	 Verde malaquita

La clasificación de los colorantes según el grupo cromóforo que poseen, es decir según la familia estructural a la que pertenecen, se recoge en la Tabla 4. Se incluye en ella sólo los cuatro grupos más importantes desde el punto de vista industrial.

Para el caso de los colorantes azoicos, son el grupo más numeroso de colorantes (40-50% del total) y se conocen varios miles. Esta superioridad se debe a varias razones: poseen un fuerte carácter hiperocrómico en comparación con otros colorantes; son fácilmente asequibles, a partir de materias primas baratas, cubren toda la gama de colores, y presentan una fijación aceptable en la fibra. Su estructura general, para los compuestos más sencillos, es la que se indica en la Figura 1.

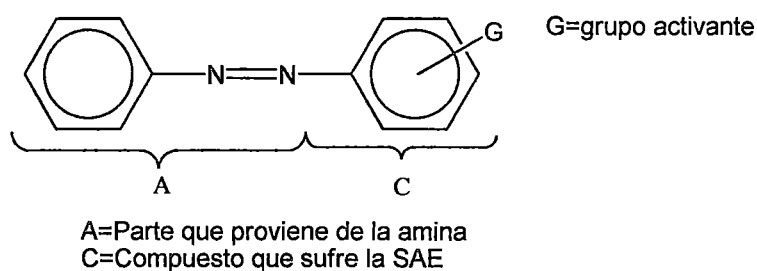


Figura 1. Estructura general de los colorantes azoicos.

Los colorantes azoicos se preparan mediante una reacción de copulación entre una sal de diazonio, que proviene de una amina (A) y un derivado de benceno (C) (Figura 2). La reacción de copulación es una reacción de S.A.E. en la que el electrófilo es la sal de diazonio. Como se trata de un electrófilo débil, el anillo de benceno que sufre la S.A.E. tiene que tener grupos activantes (G), normalmente grupos amino, hidroxilo o alcoxilo. Las sales de diazonio son inestables, por lo que la reacción se lleva a cabo a baja temperatura (0 - 5°C); algunas sales de diazonio son explosivas cuando se elimina el disolvente. Por ello no se aíslan, sino que la segunda etapa se realiza in situ.

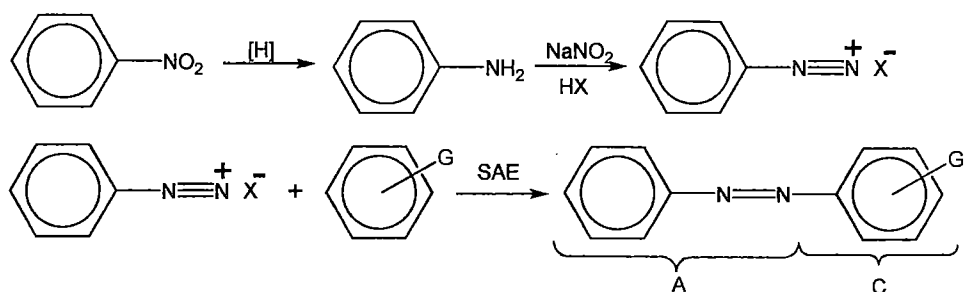


Figura 2. Síntesis de colorantes azoicos

Los grupos que se utilizan para activar el anillo de benceno para la S.A.E. actúan al mismo tiempo como grupos auxocrómicos con efecto batocrómico en el colorante. Otros grupos que se encuentran con frecuencia en los colorantes azoicos son los grupos sulfónicos.

La preparación de colorantes azoicos utiliza pues procedimientos clásicos de síntesis orgánica y las instalaciones que se utilizan en la industria son similares a las que se pueden usar en el laboratorio, pero a gran escala. Las sustancias intermedias que se emplean son siempre compuestos aromáticos: anilina y otras aminas aromáticas, fenoles, alquilfenil éteres, ácidos sulfónicos o compuestos que contienen varias de estas funciones sobre el anillo de benceno. Las reacciones que se emplean son las reacciones clásicas de la síntesis aromática: Sustitución Aromática Electrofílica (SAE), formación de sales de diazonio y Sustitución Aromática Nucleofílica (SAN) sobre sales de diazonio.

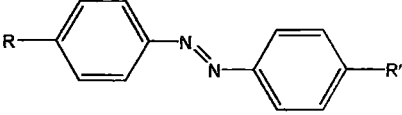
De forma abreviada se utiliza la simbología $A \rightarrow C$, que se lee amina diazotada que reacciona con el copulante C, para indicar que se trata de un colorante azoico con la estructura general anterior. Esta estructura corresponde al tipo más simple de colorante azoico, los mono-azo. También se usan compuestos con dos (dis-azo) o tres grupos azo (tris-azo). Los colores se desplazan desde el amarillo hasta el negro a medida que aumenta el número de grupos azo; es decir, a medida que el sistema conjugado es más extenso (Tabla 5).

Tabla 5. Colorantes azoicos

Tipo de colorante azoico	Estructura	Gama de colores
Monoazo A→C		Amarillo- naranja-rojo
Dis-azo A→CA→C		Rojo-verde- azul
Dis-azo C←DA→C (DA = diamina)		Rojo-verde- azul
Dis-azo A→DC←A		Rojo-verde- azul
Tris-Azo C←DA→DC←A		Azul-negro

Si se considera un colorante azoico con sustituyentes en un anillo o en los dos, se observa que cuando se introduce un grupo donador de electrones, se produce un pequeño efecto batocrómico, pero sobre todo, un importante efecto hiperacrómico, es decir, se obtienen colores más brillantes, debido al aumento del coeficiente de extinción.

Tabla 6. Efectos de los sustituyentes en colorantes azoicos.



R	R'	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ϵ_{max}
H	H	440	540
H	OH	440	4300
NH ₂	NMe ₂	458	30200
NMe ₂	NMe ₂	459	30900

Estos colorantes tienen un amplio rango de aplicaciones, se pueden utilizar para teñir cualquier tipo de fibra, siempre que se use la técnica adecuada. Además, existen algunos colorantes azoicos que presentan distintos colores en función del pH; por ello, muchos indicadores acido-base son de tipo azoico. Un ejemplo es el naranja de metilo, que es rojo a pH ácido y amarillo a pH básico. (Figura 3)

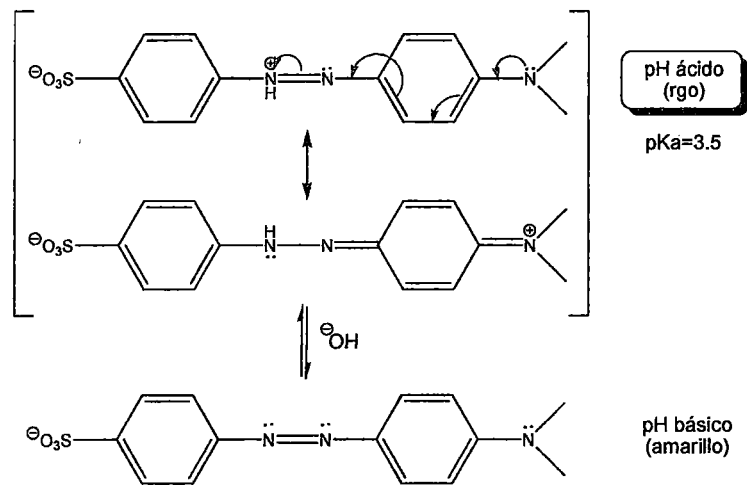


Figura 3. Cambio de coloración en el naranja de metilo según el pH.

1.2.2. Colorantes azo en la industria

Los principales colorantes utilizados a nivel mundial en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica son del tipo azo, de los que existen aproximadamente 3000 tipos [11].

1.2.2.1. Industria textil

La industria textil es una de las industrias que consume grandes cantidades de agua, energía y productos químicos auxiliares, además genera gran cantidad de agua residual; estos efluentes poseen elevadas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos tóxicos, tensoactivos, componentes clorados. Por lo tanto, se constituyen en uno de los efluentes de más difícil tratamiento.

Su actividad consiste en transformar fibras naturales (algodón, lana, seda, etc.) o sintéticas (poliéster, acrílicas, etc.) en prendas de vestir u otros productos. Abarca a una gran cantidad de industrias, medianas y pequeñas empresas que desarrollan diferentes partes del proceso productivo.

La contaminación de las aguas residuales textiles procede tanto de las impurezas o residuos presentes en la materia prima, como de los productos químicos añadidos durante el proceso. Las operaciones de tipo físico producen poco o ninguna agua residual pero las de tipo químico en vía húmeda sí generan un importante volumen.

Los principales componentes del agua residual son las impurezas naturales que se encuentran en las fibras de naturales y los compuestos químicos agregados durante los procesos empleados para el tratamiento de fibra, hebras o tejidos. Las plantas de procesamiento textil utilizan una amplia variedad de tintes y otros compuestos químicos, incluidos los ácidos, bases, sales y otros acabados auxiliares. Muchos de estos no permanecen en el producto textil terminado sino que se desechan después de un uso específico.

Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada.

Los colorantes textiles tienen una gran persistencia en el ambiente, y los métodos clásicos de eliminación no son útiles debido a que la mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos. Alrededor del 60% de los colorantes en uso en la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo y antraquinonas [4].

1.2.2.2. Industria de los alimentos

El uso de los azo colorantes en la industria de los alimentos es mucho más estricta que en otras aplicaciones, y existen numerosos estudios sobre su toxicidad de los compuestos empleados. Para ello, en la UE existe una normativa común sobre su uso (Comité Científico de la Alimentación Humana), y en EEUU existen organismos similares que regulan el uso de colorantes y otros aditivos en alimentos y fármacos (FD), cosméticos (FD and C), etc.

La industria de los alimentos emplea colorantes con dos finalidades principalmente:

- Restituir el color del alimento perdido en el proceso de elaboración.
- Hacer el alimento atractivo a través del color.

Los colorantes azoicos se utilizan en grandes cantidades en la industria alimentaria, y su vertido en aguas residuales de dicha industria, incluso en bajas concentraciones, produce una intensa coloración que tiene un fuerte impacto ambiental, no solo por su contaminación visual sino por su toxicidad [12].

El colorante azoico más conocido es la tartracina (E-102), un colorante amarillo-anaranjado usado en más de 60 países. Se emplea en repostería, productos cárnicos, salsas, helados, golosinas.

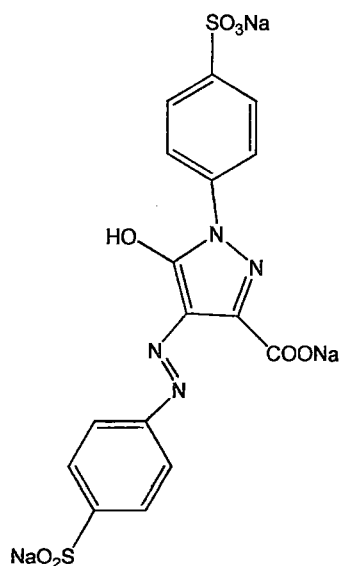


Figura 4. Tartracina

1.3. Técnicas de remediación

Existen diversas técnicas para el tratamiento de las aguas residuales industriales, como son los métodos biológicos, los fisicoquímicos, los procesos avanzados de oxidación (AOP), entre otros.

Los procesos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = AOP) se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de agentes oxidantes fuertes en cantidades suficientes para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Estas especies generalmente son radicales hidroxilo (OH^\cdot), iones hipoclorito (ClO^-).

1.3.1. Procesos biológicos

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no solo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales [13].

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos

esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua [13].

En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos:

Sistemas aerobios: La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación a aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua [13].

Sistemas anaerobios: En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica. El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Cuando éstas tienen una alta carga orgánica, se presenta como única alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro de oxígeno. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción de denominado “biogas”, formado fundamentalmente por metano (60-80%) y dióxido de carbono (40-20%) y susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio. Sin embargo, la lentitud del proceso anaerobio obliga a trabajar con altos tiempos de residencia, por lo que es necesario diseñar reactores o digestores con una alta concentración de microorganismos [13].

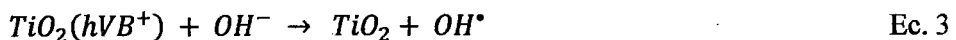
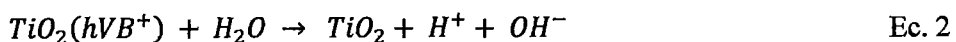
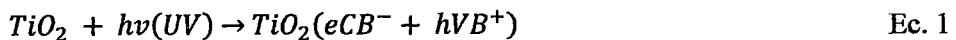
Sistemas anóxicos: Se denominan así a los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3 hacen que este último sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en N_2 , un elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación) [13].

1.3.2. Procesos fotocatalíticos (TiO₂/UV)

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[•], que participarían a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica [13].

El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300nm. 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 fotocátalisis, incluyendo moléculas cloradas como clorofenoles y dioxinas, que resultan mineralizadas hasta CO₂ 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 [13].

Un mecanismo detallado de la oxidación fotocatalítica del anaranjado de metilo en una suspensión acuosa de TiO₂ es presentada por M. Rashed y A. El Amin [14].



En él se propone que los electrones de la banda de conducción (e^- CB) y los sitios vacíos de la capa de valencia (h^+ VB) son generados cuando el TiO_2 es irradiado con luz ($h\nu$ (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 $O_2^{\cdot-}$. 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 [14].

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 [13].

1.3.3. 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. 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 [15].

La oxidación electroquímica directa e indirecta

La oxidación electroquímica directa es la acción de la superficie del electrodo sobre las moléculas adsorbidas del colorante, en tanto que la oxidación electroquímica indirecta es la acción oxidante de las especies electroquímicamente generadas; en este caso en particular, especies cloradas; sobre el colorante. Los dos mecanismos se ilustran en la Figura 5 [15].

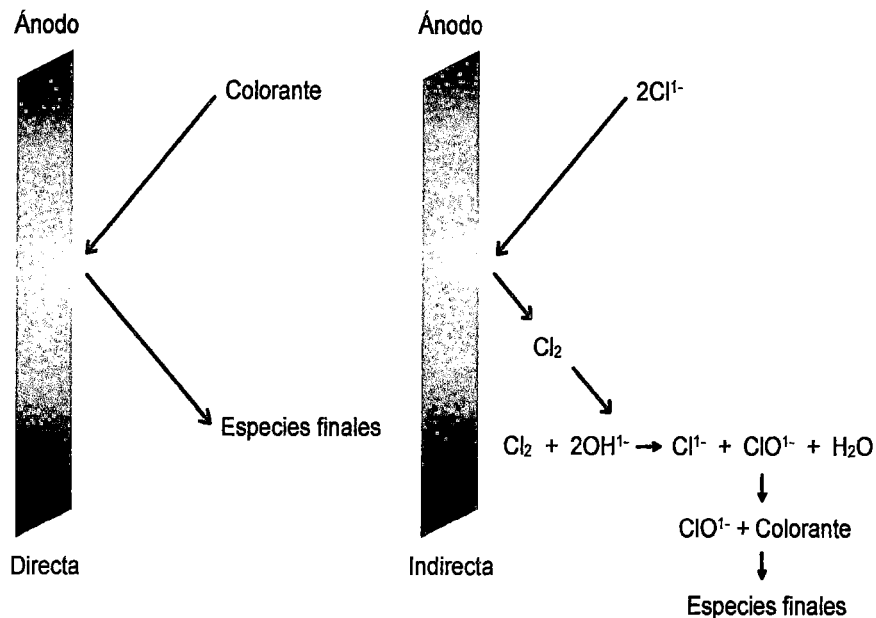
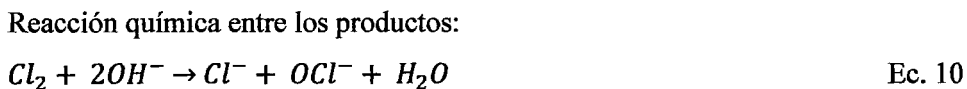
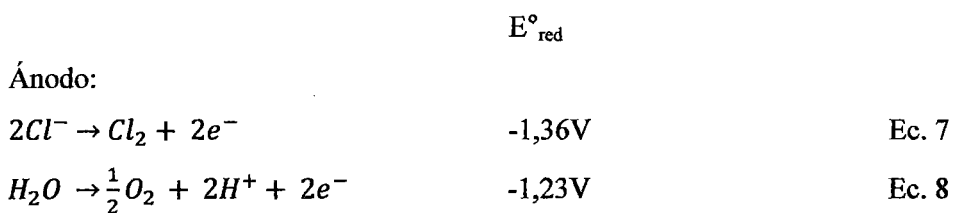


Figura 5. Oxidación electroquímica directa e indirecta

El tratamiento electroquímico es una alternativa atractiva, especialmente en el caso de las aguas residuales de la industria textil, que utiliza una alta concentración de cloruro de sodio con mordiente. 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 [16]:



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 y dependerá fundamentalmente de la naturaleza química de los materiales utilizados.

Los potenciales estándar de las diferentes especies posibles de ser generadas en la electrólisis se presentan en la Tabla 7 [17].

Tabla 7. Potenciales estándar de agentes oxidantes [17].

Especie	E°/ V
$OH^{\bullet} + H^+ + e^- \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} H_2O$	2,80
$HClO + H^+ + 2e^- \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} Cl^- + H_2O$	1,62
$ClO^- + 2 H_2O + 2e^- \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} Cl^- + 2OH^-$	1,48
$Cl_2 + 2e^- \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} 2Cl^-$	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 [18].

1.4. Objetivos de la tesis

1.4.1. Objetivo general

- Preparar y caracterizar electrodos de $Ti/Co_3O_4+xIrO_2$ para la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo y posterior evaluación de la estabilidad electroquímica frente a la corrosión por cloruros.

1.4.2. Objetivos específicos

- Preparar electrodos de espinela de cobalto dopado con oxido de iridio soportadas sobre titanio y caracterizarlos mediante voltametría cíclica, SEM, EDX y DRX.
- Evaluar la actividad catalítica de los electrodos frente a la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo en presencia de cloruros.
- Determinar el tiempo de vida útil de los electrodos en su funcionamiento como ánodos en una celda electroquímica de generación de hipoclorito.

CAPÍTULO II:
MARCO TEORICO

2.1. Electrónica

2.1.1. 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 [10].

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 [10].

2.1.2. 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 [10].

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 [10].

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 éstos fueron empleados como ánodos en las plantas cloro-sosa [10].

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. Un ejemplo de ellos tenemos a los óxidos de plomo, óxidos 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 (Dimensionally Stable Anodes = DSA). De hecho, el DSA es la invención más importante en la industria cloro-sosa del siglo veinte [10].

2.2. Electrodo

2.2.1. Óxido 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, generando un efecto sinérgico con un incremento en el comportamiento catalítico [20].

