

165



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio Voltamperométrico de la Fotoelectrocatalisis
del Mn^{2+} sobre electrodos de TiO_2

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

FRANCISCO JAVIER VIRGEN MONTESINOS



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.

2002

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

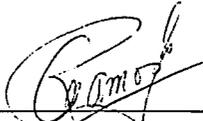
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
VOCAL	PROF. LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA
SECRETARIO	PROFRA. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA
1er. SUPLENTE	PROFRA. MARTHA AGUILAR MARTINEZ
2do. SUPLENTE	PROF. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

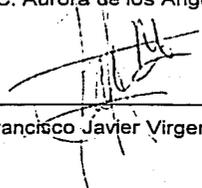
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FISICOQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES
LABORATORIO 112
FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:



M. en C. Aurora de los Angeles Ramos Mejia

SUSTENTANTE:



Francisco Javier Virgen Montesinos

AGRADECIMIENTOS

Retribuir es una manera incondicional de amar...

Ahora recuerdo que siempre hubo, hay y habrá dos seres que siempre estarán junto a mi, respaldando cada locura, cada reto y alegría excitante que aparezca en mi horizonte...

A mis padres María Eugenia Montesinos de Virgen y Jorge Virgen Alcalá, sólo debo gratitud extrema por el sacrificio, la atención devota; por todo aquello por lo que han luchado para ser mis padres, por la vida que me han obsequiado con tanto amor...

El lazo de sangre es hermoso, pues mis dos hermanos estuvieron ahí en donde hubo dificultades; "Caya" y "Beto" son el vínculo con el apoyo sin importar el desafío de la vida...

A mi asesora de tesis Aurora de los Ángeles Ramos Mejía por tener tanta paciencia y la posibilidad de enseñarme muchas cosas...

También debo agradecer al Doctor Carlos Mauricio Castro Acuña, por el tiempo dedicado a revisar la tesis y sus comentarios sobre este trabajo...

El tan sólo nombrar a mis hermanos en estos años de aprendizaje me hace recordar tantos momentos; son aquellas personas que te producen una sonrisa al recordarlos...

A Orvil Gibbens Bandala y Marco Antonio Cataño Pérez creo que las gracias salen sobrando, pues compartieron conmigo la alegría, el dolor, el saberse levantar después que la adversidad te ha tocado, el hambre, las lágrimas del llanto, la soledad y los incansables momentos de amistad insustituibles...

Un agradecimiento muy especial a "Añan" y a la madre de mi hermano Toño; a la señora Elizabeth Pérez Bello, por todas las atenciones que me ofrecieron cuando las cosas no eran tan fáciles, por su calidez...

También debo agradecer a todos mis grandes amigos de la facultad, que siempre extendieron la mano para ayudar y que abrieron las puertas de su casa de la forma más desinteresada y chida.

A...

Carlos Alberto de la Cruz Martínez

Daniel Isaac Valenzuela Rodríguez

Gerardo Pizaña Cureño

Juan Carlos Ramírez Contreras

Julio César Robles Hernández

Luciano Mendoza Garcés

Víctor Hugo Ramírez Sánchez

A María Luisa Díaz del Valle por siempre tener una sonrisa para alegrar hasta el día más fatal y por brindar la amistad de una forma incondicional...

A esa preciosa semillita que pronto inundará de felicidad a mi familia...

A mi enantiómera que me ha enseñado que el amor no tiene límites...

Las palabras en muchas ocasiones no alcanzan en mínima manera transmitir los sentimientos...

La jaula de oro se ha abierto...

INDICE

Introducción	1
Objetivos	5
Capítulo 1	
Propiedades del Semiconductor	
1.1 El Dióxido de Titanio (TiO ₂)	7
Capítulo 2	
El papel del TiO₂ como catalizador en la Fotoelectroquímica	
2.1 Fotoelectroquímica	11
2.1.1 Electroquímica	11
2.1.2 Semiconductores	12
2.1.3 Fotoelectroquímica en Semiconductores	20
2.1.4 Fotocatálisis en Semiconductores	24
2.2 Fotoelectroquímica con TiO ₂	27
2.3 Fotodegradación Electroquímica	31
Capítulo 3	
El Manganeso como un contaminante	
3.1 Fuentes de contaminación	37
3.2 Comportamiento Geoquímico del Manganeso en Aguas Naturales	42
3.3 Interconversión <i>Redox</i> de las especies de Manganeso	44
3.4 Reacciones Asociadas y Parámetros de la Oxidación del Mn(II)	51
Capítulo 4	
Técnicas utilizadas para el Estudio Voltamperométrico de la reacción	
4.1 Voltamperometría Cíclica	57
4.1.1 Reversibilidad o irreversibilidad	61
4.2 Microscopía Electrónica de Barrido	63

Capítulo 5

Desarrollo Experimental

5.1 Metodología de Preparación del Foelectrodo de TiO_2	66
5.1.1 Diseño del experimento de Anodizado	66
5.1.2 Producción de TiO_2	67
5.1.3 Resultados	69
5.2 Estudio Voltamperométrico de la oxidación de la especie Mn(II)	70
5.2.1 Equipo y Material	70
5.2.2 Procedimiento	72
5.2.2.1 Experimento con Platino (Pt) como Electrodo de Trabajo	72
5.2.2.2 Experimento con Ti/TiO_2 como Electrodo de Trabajo	77

Capítulo 6

Resultados y Discusión

6.1 Estudio voltamperométrico de la reacción	85
6.1.1 Estudio voltamperométrico utilizándose un electrodo de platino (Pt)	86
6.1.2 Estudio voltamperométrico utilizándose un electrodo de Ti/TiO_2	116
6.2 Estudio por MEB del electrodo semiconductor	142

Capítulo 7

Conclusiones

Conclusiones	146
Bibliografía	151

Introducción

Introducción

Como resultado del aumento de la población en el planeta, la necesidad de proveer los satisfactores para un mejor nivel de vida, las situaciones alarmantes respecto a la contaminación ambiental y el agotamiento paulatino de los recursos naturales, el ser humano ha buscado nuevas fuentes de energía y desarrollado nuevas tecnologías que permitan de una manera satisfactoria limpiar nuestro planeta de desperdicios y sustancias potencialmente tóxicas para la salud, y sobre todo, que ayuden a una conservación real de los recursos naturales con los que aún se cuenta.

Entre los más importantes es el agua (potable) para consumo humano ya que es primordial para la existencia humana. Sin embargo, por años se ha dejado a un lado esta prioridad al no tener una regulación importante, sobre todo, en aquello relacionado con la contaminación del agua.

Una de las fuentes de energía más barata y capaz de brindar la cantidad necesaria de energía para satisfacer los requerimientos de supervivencia de la humanidad es la energía que nos proporciona el sol. Ésta mantiene un equilibrio en el planeta, pues entre sus múltiples funciones, las plantas la emplean en la fotosíntesis, suministra calor a la tierra y toma un papel muy importante dentro del ciclo pluvial del reabastecimiento de agua.

La fotoelectroquímica, como parte de la electroquímica, estudia las reacciones que pueden propiciarse con la luz y ha llegado a incursionar en algunos métodos del empleo de la energía solar. Durante los últimos años, el interés en la aplicación de la fotocatalisis en semiconductores ha crecido exponencialmente, principalmente en las áreas de tratamiento de agua, aire y aguas residuales.

Una de las aplicaciones ambientales de importancia, es la oxidación fotocatalítica de una gran variedad de compuestos, tanto inorgánicos como

orgánicos. De esta manera se procura obtener un control más eficiente en la eliminación paulatina de sustancias tóxicas para el ser humano.

El manganeso es el 12° elemento más abundante que se encuentra en la corteza terrestre y se distribuye en suelos, sedimentos, rocas, agua y materiales biológicos. Por su amplio uso industrial y la gran cantidad que de él se consume, es considerado un contaminante potencial de la atmósfera de gran importancia, pues es utilizado entre otras cosas, para la producción de baterías secas, desinfectantes, colorantes de vidrio y cerámica, en la producción del acero y como un aditivo importante de gasolinas. En bajas concentraciones, el manganeso es un elemento esencial para el organismo humano y plantas. Por ello tiene una gran aplicación en la agricultura, la cual es en gran parte responsable de la contaminación del agua con sustancias que contienen manganeso, por el uso excesivo de fertilizantes.

El estudio desarrollado en esta tesis contempla la aplicación de la voltamperometría cíclica para obtener los principales parámetros electroquímicos de la fotoelectrocatalisis de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) sobre electrodos de TiO₂. Se eligió al dióxido de titanio como electrodo de trabajo, debido a la estabilidad que presenta durante la fotocatalisis en largos tiempos de irradiación tanto natural como artificial, además de los buenos resultados obtenidos en la amplia investigación en la aplicación de éste a problemas de índole ambiental, especialmente en el tratamiento y purificación de aguas.

Se realizó en un principio el estudio de la reacción utilizándose como electrodo de trabajo un electrodo metálico de platino (Pt). Esto con el objetivo de obtener información de la reacción en la superficie de electrodos metálicos, de observar la reproducibilidad del experimento y, de recabar datos electroquímicos de los tres electrolitos soportes seleccionados para la experimentación. Con estos resultados se establece la ventana de potencial de la reacción y se selecciona el electrolito soporte más conveniente para el desarrollo del trabajo experimental.

Los experimentos realizados sobre la superficie del electrodo semiconductor de Ti/TiO₂ (anatasa) anodizado proporcionan resultados que permiten proponer

los mecanismos por los cuales se efectúa la reacción bajo condiciones de oscuridad e iluminación. Con los voltamperogramas obtenidos de los experimentos realizados, se consiguió la información necesaria de la reacción de oxidación de Mn(II) bajo las condiciones de trabajo estipuladas, con lo cual se verifica la viabilidad del tratamiento del contaminante.

Con esta información se proponen los posibles mecanismos que se llevan a cabo sobre las dos superficies utilizadas y las diferencias que presenta la reacción entre ellas. Además, se presenta un estudio de caracterización adicional de la superficie de Ti/TiO₂ por medio de la microscopía electrónica de barrido, para verificarse el desgaste de la superficie catalítica por la reacción efectuada.

Objetivos

Hipótesis

“ El electrodo de Ti/TiO₂ será capaz de oxidar a la especie Mn(II) en solución, observándose una reacción de fotocatalisis ”

Objetivos

- Seleccionar el electrolito soporte más adecuado, para utilizarse en el monitoreo de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) sobre un electrodo metálico de platino (Pt) y el electrodo semiconductor anodizado Ti/TiO₂ (anatasa).
- Estudiar la reacción de oxidación de la especie Mn²⁺ a dos condiciones de pH establecidos (3 y 7) sobre un electrodo metálico de platino (Pt), a través de la técnica de voltamperometría cíclica.
- Mediante la voltamperometría cíclica, realizar un estudio de la reacción de oxidación del Mn(II) sobre un electrodo semiconductor anodizado de Ti/TiO₂ (anatasa) a las dos condiciones de pH fijados (pH=3 y 7). Y además, comparar los resultados de los experimentos realizados, al emplear luz ultravioleta-visible con los llevados a cabo en condiciones de oscuridad.
- Verificar la utilidad de la voltamperometría cíclica para obtener datos electroquímicos cualitativos del sistema bajo estudio, que permitan proponer los mecanismos de reacción bajo las diferentes condiciones de trabajo en las que se llevaron a cabo los experimentos.
- Determinar el estado en la superficie del electrodo semiconductor de Ti/TiO₂ (anatasa) anodizado, mediante la utilización de la microscopía electrónica de barrido, después de efectuarse sobre éste la reacción de oxidación de la especie Mn(II) a las diferentes condiciones de pH.

Capítulo 1

Capítulo 1

“ Características del Semiconductor “

1.1 El Dióxido de Titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio es un compuesto muy versátil dentro del campo de la investigación científica, pues tan sólo en la década pasada su empleo se extendió debido a una gran variedad de estudios que se realizaron sobre sus propiedades y utilidades[1]. En años recientes el dióxido de titanio se utiliza como un compuesto casi puro o en mezclas que van del 50 al 70% de sulfato de calcio. Estas mezclas se utilizan principalmente en las industrias del papel, pinturas, plástico, caucho, esmaltes de porcelana y otras muchas aplicaciones industriales. Es empleado de cierta manera para sustituir al vidrio de cuarzo en algunas aplicaciones de la industria electrónica, también se usa ampliamente como material para fabricar bloqueadores solares, como componente en algunos cosméticos, y en tabletas de vitaminas como un elemento muy importante. Además de ser un buen catalizador en la reacción para la obtención de ésteres de alcoholes y ácidos, el uso más importante que se le ha dado es en la fabricación de componentes para el campo de las computadoras y los microchips, ya que en las instalaciones de radio y televisión se usan en gran medida los condensadores de TiO_2 [2, 3].

Sin embargo, el desarrollo del dióxido de titanio ha sufrido algunas variaciones, ya que se le empezó a utilizar desde hace algunas décadas como uno de los semiconductores más populares dentro de la investigación de la *fotocatálisis* de un gran número de compuestos, debido a dos características primordiales, su extraordinaria estabilidad y la considerable respuesta que presenta al ser iluminado. El dióxido de titanio tiene una gran competencia con otros materiales semiconductores para utilizarse dentro la investigación de la *fotocatálisis*; entre

estos otros materiales semiconductores se encuentran el WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ZnO_3 y $\alpha\text{-FeO}_3$, los cuales también poseen las propiedades necesarias para ser utilizados en el desarrollo de la fotocatalisis, pero no poseen algunas propiedades adicionales muy importantes en estos días, en que los aspectos ambientales son primordiales para la gran mayoría de los países. Las principales ventajas que el TiO_2 presenta en comparación con los demás materiales semiconductores antes mencionados son, que es biológica y químicamente inerte en muchos medios, además de ser estable con respecto a la *fotocorrosión* y a la corrosión química, sin dejar de mencionar que es relativamente mucho más barato que sus competidores. En la Tabla "1A" se presentan algunas de las propiedades físicas más importantes del dióxido de titanio.

Tabla "1A". Propiedades físicas de las formas cristalográficas del dióxido de titanio.^{3,4,5}

PROPIEDAD	BROOKITA	ANATASA	RUTILO
Sistema Cristalino	Rómbico-bipiramidal	Tetragonal	Ditetragonal-bipiramidal
Punto de Fusión (°C)	—	—	1855
Densidad (g / cm ³)	4.12 - 4.23	3.82 - 3.95 después de calentar 4.16 - 4.25	4.18 - 4.25
Peso Específico	4.13	3.9	4.23
Calor Específico (cal / cg)	—	0.169	0.169
Dureza (escala Mohs)	5.5 - 6.0	5.5 - 6.0	7.0 - 7.5
Cte. Dieléctrica Media	78	48	114
Índice de Refracción	2.63	2.52	2.72
Conductividad Eléctrica en Aire (mho / cm)			
A 500°C	—	5.5×10^{-8}	$10^{-13} - 10^{-14}$
A 1200°C	—	—	0.12

En años recientes el TiO_2 degusa p-25, el cual tiene la forma cristalina de anatasa en un 80% y la forma cristalina de rutilo en un 20%, ha establecido el estándar para la fotorreactividad en las aplicaciones ambientales. Cabe mencionar que estas dos diferentes formas de estructuras cristalinas del dióxido de titanio se utilizan comúnmente en la fotocatalisis, aunque la anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica[6].

Durante los últimos años el interés de la aplicación de semiconductores en la fotocatalisis ha crecido exponencialmente, debido en gran medida a la conciencia generalizada de la prioridad que representa para la supervivencia el cuidado del medio ambiente que nos rodea. Por ello, este tipo de aplicación ha cobrado un gran auge en diferentes campos de connotación ambiental, como lo son la purificación de agua potable, tratamiento de aguas residuales, control de residuos peligrosos, purificación de aire y desinfección de agua, entre otros. El dióxido de titanio ha demostrado ser capaz de desactivar células cancerígenas, de eliminar microorganismos como las bacterias y virus, controlar olores y ser útil en la limpieza de derrames de petróleo[7].

Capítulo 2

Capítulo 2

“ El papel del TiO_2 como catalizador en la Fotoelectroquímica ”

Para describir de manera más explícita el papel tan importante que juega como catalizador el TiO_2 , en el desarrollo de la fotocatalisis de muchas especies químicas, se discuten primero algunos de los principios básicos de la disciplina que se encarga de estudiar y utilizar (por sus propiedades eléctricas) de una manera más específica a este tipo de materiales. Esta disciplina llamada *Fotoelectroquímica*, es uno de los cimientos por medio del cual, se puede ahora explicar de una forma más concreta lo que sucede en la fotocatalisis al utilizar como electrodo semiconductor al dióxido de titanio.

2.1 Fotoelectroquímica

2.1.1 Electroquímica

La electroquímica es una rama de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la interacción existente entre los fenómenos químicos y eléctricos, así como las propiedades que presentan las soluciones electrolíticas, estableciendo una relación entre la acción química y eléctrica de tales sistemas[9, 11].

Todas las reacciones químicas son fundamentalmente de naturaleza eléctrica, puesto que hay electrones involucrados (en varias formas) en todos los tipos de enlaces químicos. Sin embargo, la electroquímica es principalmente el estudio del fenómeno de óxido-reducción en una interfase.

Las relaciones entre cambios químicos y la energía eléctrica tienen una gran importancia teórica y práctica, puesto que las reacciones químicas pueden utilizarse para producir energía eléctrica (en sistemas llamados *celdas voltaicas* o

galvánicas) o también puede utilizarse la energía eléctrica para realizar transformaciones químicas (en sistemas denominados *celdas electrolíticas*). El estudio de los procesos electroquímicos da como resultado la comprensión y sistematización de los fenómenos de óxido-reducción que se llevan a cabo en el seno de esta clase de sistemas[9, 10].

El aspecto fundamental de un sistema electroquímico es la transferencia de carga eléctrica que se desarrolla dentro de la celda electroquímica, por un lado se encuentran los electrodos, en donde los portadores de carga son los electrones, por medio de los cuales se da conducción electrónica, y por el otro, se tiene al electrolito, en donde los portadores de la carga eléctrica son los aniones (iones negativos) y los cationes (iones positivos), los cuales originan la conducción iónica. Las reacciones que ocurren en la interfase electrodo-electrolito (reacciones *redox*) generan el flujo de corriente eléctrica que proporciona la celda electroquímica, es por lo tanto muy importante mencionar que existen dos tipos de electrodo en este tipo de sistemas; por definición, el *cátodo* de una celda electroquímica es el electrodo en donde tiene lugar la reducción de una o más especies en solución, mientras que el *ánodo* es el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación.

La interconversión de la energía química y eléctrica se desarrolla a través de la electrólisis de las especies que se encuentran disueltas en la solución electrolítica; esto a su vez, es acompañado por la transformación de la materia y del paso de la electricidad por una celda electroquímica[11].

2.1.2 Semiconductores

Dentro de la estructura electrónica de los sólidos y en particular para un átomo aislado, la mecánica cuántica predice un conjunto de *niveles de energía*. Estos niveles de energía están divididos en *niveles de energía permitidos* (niveles ocupados total o parcialmente por electrones) y *zonas prohibidas*[12].

La zona ocupada por una nube electrónica recibe el nombre de orbital, los orbitales moleculares en conjunto, forman lo que se denomina una *banda de energía*,

y cada orbital constituye un nivel de energía dentro de la banda. A todo éste concepto se le llama *teoría de bandas*, la cual describe que un átomo o compuesto, se encuentra delimitado por tres tipos característicos de regiones de energía en su constitución electrónica[13, 14, 15]:

- La banda de valencia (Bv).
- La banda de conducción (Bc).
- La banda prohibida de energía (Bp).

Para clasificar elementos y compuestos químicos, puede usarse su capacidad para conducir la corriente eléctrica. Se dividen según su capacidad de conducir o no la electricidad en materiales *conductores*, *no conductores* y *semiconductores*. Tomando en consideración esta característica, se puede establecer una nueva clasificación estrechamente ligada con la anterior (conducción eléctrica). Esta otra clasificación toma en cuenta la relación existente entre la resistividad y la temperatura del material; en los metales (conductores generalmente), la relación entre éstas propiedades es lineal conforme a la siguiente ecuación:

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

Donde ρ es la resistividad del material, siendo ésta el inverso de la conductividad del material metálico a la temperatura T. Con lo que se observa que al aumentar la temperatura aumenta proporcionalmente la resistividad del material. Por otro lado, en los materiales semiconductores la relación existente entre la resistividad y la temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 e^{\left(\frac{\beta}{T}\right)}$$

Donde ρ_0 y β son constante para cada tipo de material y T es la temperatura en Kelvin. Ahora se observa que la resistividad disminuye con el aumento de la

temperatura. Esta propiedad conductora dependiente de la temperatura permite el uso de estos materiales como termisores[12, 15].

Estableciendo los límites que existen entre los materiales con estas características, se presenta la Tabla "2A".

Tabla "2A" Clasificación de los materiales según su resistividad a temperatura ambiente.

Material	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Aislantes (dieléctricos)	$10^{10} - 10^{23}$
Semiconductores	$10^{-4} - 10^{10}$
Conductores (metales)	$10^{-6} - 10^{-4}$
Superconductores	0

Según la Figura 2.1, en el diagrama para un conductor, la banda de valencia es superpuesta por una banda de conducción; esta superposición es seguida por una zona de energía prohibida. La conducción eléctrica ocurre debido al movimiento de los electrones dentro de la banda de conducción. Resultan ser muy buenos conductores de la electricidad el cobre, la plata, el oro y el platino, pues para estos metales, los electrones más externos son compartidos por todos los átomos, además sus niveles electrónicos internos completos están unidos a sus respectivos núcleos, pero los electrones más externos de los niveles no completos llamados *electrones de valencia*, son libres de circular por todo el material.

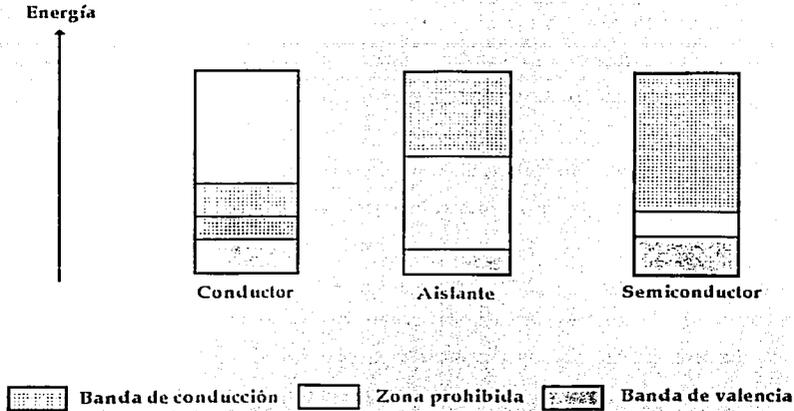


Figura 2.1 Diagrama de los niveles de energía de banda para los tres tipos de materiales.

Sin embargo, el diagrama para el aislante, muestra una banda de valencia completamente llena, la cual está ampliamente separada de la banda de conducción por una zona de energía prohibida. El movimiento de los electrones y, por lo tanto, la conductividad eléctrica es sólo posible si se proporciona energía para promover los electrones a través de zonas de energía prohibida comparativamente grandes a la banda de conducción; normalmente, no ocurre tal promoción, y de ahí que las conductividades de los aislantes sean extremadamente bajas. En estos compuestos como el cuarzo, la mica, el azufre, todos los electrones permanecen unidos a sus respectivos átomos.

En general, un semiconductor es un material que posee una conductividad eléctrica intermedia entre la de un conductor y un aislante, y que aumenta marcadamente con el aumento de la temperatura. Para un semiconductor, la zona prohibida es lo suficientemente estrecha (en un intervalo de 0.5 a 3.0 eV) como para

que los electrones puedan ser promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción mediante excitación térmica o luminosa (Figura 2.1). Los espacios dejados por la extracción de electrones de la banda de valencia permiten a los electrones permanecer en la banda de conducción para moverse bajo la influencia de un campo eléctrico. Ejemplos de este tipo de materiales son el silicio y germanio puros, ambos elementos presentan una estructura reticular del tipo del diamante, en la cual cada átomo está unido a otros cuatro[9, 12].

En un semiconductor los portadores de carga son los electrones y los huecos (carga positiva). Los huecos se originan cuando un electrón excitado pasa de la banda de valencia a la banda de conducción dejando una ausencia de carga positiva que puede verse como un estado vacante positivo; el hueco puede visualizarse como una entidad móvil, ya que al quedar vacío el lugar del electrón, un nuevo electrón tendrá que ocupar su lugar y así sucesivamente, lo cual hace parecer que los huecos son los que se mueven. Al proceso global se le denomina como la formación del par electrón-hueco[13, 14].

En general para cualquier sólido, el *Nivel de Fermi* representa la distribución de los electrones en los distintos niveles de energía. Aplicando este concepto a los materiales semiconductores, ayuda a conocer la probabilidad de que cierto nivel energético esté ocupado por un electrón.

Para un semiconductor la *Energía de Fermi* (E_f), se encuentra adentro de la banda prohibida y/o en medio de la energía de la banda de conducción (E_c) y la energía de la banda de valencia (E_v).

Con relación al concepto de las bandas de energía para materiales semiconductores, éste conlleva a una nueva clasificación para los materiales que presentan semiconducción.

Los materiales semiconductores se clasifican por su contenido de impurezas en *semiconductores intrínsecos* y *semiconductores extrínsecos*[12, 13, 14, 15].

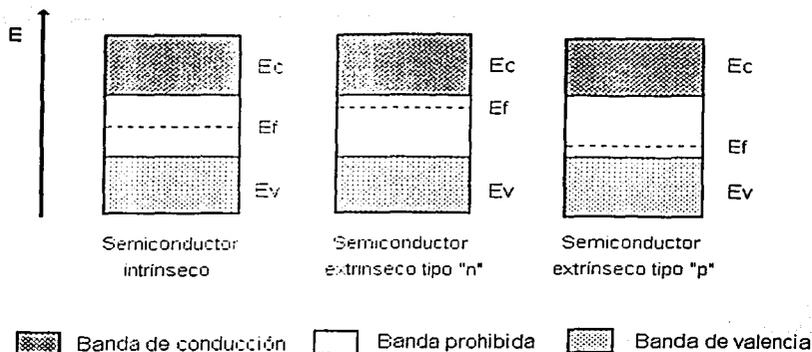


Figura 2.2..Diagrama de los niveles de energía de banda para los tres tipos de semiconductores.

El dióxido de titanio es un *semiconductor extrínseco de tipo "n"*. Este tipo de material semiconductor es aquel material en el que al introducirse una "impureza" (algunos autores traducen la palabra *doped* como sustancia dopada, pero, es una traducción literal y no significa lo que se supone en español; en este texto se empleará la palabra "impureza"). Ésta funciona como donadora de electrones, es decir, existe un exceso de electrones en el enlace químico y por lo tanto, los portadores de carga son mayoritariamente negativos (carga del electrón). Las impurezas introducen nuevos estados de energía dentro de la banda prohibida y el nivel de Energía de Fermi cambia. El ejemplo más conocido de este tipo de semiconductor es aquel sistema compuesto por cristales de silicio, el cual forma cuatro redes donde comparte sus electrones con otro átomo de silicio; si se inserta un átomo que pueda donar un electrón, es decir, impurificar la red cristalina del silicio con trazas de un elemento contaminante, se observa que ése electrón requiere poca energía para pasar a la banda de conducción. Al hacerlo, la cantidad de electrones en la banda de conducción aumenta presentando un flujo de corriente eléctrica (ver Figura 2.3).

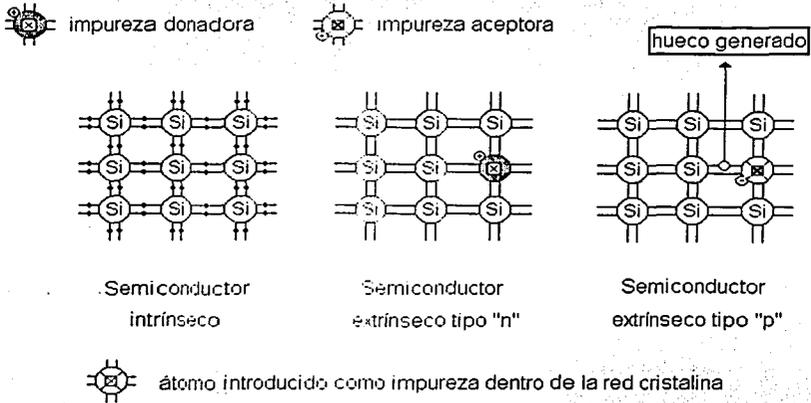


Figura 2.3 Representación por el modelo de red cristalina de los tres tipos de semiconductores.

Los semiconductores son considerablemente sensibles a la radiación electromagnética comprendida en algunas zonas del espectro, como lo son, la comprendida en el infrarrojo (energía que va de 10^{-3} eV hasta 1.59 eV), la región visible (1.59 - 3.25 eV) y la del ultravioleta ($3.25 - 10^3$ eV); con longitudes de onda que oscilan entre 10^{-7} y 10^{-9} m.