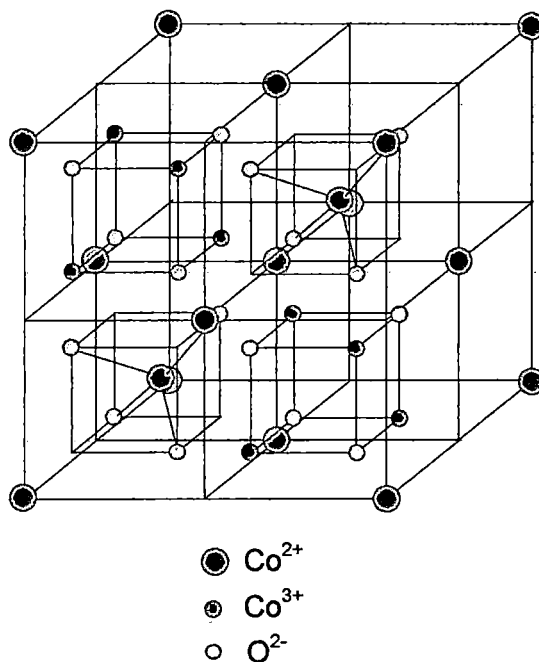


Figura 6. Espinela de cobalto con octantes en forma alternada. Co^{2+} ocupando sitios tetraédricos y Co^{3+} ocupando sitios octaédricos [20].

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 [20].

La conductividad eléctrica es una propiedad física de los óxidos semiconductores, que depende de la concentración de sitios vacíos positivos y electrones que participen 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 M^{3+} son oxidados a M^{4+} formando cadenas de electroconductividad al retornar al 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 [20].

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 la Tabla 8 [20].

Tabla 8. Inversión de las espinelas [20].

Espinela	Distribución	λ
Normal	$[A]_{\text{tet}}[B_2]_{\text{oct}}O_4$	0
Inversa	$[B]_{\text{tet}}[A_2]_{\text{oct}}O_4$	1
Aleatoria	$[B_{0,67}A_{0,33}]_{\text{tet}}[A_{0,67}B_{1,33}]_{\text{oct}}O_4$	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 [20].

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 la Figura 7 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 [21].

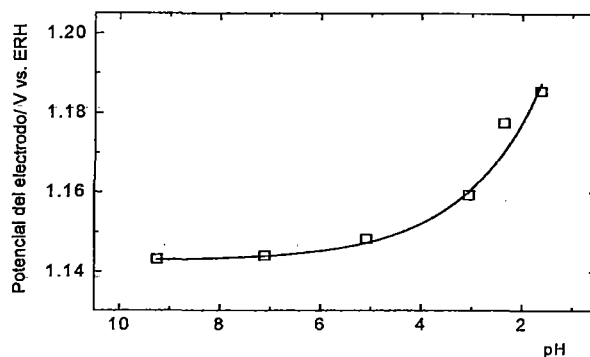


Figura 7. Efecto del pH en el potencial del electrodo de Co_3O_4 polarizado a una densidad de corriente de $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la reacción de generación de cloro a partir de NaCl 5mol/L a 70°C [21].

2.2.2. Óxido de iridio

El óxido de iridio, así como el dióxido de titanio y otros óxidos de interés electroquímico, cristalizan en el sistema tipo rutilo, los óxidos de estos metales se caracterizan por su buena propiedad conductora y la posibilidad de doparlos para mejorarlos. A la estructura tipo rutilo pertenecen los óxidos de los metales más utilizados en electrocatálisis, entre ellos RuO_2 , TiO_2 , PbO_2 y el SnO_2 que están siendo estudiados como materiales anódicos por sus ventajas como material no contaminante y potenciales agentes dopantes para mejorar el comportamiento electrocatalítico. En la Figura 8 se muestra la estructura cristalina tipo rutilo [22,26].

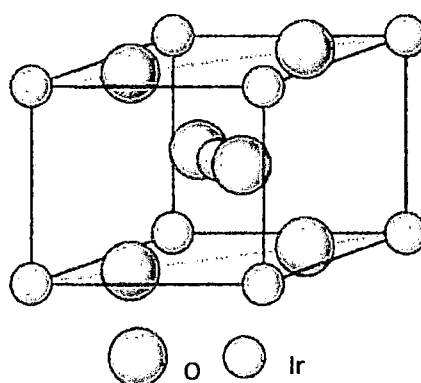


Figura 8. Estructura tipo rutilo donde los átomos del metal están hexacoordinados con átomos de oxígeno, y estos tricoordinados por átomos del metal [26].

En el campo de la electrocatálisis, el iridio se ha estudiado principalmente como películas de óxido de iridio (IrO_2), los cuales son considerados como buenos materiales electrocatalíticos para las reacciones de evolución de oxígeno (O_2) y cloro (Cl_2) [23]. El óxido de iridio presenta buena conductividad (de tipo metálico).

El IrO_2 es muy estable en un amplio rango de pH y muy resistente a la corrosión por cloruros por lo que en el presente trabajo se le utiliza como dopante para reforzar la estabilidad de la espinela de cobalto como material anódico en una solución de pH ácido y alto contenido de cloruros, condición de electrólisis para generar los agentes oxidantes.

2.3. Técnicas de evaluación y caracterización de los electrodos

2.3.1. Voltametría cíclica (VC)

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 [24].

La forma de la señal potencial-tiempo utilizado para llevar a cabo la voltametría cíclica se muestra en la Figura 9.



Figura9. Perfil potencial-tiempo utilizado en voltametría cíclica [24].

Esencialmente, se barre el potencial a través de un rango donde se produce una reacción electródica 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 [24].

Las variables particulares de la voltametría cíclica son:

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

Con los equipos modernos, estas variables pueden ser modificadas con el simple movimiento de un mando. Los límites de potencial definen las reacciones electródicas que permitimos que se produzcan. Normalmente, el experimento comienza a partir de un potencial donde no hay reacción electródica ($j = 0$) 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 de 20–500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El investigador puede también encontrar útil:

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 los 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 [24].

2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5}Å a 100Å ; pero la espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a la región de casi $0,1\text{Å}$ a 25Å [25].

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado [25].

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 10), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son, a saber, 1) que entre la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular [25].

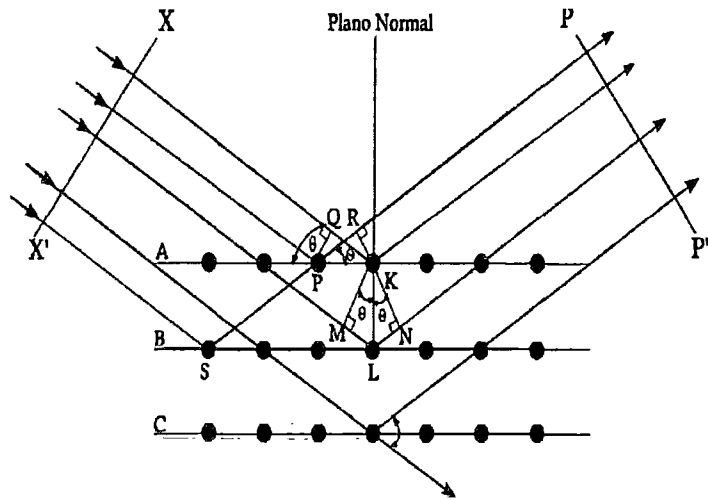


Figura 10. Difracción de rayos X por medio de un cristal.

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales, como muestra la figura..... En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en Ky L. Si la distancia

$$ML + LN = n\lambda \quad \text{Ec.12}$$

Donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en KN, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$ML = LN = d.\text{sen } \theta \quad \text{Ec.13}$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta \quad \text{Ec. 14}$$

Ésta es la denominada *ecuación de Bragg* y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X parecen reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{Ec. 15}$$

En todos los demás casos se producen interferencias destructivas [25].

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas sobre el límite físico de la óptica (500X-1000X). La técnica emplea una fuente de emisión de electrones, generalmente de wolframio o lantano; con el haz de electrones acelerados se impacta los átomos de la superficie del material barriendo con el haz el área a examinar produciendo diferentes señales, entre las más importantes se tienen: Electrones secundarios, electrones retrodispersados y Rayos X [26, 27].

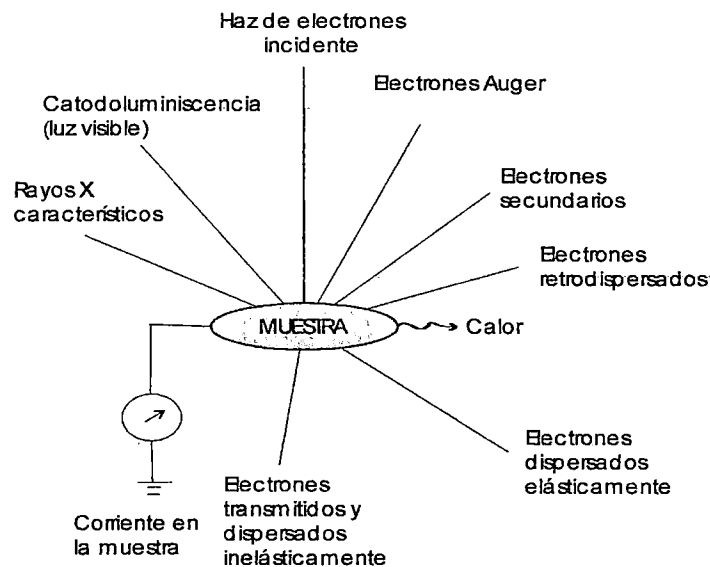


Figura 11. Gráfico mostrando la interacción del haz de electrones y las señales emergentes [26].

Electrones secundarios: Corresponden a los electrones que son expulsados del material y tienen energía inferior a 50 eV, estos electrones de baja energía pierden velocidad al desplazarse hacia el exterior de la muestra debido a las diferentes interacciones, de tal manera que solo los electrones de la superficie tienen mayor probabilidad de escapar y llegar al detector. La señal de los electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener la imagen de la morfología superficial [27].

Electrones retrodispersados: La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones [27].

La intensidad de los electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de electrones retrodispersados [27].

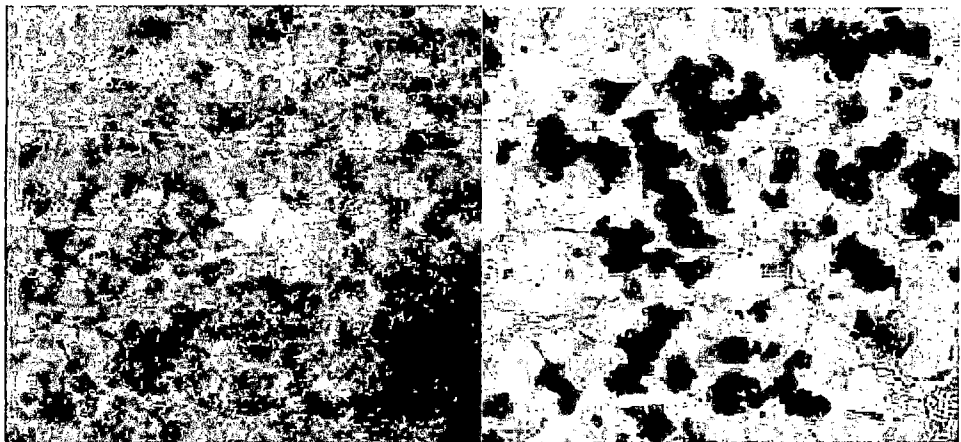


Figura 12. a) Imagen de electrones secundarios. b) Imagen de electrones retrodispersados [27].

La Figura 12 muestra la misma zona de una soldadura de un objeto de cubierta compuesta de una aleación plata-cobre-níquel.

Micro análisis de Rayos X por dispersión de energía: Los Rayos X provienen de la muestra como consecuencia del efecto de la interacción con un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en estado excitado; debido a los procesos de relajación o des-excitación, el ión cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de una capa descienda a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía es expulsada en forma de Rayos X. De esta manera la energía de la radiación indica el elemento químico del que proviene [26,27].

La adquisición de un espectro de Rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía y se presenta usualmente en un gráfico como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), y el eje vertical número de cuentas o intensidad.

Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante un software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de los diferentes elementos [27].

2.3.4. Potencial óxido-reducción (ORP)

El electrodo de 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 3,5M 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 [28].

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 de forma positiva y se establece la diferencia potencial que será medida contra el electrodo de referencia [29].

En la Figura 13 podemos observar un esquema del electrodo ORP y del electrodo de referencia que conforma al electrodo [28,29].

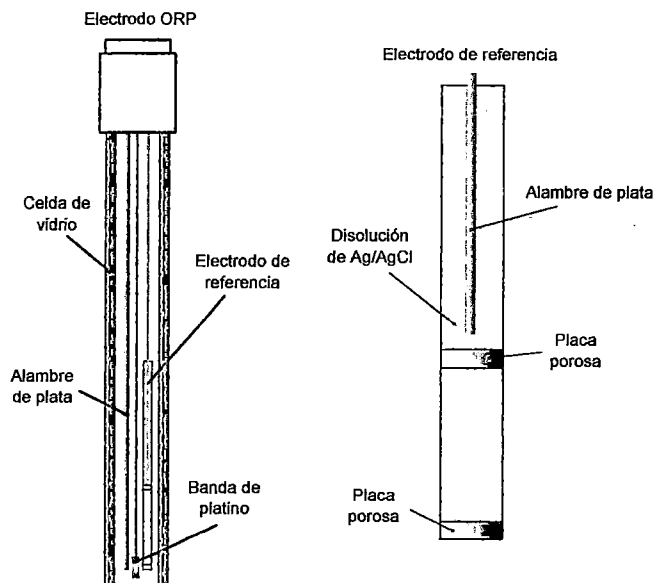


Figura 13. Electrodo ORP y electrodo de referencia Ag/AgCl [28,29].

2.3.5. 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 [10].

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 [30].

En la Figura 14 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" [30].

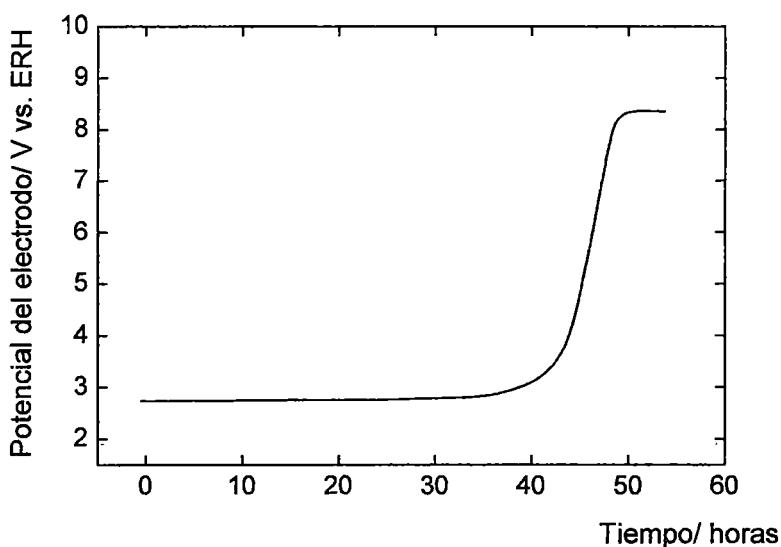


Figura 14. Variación del potencial de un electrodo DSA durante la reacción de producción de oxígeno [30].

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 interfases clave que controlan la estabilidad de estos sistemas: la interfase sustrato-óxido y la interfase óxido-disolución [30].

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 [30].

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 [30].

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 [30].

2.3.6. Cinética química[31]

La cinética química se refiere a la velocidad de reacción, que es el cambio en la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo.



$$v = \frac{-d[\text{Reactivos}]}{dt} = \frac{+d[\text{Productos}]}{dt} \quad \text{Ec. 16}$$

Se ha encontrado que la velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos (estado físico, tamaño de partícula, etc), la concentración de los reactivos, la temperatura y los catalizadores.

Ley de la velocidad. Del estudio experimental de la cinética de una reacción química, se deduce su ley de velocidad, que es una ecuación que expresa la velocidad en función de las concentraciones de las sustancias que toman parte en la reacción. Para la reacción general normalmente tiene la forma



La ley de la velocidad tiene la forma

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y \quad \text{Ec. 18}$$

Donde x, y son números que se determinan experimentalmente.

Orden de reacción. El orden de reacción con respecto a un reactivo es el exponente de su término de concentración en la ley de velocidad. El orden global es la suma de los exponentes de todos los términos de concentración.

Ecuación de velocidad integrada. Para calcular la concentración de reactivo que quedará transcurrido un tiempo o el tiempo necesario para que determinada cantidad de reactivo se consuma, es útil integrar la ecuación de velocidad. La vida media de un reactivo, $t_{1/2}$, de un reactivo es el tiempo necesario para que su concentración pase a ser la mitad del valor inicial. Para una reacción de primer orden, la vida medio no depende de la concentración del reactivo.

Reacciones de primer orden. Según la ley de acción de masas la velocidad de cualquier reacción monomolecular



Debe ser en cualquier instante t proporcional a la concentración de A, C_A , presente en ese momento, es decir,

$$\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \text{Ec. 19}$$

El factor de proporcionalidad k_1 se denomina velocidad específica o constante de velocidad específica de la reacción de primer orden. Al hacer $C_A = 1$ en la ecuación anterior, se deduce que su significado es la velocidad de la reacción cuando la concentración de "A" es constante e igual a la unidad. Las dimensiones de k_1 se deducen de la ecuación.

$$k_1 = \left(\frac{-1}{C_A}\right) \cdot \left(\frac{dC_A}{dt}\right) \quad \text{Ec. 20}$$

Que son el recíproco del tiempo, esto es, la frecuencia. Para cualquier reacción de primer orden, K_1 debe ser una constante característica de la reacción, independiente de la concentración y función únicamente de la temperatura.

Antes de integrar la ecuación anterior, vamos a designar algunas equivalencias.

a = concentración inicial de A

x = Consumo de A durante el tiempo t de reacción

entonces:

$$C_A = (a - x) \quad \text{Ec. 21}$$

Con las equivalencias anteriores, la ecuación se convierte en

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad \text{Ec. 22}$$

Que nos da la velocidad de una reacción de primer orden, en función de la concentración inicial y de la cantidad de sustancia que ha reaccionado. Integrando

la ecuación anterior, considerando que al comenzar la reacción, $t = 0$ y $x = 0$; y que después de un tiempo t , $x = x$.

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t k_1 dt \quad \text{Ec. 23}$$

$$[-\ln(a-x)]_0^x = [k_1 t]_0^t \quad \text{Ec. 24}$$

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \quad \text{Ec. 25}$$

Ecuación de la velocidad

Cualquier reacción de primer orden satisface la ecuación.