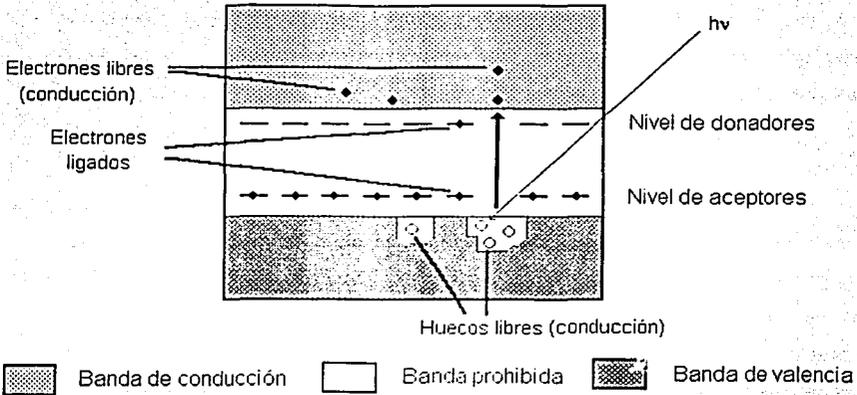


Figura 2.4 Formación del par electrón hueco por efecto de un fotón.

El más importante fotoefecto de la interacción de la luz con un semiconductor consiste en la ruptura de un enlace y en la transferencia de la energía de un fotón a un electrón. La absorción de un fotón por un átomo o molécula manda a un electrón de su nivel de energía hacia un nivel de energía de mayor magnitud. La longitud de onda de la luz causa que esta transmisión sea de una energía igual o mayor que la requerida para atravesar la banda prohibida. El resultado es la formación de un par electrón-hueco[16].

Los efectos asociados a este fenómeno son tres principalmente:

- El Efecto Becquerel, el cuál contribuye a la fotoconductividad, siendo esta característica una representación del aumento en la conductividad del semiconductor cuando se encuentra bajo iluminación.
- El Efecto Fotovoltáico, que se presenta en una unión metal-semiconductor o en una unión de semiconductores de tipo "n" con uno de tipo "p", dando lugar a una fem bajo condiciones de iluminación.

- *La Recombinación*, en la cual se presenta un retorno del semiconductor a su estado de equilibrio. Un electrón puede recombinarse con el hueco en un centro de recombinación; dichos centros de recombinación consisten en una impureza, una vacante, o en general, una imperfección cristalina del material, representados por un nivel de energía dentro de la banda prohibida[17].

2.1.3 Fotoelectroquímica en Semiconductores

De la misma manera en que la electroquímica estudia los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia y asimismo la conversión de la energía química en eléctrica. La *fotoelectroquímica* utiliza como uno de sus electrodos a un semiconductor dentro de la celda, lo que implica un fenómeno fotosensible. Para observar lo anterior se requiere generalmente una interfase electrodo-electrolito; para este caso en particular, los semiconductores se pueden utilizar como electrodos en celdas electroquímicas[12, 18, 19].

Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar de manera directa la energía luminosa (natural o artificial) en corriente eléctrica, mediante un proceso denominado *Fotoelectrovoltáico*; también promueven reacciones químicas en donde la energía luminosa es almacenada en los productos de la reacción, en base a un fenómeno llamado *Fotoelectrosintético*; además, suelen utilizar en algunas ocasiones la energía luminosa para acelerar una reacción química mediante un proceso llamado *Fotoelectrocatalítico*.

Todos los fenómenos asociados con sistemas fotoelectroquímicos se fundamentan en la unión semiconductor-electrolito. Esta unión se caracteriza por la formación de una doble capa eléctrica, la cual genera un campo eléctrico en la región de carga espacial denominada *barrera de potencial de Schottky*.

La región de carga espacial generalmente se representa mediante el desdoblamiento de bandas, ésta barrera permite el flujo de carga en un sentido y lo impide en el contrario. La formación de una doble capa y la redistribución de cargas generalmente se obtiene como resultado de la interacción o contacto entre el

semiconductor y un electrolito, es decir, la capa de carga espacial es producida a partir de la transferencia de portadores de carga móviles entre el semiconductor y el electrolito, o también, por la captura de portadores de carga en los estados superficiales en la interfase[14, 20, 21].

Para los semiconductores, el potencial electroquímico de los electrones está dado por el nivel de Fermi. Para los electrolitos, este potencial se determina mediante el potencial *redox* de las especies presentes en el electrolito, este potencial *redox* también se identifica con el nivel de Fermi en el electrolito, que es el potencial electroquímico del electrón en la solución *redox* e independientemente de la constitución del electrodo[16, 18].

Cuando el nivel de Fermi de un semiconductor tipo "n" está por encima del nivel de Fermi de un electrolito, ambos niveles de energía se equilibran mediante la transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Esto produce una región de carga espacial negativa en el semiconductor, lo cual produce que las fronteras de las bandas de conducción y de valencia se doblen, formando con ellos una barrera de potencial contra la transferencia de electrones posterior al electrolito[17, 18].

Si se aplica un potencial negativo a este material, es posible transferir electrones a especies que se encuentren en un estado oxidado y así poder reducirlas, en ese caso el material se comportará como un cátodo, en cambio si se aplica un potencial positivo, la barrera de potencial impide el flujo de carga, por lo que no podrá funcionar como ánodo. Una situación inversa, pero análoga, ocurre con los semiconductores tipo "p"[18].

En la Fotoelectroquímica, la irradiación de un electrodo semiconductor con luz que es absorbida por el material del electrodo puede causar la producción de una corriente. Dicha corriente representa una conversión de energía luminosa en energía eléctrica y/o química[19].

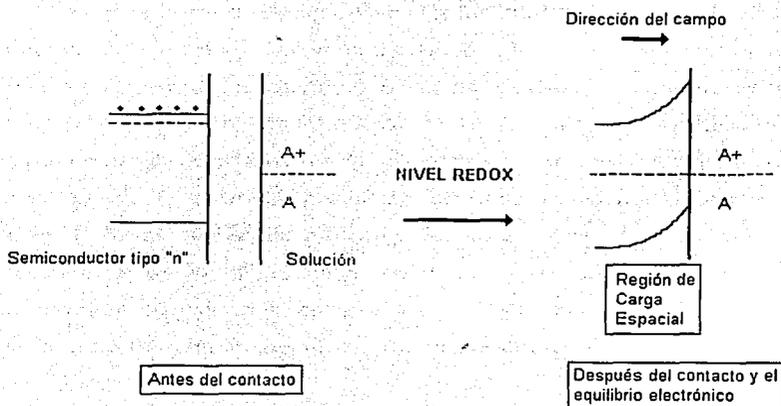


Figura 2.5 Unión semiconductor tipo "n" / electrolito.

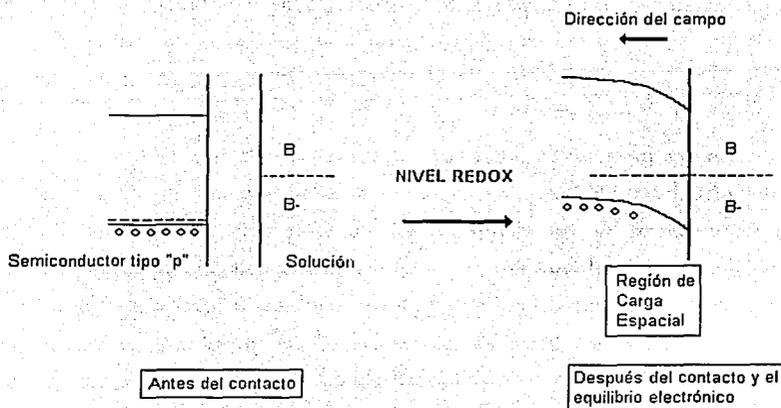


Figura 2.6 Unión semiconductor tipo "p" / electrolito.

La dependencia de la corriente con la longitud de onda de la luz irradiada, el potencial de electrodo y la composición de la solución provee información sobre el proceso, su energía y su cinética. Los estudios de Fotoelectroquímica se efectúan para obtener un mejor entendimiento de la interfase electrodo-electrolito. En condiciones de circuito abierto entre el electrodo semiconductor iluminado y el contraelectrodo, el fotovoltaje producido entre ambos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial *redox* en el electrolito. En los semiconductores tipo "n", los huecos minoritarios son inyectados para producir una reacción de oxidación anódica, por lo que funciona como *fotoánodo*, a diferencia de su comportamiento en condiciones de oscuridad, en las que actúa como cátodo.



Mientras que en los semiconductores de tipo "p", los electrones minoritarios son inyectados para producir una reacción de reducción catódica, por lo que funciona como *fotocátodo*, al contrario que en condiciones de oscuridad, en las que trabaja como ánodo.



Cuando se ilumina la interfase electrodo-electrolito, se absorben los fotones que tiene una energía mayor a la de la banda prohibida del semiconductor, creando de esta manera un par electrón-hueco en el semiconductor. Bajo iluminación, el potencial del semiconductor es conducido al potencial de banda plana, que es el potencial donde el nivel de energía de las bandas es constante del seno de la solución a la superficie del semiconductor[14, 15, 18, 22].

2.1.4 Fotocatálisis en Semiconductores

Los primeros experimentos fotoelectroquímicos fueron realizados por Becquerel en el año de 1839, quien demostró que al colocar un electrodo de cloruro de plata (AgCl) inmerso en una solución electrolítica conectada a un electrodo de medida bajo iluminación, se producía un voltaje y una corriente eléctrica, fenómeno al cual se le conoce como *Efecto Becquerel*. Después (1954), Garret y Brattain iniciaron la era moderna de la fotoelectroquímica demostrando con sus experimentos, que las reacciones químicas que se presentaban en la superficie de electrodos de Germanio podían afectarse al controlar alguna de las propiedades de dicho electrodo, así como la variación en la irradiación de luz al sistema[23].

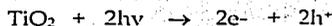
A principios de los años 60's, la investigación de la fotocatálisis se vio envuelta en un gran avance científico[8], cuyo carácter principal era el fascinante estudio del material dióxido de titanio (TiO₂). Este episodio comenzó con el desarrollo de la conversión fotoelectroquímica de la energía solar, por lo que se dio entonces un gran cambio en el área de la fotocatálisis de índole ambiental, incluso en la limpieza misma de superficies contaminadas, y más recientemente en el área de hidrofiliadad fotoinducida. Uno de los aspectos más interesantes del TiO₂ radica en que los agentes fotoquímicos responsables de la fotocatálisis y la hidrofiliadad son completamente diferentes, aunque ambos pueden ocurrir simultáneamente en la misma superficie.

Dentro de su complejo desarrollo las plantas capturan la energía que necesitan para vivir de la luz del sol, iniciando con esto un ciclo llamado fotosíntesis, durante este proceso producen oxígeno y reducen dióxido de carbono. Por analogía con la fotosíntesis natural, se comenzó a investigar la fotoelectrólisis del agua usando energía ligera; esta proximidad envuelve esencialmente a una batería fotoquímica haciendo uso de un semiconductor fotoexcitado (como el dióxido de titanio).

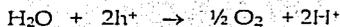
Uno de los principales tipos de materiales de electrodo para la fotocatalisis, en el cual se enfocaron las investigaciones, fue el dióxido de titanio (TiO₂) y su semiconducción, principalmente porque tiene una banda de valencia suficientemente positiva para oxidar el agua a oxígeno, y porque este también es un material sumamente estable en la presencia de soluciones acuosas electrolíticas, muchos más que otros tipos de semiconductores que se han probado.

Se demostró la posibilidad de la fotoelectrólisis solar con el primer experimento de un sistema en que un electrodo semiconductor de tipo "n" hecho de TiO₂ fue conectado con una carga eléctrica a un electrodo de platino, el cual se expuso a la cercanía de la luz ultravioleta. Cuando la superficie del electrodo de TiO₂ era irradiada con luz con una longitud de onda más corta que 415 nm, fluyó fotocorriente del electrodo de platino al electrodo de TiO₂ por el circuito externo[8]. La dirección de la corriente revela que la reacción de la oxidación (producción del oxígeno) ocurre en el electrodo de TiO₂ y la reacción de la reducción (producción del hidrógeno) en el electrodo de platino; este hecho muestra que se puede descomponer agua usando luz ultravioleta-visible, en oxígeno e hidrógeno, sin la aplicación de un voltaje externo, según el esquema siguiente:

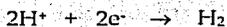
Excitación de TiO₂ por luz



En el electrodo de TiO₂



En el electrodo de platino



La reacción global es



Cuando un electrodo de material semiconductor está en contacto con una solución electrolítica, se produce el equilibrio termodinámico en la interfase. Esto resultaría en la formación de una capa delgada de espacio-carga dentro de una

región de la superficie del semiconductor en que generalmente se doblan las bandas de la energía electrónica hacia arriba o hacia abajo, en los casos de semiconductores de tipo "n" y "p" respectivamente. El espesor de la capa del espacio-carga es usualmente del orden de 1×10^3 nm, dependiendo de la densidad del portador y de la constante dieléctrica del semiconductor.

Como ha señalado Heller, todo el extenso conocimiento que se ganó durante el desarrollo de la fotoelectroquímica del semiconductor durante el período comprendido entre los años de 1970 a 1989, ha asistido grandemente al desarrollo de la fotocatalisis. En particular, esto dió el conocimiento de que el TiO₂ es excelente para descomponer fotocatalíticamente tanto compuestos orgánicos como inorgánicos[8].

Por ejemplo si uno coloca polvo activo de TiO₂ en una piscina poco profunda en donde el agua está contaminada y se deja que ésta se ilumine con luz proveniente del sol, el agua gradualmente llega a ser purificada. Desde entonces (1977), cuando Frank y Bard examinaron por primera vez las posibilidades de usar dióxido de titanio (TiO₂) para descomponer cianuro en agua, ha aumentado el interés en aplicaciones en cuestiones de descontaminación ambiental, ya que estos investigadores señalaron correctamente las inherentes implicaciones de sus resultados para el campo de la purificación ambiental vía fotocatalisis.

En años recientes la aplicación a la remediación ambiental ha sido una de las áreas más activas en *Fotocatalisis Heterogénea*. En un sistema de fotocatalisis heterogénea, las reacciones o transformaciones moleculares fotoinducidas toman lugar en la superficie de un catalizador, dependiendo del lugar en donde ocurre la excitación inicial[18, 20, 24].

La Fotocatalisis puede estar dividida en dos clases de procesos:

- Cuando la excitación inicial ocurre en una molécula adsorbida, la cual interactúa con el sustrato catalítico que se encuentra en estado basal, entonces el proceso se refiere a una *Fotorreacción Catalizada*.

- Cuando la fotoexcitación inicial toma lugar en el sustrato catalítico y el catalizador fotoexcitado transfiere un electrón o energía a una molécula en estado basal, el proceso se refiere a una *Fotorreacción Sensibilizada*.

La excitación inicial del sistema es seguida por una subsecuente transferencia de electrones o de energía. Este proceso llamado de desexcitación, produce reacciones químicas en el proceso del fenómeno de fotocatalisis heterogénea[24].

2.2 Fotoelectroquímica con TiO₂

Para conseguir el desplazamiento de los portadores de carga (electrones o huecos), al semiconductor se le aplica energía proveniente de los fotones ($h\nu$). De esta manera, se supera la energía de la banda prohibida, que para el caso del TiO₂ es de 3.0 eV aproximadamente. Y puede funcionar como fotoánodo, es decir, un lugar en donde se lleve a cabo la oxidación fotocatalítica.

En este proceso se puede recubrir al titanio en placa con un óxido metálico (Ti/TiO₂) para lograr un fotoánodo en su forma cristalina de anatasa, la cual se ha comprobado que es la más eficiente para la fotodegradación de diferentes sustancias[6, 7, 18, 19].

En la fabricación de electrodos semiconductores se utilizan varias técnicas tales como prensado y sinterizado del material, creación de películas delgadas por medio de depósito de vapores, anodizado o deposición química de placas, técnica de recubrimiento de sol-gel, método de crecimiento lento (Smirl), métodos térmicos a 630°C o más, entre otros. De las técnicas mencionadas anteriormente, una de las técnicas más prácticas para ser utilizada por su sencillez y accesibilidad es la basada en el fenómeno de anodización o el electrodepósito, en donde el metal a tratar, que actúa como ánodo, se sumerge en una solución a través de la cual se hace pasar corriente eléctrica para lograr una reacción química en él y formar una superficie semiconductor en el metal[28].

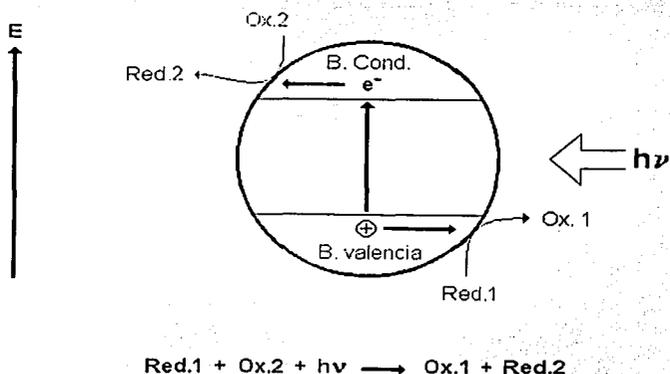


Figura 2.7 Generación de portadores de carga (electrón-hueco) sobre la superficie de una partícula semiconductor. En donde Red significa especie reducida y Ox se refiere a la especie oxidada.

Cuando se emplean recubrimientos de TiO_2 con un espesor de capa suficientemente grande, la mayoría de los portadores de carga (huecos), son generados desde la parte más interna del semiconductor, y difícilmente llegan a la superficie, sin embargo cuando la capa es delgada, se absorbe muy poco de la luz incidente. Lo anterior se compensa empleando una capa porosa de TiO_2 , con lo cual se asegura una absorción máxima de la luz, o bien, induciendo un potencial en la capa del semiconductor, aprovechándose el incremento del campo eléctrico. En las técnicas de recubrimiento de TiO_2 , se prefiere que el electrodo recubierto tenga la forma cristalina de anatasa, ya que ésta favorece la degradación de muchos compuestos, más que el rutilo, aunque el dióxido de titanio del tipo degusa p-25, en ocasiones resulta ser muy eficiente[27 - 29].

En la superficie del metal se forma una película resistente al desgaste y a la corrosión, el color, la dureza y el espesor dependen del recubrimiento, que varía

con el electrolito y las condiciones de trabajo. Los electrolitos usados son capaces de desprender oxígeno en el ánodo al paso de la corriente eléctrica.

Para observar las propiedades fotocatalíticas del electrodo de Ti/TiO_2 se utilizan técnicas de caracterización de tipo electroquímico, como la polarografía, la voltamperometría y la coulombimetría.

Los fotoelectrodos pueden utilizarse para el tratamiento fotoelectroquímico de contaminantes acuosos de tipo residual, por ejemplo, si los fotoelectrodos funcionan como fotoánodos, actuarán sobre una gran variedad de compuestos oxidándolos y en ocasiones mineralizándolos completamente a CO_2 y H_2O , que son sustancias no tóxicas en el tratamiento de aguas residuales.

El mismo caso lo podemos encontrar en polvos de TiO_2 que tienden a formar suspensiones en agua o en electrolitos acuosos tanto orgánicos e inorgánicos. Si se tiene una cantidad determinada de partículas de dióxido de titanio suspendidas en solución, entonces también se tiene una cantidad determinada de microelectrodos que pueden absorber la luz y así funcionar como fotoánodos, es decir, que se tiene una gran cantidad de sitios oxidantes. Debido a la gran área que presentan las partículas de TiO_2 en suspensión con respecto al área de los fotoelectrodos, es evidente que en la superficie de éstas partículas se tendrá un alto poder oxidante, lo cual se debe a la presencia de los pares electrón-hueco formados en cada superficie de las partículas.

A través de los últimos años, numerosos estudios han demostrado la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en suspensiones acuosas de TiO_2 , ya que el proceso produce una oxidación rápida y no selectiva de un gran número de compuestos para obtener CO_2 , H_2O , ácidos simples y minerales [8, 23, 24, 26, 27]. Las suspensiones de TiO_2 pueden ser utilizadas en la remoción de compuestos contaminantes orgánicos a partir de aguas negras y agua potable suplementaria. El uso de polvos semiconductores en lugar de electrodos, añade flexibilidad al número de materiales que se puede utilizar, cuando no se necesita un alto grado de conductividad. Además el arreglo de la celda

fotoelectroquímica presenta ventajas y simplicidad, ya que no se requiere de una celda compleja, ni electrodos conectados a la fuente de poder [25, 26].

Cuando el TiO_2 se encuentra en forma de recubrimientos o suspensiones, los pares electrón hueco formados a partir de la energía luminosa, llegan a la superficie del semiconductor en donde los electrones son fijados por el oxígeno presente mientras que los huecos pueden oxidar al agua presente en la solución con la generación intermedia de radicales hidroxilo $\bullet OH$, ocasionando que los radicales hidroxilo formados sean absorbidos en la superficie del TiO_2 . Generalmente los radicales $\bullet OH$ son los que están más implicados en la fotodescomposición de substratos orgánicos e inorgánicos en la superficie de semiconductores.

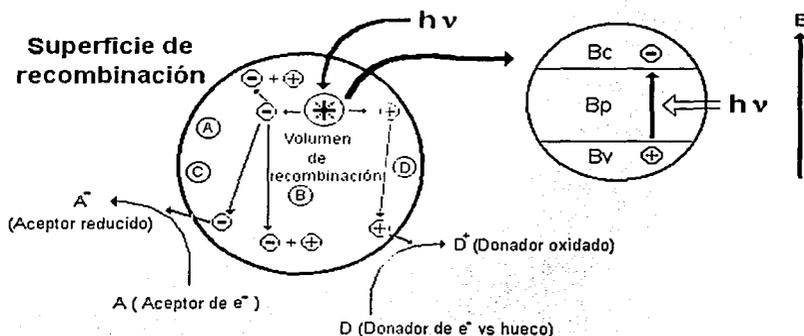


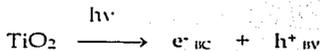
Figura 2.8 Representación esquemática de la foto-oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en la partícula de un semiconductor, seguida de la recombinación de los pares electrón-hueco, donde $h\nu$ representa un fotón de energía característica, Bc es la banda de conducción, Bv es la banda de valencia y Bp es la banda prohibida. Los huecos se representan con $+$ y los electrones (e^-) con $-$.

Además, los electrones y huecos producidos no sólo pueden emigrar a la superficie de la partícula o de la película y provocar reacciones *redox* por medio de un proceso fotocatalítico, sino que también pueden recombinarse y producir calor, por esto, la recombinación de los pares electrón-hueco es un factor limitante en la fotocatalisis de cualquier electrolito, por lo que es deseable que se dé lo menos posible. En este proceso, los electrones presentes en la banda de conducción son consumidos por reacciones que involucran oxidantes, a la vez que los huecos se ocupan debido a las reacciones de oxidación, en la s Figura 2.8 se presenta un esquema de la foto-oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos[6, 7, 18, 31].

2.3 Fotodegradación Electroquímica

Para poder entender el mecanismo de fotodegradación de especies químicas dentro de una celda fotoelectroquímica, se necesita primeramente dar una descripción general del mecanismo en la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos sobre superficies de TiO_2 [6, 7, 12, 24, 29, 30, 31].

Para los compuestos orgánicos el primer paso de la fotodegradación consiste en irradiar la superficie del semiconductor con energía luminosa para generar pares de cargas o sitios activos.



En donde:

e^-_{ic} es el electrón de la banda de conducción.

h^+_{iv} es el electrón de la banda de valencia.

$h\nu$ es un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida del semiconductor.

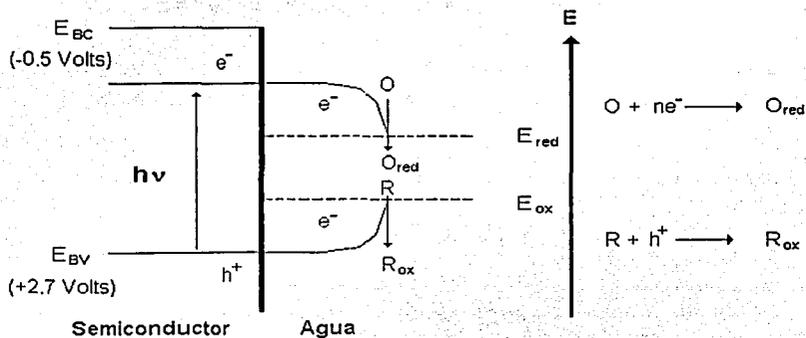
Después, se presenta en el sistema la oxidación del agua y/o iones hidroxilo (OH^-) en soluciones ácidas y alcalinas que se descargan en el ánodo para producir radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en la banda de valencia del TiO_2 . Esto ocurre a un potencial estándar de 2.8 Volts, el cual disminuye con el incremento del pH con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Mientras esto sucede, para

mantener la neutralidad eléctrica en la banda de conducción ocurren las reacciones de reducción.

Cuando se forman los radicales $\bullet\text{OH}$, estos pueden escapar de la superficie del semiconductor y reaccionar con una molécula adsorbida o con una molécula libre de soluto en solución.



$\bullet\text{OH}$ es el radical reductor que puede ser neutro o bien estar cargado positivamente.



R es la especie reductora

O es la especie oxidante

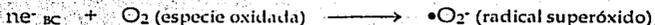
R_{ox} es la especie reductora en su forma oxidada

O_{red} es la especie oxidante en su forma reducida

Figura 2.9 Reacciones y energía relacionadas en la fotocatalisis con semiconductores. Los valores entre paréntesis son para el TiO_2 en su forma de anatasa (anatasa vs ENH y pH igual a 7).³¹

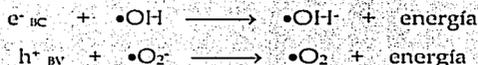
En una oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos, el oxígeno presente en la solución se reduce al aceptar electrones de la banda de conducción y se convierte en superóxido a -0.56 Volts vs ENH y/o radicales perhidroxilo (-0.13

Volts vs ENH), pero dependiendo del pH, estos radicales eventualmente forman radicales hidroxilo, los cuales entran a un ciclo de oxidación.

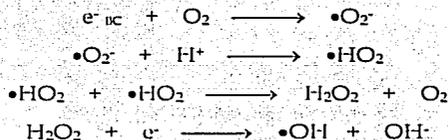


El radical $\bullet O_2^-$ es la especie oxidada que se reduce y tiene carga negativa.

Por lo tanto, se realiza una recombinación de portadores de carga con la siguiente liberación de energía.



En la fotodegradación, también se dan las reacciones secundarias, en donde se forma peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el cual puede contribuir a la degradación de compuestos orgánicos, ya que funciona como un aceptor directo de electrones, o directamente como fuente de radicales hidroxilo debido a la división homolítica.



Teóricamente el H₂O₂ puede formarse por dos diferentes caminos en soluciones acuosas aeradas (presencia de oxígeno). La principal formación de H₂O₂ ocurre vía reducción del oxígeno adsorbido por la banda de conducción electrónica del semiconductor, aunque el H₂O₂ no es detectado en ausencia de oxígeno[6, 7, 12, 24, 29].

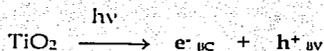
Además de los compuestos orgánicos, existe una amplia variedad de compuestos inorgánicos que también son sensibles a las transformaciones fotoquímicas sobre la superficie de semiconductores. Algunos de estos compuestos son el amonio (NH₄⁺), especies de cromo (Cr), cobre (Cu), oro (Au), especies de

hierro (Fe), manganeso (Mn), mercurio (Hg), nitritos y nitratos (NO₂ y NO₃), nitrógeno (n), oxígeno (O), especies de platino (Pt), plata (Ag), especies de azufre (S), entre otras[23, 24].

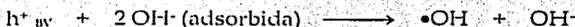
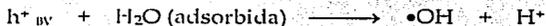
De acuerdo a la transformación oxidativa de compuestos inorgánicos en suspensiones acuosas iluminadas, los semiconductores como el CdS, CdSe, α -Fe₂O₃ y el ZnO, también presentan concentraciones significativas de peróxido de hidrógeno vía camino reductivo de la misma manera que el mecanismo para el dióxido de titanio (TiO₂).

Las reacciones para este tipo de compuestos son similares a la que se tienen en los compuestos orgánicos:

- Generación de portadores de carga.



- Adsorción de moléculas de agua y/o radicales hidroxilo en la superficie del semiconductor, hecha por la banda de energía junto con la correspondiente formación de radicales hidroxilo.



Para el caso de un material inorgánico (metal Mⁿ⁺) que se encuentra presente en solución, es reducido por la adición de un electrón y oxidado por un radical •OH.



Capítulo 3

Capítulo 3

“ El Manganeso como un Contaminante ”

La fuente de aportación permanente de manganeso para el hombre es la ingestión diaria de los alimentos. A través de esto consigue el organismo las concentraciones mínimas que requiere para satisfacer las exigencias en su metabolismo. Utilizando diversos medios (alimentos, agua, aire, etc.), puede el manganeso establecer contacto en altas concentraciones con el organismo y originar daños en el organismo.