Para calcular el valor de k_1 existen diversos métodos. Si se dispone de la concentración inicial, t de reacción, $(a - x)$ y otras, a ciertos intervalos de tiempo, estos pueden ser reemplazados en la ecuación de la velocidad proporcionando el valor de k_1 . Si la reacción es de primer orden, se obtiene una serie de valores de k_1 que son iguales dentro del margen de error experimental. Sin embargo, si aquellos valores presentan una variación apreciable, la reacción no es de primer orden.

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t \quad \text{Ec. 26}$$

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln(a) \quad \text{Ec. 27}$$

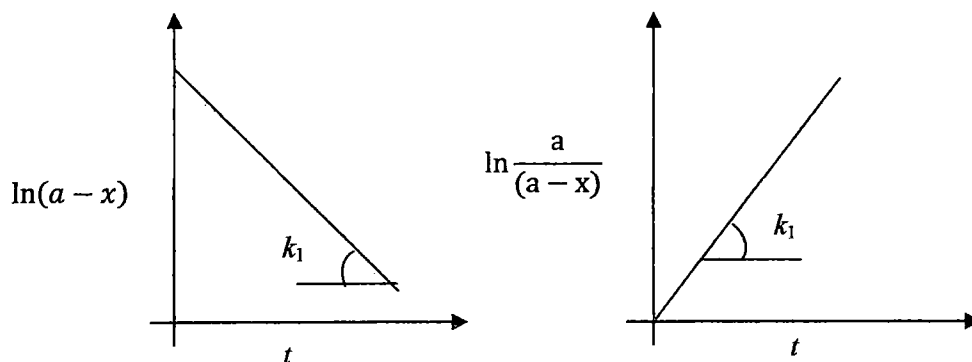


Figura 15. Gráficas de la ecuación de la velocidad para una ecuación de primer orden.

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN 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 MΩ.cm medida a 25°C.
- Mufla MOBERSAL modelo JB20.
- Potenciostato-GalvanostatoAutoLab 12.
- Galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE 5.
- Agitador magnético CAT M6.1.
- pH metro HACH modelo EC- 20.
- Electrodo ORP SCHOTT GERATE.
- Espectrofotómetro Labo Med.Inc UV-VIS AUTO-2602.

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
IrCl ₃ .xH ₂ O	<i>pro synthesis</i>	MERCK
NaCl	<i>pro analysi</i>	MALLINCKRODT
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
Alcohol isopropílico	<i>pro analysi</i>	MERCK

3.2. Preparación de los electrodos

Los electrodos fueron preparados mediante descomposición térmica a partir de una solución alcohólica que contiene una concentración definida del catión del que se desea preparar los óxidos [20, 32, 33, 34]. El soporte sobre el cual se impregnan los óxidos es Titanio esto debido a que este metal presenta una alta estabilidad química, electroquímica y térmica, además de una alta conductividad y baja densidad [20,32].

3.2.1.Pre-tratamiento del soporte

Se utilizó como soporte una lámina de titanio 99,99%, cortada en forma rectangular de 5,0cm de largo por 0,5cm de ancho. El soporte de titanio fue pulido con papel lija #200, #400 y así sucesivamente hasta llegar al papel lija #1200, desengrasado con acetona y en un primer paso fue atacado químicamente con una disolución de ácido oxálico al 10% w/v a ebullición durante 60 minutos. Este proceso elimina la capa superficial de óxidos de titanio y aumenta la rugosidad superficial del metal lo que proporciona una mejora en la adhesión de los óxidos electrocatalíticos. El ácido oxálico reacciona en caliente con el titanio produciéndose oxalatos de titanio de color rojo-pardo que permanecen en disolución [20,32].

Una vez finalizado este pre-tratamiento se enjuagan los electrodos con abundante agua destilada e inmediatamente se comienza a realizar el depósito de óxidos [20,32].

3.2.2.Preparación de las soluciones precursoras

Para el caso de la solución alcohólica de cobalto, la solución precursora fue preparada utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual fue disuelta en etanol con una concentración de 1,0M y ligeramente acidificada con HNO_3 para facilitar la solubilidad [20,32]; mientras que para la solución alcohólica de iridio, la solución precursora fue preparada utilizando $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la cual fue disuelta en 25% HCl, para luego evaporar casi hasta sequedad. El material resultante fue tomado en un volumen pequeño de alcohol isopropílico para formar una solución [33,34].

Se preparó soluciones de acuerdo a la siguiente Tabla9.

Tabla 9. Concentración de las sales precursoras en medio alcohólico.

Óxidos	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mol.L ⁻¹)	IrCl ₃ .xH ₂ O (mol.L ⁻¹)	Vol. (mL)	Ácido	Medio
Co ₃ O ₄	1,0	-	5,0	HNO ₃	Etanol
Co ₃ O ₄ + 1,5% IrO ₂	0,0999	0,0046	5,0	HNO ₃ / HCl	Alcohol isopropílico
Co ₃ O ₄ + 3,0% IrO ₂	0,0999	0,0095	5,0	HNO ₃ / HCl	Alcohol isopropílico
Co ₃ O ₄ + 7,0% IrO ₂	0,0999	0,0230	5,0	HNO ₃ / HCl	Alcohol isopropílico
IrO ₂	-	0,1010	2,0	HNO ₃ / HCl	Alcohol isopropílico

3.2.3. Impregnación y Calcinación

Las soluciones anteriormente preparadas fueron impregnadas sobre sus respectivos soportes con ayuda de un pequeño pincel humedecido en la solución precursora bajo las siguientes etapas:

- Impregnación de la solución sobre el soporte.
- Secado en estufa a 80°C por 5 minutos.
- Tratamiento térmico a 400°C por 10 minutos.
- Enfriado a temperatura ambiente y repetición de todo el proceso.

Esta secuencia se repite 40 veces, después del cual se realiza una calcinación final a 400°C durante una hora con la finalidad de conseguir la descomposición total de las sales precursoras y homogenizar el óxido formado [20,32,33,34].

En promedio, la masa del recubrimiento para los electrodos de espinela de cobalto, espinela de cobalto dopado con IrO₂ y óxido de iridio puro son 3,0mg.cm⁻²; 1,0mg.cm⁻² y 1,0mg.cm⁻² respectivamente.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

PRIMERA PARTE: CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

4.1. Caracterización electroquímica de los electrodos

Antes de llevar a cabo la voltametría cíclica de los electrodos, realizamos una voltametría de platino en ácido sulfúrico 0,5M, 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 MΩ.cm medida a 25°C. Como electrolitos soporte se emplearon soluciones de H₂SO₄ 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 burbujó nitrógeno durante 10 minutos antes de iniciar las pruebas.

4.1.1. Voltametría cíclica del platino en H₂SO₄ 0,5M

El electrodo de platino previamente sometido a un tratamiento térmico, se sumerge en una solución de ácido sulfúrico 0,5M, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contra electrodo de platino. El voltagrama muestra un perfil característico para el platino. Figura 16.

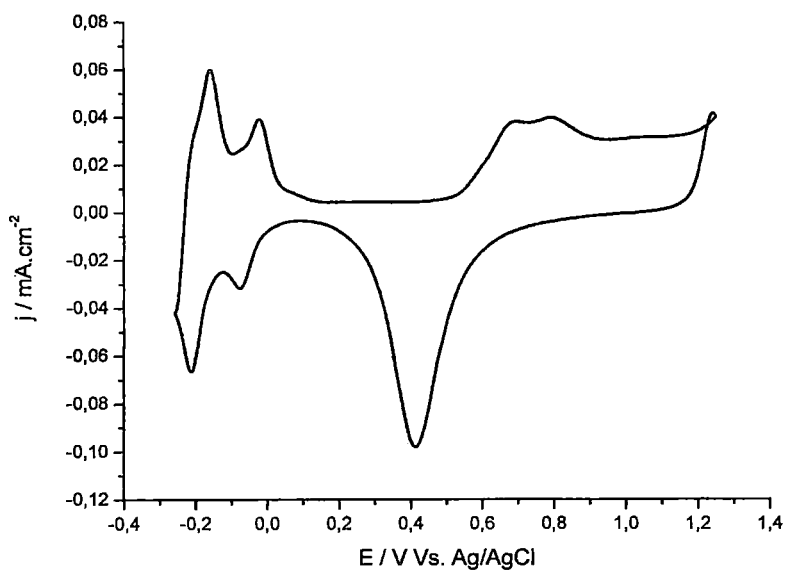


Figura 16. Voltagrama estabilizado del electrodo de platino en H₂SO₄ 0,5M y con una velocidad de barrido de 20mV.s⁻¹.

En el voltograma es posible observar en el rango de -0,22 a 0,1V, los picos característicos de adsorción de hidrógeno. A partir de 0,6V con dirección anódica se produce la quimisorción de oxígeno, formando una película de óxido de platino superficial. A potenciales más anódicos que 1,3V 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 0,7V, dando lugar a una región corta correspondiente a la doble capa. A 0,1V se inicia la adsorción-desorción de hidrógeno y finalmente a potenciales más catódicos que -0,25V se inicia la formación de hidrógeno molecular [10].

4.1.2. Voltametría cíclica del electrodo Co_3O_4 en NaOH 0,5M

En la Figura 17 se muestra el voltograma estabilizado del electrodo de espinela de cobalto, $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en el rango de potencial entre 0,0 y 0,58V. utilizando un electrodo reversible de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo.

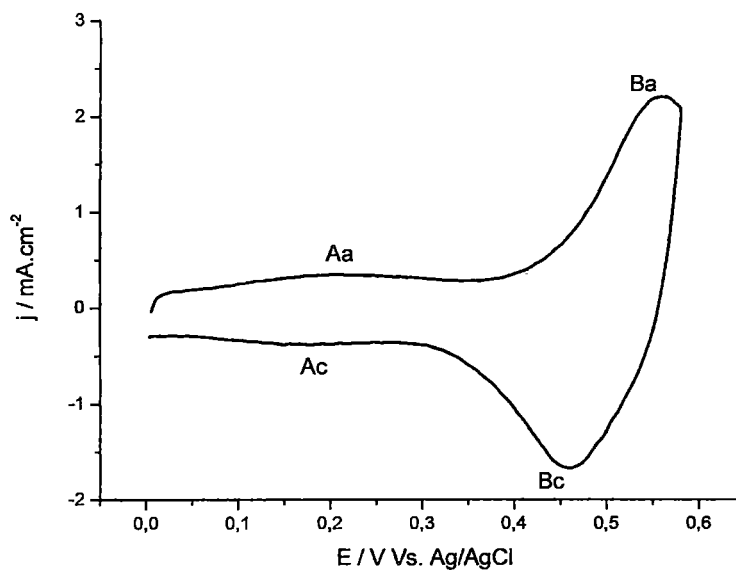
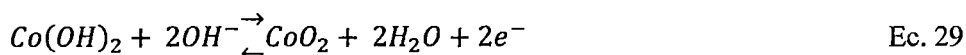
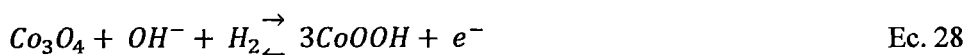


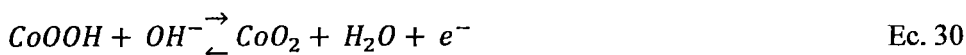
Figura 17. Voltograma estabilizado del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en una disolución de NaOH 0,5M y con una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

El gráfico nos muestra un perfil voltamétrico característico, el cual puede ser considerado como la “huella digital” de los electrodos de espinela de cobalto. En

el voltograma se puede observar, durante el barrido anódico, la presencia de dos picos de oxidación, el primero ubicado a un potencial de 0.2V (Aa) y el segundo a un potencial más anódico y de mayor intensidad, a 0.52V (Ba), ambos picos poseen sus correspondientes picos de reducción a 0.18V (Ac) y 0.48V (Bc) respectivamente. Los referidos picos pueden relacionarse a dos procesos de oxidación-reducción atribuido al cambio de estado de oxidación de los óxidos de cobalto. El primer pico puede relacionarse con la transformación de $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$, y el segundo a la transformación de $\text{Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(IV)}$ respectivamente. Sin embargo la asignación del primer proceso redox (A) es algo ambiguo y se ha asociado a las siguientes reacciones [35]:



El segundo proceso redox (B) se puede asociar a la siguiente reacción:



A potenciales mayores a 0,58V se da la formación de oxígeno. Resultados similares fueron obtenidos por A. La Rosa Toro [35].

4.1.3. Voltametría cíclica del electrodo de IrO_2 en H_2SO_4 0,5M y NaOH 0,5M

En la Figura 18 se muestra el voltograma estabilizado del electrodo de óxido de iridio en medio ácido (H_2SO_4 0,5M), con un rango de potencial comprendido entre 0,2 y 1,1V. y en la Figura 23 muestra el voltograma estabilizado del electrodo de óxido de iridio en medio básico (NaOH 0,5M), con un rango de potencial comprendido entre 0,0 y 0,58V. En ambos casos se utilizó un electrodo reversible de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contra electrodo.

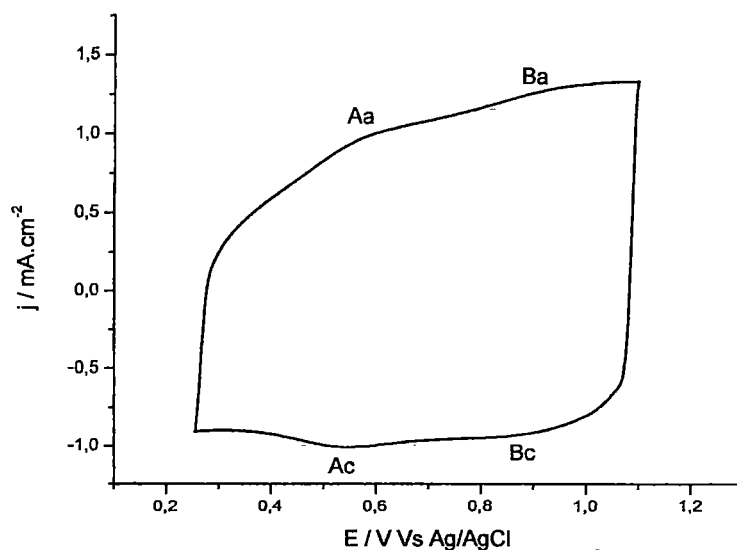
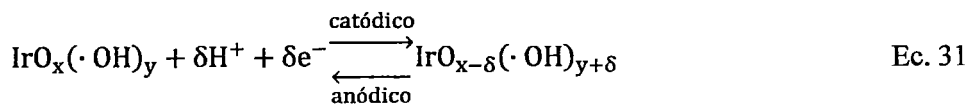


Figura 18. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/IrO₂ en una disolución de H₂SO₄ 0,5M y con una velocidad de barrido de 20mV.s⁻¹.

La Figura 18 nos muestra un perfil voltamétrico característico para los electrodos de óxido de iridio en medio ácido. En el voltagrama se puede observar, durante el barrido anódico, la presencia de dos picos de oxidación, el primero ubicado a un potencial de 0.6V (Aa) y el segundo a un potencial más anódico, a 0.92V (Ba), ambos picos poseen sus correspondientes picos de reducción a 0.55V (Ac) y 0.88V (Bc) respectivamente. Los referidos picos pueden relacionarse a dos procesos de oxidación-reducción atribuido al cambio de estado de oxidación de los óxidos de iridio. El primer pico puede relacionarse con la transformación de Ir(III) \rightleftharpoons Ir(IV), y el segundo a la transformación de Ir(IV) \rightleftharpoons Ir(V) respectivamente [36,37].



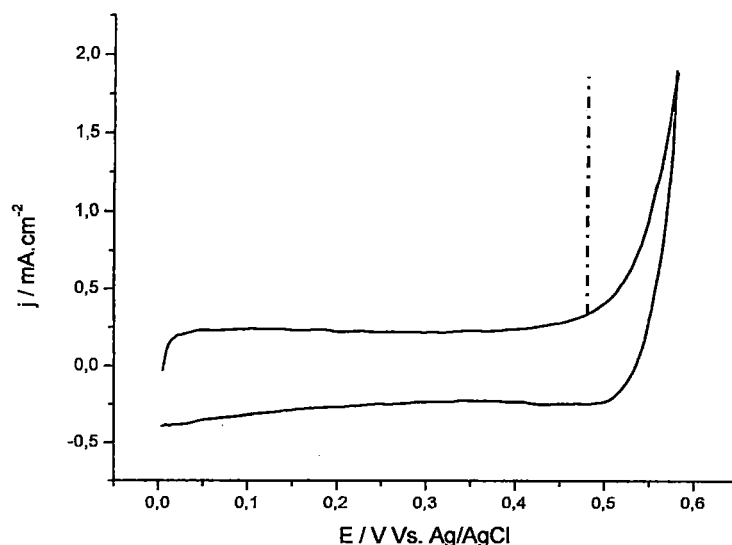


Figura 19. Voltagrama estabilizado del electrodo de Ti/IrO₂ en una disolución de NaOH 0,5M y con una velocidad de barrido de 20mV.s⁻¹.

Los picos de óxido-reducción mostrados en la voltametría cíclica del óxido de iridio en medio ácido (H₂SO₄ 0,5M) son desplazados a potenciales menos positivos debido al incremento del pH de la solución [38].

En la Figura 19 el voltagrama de óxido de iridio en el rango de potencial comprendido entre 0,0 y 0,58V no se puede observar la presencia de los picos de óxido-reducción. A potenciales más anódicos que 0,48V se inicia la formación de oxígeno molecular.



4.1.4. Voltametría cíclica de los electros de Co₃O₄+xIrO₂ en NaOH 0,5M

En la Figura 20 se muestra el voltagrama estabilizado de los electrodos de espinela de cobalto dopados con oxido de iridio (1,5%; 3,0%; 7,0%), en el rango de potencial entre 0,0 y 0,58V. utilizando un electrodo reversible de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contra electrodo.

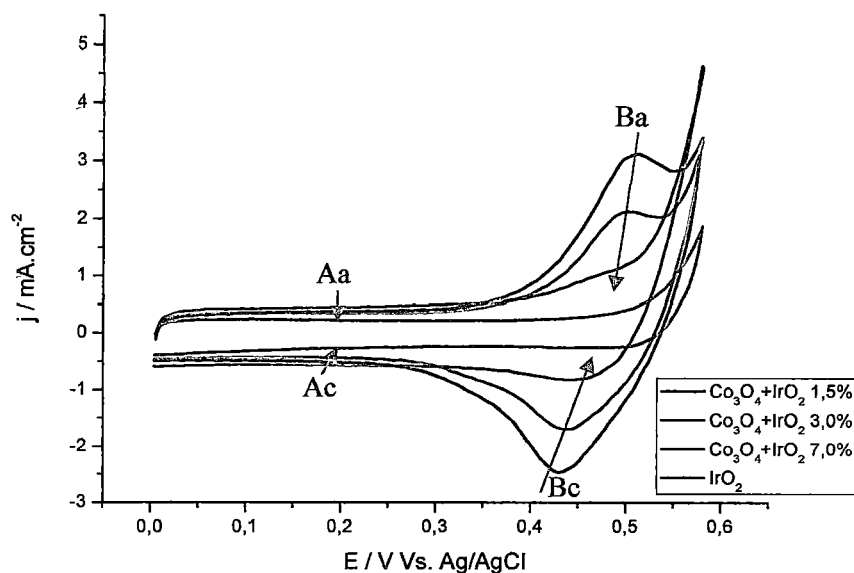


Figura 20. Voltagrama estabilizado de los electrodos de Ti/IrO_2 y $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ en una solución de NaOH $0,5\text{M}$ y una velocidad de barrido de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En el voltagrama se puede observar que la corriente de las regiones anódicas correspondientes a los picos Aa, Ba decrecen ligeramente conforme se incrementa el porcentaje de contenido de óxido de iridio. Esto posiblemente se deba al aumento progresivo del contenido de óxido de iridio sobre la superficie del electrodo lo que a su vez bloquea parcialmente la superficie de los sitios activos de la espinela, impidiendo gradualmente el proceso de transición redox $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ y $\text{Co(III)}/\text{Co(IV)}$.

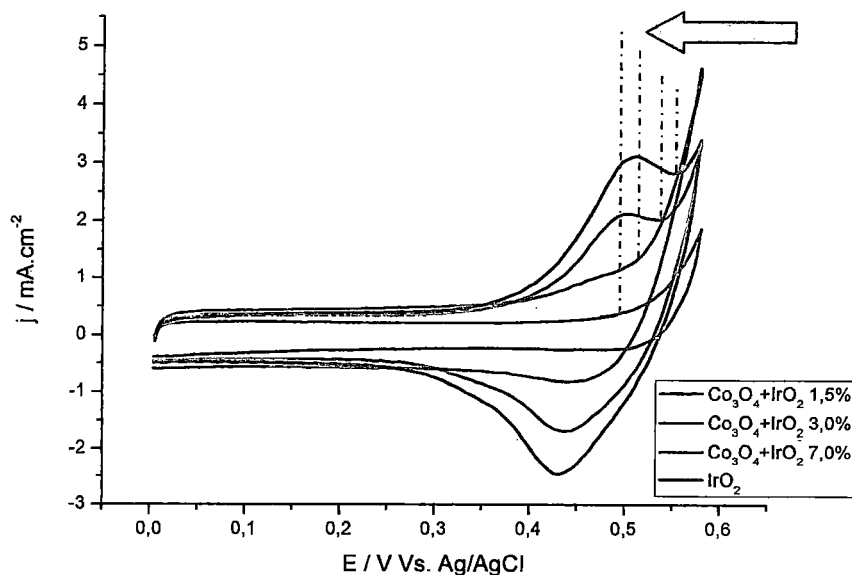


Figura 21. Potencial de formación de oxígeno sobre los electrodos de Ti/IrO₂ y Ti/Co₃O₄-xIrO₂ en una solución de NaOH 0,5M.

Como ya se había mencionado antes, para el electrodo de espinela de cobalto, a potenciales mayores a 0,58V se da la formación de oxígeno. De la Figura 21 para el electrodo de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5% se observa que a potenciales mayores a 0,55V se produce oxígeno molecular. De igual forma, para los electrodos de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% la formación de oxígeno se da a potenciales mayores a 0,53V y a 0,51V respectivamente. Para el electrodo de Ti/IrO₂, la formación de oxígeno se da a potenciales mayores a 0,48V. Por lo tanto, se puede deducir que a mayores niveles del porcentaje de dopado se observa la disminución del potencial de producción de oxígeno, manteniendo una tendencia hacia el potencial de formación de oxígeno sobre el electrodo de Ti/IrO₂.

4.2. Caracterización por difracción de rayos X

Para el análisis por difracción de rayos X de los electrodos, se utilizó un difractómetro modelo Bruker D8-Advance con una potencia de 3000W, energía de 40KV y una corriente igual a 40mA. Se dispone además de una base de datos JCPDS, el barrido angular fue de 1°/min (grados/minuto), STEP (tamaño del paso en ángulos) = 0,05°, y PRESET TIME (Tiempo de parada en segundos) = 3s.

4.2.1. DRX del electrodo de Co_3O_4

En la figura 22 se presenta el difractograma de la muestra en la que se observa los picos de difracción característicos de la estructura cristalina de la espinela de cobalto (Co_3O_4) y además del titanio el cual está presente como soporte del óxido.

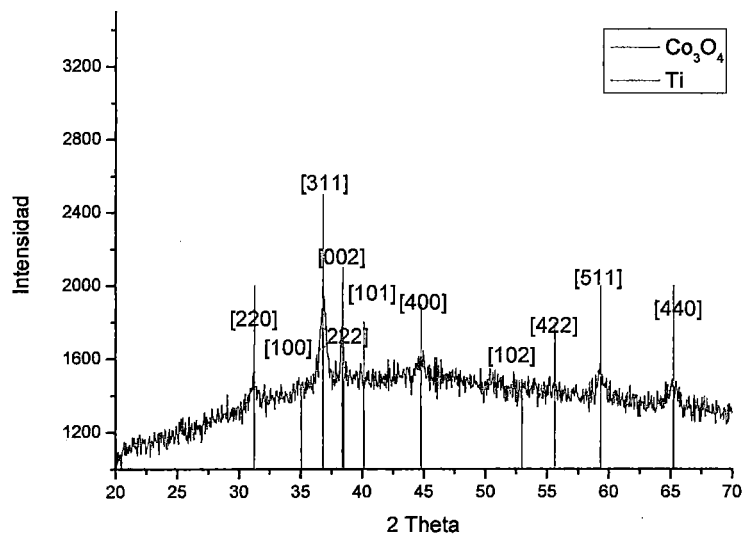


Figura 22. Difractograma del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ [39,40].

Este patrón de difracción de la espinela de cobalto preparado a 400°C muestra picos muy bien definidos de la estructura tipo espinela, indicando que la temperatura del tratamiento térmico es suficiente para la descomposición completa de los precursores.

4.2.2.DRX del electrodo de IrO₂

En la Figura 23 se presenta el difractograma de la muestra en la que se observa los picos de difracción característicos de la estructura cristalina del óxido de iridio (IrO₂) y además del titanio el cual está presente como soporte del óxido.

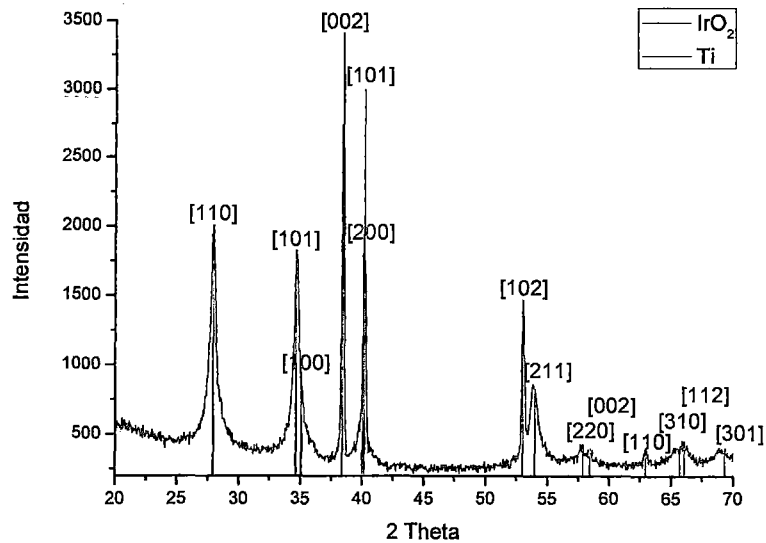


Figura 23. Difractograma del electrodo Ti/IrO₂ [39,40].

Este patrón de difracción de óxido de iridio preparado a 400°C muestra picos muy bien definidos de la estructura tipo rutilo, indicando que la temperatura del tratamiento térmico es suficiente para la descomposición completa de los precursores.

4.2.3.DRX de los electrodos de Co₃O₄ - xIrO₂

En la Figura 24 se muestra los difractogramas de los electrodos de espinela de cobalto dopado con óxido de iridio.

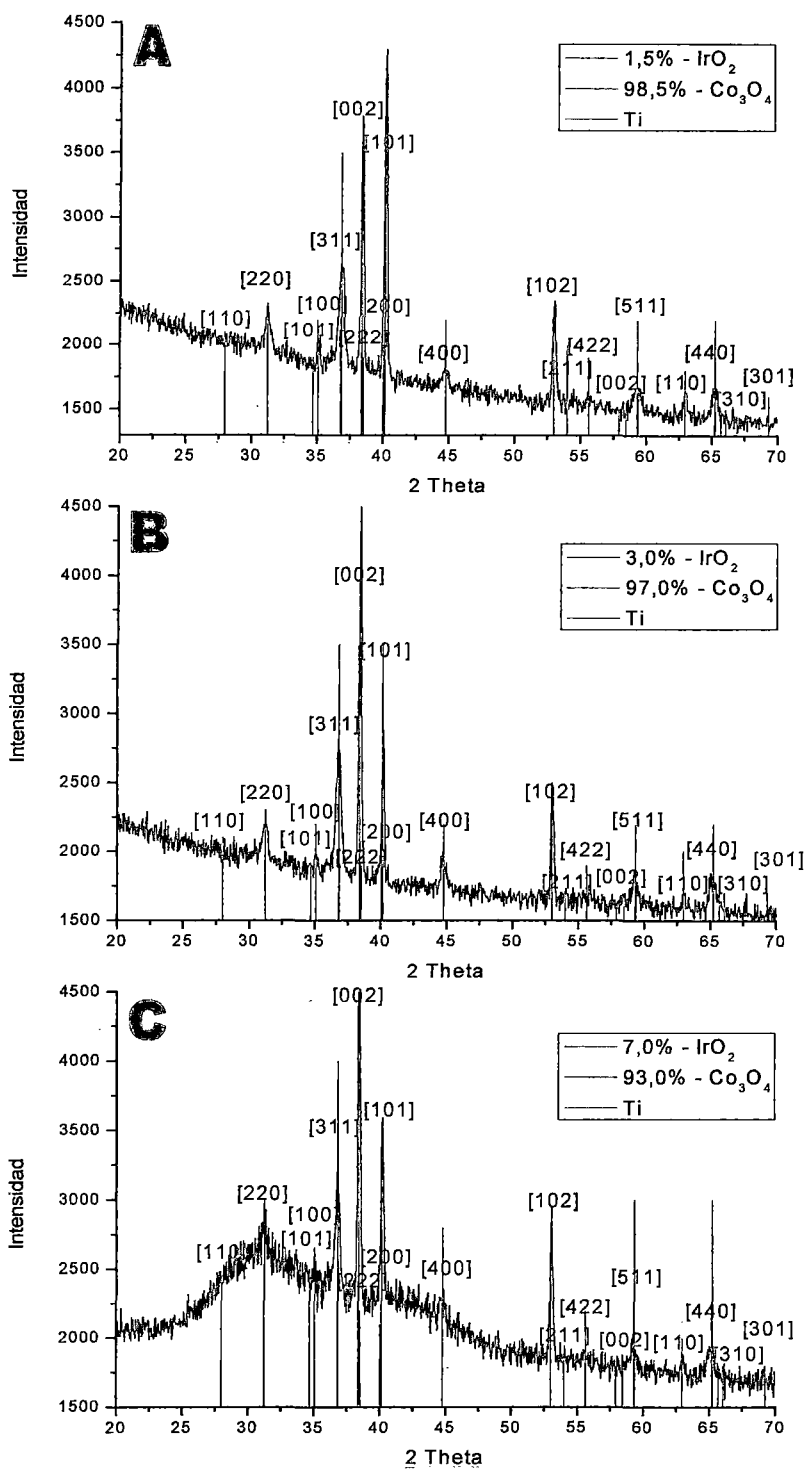


Figura 24. Difractogramas de los electrodos Ti/Co₃O₄-IrO₂x%.

Todos los patrones de difracción de rayos X muestran los picos bien definidos para la estructura tipo espinela (incluyendo los picos de Ti, titanio metálico del sustrato), independiente del contenido de óxido de iridio. Estos patrones de difracción de rayos X son característicos de un material de estructura cristalina. Es muy bien sabido que la temperatura de descomposición térmica de un precursor es muy dependiente de su naturaleza, concentración y el solvente empleado porque la cinética y el mecanismo de descomposición son dependientes de los parámetros de preparación. Valores de 390-600°C han sido reportados en la literatura para la preparación de IrO₂, dependiendo de las condiciones experimentales empleadas [41]. Para la mezcla de óxidos, la composición del recubrimiento también influye en el grado de cristalinidad de la mezcla de óxidos [42].

En principio, los picos más intensos de la espinela de cobalto y el óxido de iridio ($2\theta_{\text{Co}_3\text{O}_4}=31.27^\circ$, $2\theta_{\text{IrO}_2}=27.95^\circ$) están lo suficientemente separados para apreciar la formación de una fase de IrO₂; sin embargo, en el presente caso, debido al bajo contenido del agente dopante, los picos de difracción de éste se ven solapados por los picos de difracción de la estructura tipo espinela.

Estos resultados indican que el contenido de óxidos consiste de una mezcla de fase cristalina [43].

4.3. Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X.

Para éste análisis, se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo HITACHI S-3000N. El equipo consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador con resolución de 3.5nm, un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor con resolución de 5nm y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDX) y mapping, capaz de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U.

4.3.1.SEM del electrodo de Co_3O_4

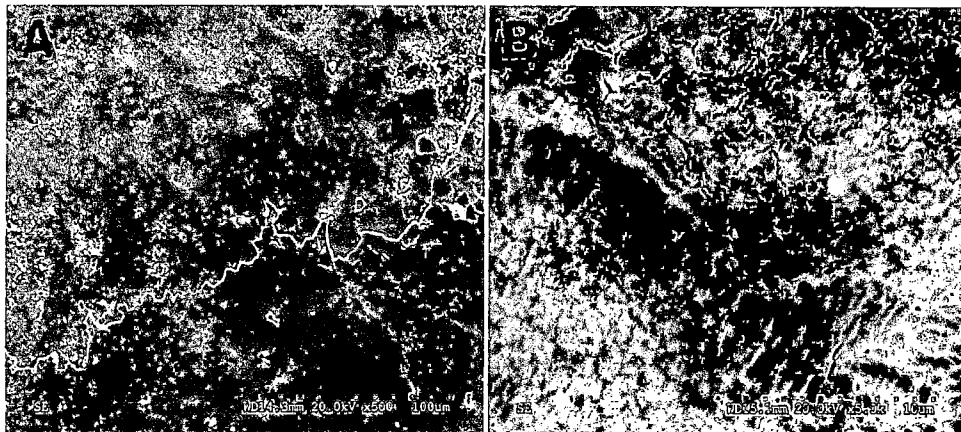


Figura 25. Imagen SEM del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$. A) 500x, B) 5000x.

La Figura 25 muestra las imágenes SEM para la espinela de cobalto. En la Figura A, la morfología del recubrimiento de espinela es de tipo liso, una superficie homogénea. En la Figura B, la imagen muestra pequeñas grietas sobre la superficie homogénea del recubrimiento.

4.3.2.SEM del de IrO_2

La Figura 26 muestra las imágenes SEM para el óxido de iridio. De la Figura A y la Figura C, se puede observar que la morfología del recubrimiento de óxido de iridio no es de tipo liso, se muestra como una superficie rugosa con pequeños cúmulos y hoyos distribuidos al azar. En la Figura B y la Figura D, se muestran imágenes de alto brillo originadas por el gran número de electrones retrodispersados por los átomos de Iridio, átomos de alto peso atómico ubicados sobre la superficie del electrodo.

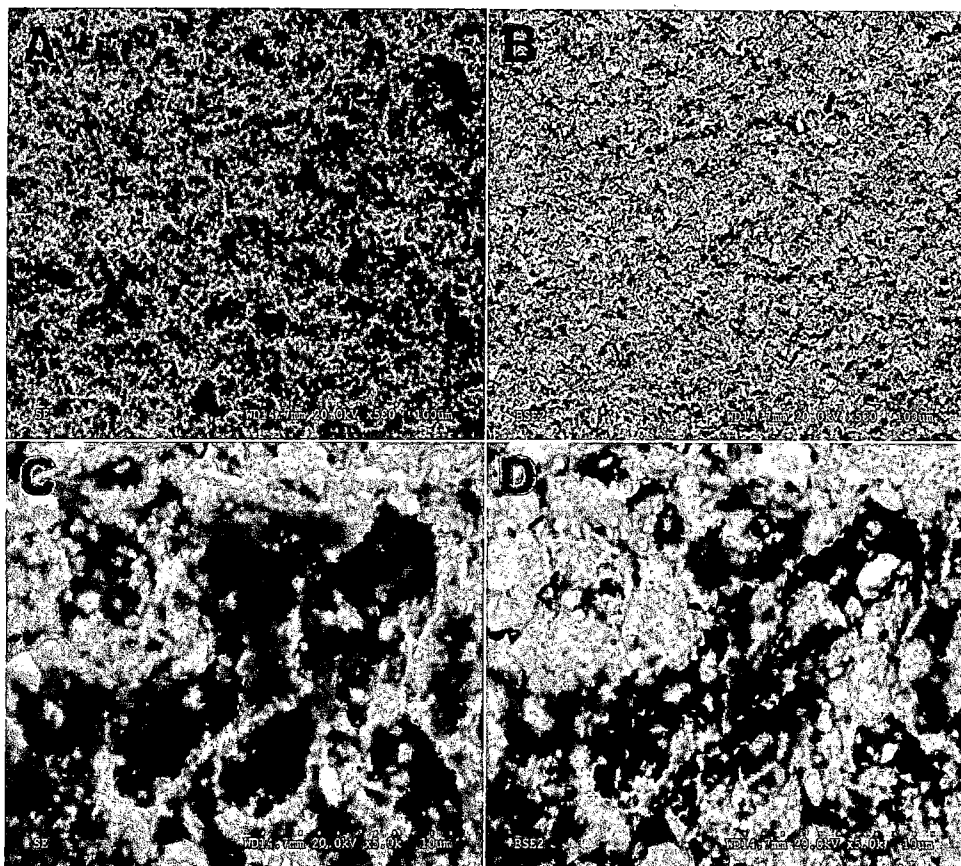


Figura 26. Imagen SEM del electrodo Ti/IrO₂. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).