Con el crecimiento de las actividades industriales las fuentes contaminantes del medio ambiente con éste y otros metales han aumentado igualmente. En áreas donde existe contaminación, algunas plantas industriales han sido las fuentes más importantes de riesgo desde el punto de vista ambiental[52].

La oxidación del manganeso(II) a MnO_2 (Dióxido de manganeso) es un proceso que presenta una gran preocupación ambiental, por su estrecha relación con sistemas acuáticos denominados de agua dulce y la inherente importancia que este fenómeno tiene con el agua potable que se suministra a las ciudades.

A pesar de que el manganeso (II) es una especie termodinámicamente estable en soluciones acuosas aeradas (con presencia de oxígeno), el MnO_2 puede ser encontrado de la misma forma bajo estas condiciones si el pH de las soluciones es neutral-ácido. Esto ayuda a la muy lenta cinética de oxidación del manganeso (II), la cual tiene una constante de rapidez de oxidación menor que 10^{-6} para valores de pH que se encuentran por debajo de 8. De cualquier manera, en los sistemas de aguas naturales dulces (ríos, lagos, manantiales, etcétera), la presencia de sólidos en suspensión puede modificar la constante de rapidez de oxidación del manganeso (II) por medio de una reacción catalizada.

La presencia de MnO_2 en los suministros de agua dulce y potable es objeto de controles rigurosos, ya que este óxido es el responsable de la formación de precipitados oscuros indeseables [32].

3.1 Fuentes de Contaminación

El manganeso está presente de manera habitual en ríos, mantos acuíferos, lagunas y lagos a causa de una gran variedad de fuentes, como manantiales, nacimientos subterráneos de agua y los llamados ojos de agua. El principal origen natural de manganeso en estos grandes almacenamientos de agua dulce se debe principalmente al contacto existente entre rocas, tierra, materia orgánica o basura directamente expuestas, con aguas subterráneas y superficiales.

A pesar de que el manganeso es relativamente abundante en la corteza terrestre (0.1%), existen algunos minerales ricos en manganeso, la mayoría del manganeso que se encuentra en las rocas ígneas proviene de la solidificación del magma (que fluye en el subsuelo y en ocasiones emerge a la superficie), ya que éste se funde en diferentes tipos de rocas basálticas. El manganeso al igual que otros metales de transición están como componentes minoritarios (de 100 a 2000 mg/kg) en este tipo de rocas[37].

Desde que el elemento manganeso está presente como Mn(II) en estos minerales, la exposición a la intemperie y el contacto de efluentes con estas rocas, conduce a la formación de la especie $Mn^{2+}_{(ac)}$, la cuál puede experimentar reacciones de complejación, adsorción, oxidación-hidrólisis o precipitación dependiendo de las condiciones fisicoquímicas que prevaleciesen en el ambiente acuático. Las rocas mineralizadas que contienen específicamente manganeso son totalmente raras de encontrar en la naturaleza, por lo tanto, es muy poco probable que la concentración en nacimientos subterráneos de agua del $Mn^{2+}_{(ac)}$ sea alta, debido a que la formación de esta especie es controlada principalmente por dos factores muy importantes en su génesis, la solubilidad que tienen los minerales que

presentan en su composición manganeso y, por la rapidez de solubilidad que experimenta el manganeso en estos ambientes[33, 36, 37].

Aunque estos dos parámetros son muy significativos para comprender las condiciones que llevan a la formación de la especie $Mn^{2+}_{(ac)}$, la concentración del $Mn^{2+}_{(ac)}$ en aguas dulces también depende de otros factores que inciden de una manera muy importante, como lo son el pH, la temperatura y la pCO_2 prevaecientes en el medio, así como de:

- La complejación de la materia orgánica particulada y disuelta.
- La actividad de las especies disueltas de S^{-2} .
- La asimilación biótica.
- La complejación superficial de coloides o fases inorgánicas particuladas, arcillas, hidróxidos de manganeso y compuestos de hierro.
- La interconversión *Redox* entre las especies $Mn(II)$ y $Mn(III/IV)$, por cualquiera de los dos caminos más importantes, el biótico y el abiótico.

Las fuentes artificiales de contaminación del manganeso han sido a su vez las más importantes fuentes de contaminación del ambiente general. En el caso de la minería y de las industrias, los desechos no tratados pueden contaminar el agua y mantos freáticos, que a su vez puede ser contaminante de alimentos o de aguas para abastecimiento publico. De esta manera el manganeso puede llegar a la población y ocasionar riesgos en la salud[52].

El manganeso es uno de los metales que hoy en día tiene una de las más amplias aplicaciones en la industria. Sirve de componente para varias aleaciones metálicas y para otros tipos de materiales como vidrio y cerámica, ya que presenta características físicas muy apropiadas para ello. Además puede originar compuestos químicos de mucho valor en la agricultura y la industria química[52].

Las industrias que se deben mencionar como de riesgo por la presencia del manganeso, según su rama o tipo de actividades, son las de:

- Aleaciones de bronce, níquel, estaño, cobre y aluminio
- Cerámica
- Desinfectantes
- Electrodo
- Fertilizantes
- Hierro colado y acero
- Pilas secas
- Química
- Refinería de petróleo
- Reparación del hierro
- Vidriería

El manganeso es ampliamente utilizado como fertilizante y también tienen aplicación como fungicida. Bajo estos dos usos en la agricultura, es que se puede presentar el riesgo de exposición en las actividades de cultivo o cosecha.

La importancia relativa de los diversos componentes del medio como mecanismo de exposición para la población general, es variable según las características locales, industriales, geográficas, de contaminación, etc. Sin embargo, el agua y los alimentos presentan la mayor trascendencia e interés al respecto. Las principales fuentes contaminantes de los diversos componentes del medio son las actividades mineras, industriales y agrícolas antes mencionadas[52].

Las concentraciones observadas usualmente en las aguas de los océanos han sido muy inferiores a aquellas observadas en las aguas de los ríos y en las de consumo humano, las cuales presentan niveles muy variados según la localización geográfica y la contaminación promedio del aire y del suelo.

La ingestión del manganeso con la alimentación es muy variable según las regiones del mundo y el tipo de alimento consumido. Los cereales, el arroz, las papas y el té son responsables de gran parte de la cantidad ingerida diariamente,

aunque el uso de fertilizantes y la contaminación ambiental, han producido concentraciones significativas en otros alimentos[52].

Las poblaciones están expuestas al manganeso preferencialmente a través de la vía digestiva y secundariamente por la vía respiratoria. Se ha estimado que un adulto puede ingerir diariamente entre 2 y 9 mg de manganeso. Han ocurrido algunos episodios en los que ha sido posible establecer una relación entre la exposición ambiental al manganeso y el desarrollo de enfermedades en la población. Uno de ellos, en Japón (1941), se originó con la ingestión de agua contaminada por desechos de baterías. En Noruega (1924 - 1937), se demostró que existió un incremento en 8 veces de la tasa de mortalidad por neumonía lobar en una población vecina a una planta de fabricación de hierro y silicomanganeso[52].

Es por ello, muy importante considerar la implicación e impacto que tiene la especie disuelta $Mn(II)$ y los óxidos solubles de manganeso en la vida cotidiana del ser humano, ya que el principal envenenamiento es por ingestión. Los depósitos de agua dulce de donde se extrae la mayoría del agua potable que se distribuye en las ciudades tienen por ende una preocupación ambiental y de salud pública muy importante por éstos compuestos. Es importante mencionar el límite tolerable de manganeso en el agua potable (OMS) es de $1.82 \times 10^{-6} M$ [52].

Los compuestos de manganeso son un veneno latente para el cuerpo humano, puesto que si no es inmediata la presencia de síntomas, la prolongada intoxicación mangánica exhibe un cuadro muy parecido al parkinsonismo y puede ser considerada bajo dos distintos aspectos secuenciales[52]:

- Período Psicomotor. Corresponde a la fase inicial del surgimiento de los síntomas de la intoxicación. Antecede al cuadro crónico y se caracteriza por un estado de alteración mental llamado "psicosis mangánica".
- Período Neurológico. Es el más conocido y los síntomas son fatiga, dificultad de hablar y para caminar, sensación de debilidad y astenia,

trastornos del sueño, insomnio, calambres, vértigo, temblor, cefaleas, disminución de la libido y alteraciones auditivas.

Como se pudo mencionar anteriormente el manganeso es muy utilizado por una variedad de empresas del ramo industrial de la química. Esto nos lleva a considerar que ello sea la principal fuente de contaminación para los depósitos de agua dulce de manganeso, ya que las aguas residuales de estas industrias no son realmente tratadas adecuadamente.

Sumándose a éste evento está la requerida (cada vez más habitual) utilización de fertilizantes con una considerable composición de manganeso para el cultivo de una gran variedad de productos alimenticios necesarios para la vida cotidiana humana, lo cuál afecta tanto al suelo de cultivo como a mantos freáticos (principales fuentes de reabastecimiento de los depósitos de agua dulce) y directamente a los alimentos consumibles.

¿Por qué es importante realizar un estudio de oxido-reducción de la especie Mn(II) sobre TiO_2 ?

La especie Mn(II) es la que regularmente se encuentra presente en las aguas potables de distribución urbana. El incremento de su concentración en el agua dulce, que es de donde primordialmente se extrae el agua para potabilización, se debe a la contaminación a la que es sujeta el agua por una gran diversidad de fuentes que en principio son generadas por el hombre mismo.

Pensándose en una alternativa de eliminar las altas concentraciones de Mn(II) que pudiesen presentarse en el agua potable y de tratar de una manera óptima las aguas residuales de los procesos químicos en los que el manganeso es un componente importante, se hace importante estudiar la reacción de oxidación de la especie Mn(II). Esto ocurre, tomándose como base el hecho que el MnO_2 es un compuesto que puede eliminarse relativamente fácil por medio del proceso de filtración del agua en el caso de las aguas de consumo humano.

Peró para la remoción del Mn(II) y sus óxidos indeseables de las aguas residuales industriales, debe tomarse en cuenta que además del manganeso, se encuentran en solución otros agentes contaminantes y que además puede haber interacción química entre ellos.

Por lo que una alternativa viable en el tratamiento de este tipo de aguas es por medio de la fotoelectroquímica sobre materiales semiconductores, ya que se cree que es un proceso relativamente barato en comparación con otro tipo de tecnologías aplicables. Como ya se sabe, el material semiconductor más barato y versátil es el dióxido de titanio, por las características descritas en el capítulo 1.

Esto nos lleva a desarrollar un estudio de la reacción de oxidación del Mn(II) en una solución sintética sobre una superficie anodizada de Ti/TiO₂ (anatasa), tratándose en primera instancia de obtener los primeros datos electroquímicos de la reacción sobre este tipo de superficies. Para en un mediano o largo plazo tener la capacidad de dar respuesta a un problema de contaminación del agua como el mencionado, a través de celdas fotoelectroquímicas incluidas dentro del proceso de tratamiento de aguas residuales de manganeso u otros contaminantes.

3.2 Comportamiento Geoquímico del Manganeso en Aguas Naturales

Los ambientes reductores se caracterizan por presentar ausencia o muy bajas concentraciones de oxígeno, y este tipo de ambientes son muy comunes en los sistemas de aguas naturales. En este ambiente, el manganeso(II) presenta una gran solubilidad y es relativamente libre de formar complejos, por lo que es muy estable y puede presentarse en muy altas concentraciones (1×10^{-3} mol/litro). Bajo estas circunstancias los oxi-hidróxidos de manganeso, así como nitratos, hidróxidos de hierro y sulfatos, pueden actuar como muy buenos aceptores alternativos de electrones de oxígeno en procesos que implican descomposición anaeróbica[36, 37].

Los lagos, ríos y en general cualquiera de los sistemas de aguas naturales, presentan en realidad sistemas dinámicos muy complejos en donde su funcionamiento depende de una gran diversidad de factores como:

- Eventos de índole cíclica como las estaciones del año (lo que implica la variación de la temperatura y pH en estos ambientes).
- La exposición a las rutas biológicas de una infinidad de compuestos (en estos últimos años principalmente contaminantes) que eventualmente interactúan entre ellos mismos y con los ya existentes en el medio ambiente.
- El contacto de estos ecosistemas con cambios climáticos abruptos independientes a las estaciones del año.
- El equilibrio ecológico entre la flora y fauna, dentro y fuera del ecosistema.
- La contaminación directa del ecosistema por medio de los efluentes de aguas residuales de industrias como de ciudades.
- La relación tan estrecha con la producción de muchas sustancias biológicas de importancia para estos ecosistemas como lo es el *phytoplankton*, el cual necesariamente se encuentra en contacto con el ciclo del manganeso.

Por lo que presumir un estado estacionario sería un tanto ideal, pero sin embargo, toda la información que se ha presentado en esta parte, es la que mejor describe estas condiciones, puesto que en la parte inmediatamente superior del sedimento (en la cual se tiene agua con presencia considerable de oxígeno) es en donde el Mn(II) puede ser observado, así como en la parte inferior de éste, entre un máximo de 1 y 5 cm por debajo de la superficie del sedimento[34, 35].

3.3 Interconversión *Redox* de las especies de Manganeso

La interconversión *Redox* es particularmente importante desde que el comportamiento geoquímico del manganeso, así como su movilidad en sistemas de aguas naturales, nacimientos subterráneos de agua, manantiales, ríos y lagos, están controlados en gran medida por su química óxido-reductiva[37].

El manganeso muestra un comportamiento complejo en sistemas de aguas naturales, mostrando de buena manera en su ciclo una gran variedad de estados de oxidación, lo cual se presenta por la serie de cambios que se producen en las condiciones predominantes en el ambiente, y por la interacción casi incontrolable con sustancias tanto químicas, como de naturaleza biológica.

El comportamiento del manganeso en aguas estacionalmente reductoras o también llamadas *moxicas* (con muy poca presencia de oxígeno), generalmente sigue el modelo propuesto por los investigadores Delfino y Lee[36]. Ellos, trazaron de una forma conceptual, la migración del manganeso en el límite *Redox* entre las especies oxidadas y reducidas que se encuentran directamente relacionadas con el sedimento[37]. El sedimento para su estudio puede considerarse como una interfase que se forma en una columna de agua en condiciones anóxicas y durante la estratificación de materia suspendida. Bajo este modelo, que según las investigaciones llevadas a cabo, es el más apropiado para caracterizar lo que sucede en el ciclo del manganeso, las especies que toman relevancia son precisamente las de estado de oxidación II, III y IV.

La Figura 3.1 es un modelo para poder comprender de una manera real, la influencia de algunas especies químicas y biológicas dentro del ciclo del manganeso en sistemas de aguas naturales. Esta conceptualización es muy importante, ya que en conjunto con el modelo expuesto en la Figura 3.1, nos permite obtener información fundamental para comprender muchos aspectos dentro de la interacción del manganeso, como un factor importante dentro del equilibrio de los ecosistemas en donde se presenta.

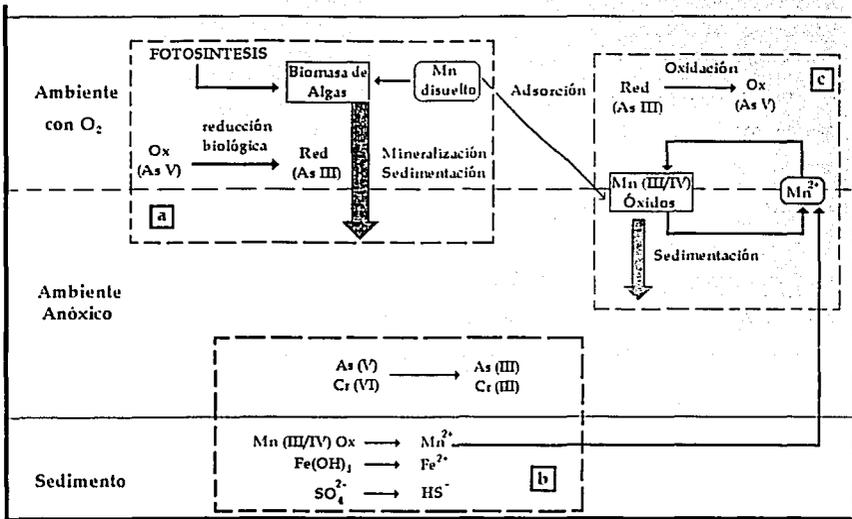


Figura 3.1 Representación esquemática de los procesos ligados al ciclo del manganeso en sistemas de aguas naturales.

A continuación se describe la Figura 3.1, para comprender el ciclo del manganeso en este tipo de sistemas, tomándose en consideración los subsistemas descritos en la Figura y la interacción existente entre ellos[37]:

A. Cerca de la Superficie Acuática. Grandes cantidades de biomasa de algas son producidas durante la primavera y el verano, por lo que las trazas de muchos elementos que existen en el ambiente son enlazadas a este material de alga por adsorción o asimilación biótica. Además, ocurren los procesos de reducción biológica así como la reducción de $As(V)$. El proceso de sedimentación del

material de alga remueve las trazas de muchos elementos, y entidades de índole biológica del ambiente.

- B. Cerca del Sedimento.** Aquí condiciones anóxicas (muy limitada presencia de oxígeno) son establecidas cada verano como una consecuencia de la mineralización del asentamiento de biomasa de alga. En ésta parte, la especie Mn(II) es creada a través de la disolución reductiva de óxidos de manganeso. En el modelo, se presume que el Fe(II) y S(-II), también son creados del sedimento, además de observarse la reducción de As(V) y Cr(VI).
- C. En la Interfase entre el Agua con presencia de Oxígeno y el Agua Anóxica.** En esta sección, toma lugar la oxidación de la especie Mn(II) a óxidos de manganeso (Mn(III, IV)), y grandes cantidades de éstos óxidos se precipitan durante la mezcla de corrientes acuáticas. La adsorción de varios elementos y sus procesos de oxidación ocurren en las superficies de óxidos de manganeso.

La especie Mn(II) es termodinámicamente inestable en presencia de oxígeno (O_2) en el intervalo de pH al que se encuentran habitualmente las aguas naturales, por lo que la rapidez de oxidación es cinéticamente limitada. En pH's ácidos y casi neutros, la oxidación homogénea del Mn(II) puede ser relativamente insignificante, pero en las soluciones con valores de pH iguales a 8.4 pueden ser estables por más de 7 años[38]. La oxidación de la especie Mn^{2+} en solución acuosa se lleva a cabo cuando ocurre un paso importante para la transformación a dióxido de manganeso (MnO_2), pero en el transcurso de la reacción se presenta la formación de $MnOOH$ y Mn_3O_4 como posibles intermediarios. Esta característica en la reacción muestra la posibilidad de un periodo de inducción y los rasgos cinéticos de un proceso autocatalítico[39].

En experimentos de laboratorio con soluciones sintéticas previamente filtradas y esterilizadas, la oxidación del Mn^{2+} procede mucho más lenta que en los sistemas de aguas naturales. Esto no puede ocurrir en medios con pH neutro o en

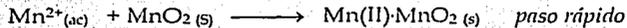
todo el rango del pH ácido, especialmente en la ausencia de superficies catalíticamente activas o productos de oxidación preformados de la reacción.

La catálisis heterogénea y homogénea pueden acelerar dramáticamente la reacción de oxidación de la especie Mn(II), de acuerdo a trabajos[32 - 44] sobre mediciones de la velocidad de oxidación homogénea del Mn(II) con y sin presencia de superficies que catalizen la reacción. La autocatálisis del Mn(II) para formar MnO₂, la cuál depende en gran medida del pH del medio y la presencia de oxígeno, se describe por medio de un mecanismo que consta de tres pasos principalmente[40, 41]:

Paso 1: Oxidación Homogénea.



Paso 2: Adsorción.



Paso 3: Oxidación Heterogénea.



La expresión de la rapidez de reacción para este proceso a pH y presión parcial de O₂ constantes es la siguiente:

$$-\frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt} = K_o[\text{Mn}^{2+}]_r + K[\text{Mn}^{2+}]_r[\text{MnO}_x]_s$$

Donde:

$[\text{Mn}^{2+}]_r$: Concentración de manganeso en estado de oxidación +2 a cualquier tiempo.

$[\text{MnO}_x]_s$: Concentración de manganeso en estado de oxidación >+2 pero <+4.

K_o = Constante de velocidad de reacción homogénea de primer orden.

K = Constante de velocidad de reacción heterogénea de segundo orden.

Existe un amplio rango para los productos de oxidación del Mn(II) en ambientes acuáticos, los estados de oxidación que tienen más relevancia en este tipo de ambiente además de la especie Mn(II) son los estados de oxidación Mn(III) y Mn(IV), los cuales son usualmente complicados en lo referente a su ciclo fisicoquímico dentro de las condiciones generalmente comunes en sistemas de aguas naturales, aunque en soluciones alcalinas (condiciones poco usuales en sistemas de aguas naturales) la especie Mn(II) es termodinámicamente inestable con respecto a las otras dos especies existentes en el medio.

En soluciones sintéticas, la forma inicial de los productos de oxidación depende de la composición en solución de Mn(II) y de la temperatura. En años anteriores se han hecho investigaciones sobre el comportamiento de estos productos de oxidación en soluciones sintéticas, emulando las condiciones que predominan en los sistemas de aguas naturales, y una simplificación de este trabajo se presenta en la Tabla "3A".

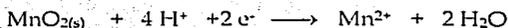
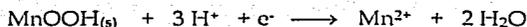
Tabla "3A". Productos de oxidación del Mn(II) en soluciones sintéticas[37].

Condiciones Iniciales	Producto	Productos Alternativos
25° C NO_3^- , Cl^- o SO_4^{-2}	MnO_2	γ -MnOOH MnO_2
5° C NO_3^- , Cl^-	β -MnOOH	γ -MnOOH MnO_2
5° C SO_4^{-2}	γ -MnOOH	MnO_2
>5° C, <25° C NO_3^- o Cl^-	β -MnOOH, MnO_2 (Mezclas)	
>5° C, <25° C SO_4^{-2}	γ -MnOOH, MnO_2 (Mezclas)	

Los oxi-hidróxidos Mn_3O_4 y β - $MnOOH$ son productos de la oxidación del $Mn(II)$ que se forman en ambientes en donde se presenta una cantidad considerable de oxígeno. Bajo esas condiciones estos dos productos pueden transformarse en el compuesto γ - $MnOOH$, aunque este último sea metaestable, existe por períodos largos en las circunstancias que prevalecen en este ambiente. Las transformaciones a γ - $MnOOH$ de Mn_3O_4 y β - $MnOOH$ pueden ser inhibidas por ligandos acomplejantes así como por oxalatos, de esta manera un proceso similar puede extender la vida de estos productos iniciales de la oxidación del $Mn(II)$ en ambientes naturales[42, 43, 44, 45].

La interpretación convencional del mecanismo de oxidación de la especie $Mn(II)$, es que la rapidez del fenómeno observado bajo circunstancias naturales indica la intervención de microorganismos que catalizan la reacción, aunque también es muy importante la variación del pH, Temperatura, Potencial *Redox* y Propiedades Fisicoquímicas del ambiente. Dentro del rango de pH al cuál se encuentran las aguas naturales, el $Mn(IV)$ y el $Mn(III)$ forman oxi-hidróxidos insolubles, en donde, bajo estas condiciones la especie $Mn(II)$ es soluble, lo cual interfiere en gran medida con el ciclo del manganeso en este tipo de ambientes.

Las reacciones de disolución de las especies $Mn(III)$ y $Mn(IV)$ en fase sólida bajo condiciones de carácter ambiental pueden incrementar grandemente la movilidad del manganeso en sistemas de aguas naturales.



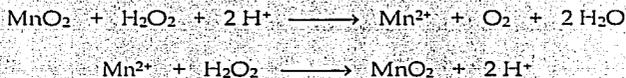
En contraste a las reacciones de oxidación, las reacciones reductivas de disolución en sistemas de aguas naturales no son cinéticamente lentas y pueden involucrar caminos principalmente químicos en la reacción, o también involucrar directa o indirectamente reacciones biológicas.

La forma MnO_x puede ser reducida a $Mn(II)$ en aguas naturales por medio de ambientes muy inestables. Estudios realizados por diversos investigadores muestran que la reducción de la especie insoluble MnO_2 es rápida en presencia de compuestos orgánicos oxidables así como de hidroquinonas y compuestos relacionados. Hay muchas especies reactivas que están presentes en aguas naturales en concentraciones apreciables, como los metabolitos que producen microorganismos que viven en estos medios o productos de la degradación de materia orgánica no viviente.

La reducción de óxidos de manganeso que ocurre en presencia de materia orgánica es promovida por la luz del sol. Este mecanismo sugiere que la predominancia del $Mn(II)$ en aguas naturales es atribuible a la reacción de los compuestos con fórmula química MnO_x con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el cual es producido fotoquímicamente por la luz solar en presencia de materia orgánica (MO), como lo describe el siguiente mecanismo:



El peróxido de hidrógeno puede funcionar como un reductor con respecto a $Mn(III/IV)$, pero la química no para necesariamente con la reducción. El MnO_2 puede causar o provocar la *desproporción* del H_2O_2 como se muestra a continuación:



Ambas reacciones son termodinámicamente viables en soluciones con pH^s neutrales y pueden jugar un rol muy importante en la dinámica del manganeso en sistemas de aguas naturales.

El fenómeno de adsorción es un aspecto importante en la dinámica del manganeso, porque la gran cantidad de superficies en estos medios forma una

gran variedad de oxi-hidróxidos de manganeso, los cuales pueden influenciar grandemente en los ciclos de nutrientes, metales pesados y sustancias orgánicas. Los compuestos MnO_x tienen una mayor afinidad por H^+ y cationes multivalentes que por cationes metálicos alcalinos.

Los óxidos de manganeso se forman como precipitados por el aumento del pH en soluciones que ya contiene Mn(II), son altamente hidratados y tienen variable composición no-estequiométrica. Muchas superficies pueden acelerar la oxidación del Manganeso(II), como lo son los óxidos de Ti(IV), Si(IV), Sn(IV); calcitas y minerales arcillosos.

3.4 Reacciones Asociadas y Parámetros de la Oxidación del Mn(II)

Puesto que no se encontró una referencia (o al menos específica) sobre experimentos que se hayan realizado para determinar la naturaleza y los parámetros electroquímicos elementales de la reacción de oxidación de la especie Mn(II), ya sea en muestras de campo de sistemas de agua dulce o de soluciones sintéticas sobre superficies catalíticas de TiO_2 –mucho menos sobre la superficie de electrodos anodizados de TiO_2 (anatasa)–, se debió recurrir a información teórica que pudiese proporcionar parámetros de referencia del proceso que se quería estudiar.

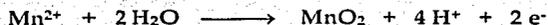
Ante este hecho, la principal referencia para la realización de este trabajo experimental, es además de las técnicas utilizadas para el monitoreo de la reacción (voltamperometría cíclica y microscopía electrónica de barrido), el Diagrama de Pourbaix para el Manganeso. Este diagrama aporta una valiosa información sobre que sucede con la reacción en estudio a los diferentes pH^s en los que las especies involucradas pueden presentarse en solución, así como las posibles especies intermediarias del producto buscado y los potenciales a los que es más probable encontrárseles[46]; y que a continuación se muestra.

manera fija. La concentración de la solución a estudiar se determinó tomando en cuenta la concentración más alta reportada[32, 37, 40, 42] en la bibliografía consultada.

A continuación se presentan las reacciones que ocurren a los pH's establecidos para el estudio de la oxidación de la especie Mn (II), tomando como base el Diagrama de Pourbaix[46]:

A pH = 3

1.-



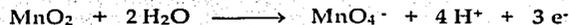
$$E_0 = 1.228 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \log [\text{Mn}^{2+}]$$

2.-



$$E_0 = 1.507 - 0.0945 \text{ pH}$$

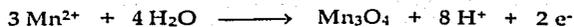
3.-



$$E_0 = 1.692 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{MnO}_4^-]$$

A pH = 7

1.-



$$E_0 = 1.824 - 0.2364 \text{ pH} - 0.0886 \log [\text{Mn}^{2+}]$$

2.-



$$E_0 = 0.689 - 0.0591 \text{ pH}$$

3.-



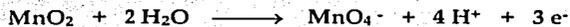
$$E_0 = 1.014 - 0.0591 \text{ pH}$$

4.-



$$E_0 = 1.507 - 0.0945 \text{ pH}$$

5.-



$$E_0 = 1.692 - 0.0788 \text{ pH} + 0.0197 \log [\text{MnO}_4^-]$$

Capítulo 4

Capítulo 4

" Técnicas utilizadas para el Estudio Voltamperométrico de la reacción "

Tomando en consideración el principal objetivo del presente trabajo, el cuál puede considerarse como una búsqueda de las primeras características de la reacción de oxidación del Mn(II) sobre electrodos semiconductores. Por lo que se utilizará una técnica electroquímica muy importante como lo es la *Voltamperometría Cíclica*, ya que ésta nos proporcionará los primeros esbozos del sistema electroquímico bajo estudio. Además, nos permite observar de una forma muy confiable la reproducibilidad de los experimentos a realizar. Para el estudio de un sistema electroquímico, se utilizan diferentes métodos –métodos estacionarios y métodos no estacionarios– basados en provocar una perturbación al sistema, y de esta manera generar una respuesta que permita conocer sus principales características[20]. La voltamperometría cíclica es una técnica que se encuentra dentro de los métodos no estacionarios, puesto que éstos permiten estudiar la cinética de los procesos del electrodo, así como del sistema hacia el estado estacionario.

Además de la voltamperometría cíclica, se utilizará otra técnica para realizar la caracterización de la superficie del electrodo semiconductor utilizado, antes y después de efectuarse sobre éste, el monitoreo de la reacción de oxidación del Mn(II), siendo esta técnica la denominada *Microscopía Electrónica de Barrido* (MEB).

La MEB vierte principalmente información detallada sobre la naturaleza física y de la composición química de la superficie del sólido, a escala submicrométrica. Ésta información se presenta principalmente con fotografías muy específicas, en ángulos y proporciones necesarias para el estudio a realizarse[11].

4.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría comprende un grupo de métodos electroanalíticos en los cuales la información sobre la solución que se encuentra en la celda electroquímica se obtiene a través de una serie de mediciones que involucran a la intensidad de corriente (I), la cual es medida en *Amperes*, en función del potencial aplicado (E), medido en *Volts*. Estas mediciones son obtenidas en condiciones que favorecen la polarización del electrodo de trabajo. Es decir, la voltamperometría se fundamenta en la evaluación de una intensidad de corriente que se desarrolla dentro de una celda electroquímica, al aplicar un rango de potencial determinado en condiciones de polarización total.

Una de las características más trascendentes en la técnica de la voltamperometría que hace notar una diferencia sensible en referencia con otras técnicas electroanalíticas disponibles es, la de que en ella tiene lugar un mínimo de consumo de la solución que se encuentra en la celda de trabajo. Además, uno de los parámetros más significativos dentro de esta técnica, es la *Señal de Excitación*, la cual se induce a la celda electroquímica por medio de un potencial variable entre los electrodos de trabajo y auxiliar (o contraelectrodo). Esto provoca una respuesta de intensidad de corriente característica y que también depende del sistema electroquímico en estudio. La respuesta del sistema es la parte principal en éste método de análisis. Existen cuatro señales de excitación que se consideran de alguna manera cómo las más generales y que se utilizan con regularidad para la interpretación de la voltamperometría[11]:

- Barrido Lineal.
- Impulso Diferencial.
- Onda Cuadrada.
- Onda Triangular.

Dentro de todo este gran campo de la voltamperometría, la clase de voltamperometría de mayor interés para el desarrollo de esta tesis es la técnica de la *Voltamperometría Cíclica*, que es quizás una de las técnicas electroanalíticas más versátiles para el estudio de especies electroactivas. Esta versatilidad combinada con la sencillez que implica la medición resulta en un extensivo uso de la voltamperometría cíclica en los campos de la electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica[11, 49]. Por ejemplo, en la conversión de energía solar y estudios sobre modelos de catálisis enzimática[47].

La voltamperometría cíclica es frecuentemente el primer experimento que se realiza en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o la superficie de un electrodo. La eficacia de la voltamperometría cíclica resulta de la capacidad que tiene la técnica para estar observando rápidamente el comportamiento óxido-reductor de una especie química sobre un amplio rango de potencial. El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional en el cual la información es transmitida como una función de un barrido de energía[48, 49].

La voltamperometría cíclica consiste en una ciclación del potencial de un electrodo (electrodo de trabajo), el cual está inmerso en una solución sin agitación y medir la corriente que resulta de esta ciclación de potencial. El potencial de éste electrodo de trabajo es controlado contra un electrodo de referencia, como lo es un electrodo de calomel (ECS) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial controlado, y que es aplicado a través de estos dos electrodos puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la voltamperometría cíclica, es un barrido de potencial lineal con una onda en forma triangular[49].

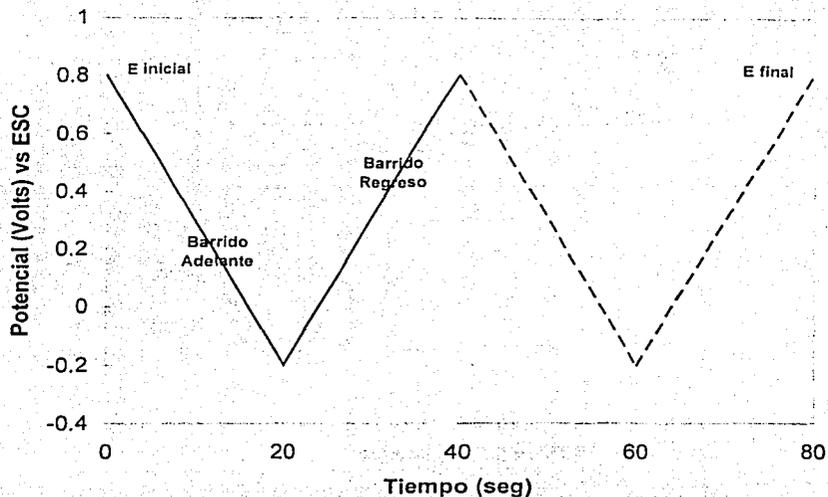


Figura 4.1 Típica Señal de Excitación dentro de la Voltamperometría Cíclica para un Potencial de Longitud de Onda Triangular con cambios de Potencial de +0.8 a -0.2 Volts contra un Electrodo de Referencia (ESC).

Un Voltamperograma Cíclico se obtiene mediante la medición de la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial en la celda electroquímica. Un voltamperograma es una gráfica de corriente (eje vertical) contra potencial (eje horizontal), puesto que el potencial varía linealmente con el tiempo, se puede pensar que el eje horizontal de un voltamperograma cíclico es un eje de tiempo.

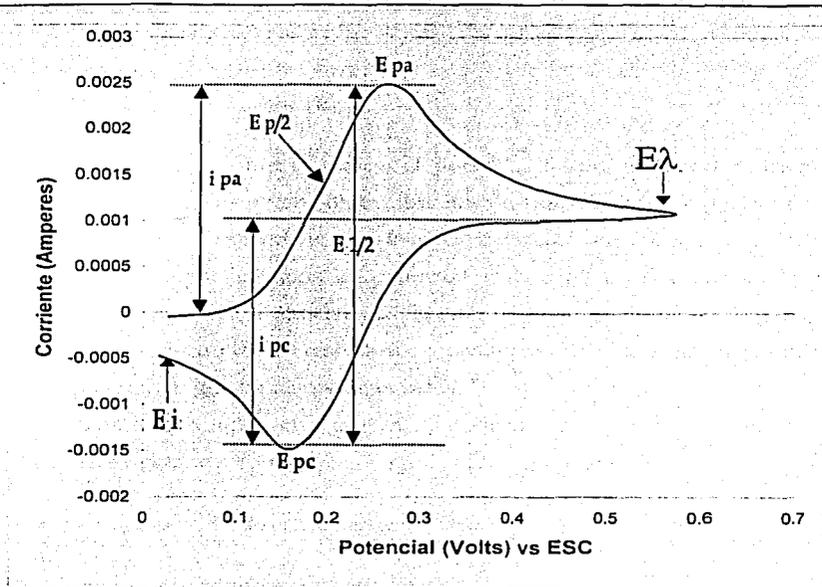


Figura 4.2 Voltamperograma Típico de $0.05 \text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de NaCl}$ como Electrolito Soporte, y a una Velocidad de Barrido de 20 mVs^{-1} . En donde E_i es el potencial inicial, E_{λ} es el potencial de inversión, $E_{1/2}$ es el potencial de media onda, $E_{p/2}$ es el potencial de pico medio, E_{pc} es el pico de potencial catódico, E_{pa} es el pico de potencial anódico, i_{pc} es el pico de corriente catódica e i_{pa} es el pico de corriente anódica.

Los parámetros más importantes de una voltamperometría cíclica son:

- La corriente de pico anódico (i_{pa}).
- La corriente de pico catódico (i_{pc}).
- El potencial de pico anódico (E_{pa}).

- El potencial de pico catódico (E_{pc}).
- El potencial de pico medio ($E_{p/2}$).
- El potencial de media onda ($E_{1/2}$).

En la voltamperometría cíclica, el potencial de un electrodo estacionario (como el utilizado en este trabajo), cambia linealmente desde un potencial donde no hay reacción hasta potenciales donde existe oxidación o reducción de un soluto. Después de pasar por la región de potencial en la cual se producen una o más reacciones de electrodo, la dirección de la curva regresa al punto de origen y las reacciones de electrodo de intermediarios y productos formados durante el primer registro, pueden ser generalmente detectados.

Usualmente se encuentra presente un electrolito soporte para reprimir la migración de reactantes y productos cargados en la solución[48].

La corriente depende de dos pasos en el proceso total:

- La reacción de transferencia de electrones.
- El movimiento del material electroactivo hacia la superficie del electrodo, lo cual se le conoce como difusión.

4.1.1 Reversibilidad o irreversibilidad

Cuando el experimento se realiza, la difusión es el principal medio de movimiento del reactante hacia la superficie del electrodo[48]. Un par *redox* en el cual ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo, se conoce como par electroquímicamente reversible, entendiéndose por reversible, que la reacción es suficientemente rápida para mantener la concentración de las formas oxidada y reducida en equilibrio una con la otra en la superficie del electrodo[48].

La relación adecuada del equilibrio a un potencial dado está determinada por la ecuación de Nernst:

$$E = E_{Ox.Red}^{0'} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Es una práctica común que se reporte el promedio de los potenciales como un potencial formal de reducción en un par redox. Esta es una aproximación adecuada cuando el proceso de transferencia de electrones es reversible y el coeficiente de difusión para las formas de oxidación y reducción son iguales. Si la reacción es reversible, entonces la separación de los potenciales de pico, $\Delta E_{p/a}$, puede ser cercana a $0.059/n$ a 25°C [28, 48].

Un par redox en el cuál ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo, es llamado par electroquímicamente reversible si su potencial formal de reducción (E^0) para su par reversible está centrado entre E_{pa} y E_{pc} :

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (4.1)$$

El número de electrones transferidos en la reacción del electrodo (n) para un par reversible puede ser determinado de la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_{p/a/c} = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad (4.2)$$

La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios del mecanismo del electrodo de trabajo. Los valores de i_{pa} y de i_{pc} pueden ser idénticos para un par simple reversible (rápido):

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (4.3)$$

Sin embargo las relaciones de las corrientes de pico pueden ser influenciadas significativamente por pares de reacciones químicas al proceso del electrodo de trabajo[28, 48]. La irreversibilidad que es causada por el intercambio lento de electrones de las especies activas con el electrodo de trabajo y viceversa, es llamada electroquímica y está caracterizada por una respuesta de separación de pico mayor a la que se indica en la ecuación 4.1.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología, está siendo cada vez de más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física y composición química de las superficies de los sólidos a escala atómica[11]. Normalmente este conocimiento se obtiene básicamente con la técnica de la *Microscopía Electrónica de Barrido* (MEB).

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies[11, 51].

La finalidad general de esta técnica es la visualización microscópica de las muestras y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de sus elementos químicos[51]. Las principales posibilidades que ofrece esta técnica son las siguientes:

- Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos a 200.000, con una resolución espacial de 5nm.

- Medida de longitudes, siendo la menor longitud medible 14nm.
- Distinción, mediante diferentes tonos de grises, de zonas con distinto número atómico medio.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de volúmenes de muestra en un rango de una a varios millones de micras cúbicas.
- Mapas de distribución de elementos químicos, en los que se puede observar simultáneamente la distribución de hasta ocho elementos, asignando un color diferente a cada uno.
- Perfiles de concentración, es decir, la curva de variación de la concentración de un elemento químico entre dos puntos de la muestra.

Esta técnica es utilizada en el presente trabajo para complementar el estudio del proceso de oxidación de la especie Mn(II). Los estudios de microscopía fueron realizados en el microscopio electrónico del edificio "D" de esta Facultad.

Capítulo 5

Capítulo 5

“ Desarrollo Experimental ”

5.1 Metodología de Preparación del Fotoelectrodo de TiO_2

A continuación se hace mención de los procedimientos que se llevan a cabo para realizar el anodizado de placas de titanio (Ti). El anodizado se realiza con el fin de obtener fotoelectrodos de Ti/TiO_2 , ya que estos son parte principal para el estudio de la oxidación de la especie Mn(II) .

La técnica utilizada para la obtención de los recubrimientos de TiO_2 está basada en trabajos previos[23, 28] que se han realizado en el Laboratorio 112 de Físicoquímica de Semiconductores en la División de Estudios de Progrado.

5.1.1 Diseño del Experimento de Anodizado

Equipo y Reactivos

- **Equipo**

- 1.- Fuente de poder de 0 - 200 Volts.
- 2.- Potenciostato generador de señales (voltímetro digital como auxiliar de lectura).
- 3.- Vaso de precipitados de 150 ml.
- 4.- Soporte universal con pinza de 3 dedos.
- 5.- Ánodo de titanio (1 cm^2).
- 6.- Cátodo de grafito.
- 7.- Pinzas caimán.
- 8.- Tapón de hule con horadaciones.
- 9.- Lijas de carburo de silicio # 320.
- 10.- Vidrio de reloj.

• **Reactivos**

- 1.- Solución de fosfato monobásico de sodio (NaH_2PO_4) al 10% en peso y a $\text{pH}=7$.
- 2.- Solución de hidróxido de sodio para neutralizar (grado analítico).
- 3.- Agua desionizada.

5.1.2 Producción de TiO_2

Para lograr la reproducción del anodizado en las placas de titanio se debe seguir de manera rigurosa los siguientes pasos, o de lo contrario la producción de la capa fina de TiO_2 no será exitosa, o bien, el material puede dañarse.

1. Limpiar perfectamente la placa de titanio de 1 cm^2 con una lija de carburo de silicio # 320, y enjuagar muy bien con acetona para remover la grasa, aceite o residuos de sal.
2. Verificar que los contactos o pinzas caimán se encuentren limpias, ya que si no lo estuviesen, pueden impedir el paso de la corriente, por lo que el tiempo y la cantidad de corriente no serán equivalentes.
3. Para prever un cortocircuito, el electrolito no debe tener contacto directo con las salientes de la fuente de poder, ni los electrodos deben estar en contacto cuando el voltaje sea aplicado a la celda.
4. Deben usarse guantes de caucho todo el tiempo y el trabajo nunca debe realizarse en una mesa de metal.
5. Conectar en serie la fuente de poder, un voltímetro, el cátodo y el ánodo en el lugar correspondiente. En la Figura 5.1 se presenta esquemáticamente una celda de producción.
6. Colocar los electrodos en el electrolito (150 ml de solución al 10% en peso de fosfato monobásico de sodio previamente neutralizado con sosa, a $\text{pH}=7$).

7. Colocar tanto la placa de titanio como la barra de grafito dentro de la celda de producción. La placa de titanio funcionará como ánodo (oxidación), mientras que la barra de grafito funcionará como cátodo (reducción), en donde se presentará desprendimiento de H_2 . Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



8. Para provocar el anodizado, colocar la perilla de la fuente de poder en 10 V.
9. El electrodo anodizado (Ti/TiO_2), deberá enjuagarse con agua desionizada para remover las sales que contenga, de no ser así puede seguir oxidándose la placa de titanio.

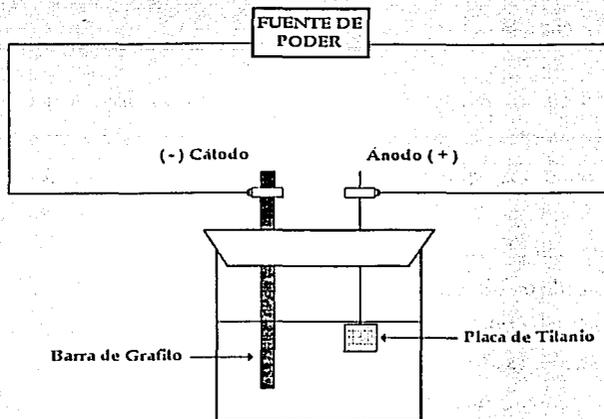


Figura 5.1 Esquema de la celda de producción.

5.1.3 Resultados

La Tabla "5A" muestra los resultados de la anodización que se debe obtener por cada 10 min. Para este trabajo sólo, se realizó el anodizado con la aplicación de 10 Volts, ya que éste, es con el cuál se obtiene un recubrimiento que corresponde al TiO_2 en su forma cristalina de anatasa (color amarillo sepia), la cual nos es útil para este trabajo de investigación.

Tabla "5A" Resultados de la anodización, el cual ofrece los colores que adquiere la placa dependiendo del voltaje que se le aplica.

VOLTAJE (Volts)	COLOR
5	Amarillo
10	Amarillo sepia
15	Cobre
20	Lila
25	Morado

Una vez obtenido el fotoelectrodo de Ti/TiO_2 por medio de la técnica de anodización, se procede a observar el comportamiento de éste bajo condiciones de oscuridad e iluminación, con las diferentes variantes del experimento, y así corroborar su respuesta en la foto-oxidación del Mn(II) .

Se realizaron una serie de experimentos utilizando la especie Mn(II) como modelo de un contaminante inorgánico. Para ello se utilizan 3 diferentes electrolitos soportes: KCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 (a una concentración 1 M). Además de dos valores de pH: 3 y 7. Manteniendo la temperatura como una variable constante. Con esto, se desea observar la respuesta existente entre la superficie catalítica de Ti/TiO_2 (anatasa) con la especie en estudio.

A continuación se muestran los procedimientos que se realizaron para aplicar las técnicas de monitoreo en la reacción de oxidación del Mn(II) .

5.2 Estudio Voltamperométrico de la oxidación de la especie Mn(II)

Antes de comenzar con la descripción de los experimentos realizados para el estudio de la reacción de oxidación de la especie Mn(II), se muestra a continuación algunos de los parámetros considerados en la experimentación.

- Para el estudio voltamperométrico del Mn(II) se utilizarán tres diferentes electrolitos soportes a una concentración 1 M: Cloruro de potasio (KCl), nitrato de sodio (NaNO_3) y sulfato de sodio (Na_2SO_4).
- Los experimentos se realizarán a dos valores de pH : 3 y 7.
- La temperatura de trabajo será la predominante en el laboratorio.
- Antes de comenzar con el estudio voltamperométrico con el fotoelectrodo de Ti/TiO₂ se hará un estudio preliminar con un electrodo de Pt.

5.2.1 Equipo y Material

• Material

- 1.- Soporte universal con pinzas de tres dedos.
- 2.- Vasos de precipitados de 250 ml.
- 3.- Celda electroquímica de cuarzo.
- 4.- Barra de grafito (contraelectrodo).
- 5.- Electrodo de Pt (electrodo de trabajo).
- 6.- Electrodo de Ti/TiO₂ (electrodo de trabajo).
- 7.- Electrodo saturado de calomel (electrodo de referencia).
- 8.- Tapones horadados.
- 9.- Lijas de carburo de silicio # 320.
- 10.- Pizetas.
- 11.- Vidrios de reloj.
- 12.- Matraces aforados de 100, 250, 500 ml.
- 13.- Espátulas.
- 14.- Agitadores de vidrio y magnéticos.
- 15.- Goteros.
- 16.- Probetas graduadas de 100 ml.

• **Equipo**

- 1.- Multímetro digital.
- 2.- Potenciostato PG-3EV.
- 3.- Computadora personal que contenga un programa de software x-talk.
- 4.- PH-metro digital.
- 5.- Balanza analítica digital y granataria.
- 6.- Lámpara emisora de luz visible y ultravioleta de 150 W de Xenón.
- 7.- Goggles de protección para luz UV-Visible.
- 8.- Caja de oscuridad total.
- 9.- Baño de ultrasonido.

• **Sustancias**

- 1.- Nitrato de sodio (NaNO_3) 1M.
- 2.- Sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1M.
- 3.- Cloruro de potasio (KCl) 1M.
- 4.- Ácido clorhídrico diluido (HCl).
- 5.- Ácido nítrico diluido (HNO_3).
- 6.- Ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4).
- 7.- Nitrato de manganeso [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$] 0.001M.
- 8.- Hidróxido de sodio diluido (NaOH).
- 9.- Agua destilada.
- 10.- Agua desionizada.
- 11.- Acetona.
- 12.- Buffers a pH^s de 3 y 7.

5.2.2 Procedimiento

5.2.2.1 Experimento con Platino (Pt) como Electrodo de Trabajo

El primer experimento que se lleva a cabo es en el que se utiliza como electrodo de trabajo un electrodo de platino (Pt), como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (ESC). En este experimento la celda electroquímica es propiamente un vaso de precipitados de 250 ml. Este primer experimento es realizado para determinar las características principales del sistema electroquímico en estudio, ya que el electrodo de platino es una superficie común para estudios en donde se utiliza la voltamperometría cíclica.

A continuación se describe el procedimiento para el desarrollo del experimento:

1. Se preparan 100 ml del primer electrolito soporte en un matraz aforado, que para este trabajo será el cloruro de potasio (KCl) a una concentración 1 M y utilizando como disolvente agua desionizada.
2. Además, se preparan 500 ml de solución 0.001 M [32, 37, 40, 42] de nitrato de manganeso $[Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O]$ utilizando como electrolito soporte el cloruro de potasio (KCl) a una concentración 1 M.
3. Se limpia perfectamente el electrodo de platino y la barra de grafito (contraelectrodo) con una lija de carburo de silicio para evitar la contaminación de éstos y de la señal de la celda electroquímica. Después de lijar los electrodos, enjuagarlos con agua desionizada para remover los restos de cualquier material que pudiese adherirse a ellos. Es muy importante también, lavar con agua desionizada el electrodo de referencia (ESC) para no obtener lecturas divergentes en el experimento que se va a realizar.

4. Se miden 50 ml del electrolito soporte en una probeta graduada (cloruro de potasio (KCl) 1M) y se introducen en la celda electroquímica (vaso de precipitados de 250 ml).
5. Cabe hacer mención, que todos los materiales de vidrio utilizados para preparar las soluciones, así como los electrodos de trabajo (Pt) y contraelectrodo (barra de grafito) se limpiaron antes de ser usados en un baño de ultrasonido por al menos 10 min.
6. Se selecciona el pH al que la solución será regulada y se procede a medir ésta propiedad con el pH-metro. Para este trabajo experimental, primero se realizan las voltamperometrías cíclicas con las soluciones reguladas a $\text{pH}=3$ y después con las de $\text{pH}=7$.
7. Para realizar la regulación de pH de la solución, primeramente se calibra el pH-metro con la solución amortiguadora (Buffer) del pH requerido, para después proceder a regular la solución con hidróxido de sodio (NaOH) o, con alguno de los ácidos diluidos, según se necesite. Los diferentes ácidos diluidos utilizados para la regulación del pH de la solución se condicionan dependiendo de que tipo de electrolito soporte se utilice en la muestra analizada, es decir, si la muestra tiene como electrolito soporte a un nitrato, el ácido utilizado para la regulación de su pH será ácido nítrico diluido, aplicándose la misma analogía para los otros 2 electrolitos soportes utilizados para el estudio de la reacción del Mn(II). En este procedimiento se requiere lavar con agua desionizada el electrodo combinado utilizado por el pH-metro para obtener las lecturas del pH, ya que la limpieza de éste es muy importante para obtener lecturas exactas del aparato.
8. Después, se instala la celda electroquímica como se muestra en la Figura 5.2, en donde los electrodos de trabajo (Pt), contraelectrodo (barra de grafito) y el electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel), son introducidos de manera vertical en la solución sujeta a estudio contenida en la celda, tratándose siempre, que no exista contacto entre los electrodos.

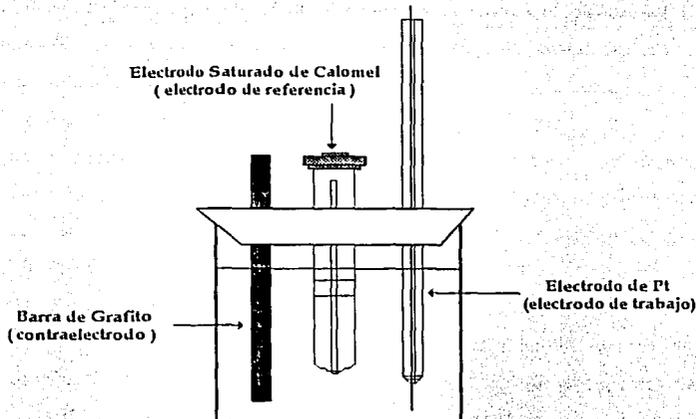


Figura 5.2 Celda típica para el estudio voltamperométrico de la reacción de oxidación de la especie $Mn(II)$ utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de Platino (Pt).

9. Primeramente, se realiza la conexión de la celda electroquímica con el potencióstato. Después, se verifica que las conexiones del potencióstato con la PC y el multímetro digital estén en perfectas condiciones. Esto es muy importante, ya que la PC almacenará los datos de la señal de excitación (barrido de potencial) registrados durante la voltamperometría cíclica efectuada a la solución bajo estudio, así como los datos de respuesta de corriente.
10. Una vez establecido el sistema de trabajo, el siguiente paso es realizar la voltamperometría cíclica a la solución, y en donde la secuencia es:
 - Encender el multímetro digital y la PC.
 - En la PC, activar el programa de computación que registrará los datos.
 - Encender el potencióstato.

- Establecer en el panel de control del potencióstato el potencial inicial de barrido (E_i) y el potencial de barrido (E_f) para la voltamperometría.
 - Tomar la lectura del potencial en reposo (E_{rep}) de la solución.
 - Verificar que el potencióstato efectuó contacto con la interfase de la PC, para así cerciorarse que la PC obtendrá los datos de la voltamperometría cíclica.
 - Indicar con exactitud en el panel de control del potencióstato la velocidad de barrido (mVs^{-1}) y la ventana de sensibilidad de corriente (en Amperes) que predominarán en el experimento.
 - Iniciar la voltamperometría cíclica (VC) de la solución.
 - Al iniciar la VC, indicar en el panel de control del potencióstato, la función que realiza la ciclación continua entre los dos valores de potencial dados.
 - Después de 3 ciclos realizados entre éstos valores de potencial, terminar con la voltamperometría cíclica.
11. Las condiciones de trabajo con las que se realizaron las experimentaciones se presentan a continuación. En estos experimentos se hacen modificaciones de la ventana de potencial, ya que se necesitaba empezar desde una ventana de potencial grande dentro de la información obtenida del Diagrama de Pourbaix para la reacción de oxidación del Mn(II). Por lo que se optó realizar una búsqueda partiendo de una ventana de potencial de barrido que fuese de $-2 V$ a $+2 V$.

Tabla "5B" Parámetros utilizados para el experimento del electrolito soporte.

Variables	Electrolito Soporte: KCl	
	pH = 3	pH = 7
Concentración	1 M	1 M
Velocidad de Barrido	20 mVs^{-1}	20 mVs^{-1}
Ventana de Sensibilidad de Corriente	100 mA	100 mA

Tabla "5C" Parámetros utilizados para el experimento del sistema en estudio.

Variables	0.001 M de Mn^{2+} + 1M de KCl como ES	
	pH = 3	pH = 7
Temperatura	Constante	Constante
Velocidad de Barrido	20 mVs ⁻¹	20 mVs ⁻¹
Ventana de Sensibilidad de Corriente	100 mA	100 mA

ES: Electrolito Soporte

En las tablas "5B" y "5C" se exponen los parámetros más importantes de los experimentos a realizar con la técnica de la voltamperometría cíclica. Estas tablas se muestran tomando como ejemplo al cloruro de potasio (KCl), siendo éste el primer electrolito soporte utilizado para el estudio del Mn(II).

Para los otros 2 electrolitos soportes se construyen tablas con las mismas variables a considerar, como lo son el pH, la velocidad de barrido, la ventana de sensibilidad de la corriente, la temperatura de la solución y la concentración del electrolito soporte en cuestión.

En los primeros experimentos, se maneja una ventana de potencial de -2 V a +2 V vs ESC, tanto para el electrolito soporte, como para la solución que contiene la especie Mn^{2+} . Después, se acotó la ventana de potencial de las soluciones que contienen la especie Mn^{2+} hasta obtener el voltamperograma de la reacción de oxidación de la especie entre los potenciales de +0.4 V hasta +1.2 V vs ESC (a pH 3 y 7). Para las soluciones que utilizan como electrolitos soportes al Na_2SO_4 y $NaNO_3$, ya que en ellos se observó una señal más nítida en el voltamperograma que con el cloruro de potasio (KCl). En éste último, se lleva a cabo una reacción con el electrolito dentro del rango de potencial donde se verifica la reacción de oxidación del Mn(II). Lo que perturba la reacción y la señal de la voltamperometría cíclica, razón por la que éste electrolito soporte se descarta dentro del estudio.