4.3.3. SEM de los electrodos de Co₃O₄ - xIrO₂

La Figura 27 muestra las imágenes SEM para el recubrimiento de espinela de cobalto con oxido de iridio al 1,5%. De la Figura A y la Figura C, se puede observar que la morfología del compuesto no es de tipo liso, se muestra como una superficie altamente rugosa con un mayor tamaño y número de cúmulos, y pequeños hoyos distribuidos al azar. En la Figura B y la Figura D, se muestran imágenes opacas, de brillo ligero en regiones puntuales, lo que indica el bajo contenido de átomos de iridio sobre la superficie del compuesto.

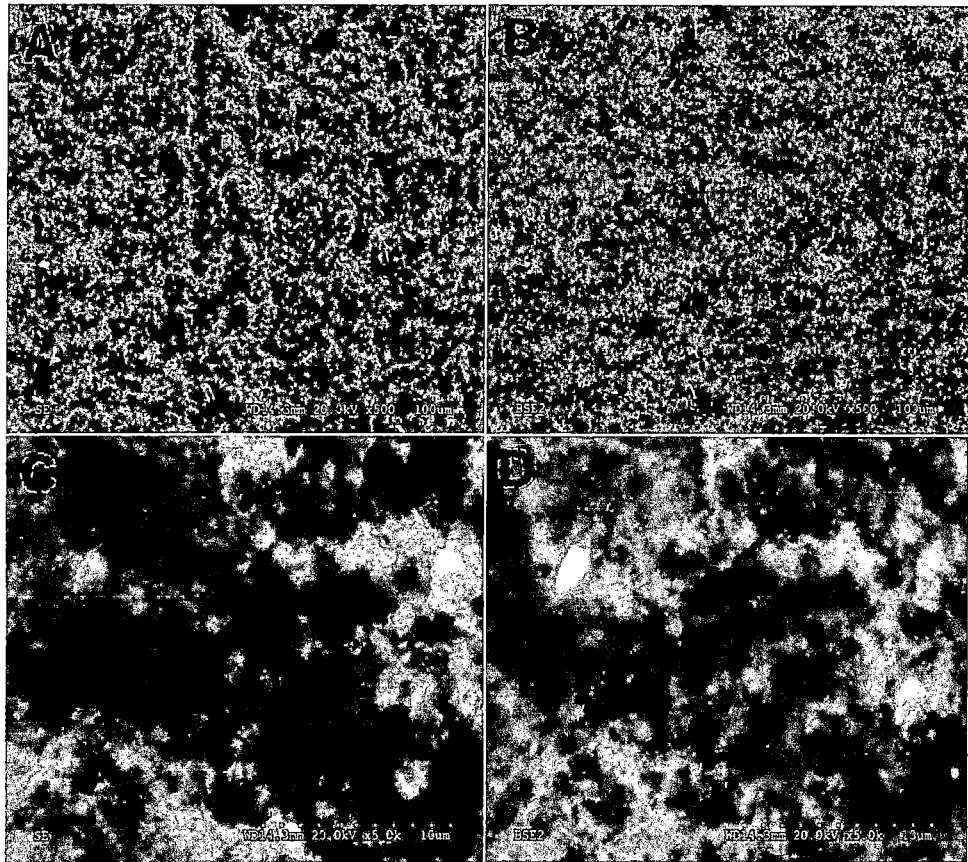


Figura 27. Imagen SEM del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).

La Figura 28 muestra las imágenes SEM para el recubrimiento de espinela de cobalto con oxido de iridio al 3,0%. De la Figura A y la Figura C, se puede observar que la morfología presenta una tendencia a la cristalización, se muestra como una superficie ligeramente más compacta. En la Figura B y la Figura D, se muestran imágenes menos opacas que las mostradas en la Figura 27, estas presentan un brillo más notorio sobre toda la superficie, lo que indica un incremento en el contenido de átomos de iridio sobre la superficie del compuesto.

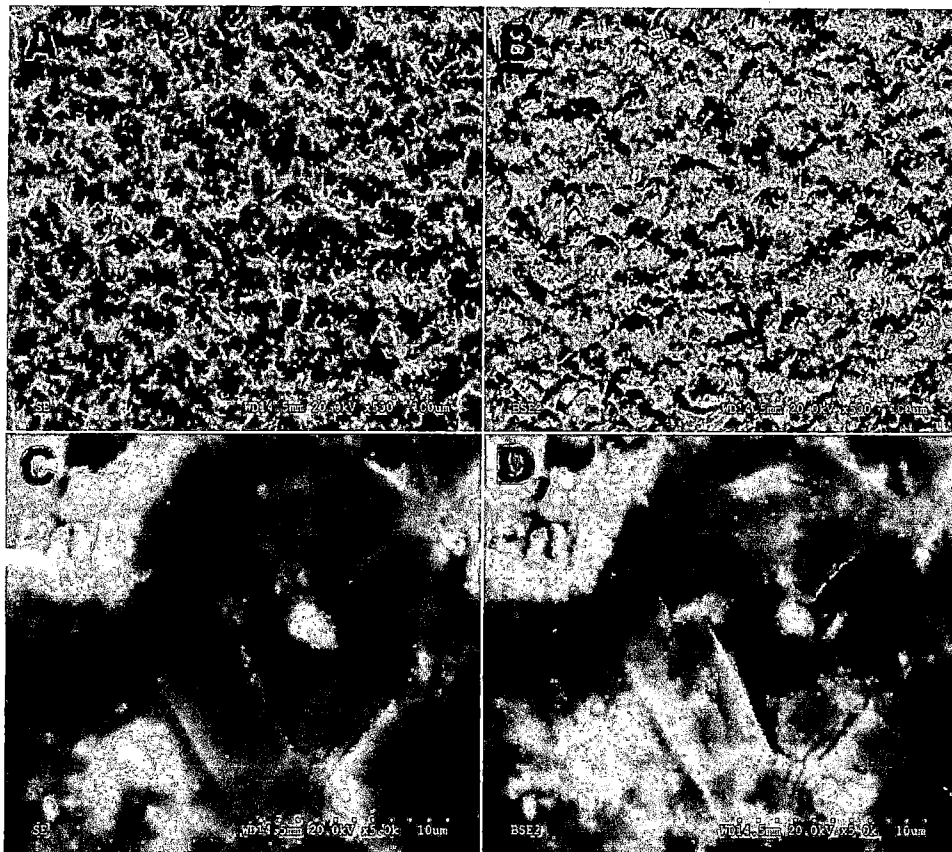


Figura 28. Imagen SEM del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).

La Figura 29 muestra las imágenes SEM para el recubrimiento de espinela de cobalto con óxido de iridio al 7,0%. De la Figura A y la Figura C, se puede observar que la morfología se muestra como una superficie más continua y mucho más compacta. No se observa la presencia de grietas. En la Figura B y la Figura D, se muestran imágenes con una mayor intensidad de brillo que las mostradas en la Figura 27 y Figura 28, presentan un brillo más intenso sobre toda la superficie, indicando un mayor incremento en el contenido de átomos de iridio sobre la superficie del compuesto.

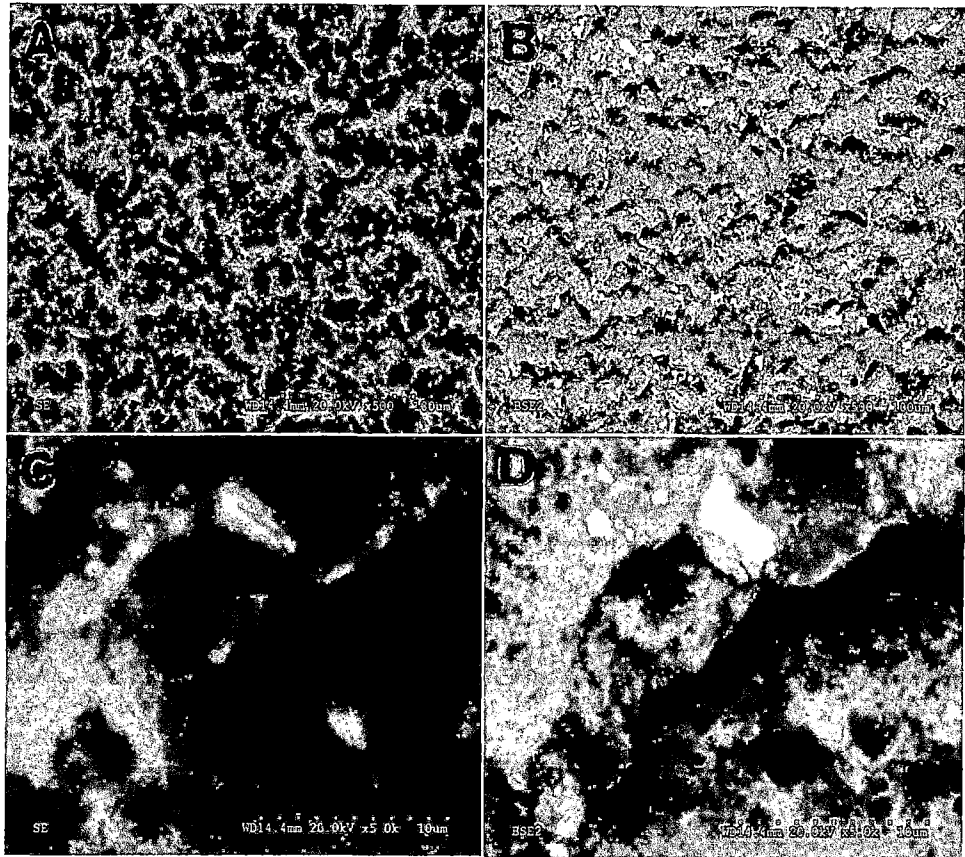


Figura 29. Imagen SEM del electrodo $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0%. A) Electrones secundarios (500x), B) Electrones retrodispersados (500x). C) Electrones secundarios (5000x) y D) Electrones retrodispersados (5000x).

La composición real de los compósitos sobre cada uno de los electrodos fue determinado por microanálisis de EDX. Los porcentajes atómicos de Ir y Co presentes en tres diferentes regiones de la película de cada electrodo se presenta en la Tabla N° 10. Los microanálisis de EDX muestran que la composición real, en porcentaje atómico, en cada compósito es cercana al valor nominal.

Tabla N° 10. Porcentaje atómico obtenido por el microanálisis de EDX para $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$

Electrodo	Co (%)	Ir (%)
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 1,5%.	98.76	1,24
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 3,0%.	97.68	2,32
$\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 7,0%.	93.42	6,58

SEGUNDA PARTE: EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS

4.4. Pruebas de estabilidad de los electrodos

Es sabido que los electrodos con posible uso como materiales anódicos para la electroxidación de compuestos orgánicos además de presentar un elevado sobrepotencial en la generación de oxígeno y buena respuesta electroquímica, deben presentar una alta estabilidad frente a condiciones muy extremas de trabajo. Para analizar la estabilidad de los electrodos éstos trabajaron como ánodos en una celda electrolítica la cual contiene una solución altamente corrosiva (NaCl 6% w/v) y a una intensidad de corriente alta ($500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), un valor que es 200 veces la intensidad de corriente normal de operación ($2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Las condiciones de trabajo fueron a temperatura ambiente y $\text{pH}=5,8$. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia para medir el potencial del ánodo y láminas de titanio como cátodo. La variación del potencial del electrodo (ánodo) con respecto al tiempo fue monitoreada con ayuda de un multímetro conectada a una PC haciendo uso del programa MAS_VIEW. Cuando se observó una subida brusca en el potencial del ánodo ($\Delta V = 5\text{V}$) se dio por finalizada la experiencia. Este aumento brusco en el potencial del ánodo se asocia con la pérdida de la capacidad conductora del electrodo lo que a su vez indica pérdida de su estabilidad como material anódico.

4.4.1. Prueba de estabilidad del electrodo de Co_3O_4

Estudios previos reportan que un electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ preparado de la misma forma que nuestro electrodo de trabajo, funcionando como ánodo en un celda de electrólisis con NaOH 0,1M como electrolito y con una densidad de corriente de $100\text{mA}/\text{cm}^2$, mostró un valor de tiempo de vida útil cercano a las 6000 horas [10,20]. Es de destacar el elevado valor de este resultado ya que indica la elevada estabilidad como material anódico en medio básico.

En la Figura 30 se muestra la gráfica de la variación de potencial versus el tiempo para el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$. El electrodo presenta en promedio una masa de recubrimiento de óxido de espinela de cobalto de 3,12 mg y un área de trabajo de 1cm^2 .

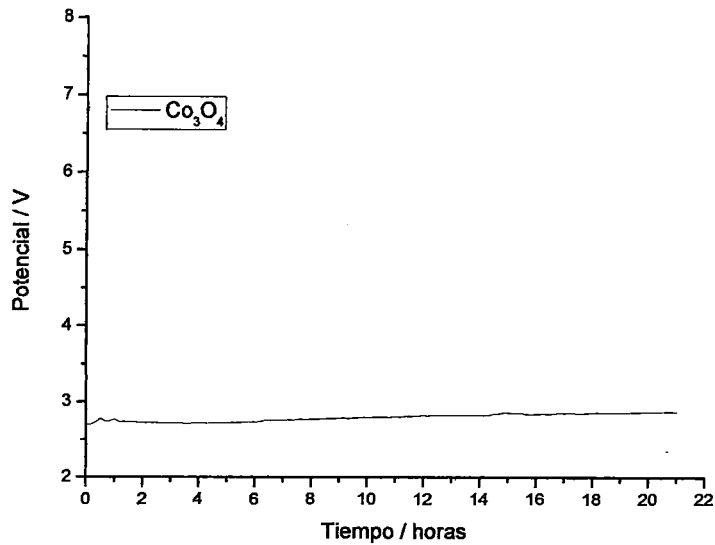


Figura 30. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co₃O₄ en una disolución de NaCl 6% y una densidad de corriente de 500mA.cm⁻².

Se realizó un seguimiento a la pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para el electrodo de Ti/Co₃O₄. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co₃O₄ en NaCl 6% durante 24 horas a 500mA.cm⁻².

Tiempo de electrólisis (horas)	Pérdida de masa por unidad de área (mg/cm ²)
7,5	0,09
15	0,32
20	0,87
24	1,84

Con fines comparativos se considera como fin de la experiencia al observar una pérdida de masa igual a 1,0mg.cm⁻², para lo cual a partir de los valores de la Tabla 11 se interpola en el rango adecuado con el fin de obtener el tiempo de vida del electrodo. De lo anterior se obtuvo un tiempo igual a 20,5horas para la pérdida de 1,00mg.cm⁻².

Tabla 12. Tiempo de vida aproximado para un electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en NaCl 6% a $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Electrodo	Tiempo de vida (horas)
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$	20,5

4.4.2. Prueba de estabilidad del electrodo de IrO_2

En la Figura 31 se muestra la gráfica de la variación de potencial versus el tiempo para el electrodo de Ti/IrO_2 . El electrodo presenta en promedio una masa de recubrimiento de óxido de iridio de 0.96mg y un área de trabajo de 1cm^2 .

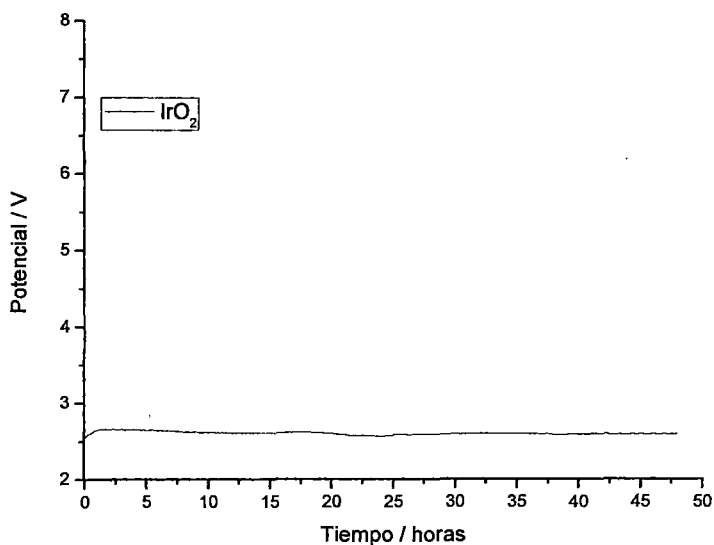


Figura 31. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/IrO_2 en una disolución de NaCl 6% y una densidad de corriente de $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En la Tabla 13 se puede notar que en las 24 primeras horas de electrolisis no se observa una gran pérdida de la masa del electrodo (porcentaje de pérdida de masa $< 10\%$).

Tabla 13. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para el electrodo de Ti/IrO₂ en NaCl 6% y a una intensidad de corriente de 500mA.cm⁻².

Tiempo de electrólisis (horas)	Pérdida de masa por unidad de área (mg/cm ²)	Porcentaje de pérdida de masa (%)
12	0,02	2,08
24	0,05	5,21
48	0,25	26,04

Para un tiempo de 48 horas de electrólisis la pérdida de masa del electrodo fue de 26,04% de la masa total, lo que nos indica que es un material muy resistente a la corrosión por cloruros, convirtiéndolo en un buen agente dopante para reforzar la estabilidad de la espinela de cobalto como material anódico en una solución de pH ácido y alto contenido de cloruros, condición de electrólisis para generar los agentes oxidantes.

Tabla 14. Tiempo de vida para un electrodo de Ti/IrO₂ en NaCl 6% a una intensidad de corriente de 500mA.cm⁻².

Electrodo	Tiempo de vida (horas)
Ti/IrO ₂	>48,0

4.4.3. Prueba de estabilidad de los electrodos de Co₃O₄-xIrO₂

En la Figura 32 se muestra la gráfica de la variación de potencial versus el tiempo para los electrodos de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0% y Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0%. Los electros presentan en promedio una masa de recubrimiento de óxido de espinela de cobalto dopado con oxido de iridio de 1,0mg y un área de trabajo de 1cm².

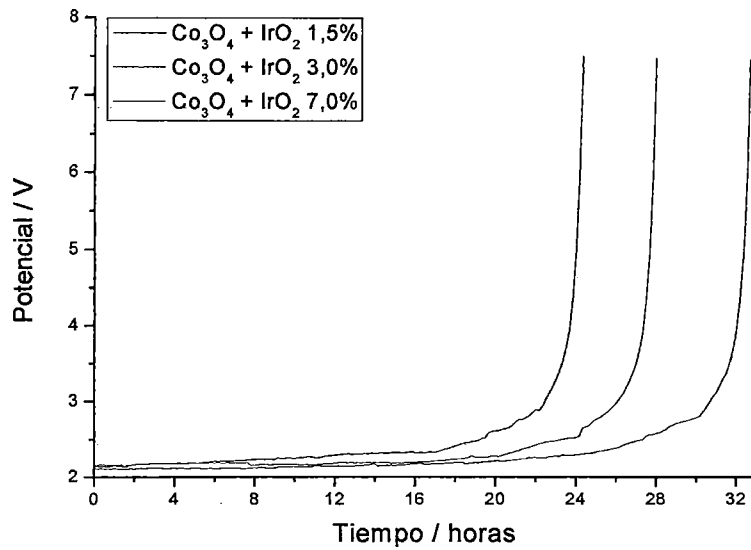


Figura 32. Variación del potencial frente al tiempo de un electrodo de Ti/Co₃O₄-xIrO₂ en una solución de NaCl 6% y una densidad de corriente de 500mA.cm⁻².