Además de encontrar la ventana de potencial adecuada para observar la reacción de oxidación del Mn(II) sobre el electrodo de platino, se realizaron voltamperogramas de la reacción, modificándose la velocidad de barrido del experimento con valores de 5, 10, 20, 50 y 100 mVs⁻¹. Esto con el objetivo de determinar si la reacción de oxidación del Mn(II) es controlada por difusión u otro fenómeno de transporte, además de analizar la reversibilidad de la reacción. Haciéndolo para los dos valores de pH establecidos para el trabajo experimental. Estos experimentos sólo se realizaron para las soluciones de Mn²⁺ que emplean como electrolito soporte al Na₂SO₄, ya que con él se encontró la señal más clara para obtener los voltamperogramas de la reacción. Para cada nueva medición se repiten los pasos del 1 al 10.

Todos estos resultados del monitoreo de la reacción de oxidación de la especie Mn (II) utilizándose como electrodo de trabajo un electrodo de platino (Pt), son importantes para definir las condiciones experimentales del estudio en el que está basado este trabajo (fotoelectrocatalisis de la especie Mn²⁺ sobre electrodos de TiO₂). Los resultados de los experimentos realizados bajo estos procedimientos se presentan en el siguiente capítulo.

5.2.2.2 Experimento con Ti/TiO₂ como Electrodo de Trabajo

La segunda parte de este trabajo se basa en el empleo de un fotoelectrodo de Ti/TiO₂ como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La únicas variantes en el experimento con respecto al anterior son:

- El electrodo de Ti/TiO₂ como electrodo de trabajo.
- La celda electroquímica está hecha de cuarzo, ya que el vidrio absorbe energía en la región visible de espectro electromagnético y el cuarzo no. Por lo cual, el cuarzo es el material más recomendable para este experimento.
- Los experimentos se realizarán en oscuro y bajo iluminación.

Puesto que la primera parte de la experimentación permitió definir las variables que delimitan esta parte del estudio, a continuación se describe el procedimiento que se lleva a cabo para monitorear la reacción de oxidación de la especie Mn(II) bajo estas nuevas condiciones:

1. Se preparan 100 ml del electrolito soporte en un matraz aforado, que para este estudio será el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3) a una concentración 1 M y utilizando como disolvente agua desionizada, ya que en el estudio anterior, se observa que en estos dos electrolitos, son con los que se obtiene una mejor señal en la voltamperometría cíclica del sistema electroquímico.
2. Se preparan 500 ml de solución 0.001 M [32, 37, 40, 42] de nitrato de manganeso [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$] utilizando como electrolito soporte el sulfato de sodio (Na_2SO_4) a una concentración 1 M y, otra solución igualmente de 0.001 M de nitrato de manganeso [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$] utilizándose como electrolito soporte el nitrato de sodio (NaNO_3) 1 M.
3. Para cada experimento a realizarse, se procede a un nuevo anodizado del fotoelectrodo de titanio, ya que no se sabe que tipo de interacción exista entre la superficie catalítica y el proceso de oxidación del Mn(II).
4. Se miden 50 ml del electrolito soporte o en su caso de la solución de Mn(II) en una probeta graduada y se introducen en la celda electroquímica (celda de cuarzo).
5. Se limpia perfectamente la barra de grafito (contraelectrodo) con una lija de carburo de silicio para evitar la contaminación de éste, y así no obtener algún tipo de aberración en la señal de la celda electroquímica. Después de lijar el electrodo, enjuagarlo con agua desionizada para remover los restos de cualquier material que pudiese adherirse a él. Es muy importante también lavar con agua desionizada el electrodo de referencia (ESC) para no obtener lecturas divergentes en el experimento que se va a realizar.

6. Todos los materiales de vidrio utilizados para preparar las soluciones, así como el contraelectrodo (barra de grafito) fueron limpiados en un baño de ultrasonido por al menos 10 min antes de ser utilizados en el experimento.
7. Se selecciona el pH al que la solución será regulada y se procede a medir esta propiedad con el pH-metro. Para este trabajo experimental, primero se realizan las voltamperometrías cíclicas con las soluciones reguladas a $\text{pH}=3$ y después con las de $\text{pH}=7$.
8. Para realizar la regulación de pH de la solución, primeramente se calibra el pH-metro con la solución amortiguadora (Buffer) del pH requerido, para después proceder a regular la solución con hidróxido de sodio (NaOH) o con el ácido diluido que se necesite. En este procedimiento se requiere lavar con agua desionizada el electrodo combinado utilizado por el pH-metro para obtener las lecturas del pH, ya que la limpieza de éste es muy importante para obtener lecturas exactas del aparato.
9. Después, se instala la celda electroquímica como se muestra en la Figura 5.3, en donde los electrodos de trabajo (Ti/TiO_2), contraelectrodo (barra de grafito) y el electrodo de referencia (electrodo saturado de calomel), son introducidos de manera vertical en la solución sujeta a estudio contenida en la celda, tratándose siempre, que no exista contacto entre los electrodos.
10. Primeramente, se realiza la conexión de la celda electroquímica con el potencióstato. Después, se verifica que las conexiones del potencióstato con la PC y el multímetro digital estén en perfectas condiciones. Esto es muy importante, ya que la PC almacenará los datos de la señal de excitación (barrido de potencial) registrados durante la voltamperometría cíclica efectuada a la solución bajo estudio, así como los datos de respuesta de corriente.

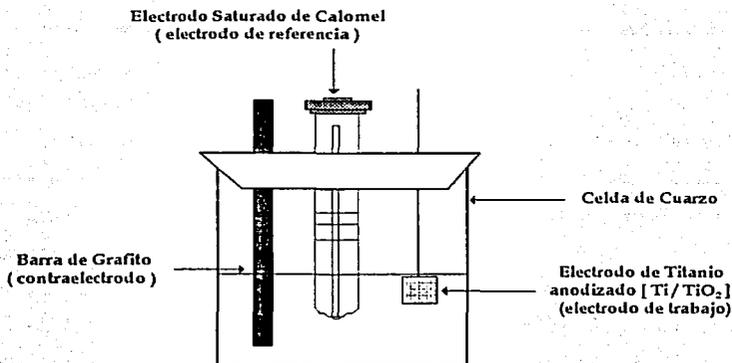


Figura 5.3 Celda típica para el estudio voltamperométrico de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de Titanio anodizado (Ti/TiO₂).

11. Una vez establecido el sistema de trabajo, el siguiente paso es realizar la voltamperometría cíclica a la solución, y en donde la secuencia es:

- Encender el multímetro digital y la PC.
- En la PC, activar el programa de computación que registrará los datos.
- Encender el potencióstato.
- Establecer en el panel de control del potencióstato el potencial inicial de barrido (E_i) y el potencial de barrido (E_f) para la voltamperometría.
- Tomar la lectura del potencial en reposo (E_{rep}) de la solución.

- Verificar que el potencióstato efectúe contacto con la interfase de la PC, para así cerciorarse que la PC obtendrá los datos de la voltamperometría cíclica.
- Indicar con exactitud en el panel de control del potencióstato la velocidad de barrido (mVs^{-1}) y la ventana de sensibilidad de corriente (en Amperes) que predominarán en el experimento.
- Para el experimento en oscuro como el realizado bajo iluminación se necesita introducir a la celda electroquímica en una caja de oscuridad total, la cuál tiene una entrada para el haz de luz de la lámpara utilizada en el experimento iluminado.
- Es muy importante colocar la celda electroquímica de tal manera, que el haz de luz de la lámpara utilizada en el experimento iluminado incida perpendicularmente a la superficie del fotoelectrodo de Ti/TiO_2 .
- Iniciar la voltamperometría cíclica (VC) de la solución, ya sea en condiciones de oscuridad o bajo iluminación.
- Al iniciar la VC, indicar en el panel de control del potencióstato, la función que realiza la ciclación continua entre los dos valores de potencial dados.
- Después de 3 ciclos realizados entre éstos valores de potencial, terminar con la voltamperometría cíclica.

12. Las condiciones de trabajo con las que se realizaron las experimentaciones en esta parte del estudio, son semejantes a las presentadas en el punto 11 de la sección 5.2.2.1 del experimento anterior (utilizándose como electrodo de trabajo un electrodo de platino). Estas condiciones son válidas tanto para los experimentos realizados en oscuro como para los hechos bajo iluminación.

Los parámetros de cada uno de los experimentos realizados pueden variar dependiendo de las condiciones del experimento.

En los primeros experimentos, se maneja una ventana de potencial de -2 V a $+2\text{ V}$ vs ESC, tanto para el electrolito soporte, como para la solución que contiene la

especie Mn^{2+} . Después, solamente se acotó la ventana de potencial de las soluciones que contienen la especie Mn^{2+} hasta obtener el voltamperograma de la reacción de oxidación de la especie entre los potenciales de -0.6 Volts hasta $+1.1$ V vs ESC (a pH 3 y 7). Esto, solamente para las soluciones que utilizan como electrolito soporte al Na_2SO_4 .

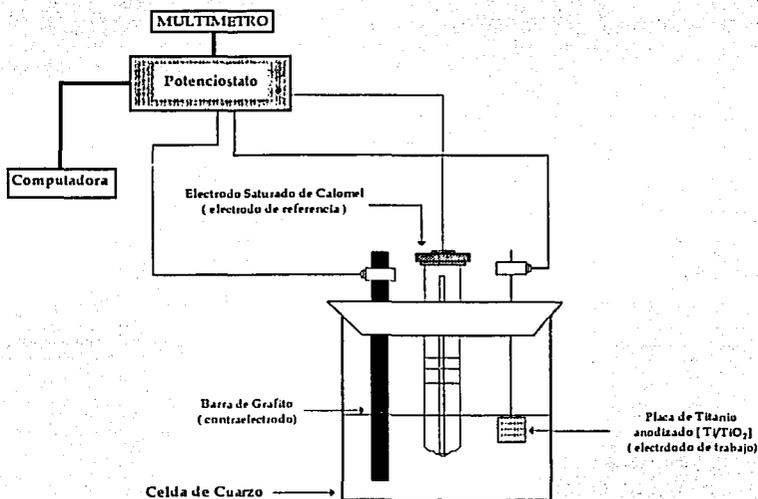


Figura 5.4 Sistema de trabajo en condiciones de oscuridad.

Además de encontrar la ventana de potencial adecuada para observar la reacción de oxidación del $Mn(II)$ sobre el electrodo de Ti/TiO_2 , se realizaron voltamperogramas de la reacción modificando la velocidad de barrido del experimento con valores de 5, 10, 20, 50 y 100 mVs^{-1} . Esto con el objetivo de determinar si la reacción de oxidación del $Mn(II)$ sobre la superficie de Ti/TiO_2 es

controlada por difusión u otro fenómeno de transporte, además de analizar la reversibilidad de la reacción. Haciéndolo para los dos valores de pH establecidos en el trabajo experimental. Estos experimentos sólo se realizaron para las soluciones de Mn^{2+} que emplean como electrolito soporte al Na_2SO_4 , ya que con él se encontró la señal más clara para obtener los voltamperogramas de la reacción bajo estas condiciones. Para cada nueva medición se repiten los pasos del 3 al 11.

Los resultados de los experimentos realizados bajo estos procedimientos se presentan en el siguiente capítulo.

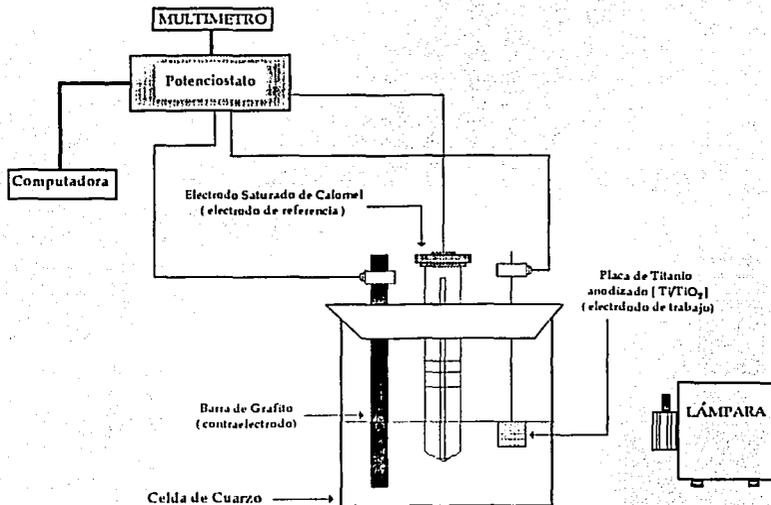


Figura 5.5 Sistema de trabajo en condiciones de iluminación.

Capítulo 6

Capítulo 6

" Resultados y Discusión "

A continuación se presentan los resultados generados de los experimentos llevados a cabo en este trabajo. La presentación se divide en dos partes.

- A. Resultados obtenidos por medio de la técnica de la voltamperometría cíclica. Los cuales se estructuraron en dos bloques: uno, los voltamperogramas obtenidos de los experimentos, utilizándose como electrodo de trabajo a un electrodo de platino (Pt); dos, aquellos correspondientes a los experimentos en donde el electrodo de trabajo es una placa de titanio anodizado (anatasa).
- B. Resultados de los estudios realizados a la superficie de Ti/TiO₂ (anatasa) bajo las diferentes condiciones de trabajo del fotoelectrodo, utilizándose la técnica de la microscopía electrónica de barrido.

6.1 Estudio voltamperométrico de la reacción

Un voltamperograma cíclico puede mostrar muchas formas que son dependientes de la rapidez relativa en transferencia de electrones, transporte de masa y de cualquier reacción química que ocurra en la superficie del electrodo de trabajo, lo que permite deducir información del proceso[47].

El análisis de un voltamperograma para deducir el comportamiento de una sustancia en determinadas condiciones, es más que una caracterización de la reversibilidad del proceso de transferencia de electrones de la reacción, ya que un voltamperograma hace posible observar la formación y el decremento de los intermediarios respectivos, e incluso proponer los productos de la reacción.

6.1.1 Estudio voltamperométrico utilizándose un electrodo de platino (Pt)

En este primer bloque se presentan los voltamperogramas que se obtuvieron para la oxidación de la especie Mn(II) sobre un electrodo de platino como electrodo de trabajo en la celda electroquímica.

En un principio se realizaron experimentos con 3 electrólitos soportes a una concentración 1 M:

- Cloruro de potasio (KCl).
- Nitrato de sodio (NaNO₃).
- Sulfato de sodio (Na₂SO₄).

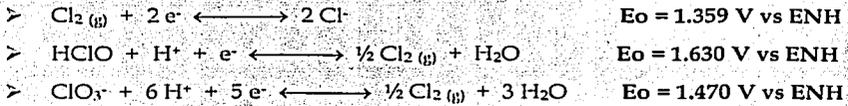
Esto con el fin de comparar cuál de ellos es el electrolito soporte que puede dar una señal más clara en los voltamperogramas del sistema en estudio. Además de verificarse que no exista alguna reacción que pueda perturbar el sistema en el rango de potencial para el cuál se piensa, debe encontrarse la reacción de oxidación de la especie Mn(II).

A continuación se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos del electrolito soporte cloruro de potasio (KCl) 1 M, así como de la solución de 0.001 M Mn(NO₃)₂ · 4 H₂O + 1 M de cloruro de potasio. Realizándose a dos diferentes valores de pH : 3 y 7.

Para los experimentos realizados con el cloruro de potasio 1 M, se utilizó una ventana de potencial de barrido de -2.0 a 2.0 V vs ESC. La velocidad de barrido utilizada es de 20 mVs⁻¹, además de realizar el barrido de potencial en dirección anódica.

En las figuras 6.1 y 6.1.1 puede apreciarse una voltamperometría cíclica típica del cloruro de potasio 1 M, a pH=3 y 7 respectivamente. En ellas se observa que a partir de un valor de potencial de +1.0 V vs ESC la pendiente de la

intensidad anódica cambia de una manera importante debido a las reacciones que presentan las especies de cloro en este rango de potencial:



Estas reacciones de oxidación se llevan a cabo en el ánodo, lo cuál interfiere en el estudio de la reacción de oxidación de la especie Mn(II), debido a que el electrolito soporte tiene respuesta dentro del rango de potencial en el que se efectúa la reacción bajo estudio.

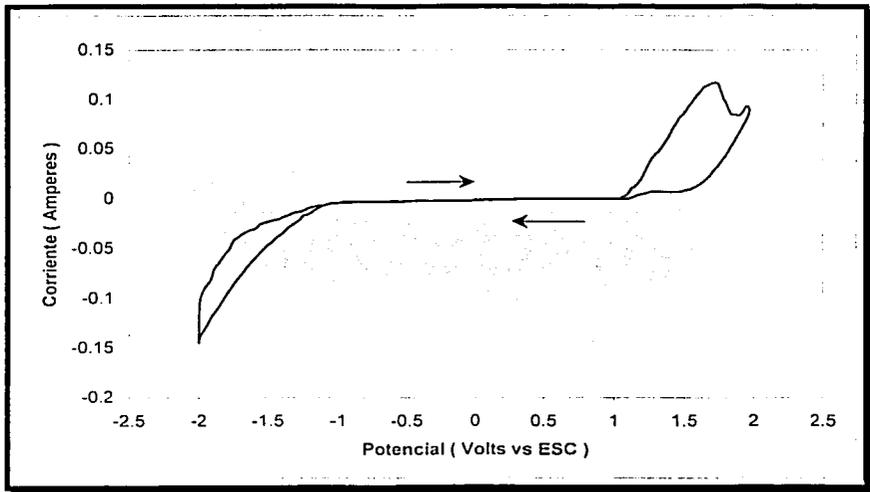


Fig. 6.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre platino (Pt) del cloruro de potasio (KCl) 1 M, a pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Dirección del Barrido: Anódico.

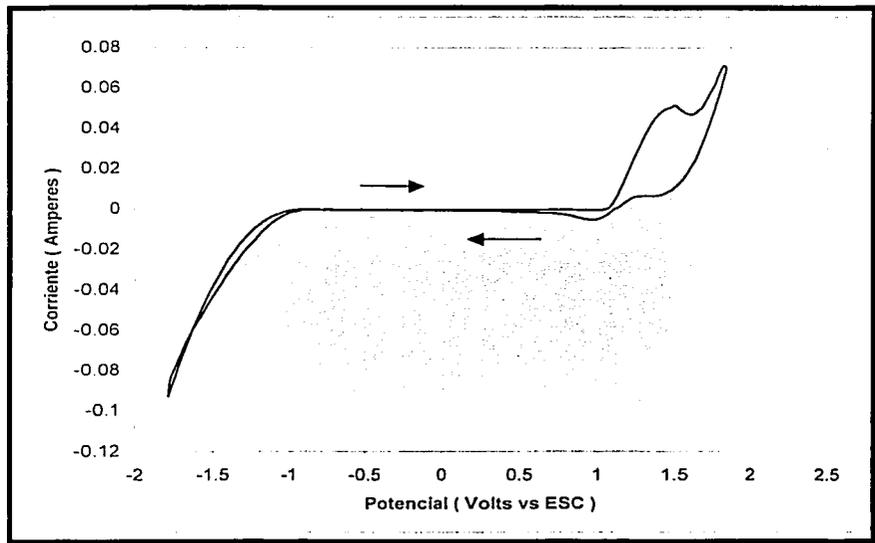


Fig. 6.1.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre platino (Pt) del cloruro de potasio (KCl) 1 M, a pH = 7, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Dirección del Barrido: Anódico.

Como consecuencia de las reacciones secundarias del cloro que se presentan en el ánodo de la celda electroquímica, puede observarse en la figura 6.1.2 que los voltamperogramas típicos obtenidos sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de cloruro de potasio como electrolito soporte, a pH = 3 (a) y pH = 7 (b) respectivamente, reflejan claramente la posibilidad de que las reacciones antes mencionadas de cloro intervienen dentro del rango de potencial en donde se espera obtener datos sobre la oxidación de la especie Mn(II) –basándonos en los datos proporcionados por el Diagrama de Pourbaix para las especies disueltas de manganeso–. Es por ello que el cloruro de potasio es descartado como electrolito soporte para los estudios subsiguientes.

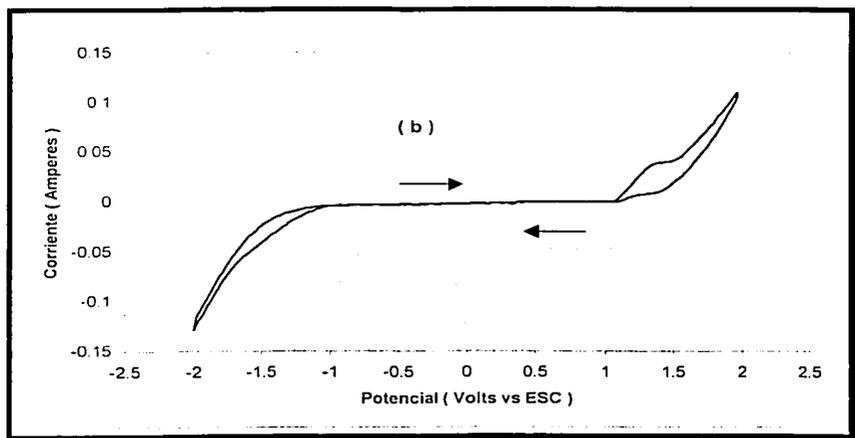
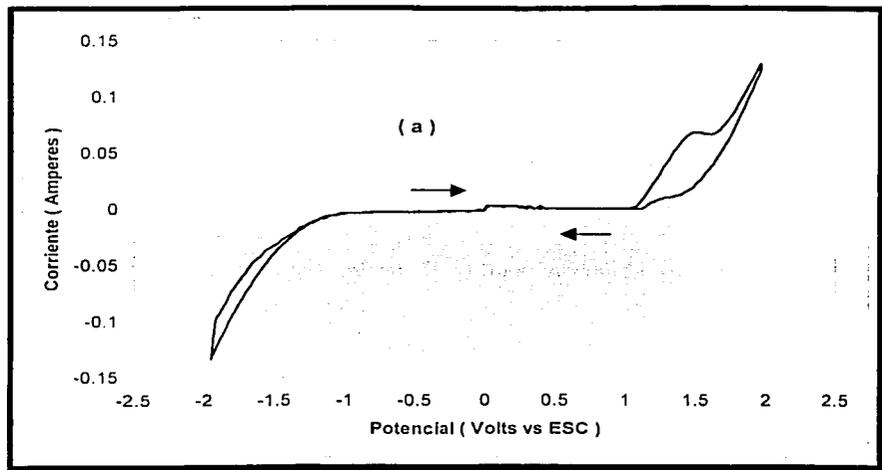


Fig. 6.1.2 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de cloruro de potasio (KCl) como electrolito soporte, a pH=3 (a) y pH=7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} . Dirección del Barrido: Anódico.

Cabe mencionar que durante, y tiempo después de la realización de la voltamperometría cíclica de la solución de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de cloruro de potasio como electrolito soporte a los dos pH's propuestos, se percibe un olor considerable a cloro que proviene de la celda electroquímica. Siendo éste más perceptible a un pH=3. También se observa la formación de un precipitado café oscuro en la solución a la cual se le efectúa la voltamperometría cíclica bajo estas condiciones y características (a pH 3 y 7).

El siguiente paso fue realizar la voltamperometría cíclica al electrolito soporte de nitrato de sodio (NaNO_3) para observar su utilidad en la obtención de datos electroquímicos para la reacción de oxidación de la especie Mn(II).

En la voltamperometría cíclica típica sobre la superficie de platino (Pt) del nitrato de sodio mostrada en las figuras 6.2 (a) y (b), se aprecia la posible utilidad del nitrato de sodio como electrolito soporte para el monitoreo de la reacción en estudio. Esto, tomándose como argumento el hecho que los voltamperogramas obtenidos a los pH's seleccionados para el trabajo experimental, presentan un aumento en la corriente anódica a partir del potencial de +1.6 V vs ESC. Por lo cual, se elimina la posibilidad de una intervención electroquímica del nitrato de sodio dentro del rango de potencial esperado para el sistema en estudio.

Al efectuarse la voltamperometría cíclica a la solución de Mn(II) utilizándose como electrolito soporte al nitrato de sodio, y dentro de un rango de potencial de +0.3 a 1.1 V vs ESC, se observa –figuras 6.2.1 (a) y (b)– que la corriente de pico anódico es apreciablemente mayor a la de pico catódico, siendo esto más apreciable en condiciones de pH=7 –figura 6.2.1 (b)– en la solución.

Existe una diferencia en cuanto al potencial en donde se presenta un cambio importante en la pendiente de la intensidad anódica entre las figuras 6.2.1 (a) y (b), ya que la oxidación se presenta súbitamente a pH=3 en un potencial de +0.92 V vs ESC y, en el experimento realizado a pH=7 el proceso de oxidación se observa cualitativamente más lento.

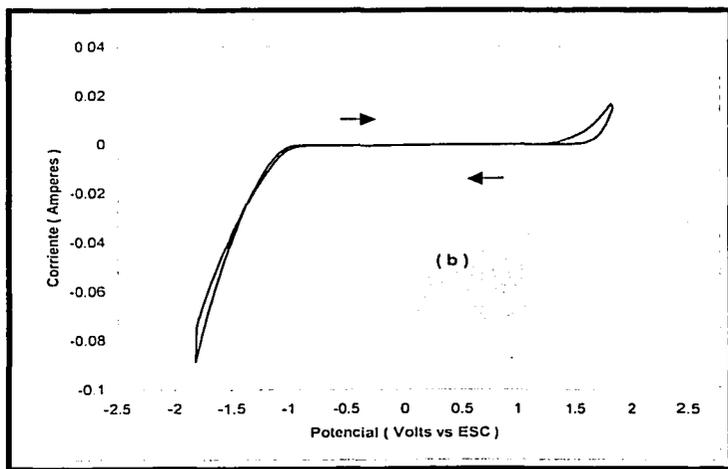
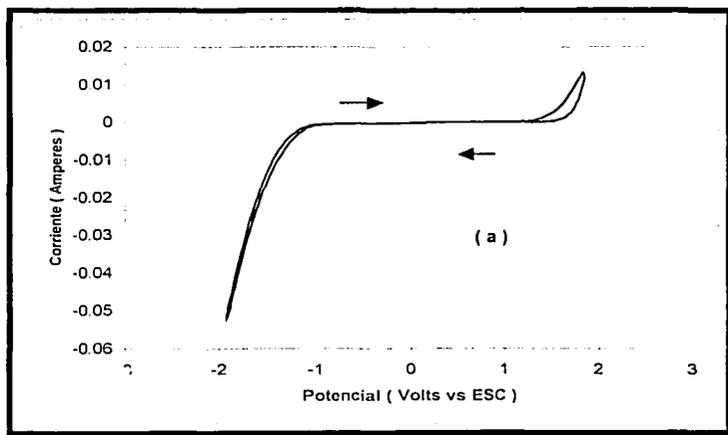


Fig. 6.2 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt del nitrato de sodio (NaNO₃) con una concentración de 1 M, a pH = 3 (a) y pH = 7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Dirección del Barrido: Anódico.

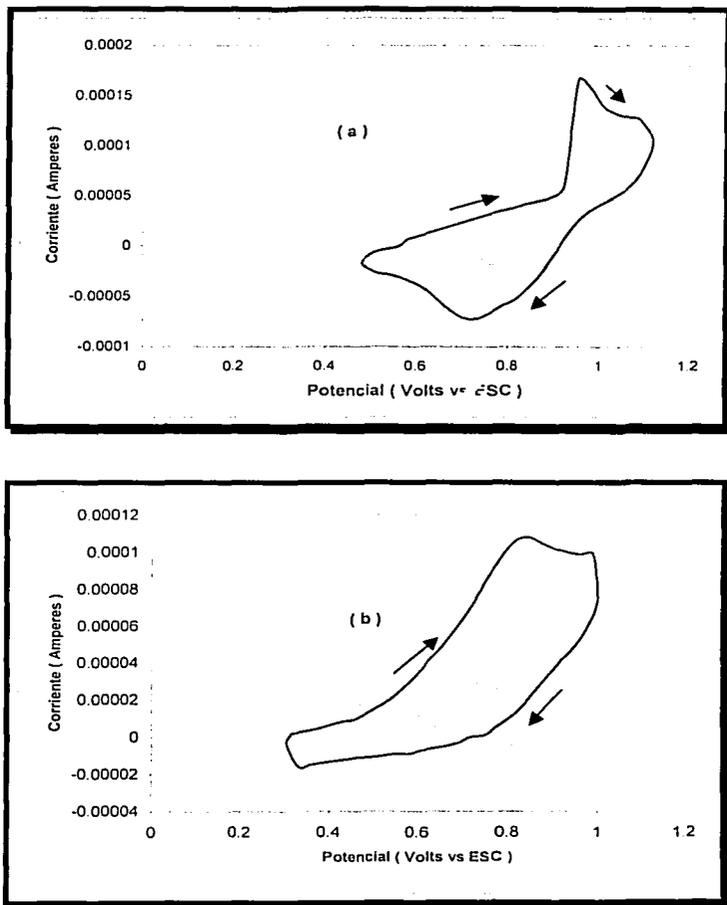


Fig. 6.2.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ + 1 M de nitrato de sodio ($NaNO_3$) como electrolito soporte, a pH = 3 (a) y pH = 7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Dirección del Barrido: Anódico.

Las características antes mencionadas de los voltamperogramas típicos obtenidos sobre platino (Pt) de 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ + 1 M de nitrato de sodio como electrolito soporte confirman lo que el Diagrama de Pourbaix contempla para las especies de manganeso en solución dentro los pH^s establecidos, pues se encuentra que para el experimento a pH=7 –figura 6.2.1 (b) – el potencial en donde la pendiente de la intensidad anódica cambia de forma importante es más pequeño en valor que el potencial encontrado para pH=3 –figura 6.2.1 (a) –. Esta diferencia de casi 0.6 V vs ESC entre estos dos potenciales, existe debido a la posibilidad de que especies de óxidos de manganeso se formen en la solución de estudio e intervengan en el proceso oxido-reductivo de la especie Mn(II) sobre la superficie de platino. En los voltamperogramas resultantes para los electrolitos soportes de cloruro de potasio, nitrato de sodio y sulfato de sodio, en donde se utilizó una ventana de potencial de barrido de -2.0 a 2.0 V vs ESC, se aprecia que a partir de un valor de potencial de -1.0 V vs ESC se presenta un aumento importante en la corriente catódica debido a la reducción del agua presente en la solución.

Después de realizar un considerable número de pruebas con soluciones de 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ y utilizándose como electrolitos soportes al nitrato y sulfato de sodio, para decidir cual de los dos sería el electrolito con el cual se trabajaría en el estudio voltamperométrico de la reacción, se determinó utilizar el sulfato de sodio ya que éste presentaba la señal más limpia para la voltamperometría cíclica de la reacción de oxidación de la especie Mn(II).

En las figuras 6.3 (a) y (b) se observa la voltamperometría cíclica típica del electrolito sulfato de sodio a pH=3 y 7 respectivamente, sobre una superficie de platino. En estos voltamperogramas se puede confirmar que el sulfato de sodio es un electrolito confiable para monitorear la reacción del Mn(II), ya que no hay posibilidad de una intervención electroquímica por parte del electrolito dentro del rango de potencial en donde se espera presenciar la reacción de oxidación de la especie Mn^{2+} .

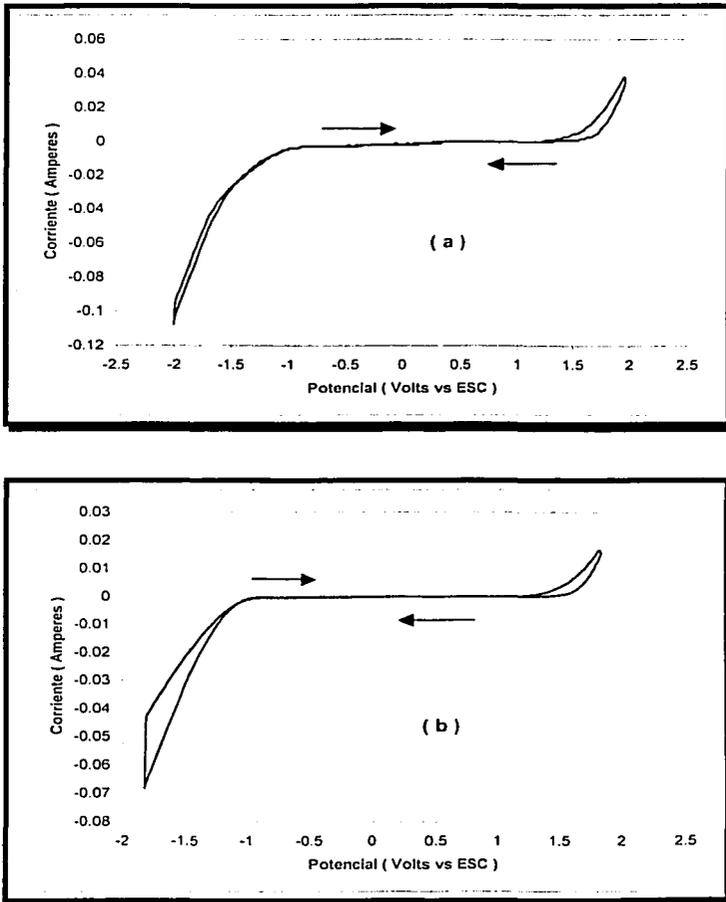


Fig. 6.3 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt del sulfato de sodio (Na_2SO_4) con una concentración de 1 M, a pH = 3 (a) y pH = 7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} . Dirección de Barrido: Anódico.

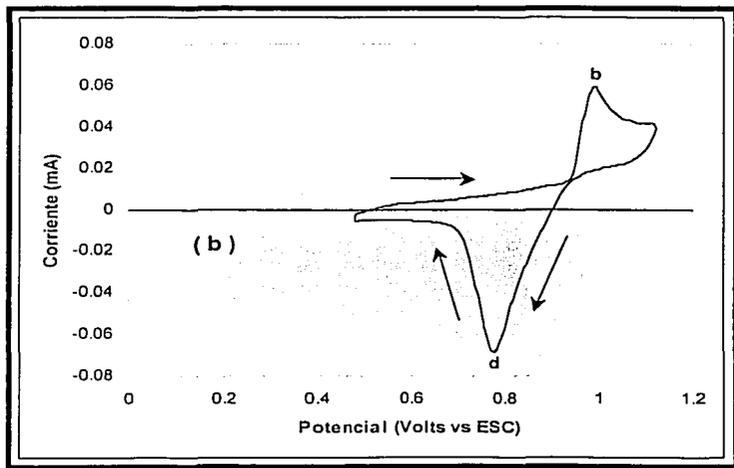
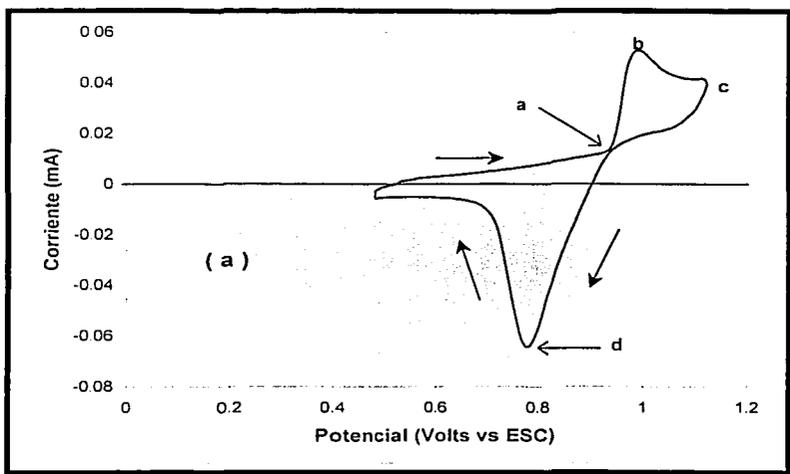


Fig. 6.3.1.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 5 mV s^{-1} (a) y 10 mV s^{-1} (b). Dirección de Barrido: Anódico.

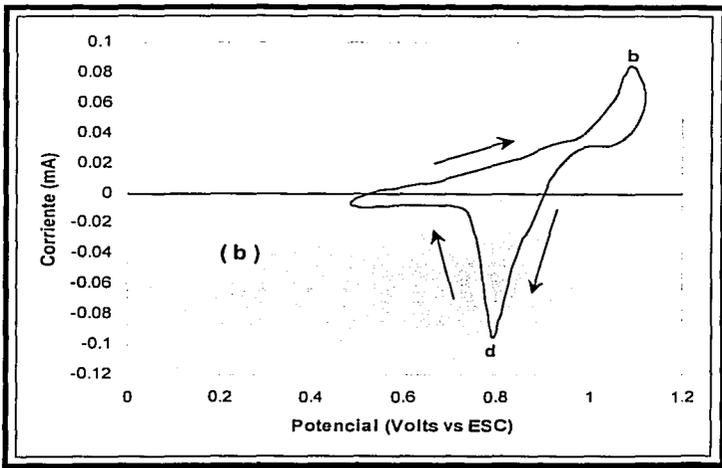
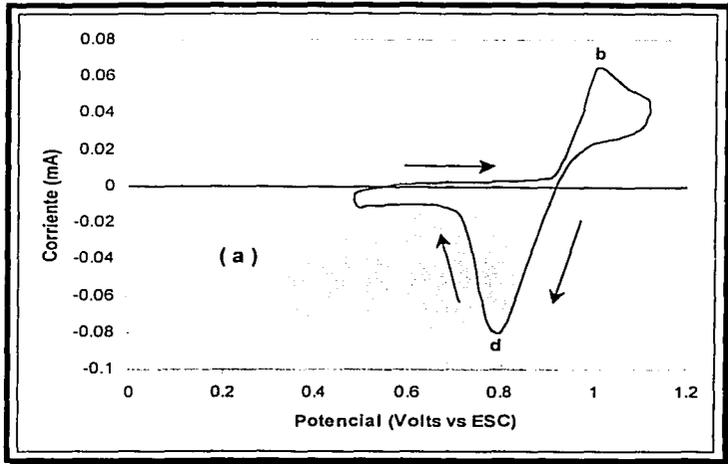


Fig. 6.3.1.2 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} (a) y 50 mVs^{-1} (b). Dirección de Barrido: Anódico.

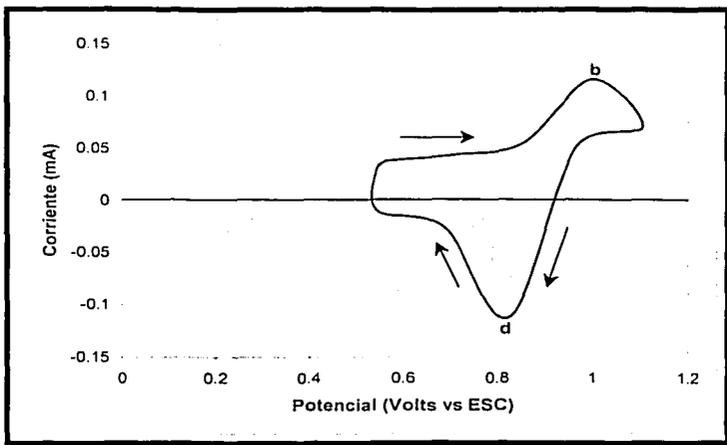


Fig. 6.3.1.3 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 100 mVs^{-1} . Dirección de Barrido: Anódico.

La figura 6.3.1.1 (a) muestra la voltamperometría cíclica típica cuando una solución de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH=3. El electrodo de trabajo es un electrodo estacionario de platino y el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomel (ESC) con un $E = 0.2476 \text{ V}$. Se observa corriente anódica en la dirección del barrido a partir de un potencial de $+0.54 \text{ V vs ESC}$.

Cuando el potencial llega al punto "a", que corresponde a un valor de $+0.95 \text{ V vs ESC}$, se desarrolla una corriente anódica importante debida a la oxidación del ión Mn^{2+} a la especie MnO_2 .

La reacción en el ánodo (electrodo de platino) es entonces:



En la región entre el potencial de +0.95 V vs ESC y el punto "b" (pico de corriente anódica), tiene lugar un rápido aumento en la intensidad de corriente a medida que la concentración superficial de la especie Mn^{2+} se hace cada vez menor en la superficie del electrodo de platino.

Después del punto "b" la intensidad de corriente anódica disminuye a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo de platino. Al llegar el barrido de potencial al punto "c" en donde se ubica el potencial de inversión (E_h) a +1.1 V vs ESC, se presenta en el voltamperograma un cambio de dirección en el barrido. Sin embargo, la intensidad sigue siendo anódica, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente positivos para producir la oxidación del Mn(II).

Una vez que el potencial es el conveniente para que la oxidación de la especie Mn(II) no pueda ocurrir, la corriente cae a cero y en ése momento pasa a ser catódica. La intensidad catódica resulta de la reducción del MnO_2 que se ha acumulado en la superficie del electrodo de platino durante el barrido de avance. Esta intensidad catódica da un pico (punto "d") y después disminuye a medida que el MnO_2 se consume en la reacción catódica.

Para las figuras 6.3.1.1 (b), 6.3.1.2 (a y b) y 6.3.1.3 se presenta un comportamiento similar de los voltamperogramas. Las diferencias radican principalmente en la ubicación y valor de los puntos a, b (E_{pa} , i_{pa}), c y d (E_{pc} , i_{pc}) dentro de éstos. Probablemente debido a una caída óhmica resultado de la resistencia eléctrica que presenta la solución.

En la figura 6.3.1.4 se observa un voltamperograma que compara el estudio realizado al sistema sobre un electrodo de platino (Pt) a un pH=3 y con diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 50 y 10 mVs^{-1}). Este gráfico permite visualizar que la intensidad de pico anódico tanto como la intensidad de pico catódico, aumentan conforme se ve incrementada la velocidad de barrido con la que fue realizada la voltamperometría cíclica.

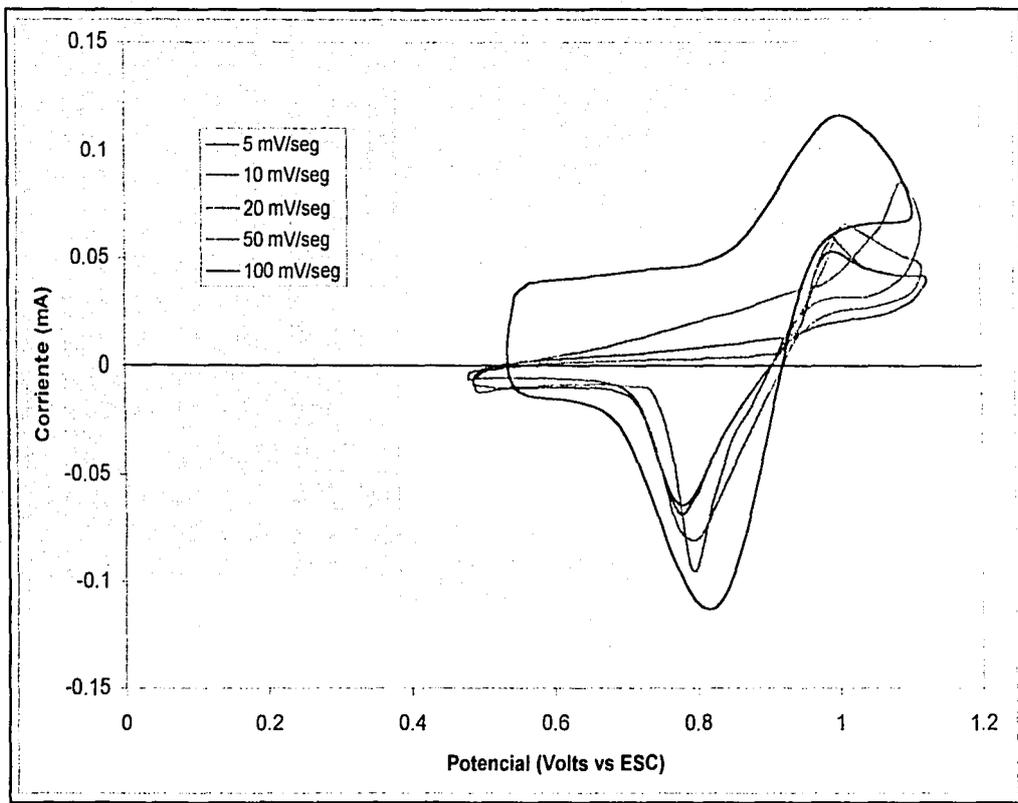


Fig. 6.31.4 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 3, con una velocidad de barrido igual a 5 mVs^{-1} (—), 10 mVs^{-1} (---), 20 mVs^{-1} (- · -), 50 mVs^{-1} (- · -) y 100 mVs^{-1} (—).

Los datos electroquímicos obtenidos de los voltamperogramas mencionados se presentan en la tabla 6.1 descrita a continuación.

Tabla 6.1 Parámetros electroquímicos de las voltamperometrias cíclicas del 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ realizadas sobre un electrodo de platino, utilizándose como electrolito soporte Na_2SO_4 1 M y @ pH = 3.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.3.1.1 (a)	0.9750	0.7750	5.750×10^{-5}	8.222×10^{-5}	5 mVs ⁻¹
6.3.1.1 (b)	0.9937	0.7875	6.214×10^{-5}	8.625×10^{-5}	10 mVs ⁻¹
6.3.1.2 (a)	1.0000	0.8000	6.102×10^{-5}	1.005×10^{-4}	20 mVs ⁻¹
6.3.1.2 (b)	1.1081	0.8000	9.000×10^{-5}	1.233×10^{-4}	50 mVs ⁻¹
6.3.1.3	1.0000	0.8000	1.050×10^{-4}	1.500×10^{-4}	100 mVs ⁻¹

Velocidad de Barrido	$v^{1/2}$	$E^{0'}$ (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{pa/c}$ (Volts)
5 mVs ⁻¹	2.236067	0.87500	0.6993	0.2000
10 mVs ⁻¹	3.162277	0.89060	0.7204	0.2062
20 mVs ⁻¹	4.472135	0.90000	0.6071	0.2000
50 mVs ⁻¹	7.071067	0.95405	0.7299	0.3081
100 mVs ⁻¹	10.00000	0.90000	0.6562	0.2000

Nota: $E^{0'}$ y $\Delta E_{pa/c}$ vs ESC. $E^{0'}$ se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

A partir de los parámetros electroquímicos de los voltamperogramas de la tabla 6.1 se lleva a cabo un análisis para recavar información sobre la reversibilidad o irreversibilidad de la reacción, así como de la naturaleza de la oxidación del Mn(II) bajo estas condiciones. Los valores obtenidos de $\Delta E_{pa/c}$ para este experimento (pH=3), demuestran que el sistema en estas condiciones de trabajo es termodinámicamente irreversible[50, 53].

Como primer paso, se realizan las gráficas de la intensidad de corriente catódica y anódica, en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, figura 6A y 6B respectivamente, para establecer si el sistema en estudio está gobernado por un transporte difusional.

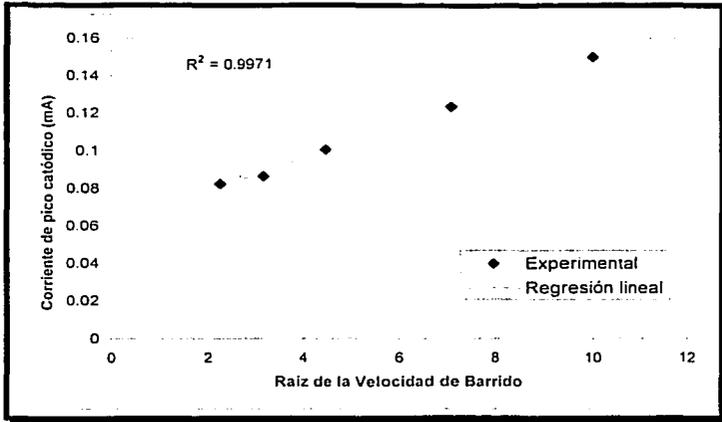


Figura 6A Corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 3$.

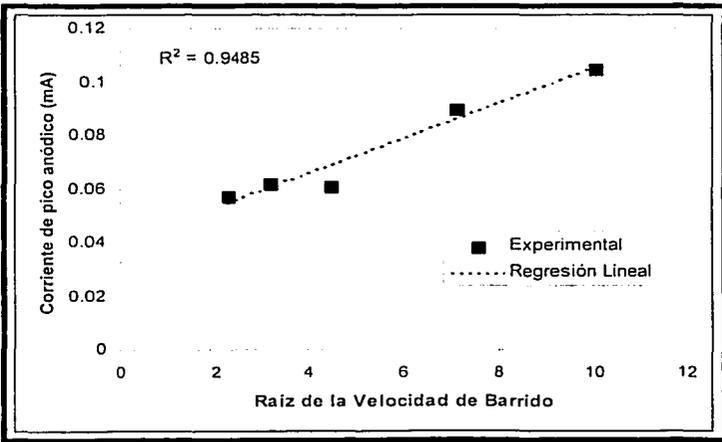


Figura 6B Corriente de pico anódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 3$.

En las figuras 6A y 6B se aprecia la tendencia lineal de la función correspondiente entre estas variables, corroborándose así, el hecho de que las intensidades de pico tienen una relación directamente proporcional con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Esta linealidad en la función, permite decir que el transporte de los materiales electroactivos dentro de la celda son controlados por el fenómeno de difusión[50, 53]. Lo cual implica que el proceso oxido-reductor de la especie Mn(II) está gobernado por la concentración de los reactivos y productos en la superficie del electrodo de trabajo (Pt).

Para tener información sobre la existencia o no, de reacciones químicas acopladas a la reacción de oxidación de la especie Mn(II) sobre la superficie de platino, se recurre a realizar una gráfica de la relación i_{pa}/i_{pc} como función del logaritmo de la velocidad de barrido. En la gráfica (figura 6C) se observa una tendencia decreciente del valor de la relación i_{pa}/i_{pc} (menor a la unidad) conforme se incrementa el valor del logaritmo de la velocidad de barrido.

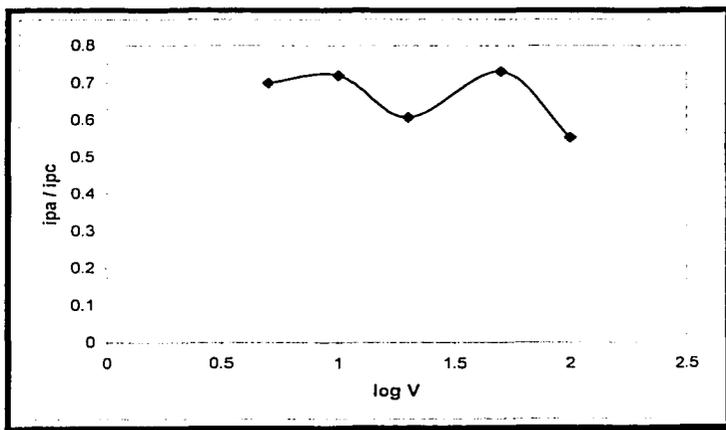


Figura 6C Relación de picos de corriente anódica/catódica como función de logaritmo de la velocidad de barrido para los resultados de la voltamperometría cíclica típica sobre un electrodo de platino del Mn(II) + sulfato de sodio como electrolito soporte, a un pH=3.

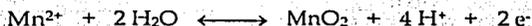
Para esta tendencia de la figura 6C se reporta[48, 53] un mecanismo EC (Electroquímico-Químico). Se ha reportado[40, 44] que la oxidación de la especie Mn(II) a Mn(IV) puede observarse con la presencia de un intermediario (MnOOH), que realiza la función de un sistema autocatalítico que podría explicar la gran corriente catódica que se presenta en los voltamperogramas realizados al sistema (a un pH=3), cuando la corriente anódica registrada es mucho menor.

Por lo tanto, se propone que el mecanismo de la oxidación de la especie Mn(II) para estas condiciones de trabajo en el sistema sea el siguiente:

Oxidación

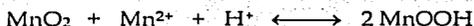
La especie Mn(II) llega al electrodo metálico de platino y se lleva a cabo la reacción sobre la superficie de éste, la cual se describe a continuación.

1.- Electroquímica



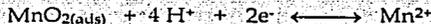
El MnO₂ se queda adsorbido sobre el electrodo de platino. La cara del electrodo que se presenta a la solución, permite que se efectúe una reacción química de reducción que probablemente se lleve a cabo con el Mn²⁺ que va llegando del seno de la solución, y en presencia de este microambiente ácido, se lleva a cabo la siguiente reacción.

2.- Química



Reducción

En el proceso de reducción (al momento de invertir el potencial de barrido en la voltamperometría cíclica), se está propiciando la reducción electroquímica.



En este proceso el MnO_2 deja sitios libres al desorberse del electrodo de platino, pero además tenemos la especie MnOOH formada químicamente en el proceso de oxidación, así que también se reduce electroquímicamente.



Esto propicia un aumento en el pico de corriente catódica de los voltamperogramas a estas condiciones, por lo que nunca se observa una relación de $i_{pa}/i_{pc}=1$, sino más bien menores a la unidad.

El mecanismo propuesto para la reacción de oxidación del Mn(II) sobre un electrodo de platino (Pt) a un $\text{pH}=3$, incorpora la especie MnOOH que el Diagrama de Pourbaix para el Manganeso no considera, pero que las investigaciones de la reacción bajo estudio en soluciones sintéticas si es reportada[42, 43, 45] como factible encontrar. Esta especie se forma en ambientes en donde se presenta una cantidad considerable de oxígeno disuelto.

Para las reacciones reductivas de disolución del MnO_2 y del compuesto MnOOH , que se consideran en el mecanismo de la reacción, se han observado cinéticas lentas[42, 43, 45], por lo que a las velocidades de barrido con que se efectuaron los experimentos es posible apreciar estas reacciones reflejadas en la parte catódica de los voltamperogramas. Con esto queda por entendido que el mecanismo de oxidación del Mn(II) no es de ninguna manera sencillo.

Para conseguir más información sobre el mecanismo electroquímico de la reacción química acoplada presente en el sistema a $\text{pH}=3$ -se decidió este pH por ser la condición a la que más se aproximan las aguas contaminadas y los sistemas de aguas naturales en donde el manganeso está presente[37, 40, 52]-, se llevo a cabo un experimento adicional (figura 6D).

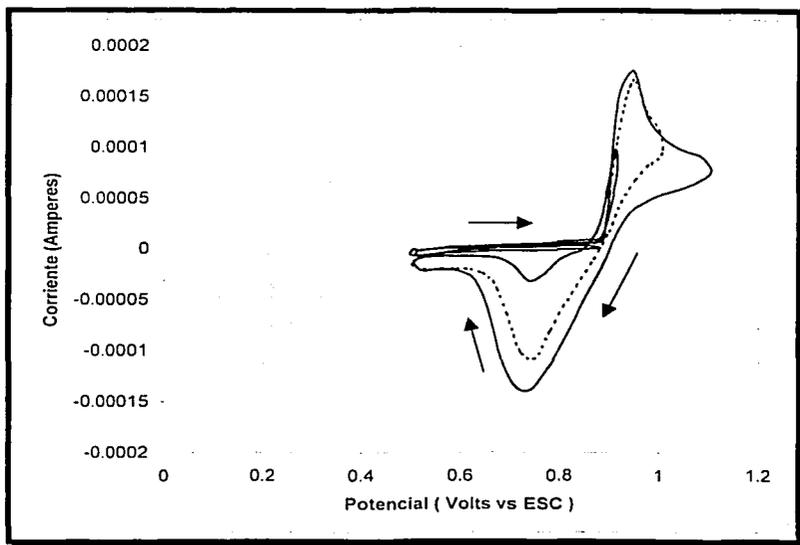


Figura 6D Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} . Dirección de Barrido: Anódico.

En este experimento, se realizaron diferentes cortes del potencial final (E_f) en la voltamperometría practicada al sistema ($0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio como electrolito soporte, a un pH = 3, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1}), a 0.8, 0.9, 1.0 y 1.1 V vs ESC.

Con ello se confirma la existencia de una reacción químicamente acoplada a la reacción de oxidación de la especie Mn(II), al visualizarse que en el potencial de corte 0.9 V vs ESC hay un perceptible pico catódico en el voltamperograma sin presentarse uno anódico importante.

Este fenómeno es debido a que se ha comenzado a producir MnO_2 electroquímicamente en el ánodo de la celda de trabajo. El MnO_2 producido

electroquímicamente, comienza de inmediato a reaccionar de manera química en la solución para dar origen al intermediario MnOOH , con lo que el pico catódico se ve incrementado.

A diferencia de lo que sucede con el experimento en el que el potencial final de la voltamperometría cíclica es 0.8 V vs ESC, en donde se aprecia que no existe reacción de oxidación de la especie Mn(II) y que por lo tanto tampoco se observa reducción; los experimentos en el que el potencial final de la voltamperometría cíclica es de 0.9, 1.0 y 1.1 V vs ESC, se puede apreciar como se lleva a cabo todo el mecanismo de oxidación del Mn(II) propuesto anteriormente, donde es condición importante que exista el MnO_2 .

Ahora se presentan los resultados que se obtuvieron de los experimentos realizados del sistema estudiado, en donde la variable que cambia respecto al experimento anterior es el valor de pH, el cual es de 7.

La figura 6.3.2.1 (a) muestra la voltamperometría cíclica típica cuando una solución de $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un $\text{pH}=7$. El electrodo de trabajo es un electrodo estacionario de platino y el electrodo de referencia es un electrodo saturado de calomel (ESC) con un $E = 0.2476 \text{ V}$.

Al potencial inicial de $+0.3 \text{ V vs ESC}$, se observa corriente anódica. Cuando el potencial llega al punto "a", que corresponde a un valor de $+0.72 \text{ V vs ESC}$, se desarrolla una corriente anódica importante debida a la oxidación del ión Mn^{2+} a la especie MnO_2 .