En la Tabla 15 se puede notar que en las 10 primeras horas de electrolisis no se observa una gran pérdida de la masa de los dos primeros electrodos, mientras que en el caso del Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% llegando hasta las 15horas (porcentaje de pérdida de masa < 10%).

Tabla 15. Pérdida de masa por unidad de área frente al tiempo para los electrodos de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ en NaCl 6% y a una intensidad de corriente de $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Electrodo	Tiempo de electrolisis (horas)	Pérdida de masa por unidad de área ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Porcentaje de pérdida de masa (%)	Tiempo de vida (horas)
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5% ($m_i = 0,97\text{mg}$)	5,0	0,03	4,12	24,3
	10,0	0,06	6,18	
	20,0	0,36	37,11	
	22,0	0,71	80,41	
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0% ($m_i = 0,96\text{mg}$)	5,0	0,03	3,12	28,0
	10,0	0,05	5,20	
	20,0	0,2	20,83	
	25,0	0,72	73,95	
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0% ($m_i = 1,03\text{mg}$)	5,5	0,03	2,91	32,6
	15,0	0,06	5,82	
	27,0	0,35	33,98	
	31,5	0,91	88,35	

4.5. Influencia del agente dopante

En la Tabla 16 se muestra el tiempo de vida de los electrodos

Tabla 16. Tiempo de vida para los electrodos de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$, Ti/IrO_2 y $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ en NaCl 6% a una intensidad de corriente de $500\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Electrodo	Tiempo de vida (Horas)	Mejoramiento en el tiempo de vida (%)
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$	20,5	-
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5%	24,3	18,5
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0%	28,0	36,6
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0%	32,6	59,0
IrO_2	>48	-

Se observa que el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5% presenta un incremento de 18.5% en el tiempo de vida, el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0% presenta un incremento de 36,6% y el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0% presenta un incremento de más del 50% en el tiempo de vida, todos con respecto al electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$. De estos valores obtenidos se puede notar la influencia directa que tiene el porcentaje de dopado con respecto el tiempo de vida del electrodo.

Entre los posibles factores que alteran la estabilidad de los electrodos, tenemos la formación de óxidos no conductores derivados de la subcapa o del soporte metálico (pasivación), la degradación del material activo (corrosión) y la pérdida mecánica de la capa activa (erosión).

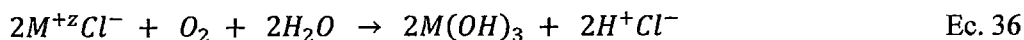
Los electrodos son preparados mediante descomposición térmica a elevadas temperatura, por ello, en la primeras etapas de la impregnación sobre el soporte de titanio es difícil evitar la formación de una capa de óxido de TiO_{2-x} . Este óxido es conductor a causa de los defectos estructurales que tiene, pero no es tan conductor como la capa de óxidos que se desea impregnar. En el transcurso de la electrólisis este óxido no estequiométrico es transformado electroquímicamente en el óxido estequiométrico TiO_2 , no conductor [30].

Los electrodos están expuestos a un proceso anódico en una solución de NaCl 6M, como consecuencia de ello, a un proceso de corrosión que genera pérdida de la capa activa. En presencia de iones cloruro suele generarse procesos de corrosión por picadura debido a los defectos de composición, imperfecciones geométricas, factores mecánicos o simplemente depósitos de polvo. El mecanismo de corrosión inicia con una disolución parcial del sustrato y una acumulación de sus iones en el interior de la picadura, a su vez los iones cloruro migran hacia la picadura formando cloruros metálicos solubles favoreciendo el proceso de corrosión. Además, la densidad de corriente anódica favorece la velocidad de penetración de los iones cloruro hacia el interior de la picadura [46].

Este proceso de oxidación es conocido como disolución metálica. Antes de la formación del cloruro metálico $M^{+z}Cl^-$ se dan las siguientes reacciones:



Seguidamente el $M^{+z}Cl^-$ es hidrolizado por moléculas de agua:



4.6. Oxidación electroquímica del anaranjado de metilo

Para comparar la actividad catalítica de los electrodos en los procesos de electrooxidación de colorantes azo se hace estudio de la electrooxidación del anaranjado de metilo-AM (colorante tipo azo) en una celda electrolítica de 150mL de capacidad. En cinco diferentes celdas electrolíticas se conectó dos láminas de titanio como cátodo y entre ellas, cada uno de los electrodos en estudio como ánodo. Los electrodos dispuestos de esa forma se conectaron a una fuente de corriente continua, galvanostato PINE INSTRUMENTS AFRDE5. Todos los procesos de electrooxidación se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo. Tabla 17.

Tabla 17. Tabla de condiciones de trabajo para el proceso de decoloración del colorante azo.

Parámetro	Valor
Densidad de corriente	2,5mA.cm ⁻²
Potencial aplicado	2,6V
Temperatura	20°C
Área geométrica de los electrodos	1cm ²
Distancia entre ánodo-cátodo	1cm
Agitación	400rev.min ⁻¹

Previo al proceso de electrooxidación se realizó un barrido en el rango visible del espectro a una solución tamponada (pH=6) de 5ppm de anaranjado de metilo y 2% NaCl, con la finalidad de obtener la longitud de onda a la cual se dé la máxima señal de absorbancia. A este valor de pH se obtuvo un valor de absorbancia máxima a una longitud de onda de 465nm.

4.6.1. Influencia del pH inicial de la solución

En esta prueba se utilizaron 70mL de disolución electrolítica conteniendo NaCl al 2% y 50ppm de AM a dos diferentes valores de pH. El pH inicial fue llevado a pH=2 y a pH=6 agregando gota a gota las soluciones de HCl 6M, HCl 1M y NaOH 1M. Las medidas de pH se llevaron a cabo haciendo uso un pH-metro HACH modelo EC20.

Con la finalidad de conocer la concentración del AM en función al tiempo, periódicamente se tomó muestras de 1mL de la solución electrooxidada con una micropipeta LAB MATE HT, cada una de las cuales fue diluida en 9mL de una solución buffer de fosfato a pH=6. Las soluciones fueron vigorosamente agitadas antes de tomar las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 465nm en un espectrofotómetro UV-VIS AUTO-2602.

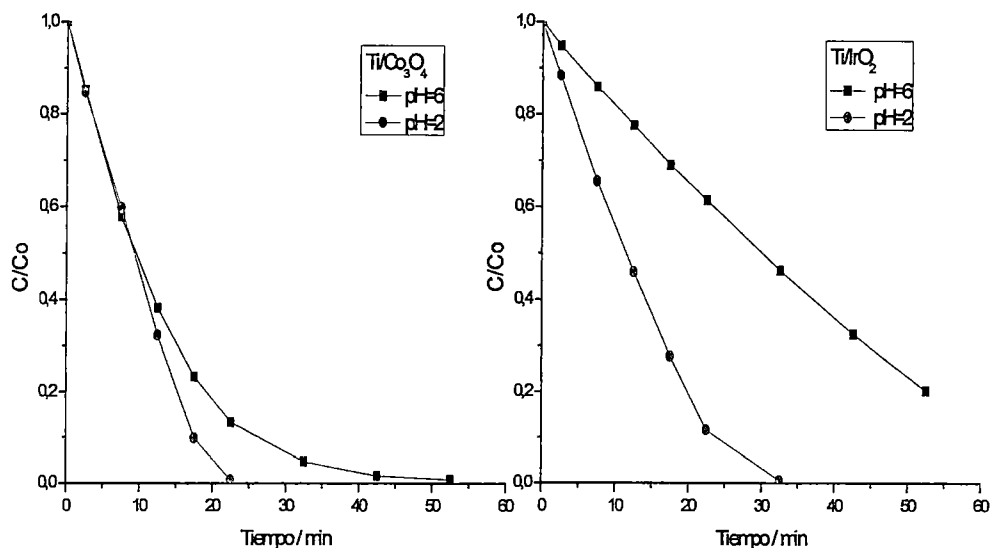


Figura 33. Oxidación electroquímica de una solución de AM 50ppm, NaCl 2% y a diferentes valores de pH utilizando como ánodos Ti/Co_3O_4 y Ti/IrO_2 . Densidad de corriente de $2,5mA.cm^{-2}$.

Los gráficos que se observan en la Figura 33 corresponden a curvas C/C_0 (Concentración de AM en el tiempo/Concentración inicial de AM) Vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/Co_3O_4 y Ti/IrO_2 .

La influencia del pH en el proceso de decoloración de colorantes tipo azo es marcado. De la figura 33 se puede observar que para el electrodo de Ti/Co_3O_4 a pH=6 se observa una decoloración del 99.2% a los 52,5 minutos de iniciado el proceso electroquímico, a pH=2 se observa una decoloración del 100% a tan solo 20,5 minutos. Para el electrodo de Ti/IrO_2 a pH=6 se observa una decoloración de solo el 20% a los 52,5 minutos de iniciado el proceso electroquímico, a pH=2 se observa una decoloración del 100% a los 25,0 minutos.

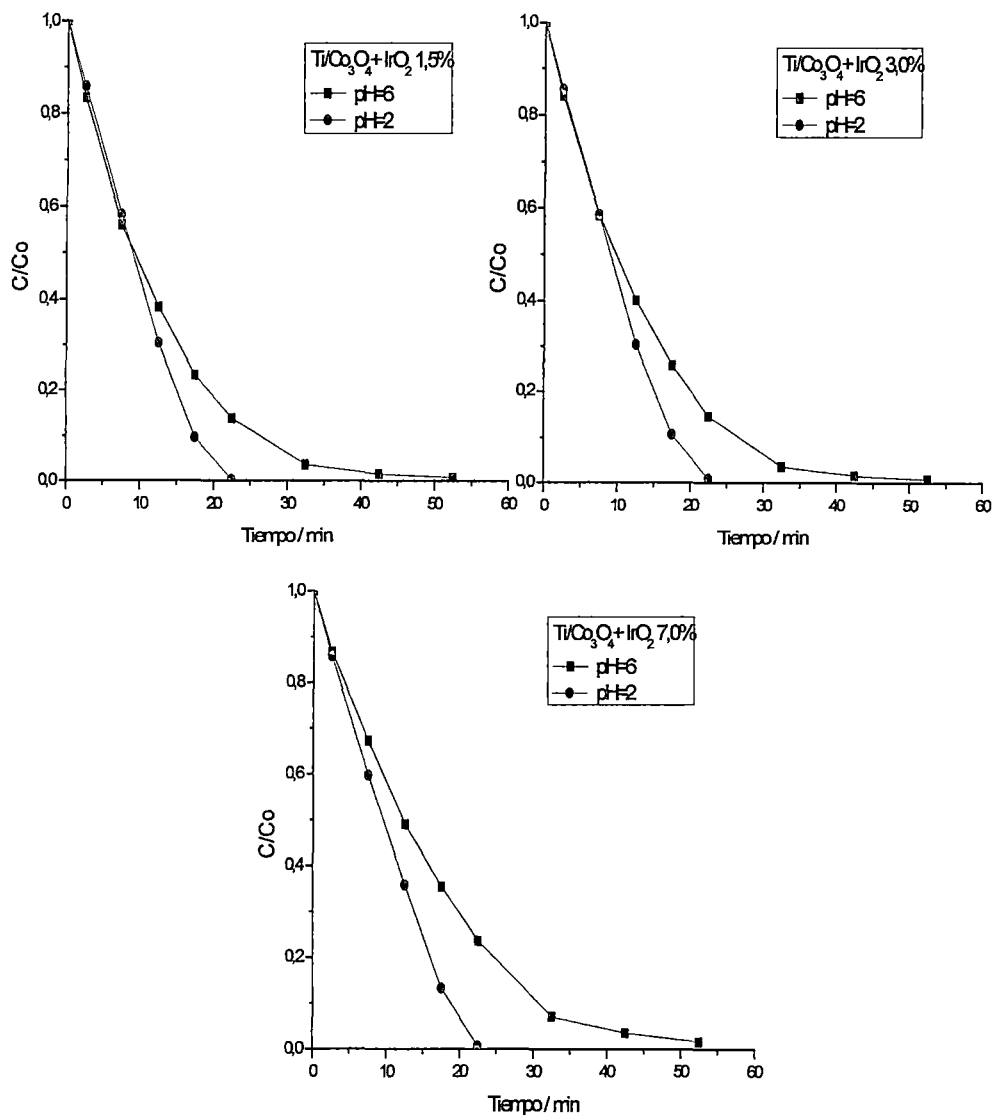


Figura 34. Oxidación electroquímica de una solución de AM 50ppm, NaCl 2% y a diferentes valores de pH utilizando como ánodos Ti/CeO₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻².

Los gráficos que se observan en la Figura 34 corresponden a curvas C/Co (Concentración de AM en el tiempo/Concentración inicial de AM) Vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/CeO₃O₄-IrO₂ 1,5%, Ti/CeO₃O₄-IrO₂ 3,0%, y Ti/CeO₃O₄-IrO₂ 7,0%.

Podemos notar que en todos los electrodos la remoción de color es más eficiente a pH=2, en tanto que a valores de pH=6 la eficiencia decrece. Esto se atribuye, esencialmente a dos razones: la primera es que a pH=2 se genera el ácido hipocloroso, HOCl (1,62V), una especie con mayor poder oxidante que el ión

hipoclorito, ClO^- (1,48V), y la segunda, a la mayor facilidad de rompimiento del enlace -N-N- que presenta el AM en su forma de ion azonio [10].

La menor eficiencia a $\text{pH}=6$ se atribuye 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 $\text{pH}=6$ de la disolución es cercano al valor pK del ácido hipocloroso ($\text{pK} = 7,2$). Como el ácido hipocloroso es un ácido débil, a este valor de pH una pequeña cantidad se encuentra parcialmente disociado formando el anión hipoclorito, desarrollándose la siguiente reacción:



El ion clorato es muy estable y no tiene propiedades oxidantes, excepto en soluciones muy ácidas. Esta reacción no deseada, tiende a disminuir la velocidad del proceso [44].

Se evaluó la cantidad de especies oxidantes generadas en la electrólisis utilizando un electrodo ORP SCHOTT GERATE. El electrodo ORP nos da una lectura en milivoltios proporcional a la cantidad de especies oxidantes presentes en la disolución. En la Figura 35 y Figura 36 se observa la variación del ORP con el pH para todos los electrodos.

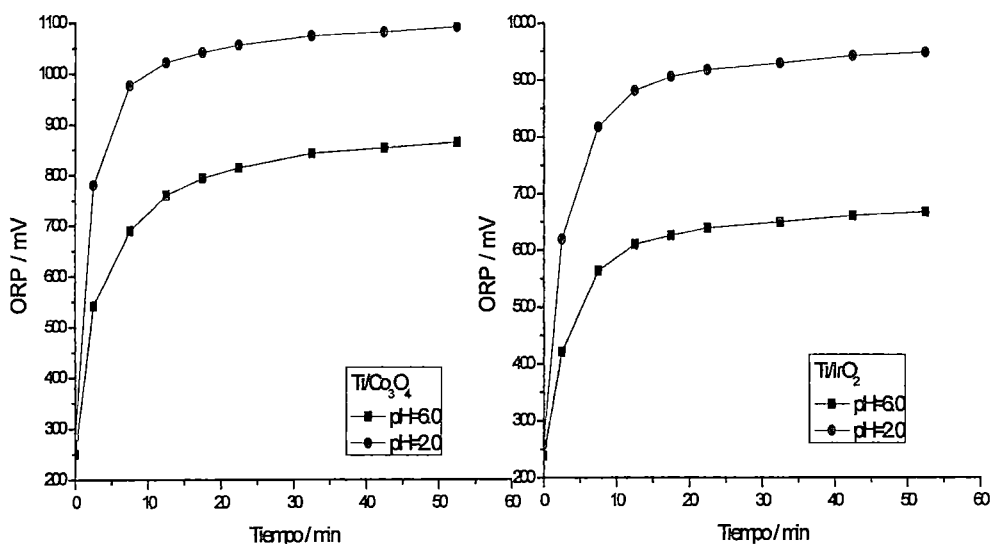


Figura 35. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando como ánodos $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ y Ti/IrO_2 . La densidad de corriente es $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

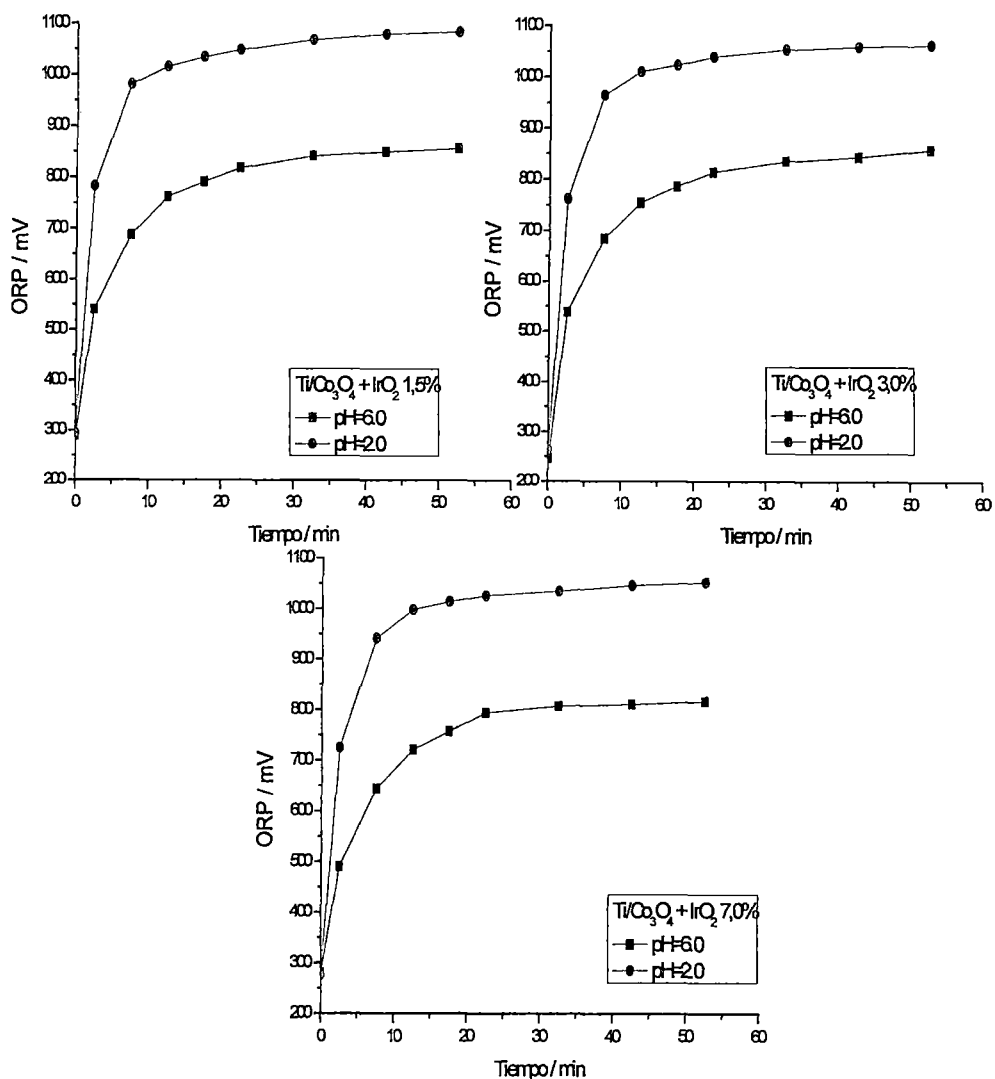


Figura 36. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{CrO}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$. La densidad de corriente es $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Las medidas de ORP muestran resultados de la misma tendencia que la prueba anterior. Para todos los electrodos la mayor cantidad de especies oxidantes se genera a $\text{pH}=2$, y la menor cantidad a $\text{pH}=6$.