Por lo que la reacción en el ánodo (electrodo de platino) es entonces:



En la región entre el potencial de $+0.72 \text{ V vs ESC}$ y el punto "b", tiene lugar un rápido aumento en la intensidad de corriente a medida que la concentración

superficial de la especie Mn^{2+} se hace cada vez menor en la superficie del electrodo de platino. Después del punto "b" la intensidad de corriente anódica disminuye a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo de platino. Al llegar el barrido de potencial al punto "c" en donde se ubica el potencial de inversión (E_i) a +1.0 V vs ESC, se presenta en el voltamperograma un cambio de dirección en el barrido. Sin embargo, la intensidad sigue siendo anódica, debido a que los potenciales son todavía lo suficientemente positivos para producir la oxidación del Mn(II).

Una vez que el potencial es el conveniente para que la oxidación de la especie Mn(II) no pueda ocurrir, la corriente cae a cero. La intensidad catódica resulta de la reducción del MnO_2 que se ha acumulado en la superficie del electrodo de platino durante el barrido de avance. Esta intensidad catódica da un pico (punto "d") y después disminuye.

Una diferencia perceptible entre los voltamperogramas realizados a pH=3 y los efectuados a un pH=7, es la disminución en el valor del pico de intensidad catódica en estos últimos. Lo cual indica la existencia de un mecanismo diferente en la reacción de oxidación de la especie Mn(II) a pH=7, además de que otras especies de manganeso intervengan en el proceso de óxido-reducción de la especie en estudio.

Para ello se llevará a cabo una serie de tratamientos de los datos que se obtuvieron de los voltamperogramas realizados al sistema bajo condiciones de pH=7. Esto implica realizar gráficas en donde se pueda observar algunas de las características para poder plantear un modelo para el mecanismo electroquímico que se presume diferente al observado a un pH=3.

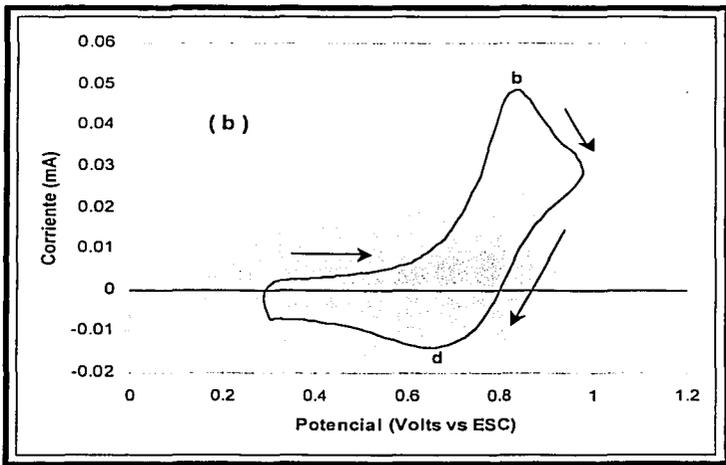
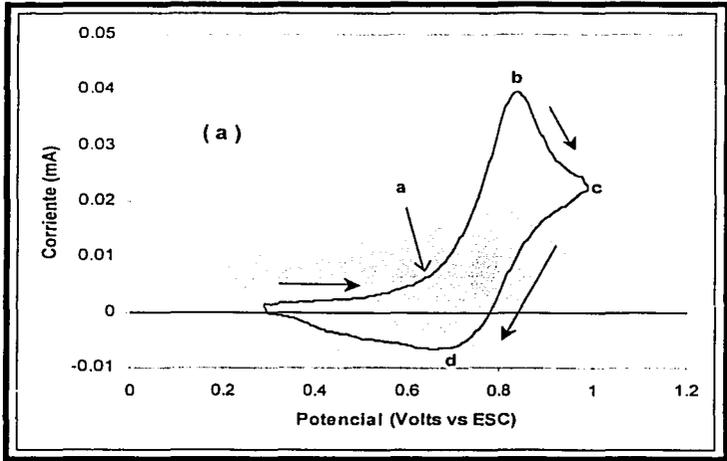


Fig. 6.3.2.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un $\text{pH} = 7$, y con una velocidad de barrido igual a 5 mVs^{-1} (a) y 10 mVs^{-1} (b). Dirección de Barrido: Anódico.

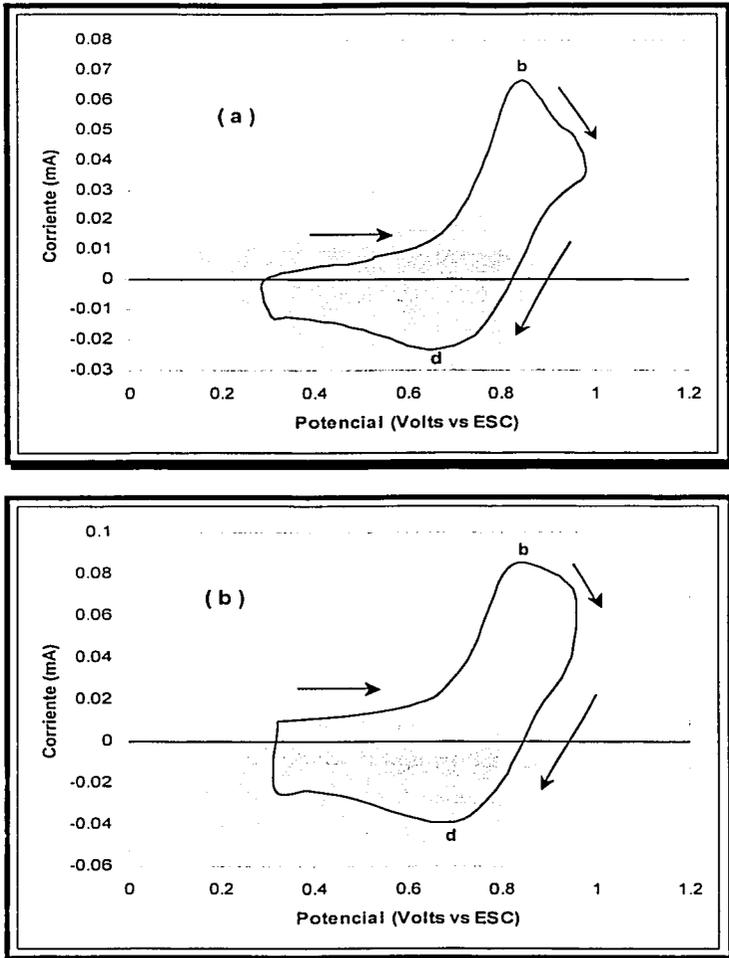


Fig. 6.3.2.2 Voltamperometría Ciclica típica sobre Pt de $0.001\text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O} + 1\text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 7, y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} (a) y 50 mVs^{-1} (b). Dirección de Barrido: Anódico.

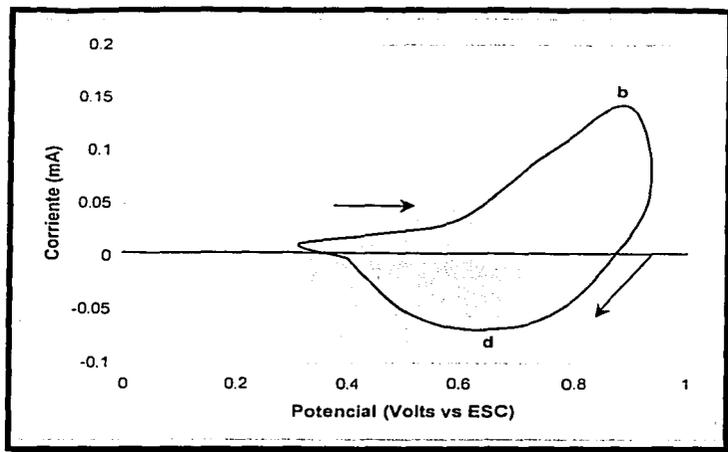


Fig. 6.3.2.3 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 7, y con una velocidad de barrido igual a 100 mVs^{-1} . Dirección de Barrido: Anódico.

Para las figuras 6.3.2.1 (b), 6.3.2.2 (a y b) y 6.3.2.3 se presenta un comportamiento de gran similitud entre los voltamperogramas obtenidos en estas condiciones experimentales. Las diferencias radican en principio en la ubicación de los puntos a, b, c y d dentro de éstos. En la figura 6.3.2.4 se observa una gráfica que compara los voltamperogramas realizados al sistema para monitorear la reacción de oxidación de la especie Mn(II) sobre un electrodo de platino a un pH=7, y con diferentes velocidades de barrido ($5, 10, 20, 50$ y 100 mVs^{-1}). Este tipo de gráficos comparativos nos permite ponderar en los dos casos (pH=3 y 7), que tanto puede influir la velocidad de barrido con la cual se realiza la voltamperometría cíclica del sistema en la tendencia que pueden presentar los parámetros electroquímicos más importantes en función del aumento de la velocidad de barrido.

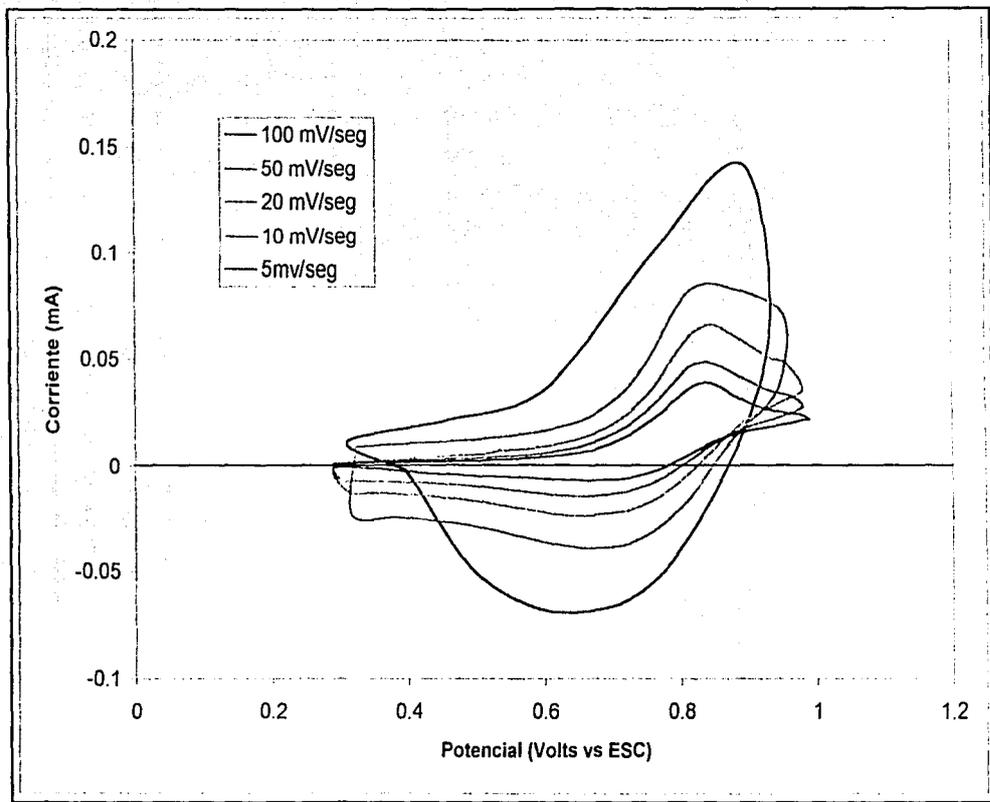


Fig. 6.3.24 Voltamperometría Cíclica típica sobre Pt de 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ + 1 M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a un pH = 7, con una velocidad de barrido igual a 5 mVs^{-1} (—), 10 mVs^{-1} (---), 20 mVs^{-1} (- · - ·), 50 mVs^{-1} (— —) y 100 mVs^{-1} (—).

Los datos electroquímicos obtenidos de los voltamperogramas mencionados se presentan en la tabla 6.2 descrita a continuación.

Tabla 6.2 Parámetros electroquímicos de los voltamperogramas del 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ realizados sobre un electrodo de platino, utilizándose como electrolito soporte Na_2SO_4 1 M y @ pH = 7.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.3.2.1 (a)	0.8350	0.6650	3.917×10^{-5}	2.015×10^{-5}	5 mVs^{-1}
6.3.2.1 (b)	0.8410	0.6620	4.002×10^{-5}	2.871×10^{-5}	10 mVs^{-1}
6.3.2.2 (a)	0.8450	0.6600	6.692×10^{-5}	3.527×10^{-5}	20 mVs^{-1}
6.3.2.2 (b)	0.8350	0.6820	8.123×10^{-5}	4.586×10^{-5}	50 mVs^{-1}
6.3.2.3	0.8920	0.6730	1.482×10^{-4}	5.674×10^{-5}	100 mVs^{-1}

Velocidad de Barrido	$v^{1/2}$	E^0 (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{p/c}$ (Volts)
5 mVs^{-1}	2.236067	0.7500	1.9439	0.1700
10 mVs^{-1}	3.162277	0.7515	1.3939	0.1790
20 mVs^{-1}	4.472135	0.7525	1.8973	0.1850
50 mVs^{-1}	7.071067	0.7585	1.7712	0.1530
100 mVs^{-1}	10.00000	0.7825	2.6119	0.2190

Nota: E^0 y $\Delta E_{p/c}$ vs ESC. E^0 se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

Con los datos de la tabla anterior se procede a realizar una serie de gráficos para entender las diferencias que existen entre las dos condiciones de pH que presenta el sistema. Para los dos experimentos realizados (pH=3 y 7) sobre la superficie del electrodo de platino, se observa según las figuras 6A, 6B, 6E y 6F (las cuales presentan una tendencia lineal), que el proceso oxido-reductivo de la especie Mn(II) bajo estas condiciones está gobernado en un principio por el fenómeno de difusión.

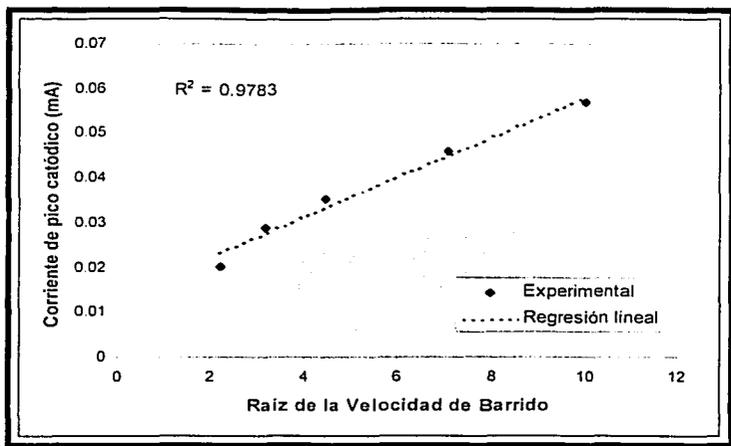


Figura 6E Corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ + 1 M de Na_2SO_4 , a un pH = 7.

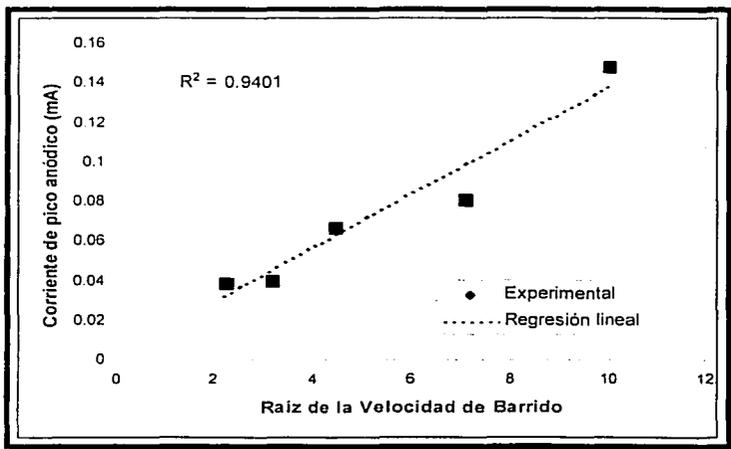


Figura 6F Corriente de pico anódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ + 1 M de Na_2SO_4 , a un pH = 7.

Por otro lado, en la figura 6G existe una tendencia que se reporta [48, 53] como un mecanismo CE (Químico -Electroquímico). Lo cual contrasta con lo obtenido para las condiciones de trabajo para el mismo sistema electroquímico, pero con un pH=3, ya que en la figura 6C se encuentra una tendencia reportada [50, 53] de un mecanismo EC.

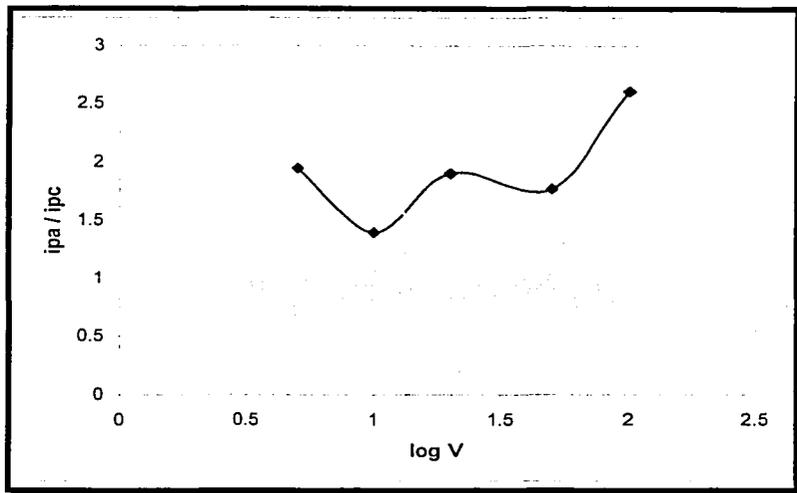


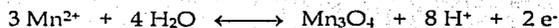
Figura 6G Relación de picos de corriente anódica/catódica como función del logaritmo de la velocidad de barrido para los resultados de la voltamperometría cíclica típica sobre platino del Mn(II) + sulfato de sodio como electrolito soporte, a un pH=7.

La teoría de que en la oxidación del Mn^{2+} bajo condiciones de pH=3 y 7 tienen mecanismos electroquímicos diferentes en los que intervienen otras especies (oxidadas) de manganeso, está basada en la información proporcionada en el Diagrama de Pourbaix del Manganeseo[46].

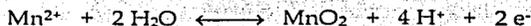
Para el caso del sistema en el que el pH=7, se propone el siguiente proceso CE de oxidación para la especie Mn(II):

1.- Se piensa en la formación de especies solubles[46], que abandonan la interfase del electrodo hacia el seno de la solución durante la oxidación, por lo que al momento de la reducción no se recuperan, ya que se encuentran lejos de la zona de reacción. Es por ello, que la corriente de pico catódico que se observa es menor con relación a la corriente de pico anódico.

2.- Estas especies solubles, principalmente oxi-hidróxidos de manganeso, probablemente se producen en el electrodo a partir del Mn(II) que llega al electrodo de platino. Aunado a esto, otras especies de manganeso que se encuentran en la solución y que existen dado el pH que prevalece en el sistema, llegan al electrodo y se oxidan electroquímicamente. Algunas de las posibles reacciones que se pueden llevar a cabo en el sistema, ya sea vía química o electroquímica, son las siguientes.



3.- Todas estas posibles reacciones son parte de un complejo mecanismo Químico que se efectúa previamente a la reacción electroquímica de oxidación de la especie Mn(II) sobre el electrodo de trabajo.



También el O₂ disuelto podría tomar parte en este complejo mecanismo de reacción.

6.1.2 Estudio voltamperométrico utilizándose un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa)

Para esta segunda parte del estudio de la reacción de oxidación del Mn(II), se presentan los resultados que se obtuvieron bajo condiciones de oscuridad e iluminación sobre un electrodo de titanio anodizado.

Para esta serie de experimentos con el electrodo anodizado de titanio, se realizan en primera instancia, las voltamperometrías cíclicas a los tres electrolitos soportes probados con anterioridad para el experimento sobre el electrodo de platino, a una concentración 1 M, siendo éstos:

- Cloruro de potasio (KCl).
- Nitrato de sodio (NaNO₃).
- Sulfato de sodio (Na₂SO₄).

Para el caso del electrolito soporte cloruro de sodio se encuentra que tiene reacciones secundarias de la especie de cloro, al igual que sobre el electrodo de platino. Esto sucede en el rango de potencial en donde es probable que se desarrolle la reacción de oxidación del Mn(II). Por lo que los voltamperogramas que se obtuvieron no son incluidos en estos resultados.

En las figuras 6.4.1 (a) y (b), se presentan los voltamperogramas del electrolito soporte nitrato de sodio a un pH=3 y 7 respectivamente. Mostrándose en cada una de las figuras el voltamperograma correspondiente al experimento realizado bajo condiciones de iluminación y el de oscuridad, con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. De la misma manera se presentan los resultados para el electrolito soporte sulfato de sodio en las figuras 6.4.2 (a) y (b). En ellos se observa que no hay ninguna reacción secundaria que intervenga dentro del rango de potencial en la que se lleva a cabo la voltamperometría cíclica de estos experimentos (-2.0 a +2.0 V vs ESC)y tampoco en el intervalo de potencial en donde se puede presentar la reacción en estudio (-0.3 a +1.0 V vs ESC).

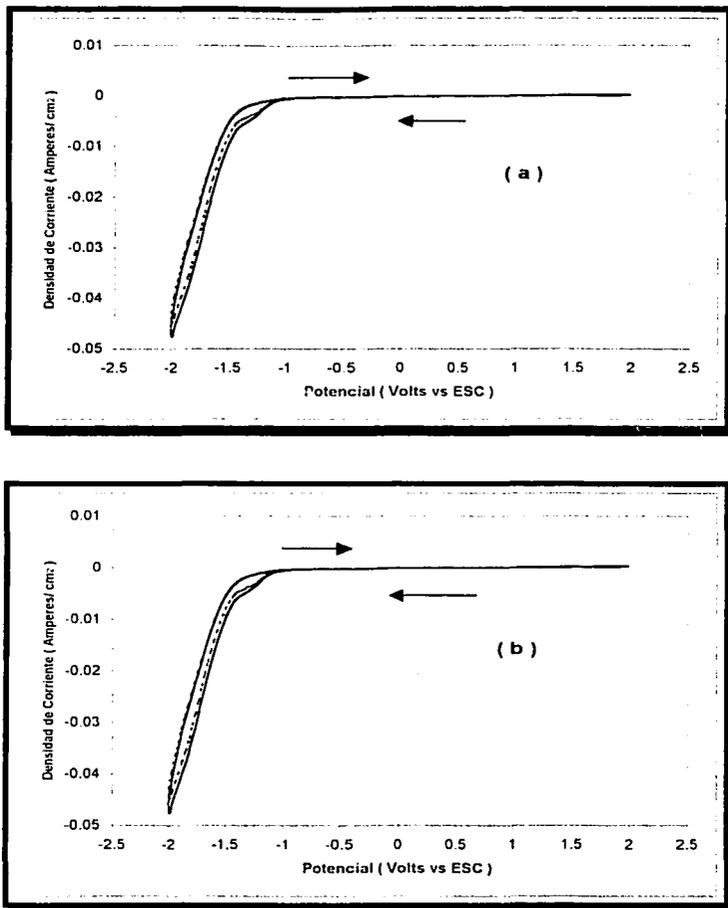


Fig. 6.4.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO_2 anatasa) del nitrato de sodio (NaNO_3) con una concentración de 1 M, a $\text{pH}=3$ (a) y $\text{pH}=7$ (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} . Experimento en oscuro (- - -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

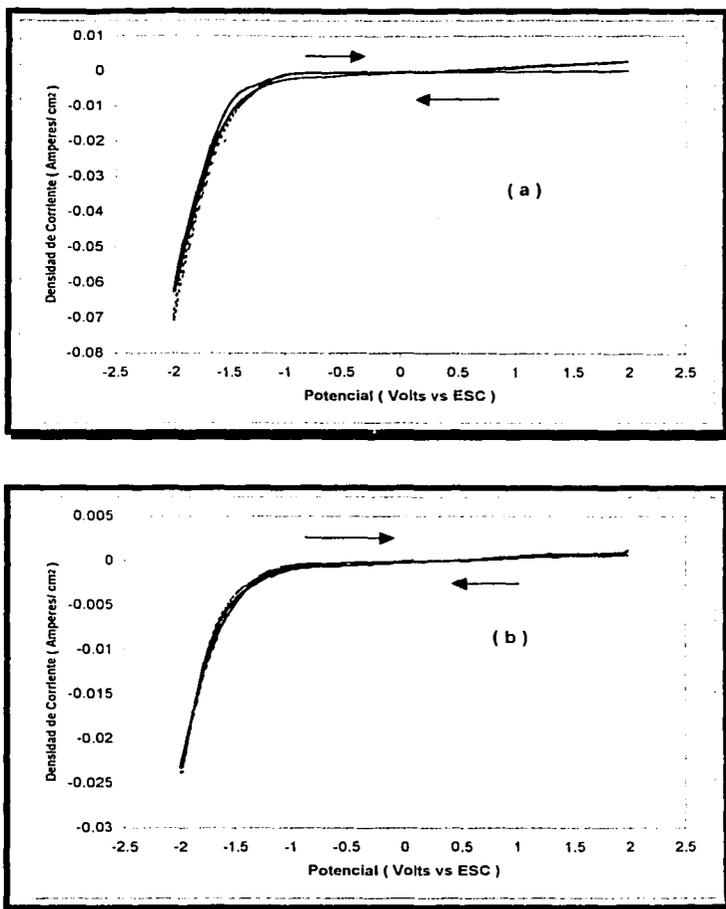


Fig. 6.4.1.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa) de 0.001 M Mn(NO₃)₂•4 H₂O + 1 M de nitrato de sodio (NaNO₃) como electrolito soporte, a pH=3 (a) y pH=7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Experimento en oscuro (- -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

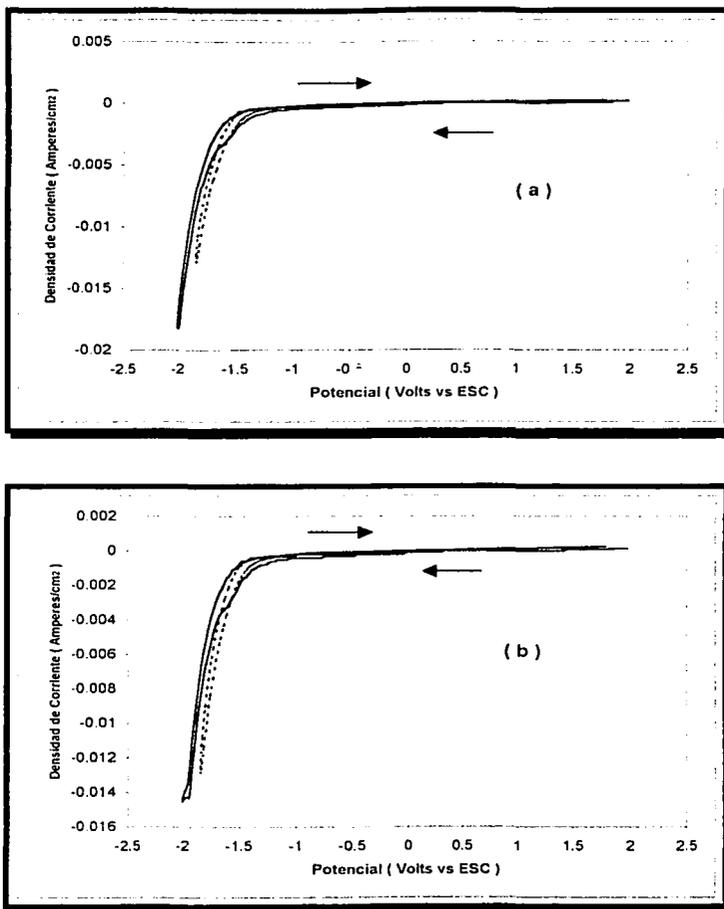


Fig. 6.4.2 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa) del sulfato de sodio (Na₂SO₄) con una concentración de 1 M, a pH=3 (a) y pH=7 (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹. Experimento en oscuro (- -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

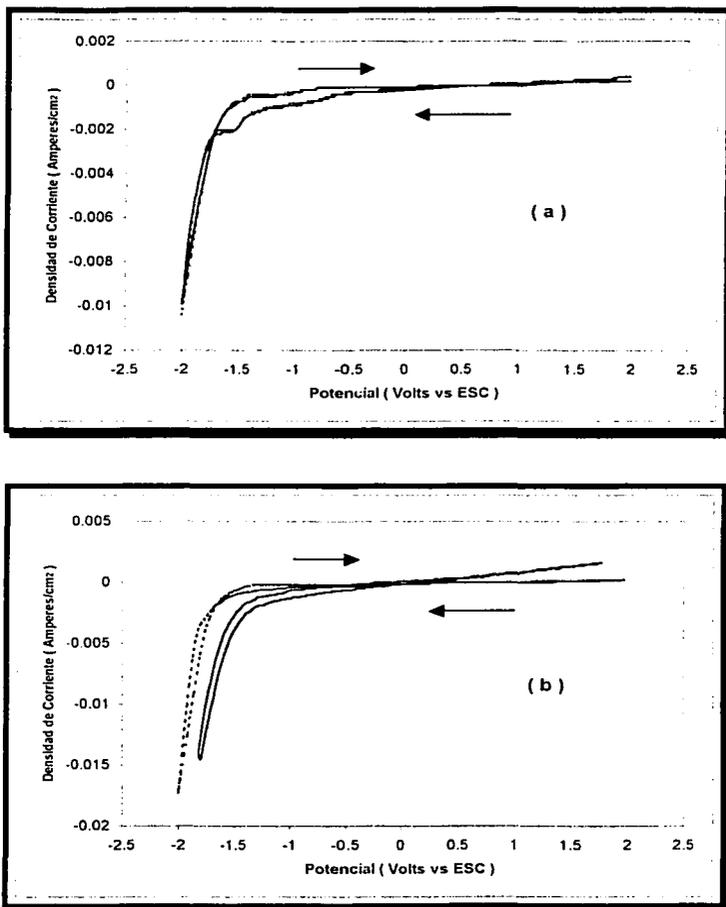


Fig. 6.4.2.1 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO_2 anatasa) de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte, a $\text{pH}=3$ (a) y $\text{pH}=7$ (b), y con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} . Experimento en oscuro (---) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

Después de realizarle la voltamperometría cíclica a los dos electrolitos soportes seleccionados (nitrato y sulfato de sodio) para esta parte del experimento a los dos valores de pH establecidos, se efectuó la voltamperometría cíclica de la solución (0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) bajo estudio con nitrato de sodio –figura 6.4.1.1 (a) y (b)– y con sulfato de sodio –figura 6.4.2.1 (a) y (b)– como electrolitos soportes. Estos experimentos se realizaron bajo condiciones de iluminación y oscuridad, dentro de un rango de potencial de -2.0 a +2.0 V vs ESC.