4.6.2. Influencia del material anódico

En esta prueba, al igual que en la prueba de influencia del pH inicial, se utilizaron 70 mL de disolución electrolítica conteniendo NaCl al 2% y 50 ppm de AM a dos diferentes valores de pH. El pH inicial fue llevado a $\text{pH}=2$ y a $\text{pH}=6$ agregando gota a gota las soluciones de HCl 6M, HCl 1M y NaOH 1M. Las medidas de pH se llevaron a cabo haciendo uso un pH-metro HACH modelo EC20.

Con la finalidad de conocer la concentración del AM en función al tiempo, periódicamente se tomó muestras de 1mL de la solución electroxidada con una micropipeta LAB MATE HT, cada una de las cuales fue diluida en 9mL de una solución buffer de fosfato a pH=6. Las soluciones fueron vigorosamente agitadas antes de tomar las lecturas de absorbancia a una longitud de onda de 465nm en un espectrofotómetro UV-VIS AUTO-2602.

Los gráficos que se observan en la Figura 37 corresponden a curvas C/Co (Concentración de AM en el tiempo/Concentración inicial de AM) Vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/Co₃O₄, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% y Ti/IrO₂, a un pH=6.

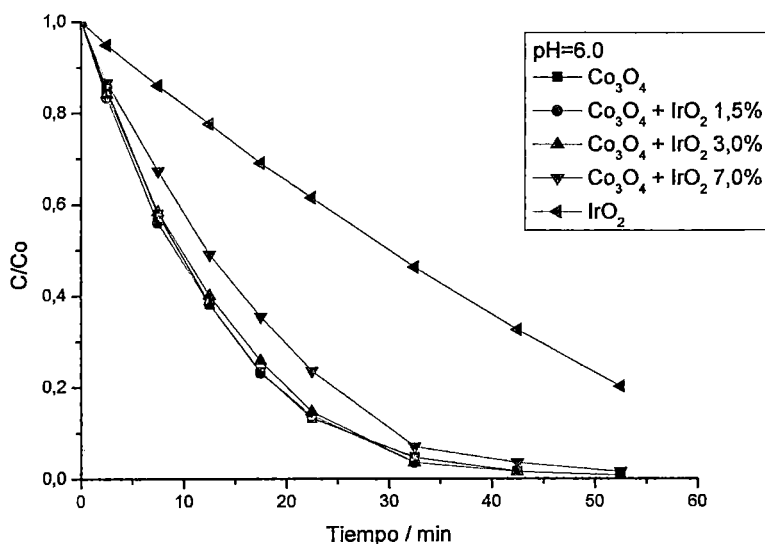


Figura 37. Oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄, Ti/IrO₂ y Ti/Co₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻² y pH=6,0.

A un pH=6 se observa que el electrodo de espinela de cobalto presenta la mayor eficiencia en la oxidación del AM.

En el caso de los electrodos espinela de cobalto dopado, se observa que presentan una tendencia hacia la disminución de la actividad catalítica para la generación de especies oxidantes conforme aumenta el nivel de dopado.

Tabla 18. Porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso de oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄, Ti/IrO₂ y Ti/Co₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻² y pH=6,0.

Electrodo	Porcentaje de remoción de color (%)
Ti/Co ₃ O ₄	76,8
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 1,5%	76,1
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 3,0%	74,2
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 7,0%	64,6
Ti/IrO ₂	30,9

En la Tabla 18 se puede observar el porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso electroquímico. Con el electrodo de espinela de cobalto sin dopar se obtuvo un 76,8% de decoloración, valor que no muestra diferencias significativas a los obtenidos por los electrodos de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5% y Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0% que fueron de 76,1% y 74,2% respectivamente; en tanto que con el electrodo de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% se obtuvo un 64,6% de decoloración y con el electrodo de Ti/IrO₂ se obtuvo un 30,9% de decoloración, valores que presentan una diferencia significativa con respecto a lo obtenido por los tres primeros electrodos.

Los gráficos que se observan en la Figura 38 corresponden a curvas C/Co (Concentración de AM en el tiempo/Concentración inicial de AM) Vs. tiempo, utilizando electrodos de Ti/Co₃O₄, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% y Ti/IrO₂, a un pH=2,0.

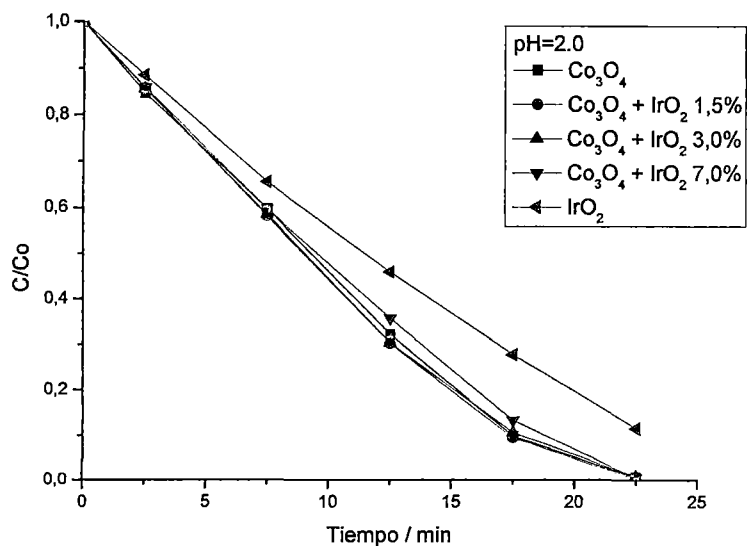


Figura 38. Oxidación electroquímica de una disolución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄, Ti/IrO₂ y Ti/Co₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻² y pH=2,0.

Al igual que en la oxidación electroquímica a pH=6, a este valor de pH más ácido el electrodo con mayor eficiencia en el proceso de oxidación electroquímica del anaranjado de metilo es el electrodo de espinela de cobalto puro, mientras que el electrodo de óxido de iridio puro sigue presentando la menor eficiencia. Los electrodos de espinela de cobalto dopado presentan la tendencia hacia la disminución de la actividad catalítica conforme aumenta el nivel de dopado.

También se puede observar que el electrodo de óxido de iridio mejora notablemente su eficiencia electrocatalítica con una disminución del pH.

Tabla 19. Porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso de oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄, Ti/IrO₂ y Ti/Co₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻² y pH=2,0.

Electrodo	Porcentaje de remoción de color (%)
Ti/Co ₃ O ₄	90,7
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 1,5%	90,5
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 3,0%	89,4
Ti/Co ₃ O ₄ - IrO ₂ 7,0%	86,7
Ti/IrO ₂	72,1

En la Tabla 19 se puede observar el porcentaje de remoción de color a los 17,5 minutos de iniciada el proceso electroquímico. Con el electrodo de espinela de cobalto sin dopar se obtuvo un 90,7% de decoloración, valor que no muestra diferencias significativas a los obtenido por los electrodos de Ti/Co₃O₄-IrO₂ 1,5%, Ti/Co₃O₄-IrO₂ 3,0% y Ti/Co₃O₄-IrO₂ 7,0% que fueron de 90,5%, 89,4% y 86,7% respectivamente; en tanto que con el electrodo de Ti/IrO₂ se obtuvo un 72,1% de decoloración, valor que presenta una diferencia significativa con respecto a lo obtenido por los cuatro primeros electrodos.

La diferencia de actividad catalítica de la espinela de cobalto con respecto al oxido de iridio depende del grado de reactividad electroquímica y química de los radicales hidroxilo adsorbidos sobre estos, ya que ambos óxidos son catalogados como óxidos activos [49].

Para un óxido activo, se propone el siguiente mecanismo:

En una primera etapa se da la formación de radicales hidroxilo,



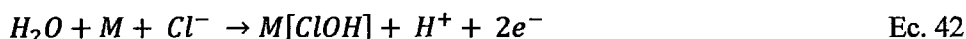
El radical hidroxilo adsorbido puede interactuar con el ánodo con una posible transición del oxígeno del radical hidroxilo hacia la superficie del ánodo, formando un óxido superior [49].



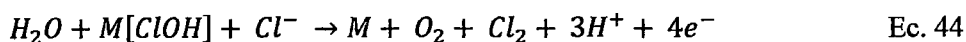
El par redox de la superficie (MO/M) puede actuar como mediador en la oxidación de los compuestos orgánicos. A su vez, esta reacción está en competencia con la reacción secundaria de la evolución de oxígeno debido a la descomposición química del óxido superior [49].



En presencia de cloruros, en una primera etapa se da la formación de radicales clorohidroxilo, que también pueden oxidar la materia orgánica [34]



Reacciones entre agua y radicales clorohidroxilo muy próximos al ánodo en un medio ácido pueden aumentar el rendimiento en la producción de cloro [34].



Donde M designa un sitio activo sobre el electrodo.

A un pH=2, experimentalmente se observa que para los electrodos de espinela de cobalto puro y espinela de cobalto dopado con 1,5% y 3,0% de óxido de iridio el porcentaje de remoción de color fue del 100% para un tiempo promedio de 20,5 minutos, para el electrodo de espinela de cobalto dopado con 7,0% de óxido de iridio fue de 23 minutos, y finalmente para el electrodo de óxido de iridio fue de 25 minutos. Figura 39.

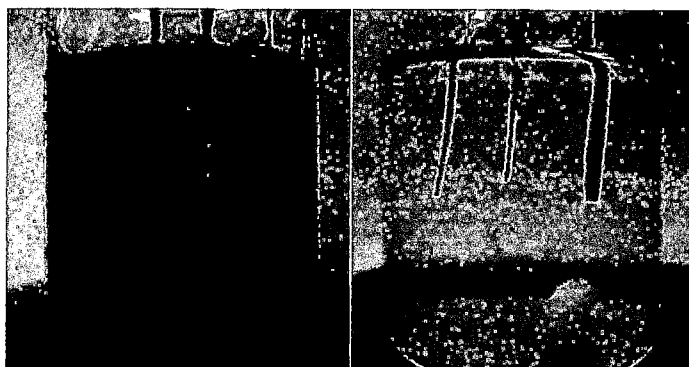


Figura 39. Oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$. Densidad de corriente de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $\text{pH}=2,0$.

4.7. Estudio cinético

La velocidad inicial de la reacción de oxidación de colorantes azo puede ser modelada como una reacción de primer orden con respecto al colorante, asumiendo que los oxidantes son abundantes en el seno de disolución en comparación a las moléculas de los compuestos azo [47].

M. Henary y A. Russell reportaron que a temperatura ambiente, la descomposición del colorante Rojo # 3 con hipoclorito es de primer orden con respecto, tanto al colorante como al hipoclorito [48].

La presencia de cualquier oxidante en el seno de la disolución reduce considerablemente la resistencia de la transferencia de masa. En el presente trabajo de investigación; 2,0 % w/V de cloruro de sodio en la disolución provee una abundante fuente de precursores para la generación electrolytica de especies oxidantes cloradas durante la electrólisis [10].

La expresión de velocidad de primer orden es indicada por la ecuación:

$$kt = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad \text{Ec. 46}$$

En la cual, la constante cinética de primer orden, k , es la pendiente de la recta al graficar $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ Vs. Tiempo (t) [47].

La Figura 40 muestra la gráfica de $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ Vs. Tiempo (t), en la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo a un pH=6,0 y a una intensidad de corriente de $2,50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

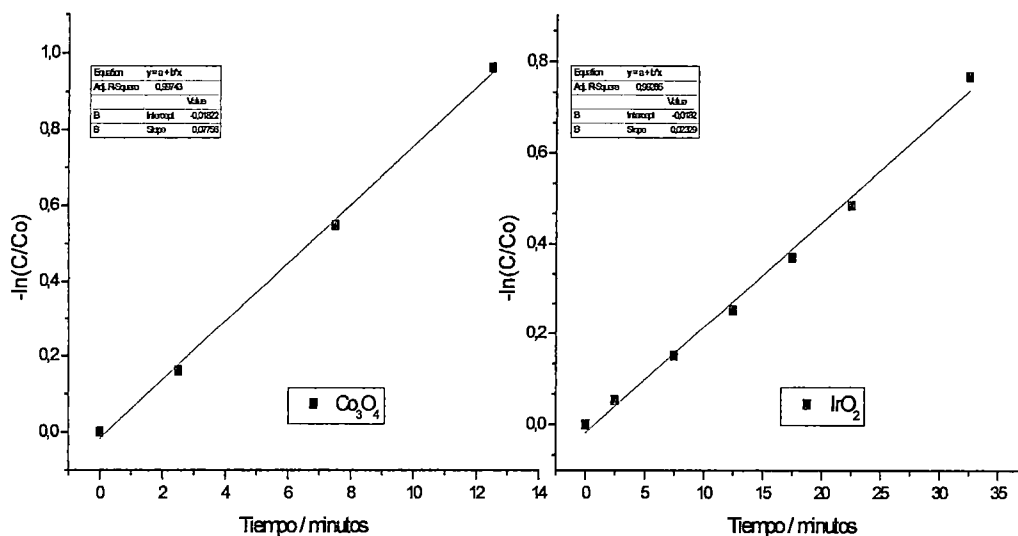


Figura 40. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y Ti/IrO_2 . Densidad de corriente de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $\text{pH}=6,0$.

Los valores de la constante cinética, k (s^{-1}), y el coeficiente de determinación, R^2 , para los procesos de oxidación electroquímica para los electrodos de espinela de cobalto y óxido de iridio a un $\text{pH}=6$ se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y Ti/IrO_2 a un $\text{pH}=6,0$.

Electrodo	K (s^{-1})	R^2
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$	0,078	0,997
Ti/IrO_2	0,023	0,993

Para el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ se obtuvo un valor de $k=0,078\text{s}^{-1}$, valor que muestra una marcada diferencia al obtenido por el electrodo Ti/IrO_2 que fue de $0,023\text{s}^{-1}$.

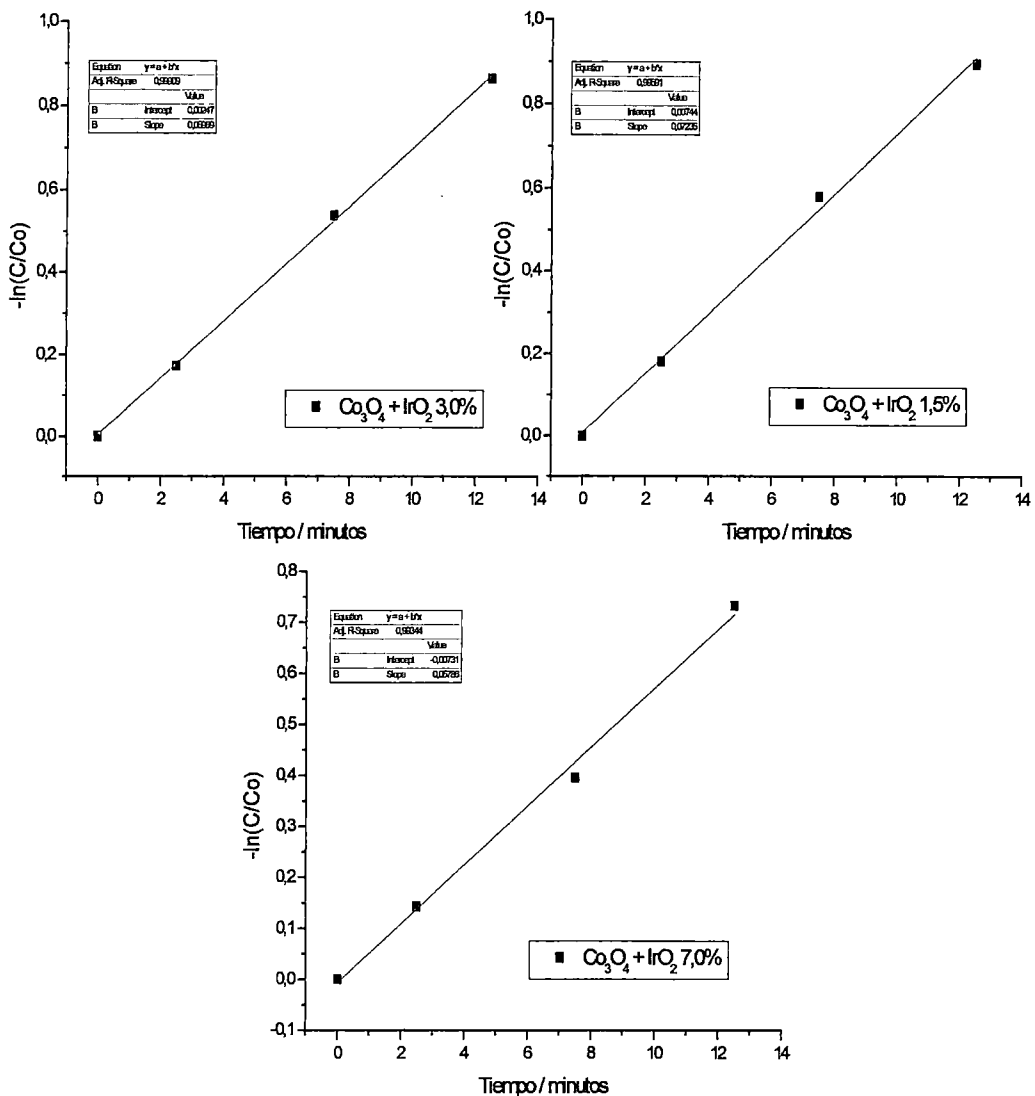


Figura 41. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄-xIrO₂. Densidad de corriente de 2,5mA.cm⁻² y pH=6,0.

Los valores de la constante cinética, k , y el coeficiente de determinación, R^2 , para los procesos de oxidación electroquímica para los electrodos de Ti/Co₃O₄-xIrO₂ a un pH=6,0 se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ a un $\text{pH}=6,0$.

Electrodo	K (s^{-1})	R ²
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 1,5%	0,072	0,996
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 3,0%	0,070	0,999
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{IrO}_2$ 7,0%	0,058	0,993

Los electrodos de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5% y $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0% presentan valores de constante cinética muy próximos, $0,072\text{s}^{-1}$ y $0,070\text{s}^{-1}$ respectivamente, esto a diferencia del obtenido por el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0%, que fue de $0,058\text{s}^{-1}$, un valor que nos indica la disminución de la actividad catalítica a medida que aumenta el contenido de óxido de iridio en el electrodo.

La Figura 42 muestra la gráfica de $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ Vs. Tiempo (t), en la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo a un $\text{pH}=2,0$ y a una intensidad de corriente de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

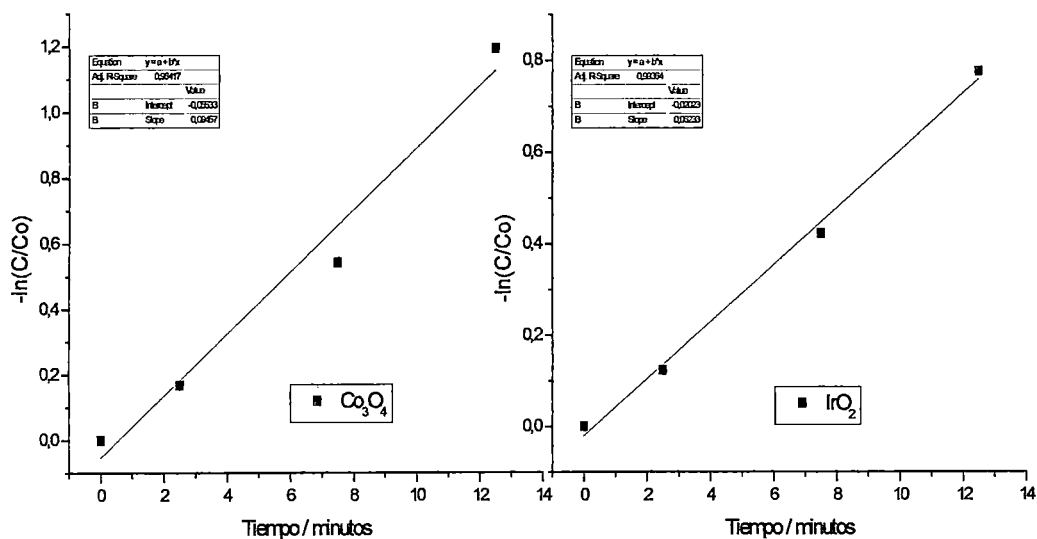


Figura 42. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ y Ti/IrO_2 . Densidad de corriente de $2,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $\text{pH}=2,0$.

Tabla 22. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄ y Ti/IrO₂ a un pH=2,0.

Electrodo	K (s ⁻¹)	R ²
Ti/Co ₃ O ₄	0,095	0,964
Ti/IrO ₂	0,062	0,994

Para el electrodo de Ti/Co₃O₄ se obtuvo un valor de $k=0,078s^{-1}$, valor que muestra una marcada diferencia al obtenido por el electrodo Ti/IrO₂ que fue de $0,023s^{-1}$.

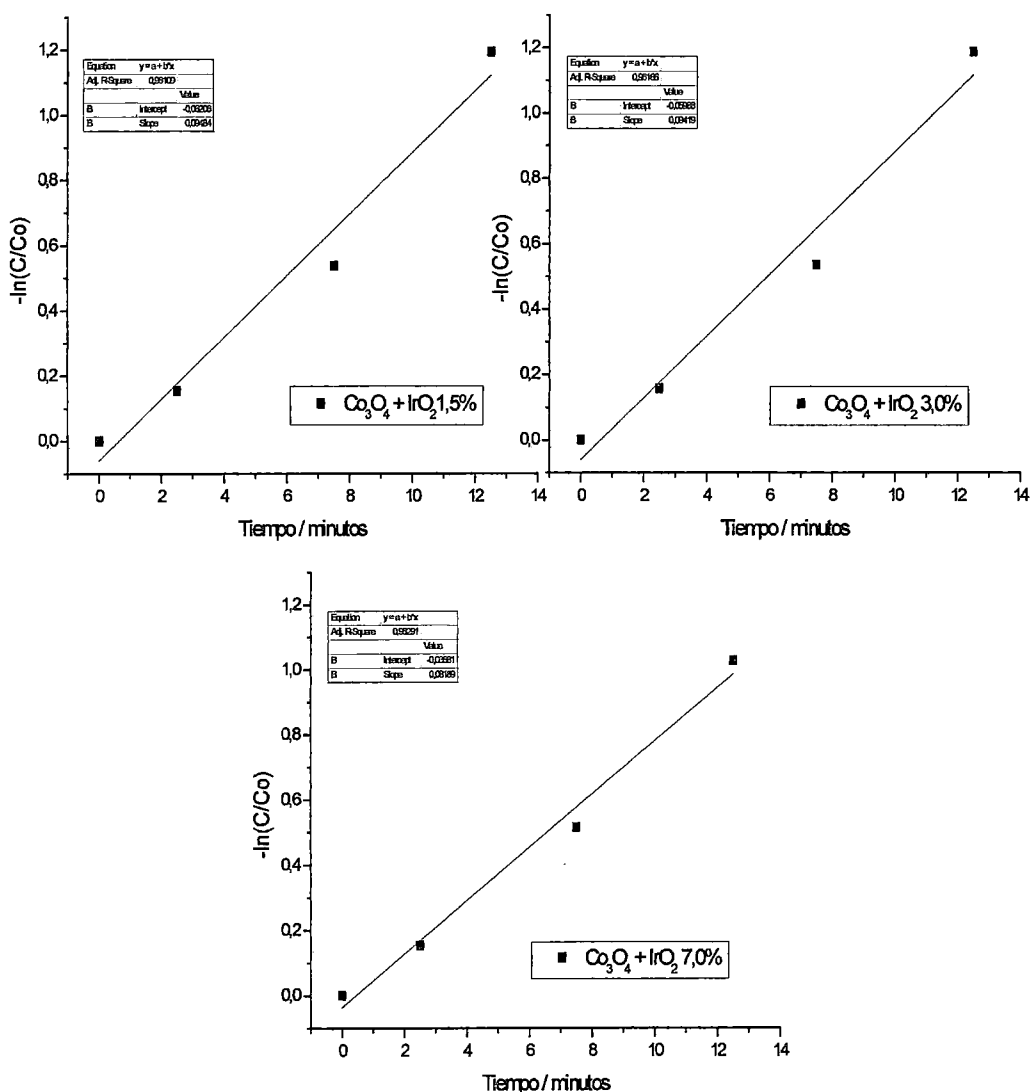


Figura 43. Cálculo de la velocidad de reacción inicial en la oxidación electroquímica de una solución de 50ppm de AM, NaCl 2% utilizando como ánodos Ti/Co₃O₄-xIrO₂.

Densidad de corriente de $2,5mA \cdot cm^{-2}$ y pH=2,0.

Los valores de la constante cinética, k , y el coeficiente de determinación, R^2 , para los procesos de oxidación electroquímica con todos los electrodos a un $\text{pH}=2$ se muestra en la Tabla 23.

Tabla 23. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica utilizando como ánodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ a un $\text{pH}=2,0$.

Electrodo	$K \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{- IrO}_2$ 1,5%	0,095	0,961
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - IrO_2 3,0%	0,094	0,962
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - IrO_2 7,0%	0,082	0,983

Para el electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ se obtuvo un valor de $k=0,095\text{s}^{-1}$, valor que no muestra diferencia significativa a los obtenido por los electrodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 1,5%, $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 3,0% que fueron de $0,095\text{s}^{-1}$ y $0,094\text{s}^{-1}$ respectivamente. Para los electrodos $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-IrO}_2$ 7,0% y Ti/IrO_2 , se obtuvieron valores con una diferencia significativa con respecto a los obtenidos con los tres primeros electrodos.

Tabla 24. Valores de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica a $\text{pH}=6,0$ y $\text{pH}=2,0$.

Electrodo	$K \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	$\text{pH}=6,0$	$\text{pH}=2,0$
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$	0,078	0,095
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{- IrO}_2$ 1,5%	0,072	0,095
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - IrO_2 3,0%	0,070	0,094
$\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ - IrO_2 7,0%	0,058	0,082
Ti/IrO_2	0,023	0,062

En la Tabla 24 se puede observar la influencia del pH en el valor de la constante cinética para los procesos de oxidación electroquímica. Para todos los electrodos se observa una tendencia a que los valores obtenidos de la constante cinética a un $\text{pH}=2,0$ sean mayores a los obtenidos a un $\text{pH}=6,0$. Esto nos afirma que la velocidad

de oxidación electroquímica de los azo colorantes crece al pasar de un $\text{pH}=6,0$ a un $\text{pH}=2,0$.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones

1. Se preparó y caracterizó electrodos de espinela de cobalto, de óxido de iridio y electrodos de espinela de cobalto dopado con óxido de iridio en porcentajes atómicos igual a 1,5%; 3,0%; y 7,0% soportados sobre titanio, mediante descomposición térmica a partir de sus respectivas soluciones alcohólicas. Los electrodos se caracterizaron por voltametría cíclica (VC), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX).
2. De los difractogramas para los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ y Ti/IrO_2 se observa la presencia de estructuras cristalinas tipo espinela y tipo rutilo muy bien definidas, mientras que para los electrodos de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4\text{-xIrO}_2$ se muestra un difractograma con un solapamiento de los picos de óxido de iridio.
3. La microscopia electrónica de barrido y el microanálisis de energía dispersiva de rayos X nos muestra la influencia del agente dopante sobre la morfología superficial de la espinela de cobalto. Al aumentar el porcentaje de óxido de iridio en el compuesto se observa como la espinela de cobalto pasa de una estructura superficial agrietada a una estructura más compacta, con un mayor contenido de óxido de iridio sobre la superficie.
4. Como resultado de las pruebas de estabilidad, se observó una tendencia hacia el aumento del tiempo de vida útil del electrodo de espinela de cobalto conforme se aumenta el porcentaje de dopado con óxido de iridio. Con respecto al electrodo de espinela de cobalto puro, los electrodos con un 1,5%; 3,0% y 7,0% de dopado con óxido de iridio presentan un incremento en el tiempo de vida útil de 18,5%; 35,6% y 59,0% respectivamente.
5. Para todos los electrodos la oxidación del AM es más eficiente a pH 2,0 atribuible a la mayor eficiencia en la generación de especies oxidantes fuertes (ácido hipocloroso) en la reacción anódica.
6. El electrodo de espinela de cobalto sin dopar se mostró como un buen material anódico para la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo debido a su eficiencia al generar especies oxidantes. Los electrodos de espinela de cobalto dopados con 1,5% y 3,0% de óxido de iridio presentan una actividad catalítica

que no muestra diferencias significativas con respecto el electrodo de espinela de cobalto puro para la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo tanto a pH=2,0 y a pH=6,0 (pH=6,0: $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4}=0,078$; $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 1,5\%}=0,072$; $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 3,0\%}=0,070$; pH=2,0: $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4}=0,095$; $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 1,5\%}=0,095$; $k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 3,0\%}=0,094$) pero con la ventaja de tener un incremento del 18,5% y 35,6% en el tiempo de vida útil, respectivamente. Por otro lado, el electrodo de espinela de cobalto dopado con 7,0% de óxido de iridio presenta un notable incremento en el tiempo de vida útil de más del 50,0% y una eficiente actividad catalítica a pH=2,0 en comparación al electrodo de espinela de cobalto ($k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 7,0\%}=0,082$), pero con el inconveniente de tener una disminución en su actividad catalítica para la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo a pH=6,0 ($k(s^{-1})_{Ti/Co_3O_4-IrO_2 3,0\%}=0,058$).

7. De lo anterior se concluye que los electrodos de espinela de cobalto dopados con 1,5% y 3,0% de óxido de iridio se comportan como buenos materiales anódicos y con una mayor estabilidad en comparación al electrodo de espinela de cobalto frente al proceso de oxidación electroquímica de colorantes azo a pH=2,0 y a pH=6,0. El electrodo de espinela de cobalto dopado con 7,0% de óxido de iridio presenta una alta estabilidad electroquímica y una eficiente actividad catalítica a pH=2,0.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1. Bibliografía

- [1] O. Aguilar, C. Ángeles, R. Rodríguez. Remoción de colorantes de efluentes de la industria textil. Licenciatura en ingeniería química. Universidad Autónoma Metropolitana (2010), p. 5,6.
- [2] Instituto Nacional de Estadística e Informática. Perú: Anuario de Estadísticas Ambientales 2011, p. 103.
- [3] Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento. Diagnostico Situacional de los Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales en las EPS del Perú y Propuestas de Solución, 2008, p. 5-7.
- [4] Tinoco Gómez O. et al. Tratamiento de efluentes textiles con energía solar, Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Industrial, UNMSM. p. 2-5.
- [5] Rehorek Astrid, Michael Tauber, Georg Gübitz. Ultrasonics Sonochemistry 11 (2004) p. 177-182.
- [6] Bomhard E M and Herbold B A 2005 Crit. Rev. Toxicol. 35, p. 783.
- [7] Farajzadeh M A and Rahmani N A 2005 *Talanta* 65, p. 700.
- [8] 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), p. 16.
- [9] Andreozzi, R. ;Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for wáter purification and recovery, Catal. Today, 53 (1), p. 51-59.
- [10] M. Ponce. Preparación y Caracterización de electrodos de Ti/Co₃O₄ y de Ti/PbO₂, y su Evaluación en la Oxidación Electroquímica de Colorantes Azo. Licenciatura en Química. Universidad Nacional de Ingeniera (2008), p. 2. 23-24, 37.
- [11] Bishop P. L. y Jiang H. (1994). Aerobic Biodegradation of azo dyes in biofilms. Wat. Sci. Technol. 29. 10-11. Págs. 525-530.
- [12] L. Bautista. Degradación de colorantes (Azul de metileno) por métodos electroquímicos. Tesis en Ingeniería Química. Universidad Veracruzana (2011). p. 10-13
- [13] 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), p. 30-40, 52-53.

- [14] 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.
- [15] V. Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005), pp. 23- 45.
- [16] D. Pletcher. Un primer curso de procesos electroquímicos. Editorial The Electrochemical Consultancy (1991), pp. 150- 151.
- [17] 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, 1997.
- [18] 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.
- [19] N. Alonso- Vante. Electroquímica y electrocatalisis. e- libro. Buenos Aires (2003), pp. 18- 23.
- [20] A. La Rosa, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados con cobre (Ti/Cu_xCo_{3-x}O₄). *REVCUNI* (2004), pp. 97- 109.
- [21] S. Trasatti. Electrodes of conductive metallic oxides Part B. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam- Oxford- New York (1981), pp. 591- 593.
- [22] S. Trasatti G Lodi, en "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part A, Elsevier Scientific Publishing Company. Nueva York (1980).
- [23] E. Lamy-Pitara. J. Barbier. *Journal of electroanalytical Chemistry* 416 (1996) pp. 47 - 51.
- [24] D. Pletcher. Un primer curso de procesos electroquímicos. Editorial The Electrochemical Consultancy (1991), pp. 150-151.
- [25] D. A. Skoog, Holler y Crouch. Principios de Análisis Instrumental. Editorial Engage Learning Editores, (2008), pp. 303,309-310.
- [26] A. La Rosa-Toro. Fabricación evaluación de electrodos nanoestructurados de óxidos metálicos para la producción eficiente de agua electro-oxidada y su aplicación como bactericida en la potabilización de agua. CONCYTEC. pp. 7, 13-14.
- [27] http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf.
- [28] Sensorex. Customer support. <http://www.sensorex.com>.
- [29] 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>.

- [30] 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.
- [31] Reacciones de primer orden, roca.mayo.uson.mx/.../reacciones de primer orden.
- [32] 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
- [33] L. D. Burke, N. S. Naser, B. M. Ahern. *J. Solid State Electrochem* (2007) 11: pp. 655-666.
- [34] E. Chatzisymeon et al. / *Catalysis Today* 151 (2010) 185–189.
- [35] A. La Rosa Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallón y L. Vázquez. Preparación y caracterización superficial de electrodos de espinela de cobalto dopada con cobre, $\text{CuCo}_{3-x}\text{O}_4$, $0 \leq X \leq 1,5$. *J. phys. chem* (2006), pp. 24021- 24029.
- [36] [Th. Pauporté et al. *ElectrochimicaActa* 45 (1999) pp. 431 - 439].
- [37] S. Fierro et al. *Electrochemistry communications* 12 (2010) pp. 172-174.
- [38] M. Pikulski and W. Gorski. *Anal. Chem.* 2000, 72, pp. 2696 – 2702.
- [39] Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North
- [40] Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993).
- [41] [G.-W. Yang, K. Rajeshwar, *J. Electrochem.Soc.* 134 (1830) 1987.] [J. Kristo'f, J. Liszi, P. Szabo' , A. Barbieri, A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) pp.615].
- [42] A.A.F. Grupioni et al. / *Electrochimica Acta* 48 (2002) pp. 417,418
- [43] A.R. de Souza et al. / *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2015–2023
- [44] V. Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005), pp. 23- 45.
- [45] M. Longhi, L. Formaro. An old workhorse of oxide investigations: new features of Co_3O_4 . *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1999), pp. 149- 157.
- [46] A. Gamero Quijano. Remoción de agentes patógenos de las aguas mediante electrocoagulación empleando ánodos de aluminio. Licenciatura en Química. Universidad Nacional de Ingeniera (2010), p. 29-34.
- [47] V. Sundaram. Tesis para optar el grado de Master of Science. Universidad de Cincinnati. (2005), pp. 23- 45.

- [48] 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.
- [49] S. Fierro et al. / *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2054-2056.