Para tratar de acotar la ventana de potencial en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del Mn(II) sobre la superficie del electrodo de titanio anodizado a cada uno de los valores de pH, fue necesario realizar una serie de pruebas, ya que no se sabía entre que valores se encontraba. Al avanzar en las pruebas con la voltamperometría cíclica, se llegó al resultado antes mencionado, el cual es de -0.3 a +1.0 V vs ESC.

Dentro de estas pruebas se observó que con el sulfato de sodio como electrolito soporte se obtenía una señal más clara de la voltamperometría cíclica del sistema en comparación con el nitrato de sodio, al igual que con lo que sucedió en los experimentos sobre el electrodo de platino.

Por lo tanto, los resultados de las voltamperometrías cíclicas típicas obtenidas de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) en las diferentes condiciones de trabajo, y que se presentaran a continuación, tienen como electrolito soporte al sulfato de sodio con una concentración 1 M.

Semejante al experimento que se realizó sobre el electrodo de platino (presentado en la sección anterior), en esta sección, los experimentos que se llevaron a cabo también fueron practicados a valores diferentes de velocidad de barrido (5, 10, 20, 50 y 100 mVs^{-1}) bajo las condiciones de iluminación y oscuridad.

Con estos resultados, se intenta proponer electroquímicamente y de una manera factible, el mecanismo de la reacción que se efectúa en la superficie del electrodo de titanio anodizado, además de analizar cualitativamente los

principales factores electroquímicos que revelen la reversibilidad o irreversibilidad que presentase la reacción de oxidación del Mn(II) bajo las condiciones de trabajo.

En primera instancia se muestran los resultados producidos, en donde el pH prevaleciente del sistema es de un valor igual a 3. Dadas las circunstancias del experimento y sus resultados, no se puede realizar una descripción general de los voltamperogramas obtenidos a las diferentes velocidades de barrido.

La diferencia más perceptible entre los voltamperogramas obtenidos de las figuras 6.4.2.2 (b) y 6.4.2.3 (a), radica en que la figura 6.4.2.2 (b) presenta una pendiente mayor de corriente anódica, además de tener el potencial de pico anódico en un valor menor con relación al voltamperograma de la figura 6.4.2.3 (a).

Con esto, la morfología de los voltamperogramas en la zona anódica es diferente y se observa por la distancia existente entre el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de inversión (E_i). Este comportamiento se presenta en el experimento en condiciones de iluminación, tanto como en el experimento realizado en oscuridad. Cabe hacer mención, que para los voltamperogramas que se obtuvieron a las diferentes velocidades de barrido, existe una tendencia en la que el valor de i_{pa} e i_{pc} bajo condiciones de iluminación es mayor que en condiciones de oscuridad. Esto da la pauta para aseverar que existe una fotorrespuesta en la superficie del electrodo de titanio anodizado mientras se realiza la reacción en estudio bajo condiciones de irradiación de luz UV-visible.

Para la figura 6.4.2.3 (b) -50 mVs^{-1} la señal que se obtiene del voltamperograma muestra una señal plana, pero con la presencia de una pendiente, tanto para la corriente anódica como para la catódica y bajo las condiciones de oscuridad e iluminación. Probablemente las reacciones que se llevan a cabo en el sistema para estas condiciones, tengan una estrecha relación con la velocidad de barrido, ya que se para velocidades bajas, se puede observar que los picos de corriente anódica y catódica son más pronunciados que a velocidades altas de barrido.

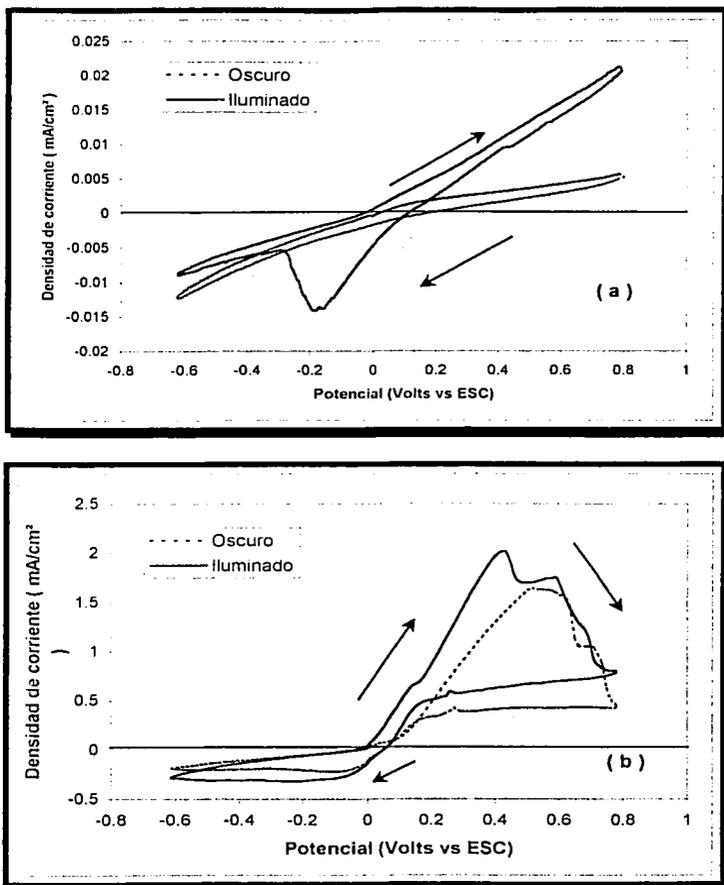


Fig. 6.4.2.2 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa) de 0.001 M Mn(NO₃)₂•4 H₂O + 1 M de sulfato de sodio (Na₂SO₄) como electrolito soporte a pH = 3, realizándose con una velocidad de barrido igual a 5 mVs⁻¹ (a) y 10 mVs⁻¹ (b). Experimento en oscuro (- - -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

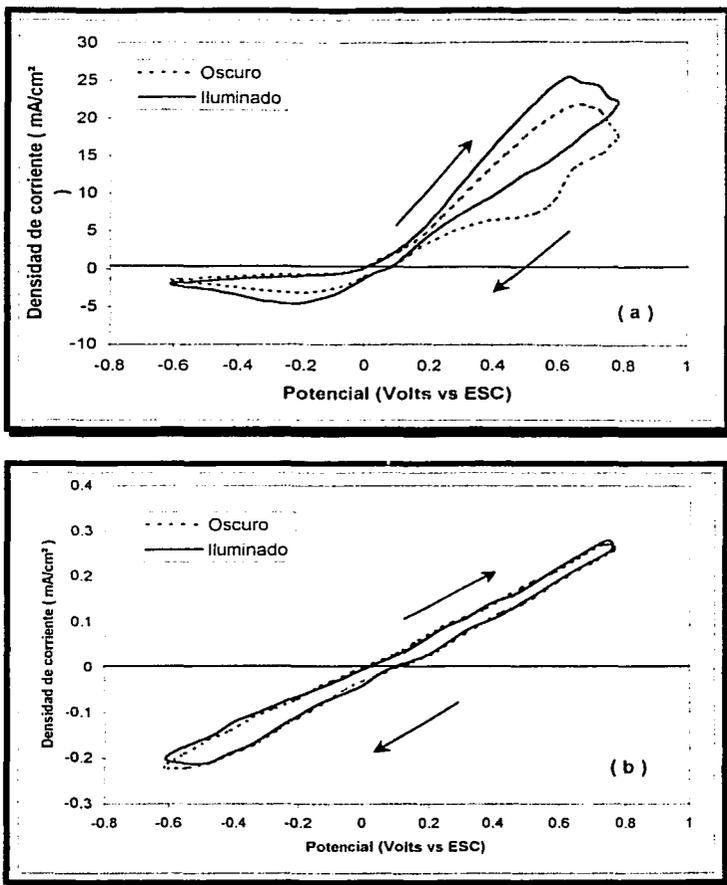


Fig. 6.4.2.3 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO_2 anatasa) de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte a $\text{pH} = 3$, realizándose con una velocidad de barrido igual a 20 mVs^{-1} (a) y 50 mVs^{-1} (b). Experimento en oscuro (- - -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

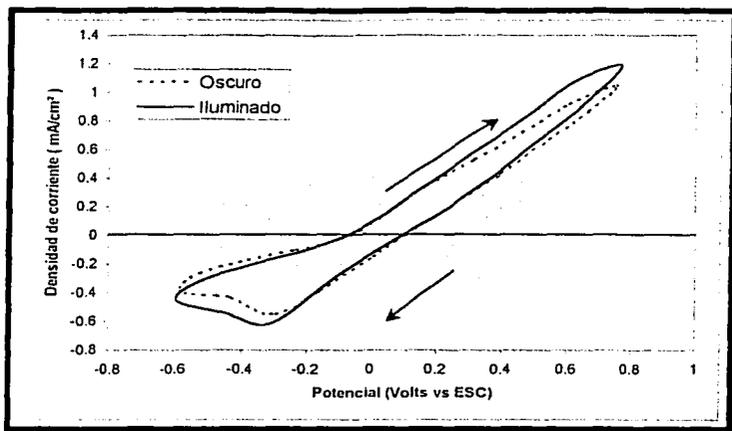


Fig. 6.4.2.4 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO_2 anatasa) de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte a $\text{pH} = 3$, realizándose con una velocidad de barrido igual a 100 mVs^{-1} . Experimento en oscuro (---) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

En cambio, para la figura 6.4.2.4 -100 mVs^{-1} — la señal es plana con cierta pendiente para la zona anódica (oxidación), pero a diferencia con respecto a la figura 6.4.2.3 (b), la primera presenta una respuesta en donde aprecia una pequeña curva de reducción dentro del rango de potencial de la voltamperometría cíclica.

En el caso de la figura 6.4.2.2 (a) -5 mVs^{-1} —, se presenta un caso particular en los voltamperogramas obtenidos con relación a las dos condiciones de trabajo (iluminación y oscuridad), pues para el experimento realizado en oscuridad la señal es plana y con una pendiente para las dos zonas (anódica y catódica). Este hecho se hace más apreciable ante la aparición en el voltamperograma realizado bajo iluminación de una curva importante en la zona de reducción, aunque en la zona de oxidación la señal sea plana, pero con mayor pendiente que en el experimento realizado en oscuridad.

Tabla 6.3 Parámetros electroquímicos de los voltamperogramas del 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ realizados sobre un electrodo de Ti/TiO_2 , utilizándose como electrolito soporte Na_2SO_4 1 M y @ pH = 3. Experimento en oscuro.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.4.2.2 (a)	0.7750	-0.6000	5.032×10^{-6}	1.318×10^{-5}	5 mVs ⁻¹
6.4.2.2 (b)	0.5166	-0.1000	1.659×10^{-3}	5.909×10^{-4}	10 mVs ⁻¹
6.4.2.3 (a)	0.6583	-0.2000	2.368×10^{-2}	8.210×10^{-3}	20 mVs ⁻¹
6.4.2.3 (b)	0.7330	-0.6000	2.820×10^{-4}	2.070×10^{-4}	50 mVs ⁻¹
6.4.2.4	0.7428	-0.2928	1.109×10^{-3}	4.106×10^{-4}	100 mVs ⁻¹

Velocidad de Barrido	$v/2$	E (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{p/c}$ (Volts)
5 mVs ⁻¹	2.236067	0.0875	0.3826	1.3750
10 mVs ⁻¹	3.162277	0.2083	2.8075	0.6166
20 mVs ⁻¹	4.472135	0.2291	2.8842	0.8583
50 mVs ⁻¹	7.071067	0.0665	1.3623	1.3330
100 mVs ⁻¹	10.00000	0.2250	2.7009	1.0356

Nota: $E^{0'}$ y $\Delta E_{p/c}$ vs ESC. $E^{0'}$ se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

Tabla 6.4 Parámetros electroquímicos de los voltamperogramas del 0.001 M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ realizados sobre un electrodo de Ti/TiO₂, utilizándose como electrolito soporte Na₂SO₄ 1 M y @ pH = 3. Experimento iluminado.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.4.2.2 (a)	0.7750	-0.1976	2.312×10^{-5}	1.628×10^{-5}	5 mVs ⁻¹
6.4.2.2 (b)	0.4109	-0.2218	2.031×10^{-3}	8.249×10^{-4}	10 mVs ⁻¹
6.4.2.3 (a)	0.6333	-0.2416	2.777×10^{-2}	9.440×10^{-3}	20 mVs ⁻¹
6.4.2.3 (b)	0.7330	-0.6000	3.710×10^{-4}	2.219×10^{-4}	50 mVs ⁻¹
6.3.1.4	0.7571	-0.3285	1.272×10^{-3}	4.909×10^{-4}	100 mVs ⁻¹

Velocidad de Barrido	$v/2$	E^o (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{p_{a/c}}$ (Volts)
5 mVs ⁻¹	2.236067	0.2887	1.4201	0.9726
10 mVs ⁻¹	3.162277	0.0945	2.4621	0.6327
20 mVs ⁻¹	4.472135	0.1958	2.9417	0.8749
50 mVs ⁻¹	7.071067	0.0665	1.6719	1.3330
100 mVs ⁻¹	10.00000	0.2143	2.5911	1.0856

Nota: E^o y $\Delta E_{p_{a/c}}$ vs ESC. E^o se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

Para esta sección no se realizó una gráfica comparativa de los voltamperogramas a las diferentes velocidades de barrido, ya que la diferencia entra las magnitudes de la corriente anódica y catódica es considerable entre cada velocidad de barrido, por lo que la gráfica comparativa resulta distorsionada y dificulta la visualización de las diferencias existentes.

En las tablas 6.3 y 6.4 se muestran los datos electroquímicos obtenidos de los voltamperogramas, tanto del experimento con iluminación como el efectuado en oscuridad a las diferentes velocidades de barrido. Con estos datos se realizaron las gráficas de la intensidad de corriente catódica y anódica (figuras 6H y 6I respectivamente) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para las condiciones del sistema.

Al observar la tendencia de estas dos gráficas se aprecia que para este caso, al no tener una tendencia lineal en la función, el proceso dentro de la celda electroquímica, no es gobernada por el fenómeno de difusión, sino por otros fenómenos de transporte de los materiales en el sistema, que podrían ser la formación del par electrón-hueco en la superficie del electrodo de trabajo y la formación de radicales libres OH^\bullet . Esta diferencia es proporcionada principalmente por los puntos obtenidos de los voltamperogramas realizados a una velocidad de barrido igual a 50 mVs^{-1} .

En la figura 6J se presenta la gráfica que relaciona la variable electroquímica i_{pa}/i_{pc} como función del logaritmo de la velocidad de barrido. Aquí se puede visualizar que existe una tendencia no reportada [48, 53], pero por ser siempre mayor a la unidad, se puede proponer como un mecanismo CE para reacciones químicas acopladas. Por ejemplo, se podría considerar que para estas condiciones del sistema en estudio, existe un proceso muy complejo de reacciones químicas y electroquímicas, ya que en la superficie del electrodo semiconductor de Ti/TiO₂ (anatasa) se presentan reacciones químicas que generan radicales libres que podrían difundirse alrededor de la superficie del electrodo.

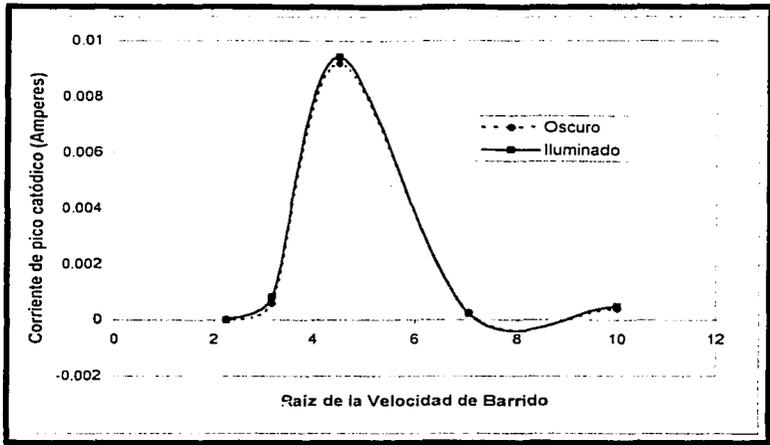


Figura 6H Corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 3$.

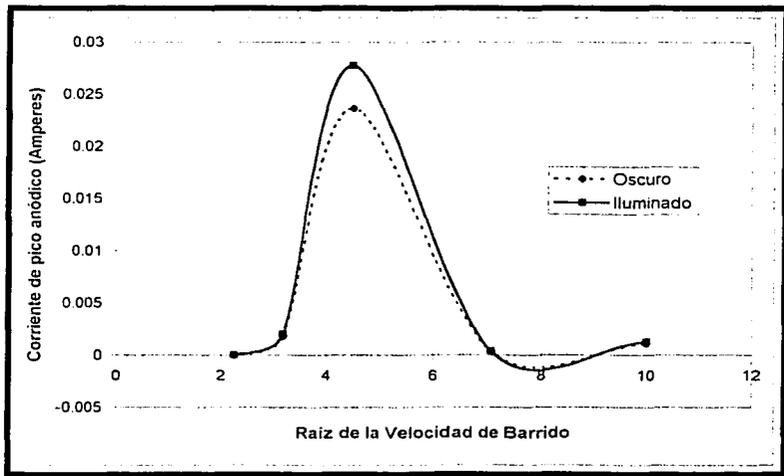


Figura 6I Corriente de pico anódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 3$.

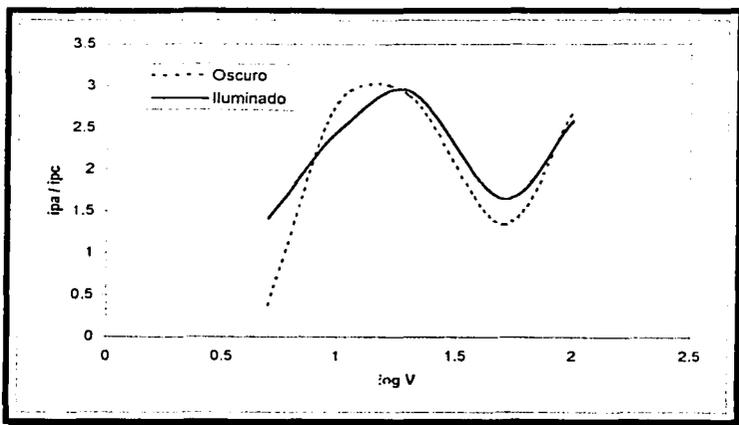


Figura 6j) Relación de picos de corriente anódica/catódica como función de logaritmo de la velocidad de barrido para los resultados de la voltamperometría cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado del Mn(II) + sulfato de sodio como electrolito soporte, a un pH=3.

A continuación se presentarán los resultados que fueron obtenidos después de realizar la voltamperometría cíclica a la solución 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sobre un electrodo de titanio anodizado (anatasa), a diferentes velocidades de barrido, utilizándose como electrolito soporte al sulfato de sodio 1 M, bajo condiciones de iluminación y oscuridad, y con un pH=7.

Al igual que en caso homólogo a este experimento, los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido no son en su morfología semejantes entre ellos, por lo que una descripción general es casi imposible para esta parte del experimento.

Otra característica importante de mencionar una vez más, es que los valores de los principales parámetros electroquímicos (i_{pa} , i_{pc} , E_{pa} y E_{pc}) manejados en este trabajo para el estudio de la reacción de oxidación del Mn(II) varían con la velocidad de barrido.

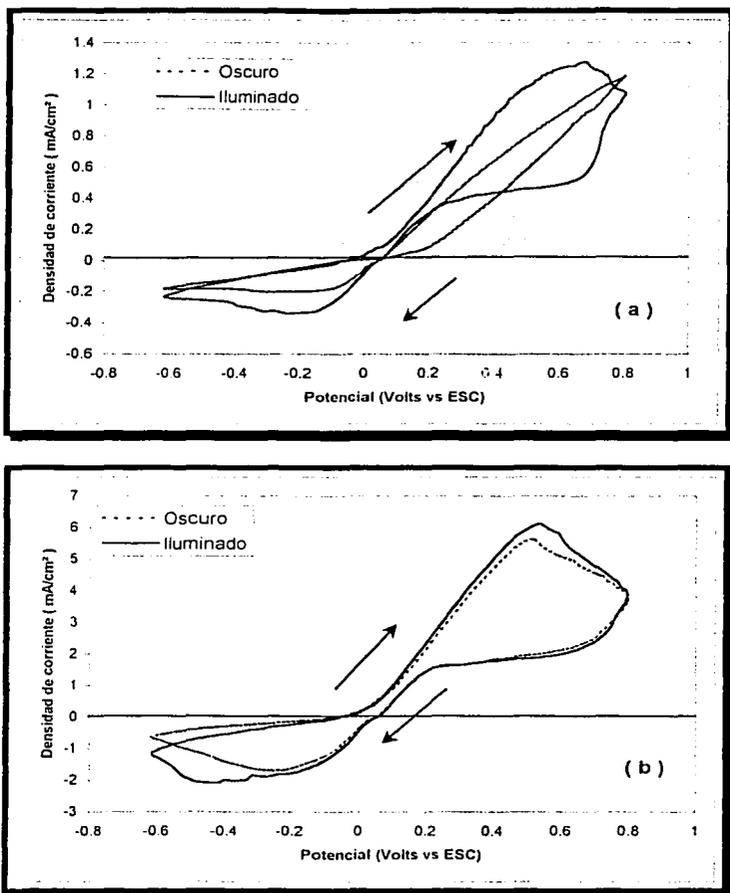


Fig. 6.4.2.5 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa) de 0.001 M Mn(NO₃)₂•4 H₂O + 1 M de sulfato de sodio (Na₂SO₄) como electrolito soporte a pH = 7, realizándose con una velocidad de barrido igual a 5 mVs⁻¹ (a) y 10 mVs⁻¹ (b). Experimento en oscuro (---) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

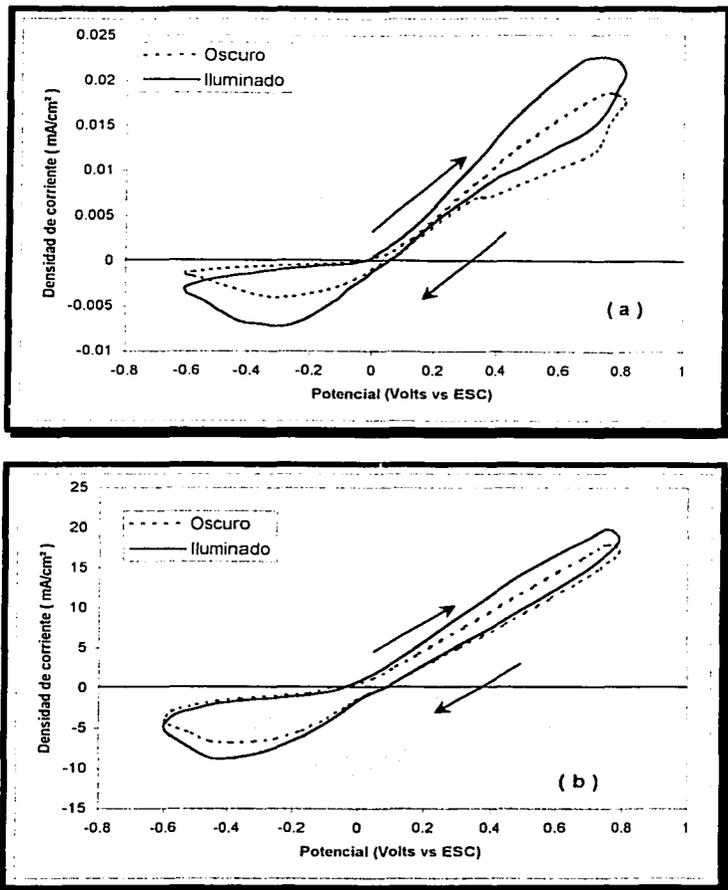


Fig. 6.4.2.6 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO₂ anatasa) de 0.001 M Mn(NO₃)₂·4 H₂O + 1 M de sulfato de sodio (Na₂SO₄) como electrolito soporte a pH = 7, realizándose con una velocidad de barrido igual a 20 mVs⁻¹ (a) y 50 mVs⁻¹ (b). Experimento en oscuro (- - -) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

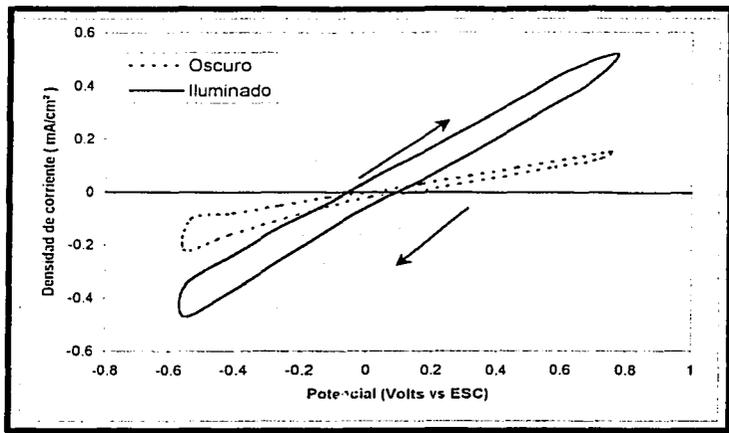


Fig. 6.4.2.7 Voltamperometría Cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado (Ti/TiO_2 anatasa) de $0.001 \text{ M Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M}$ de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como electrolito soporte a $\text{pH} = 7$, realizándose con una velocidad de barrido igual a 100 mVs^{-1} . Experimento en oscuro (---) y experimento bajo iluminación (—). Dirección del Barrido: Anódico.

La figura 6.4.2.5 (b) -10 mVs^{-1} — presenta un comportamiento similar a los voltamperogramas efectuados sobre la superficie de platino, pero con dos diferencias importantes. La primera, se puede generalizar para todos los voltamperogramas realizados sobre la superficie del electrodo semiconductor de titanio anodizado (anatasa), pues la zona de reducción está situada en potenciales negativos; la segunda, radica en que el pico de corriente anódico es mucho mayor que el pico de corriente catódico, mostrando que en el sistema, el proceso que se lleva a cabo en el ánodo (oxidación) es más significativo que el de reducción. Estas descripciones incluyen las dos condiciones en las que fue realizado el experimento en esta sección (iluminación y oscuridad).

Sin embargo en los sistemas donde se ocupa un electrodo fotosensible, como es el caso del Ti/TiO_2 (anatasa), el cuál funciona como fotoánodo, el comportamiento observado puede deberse a más que a lo anterior, que aplicaría para sistemas termodinámicamente reversibles, a que en este electrodo semiconductor (fotoánodo) se favorecen las reacciones de oxidación. Mientras que el proceso de reducción se obstaculiza como es típico en esta clase de materiales semiconductores.

Las figuras 6.4.2.6 (a) y (b) tiene un comportamiento de cierta manera similar, pues en los dos voltamperogramas la corriente de pico anódica es mayor que la catódica. La diferencia principal está presente en la forma como se aprecia la zona de oxidación, pues mientras que en la figura 6.4.2.6 (a) se observa una cierta curvatura antes y después del potencial de inversión del voltamperograma, en la figura 6.4.2.6 (b) la señal es plana.

En el caso de la figura 6.4.2.5 (a) -5mVs^{-1} existe una diferencia notoria entre el voltamperograma del experimento iluminado y el realizado en condiciones de oscuridad. Para el experimento efectuado en oscuridad la señal de la zona anódica es plana, con una tendencia a estrecharse conforme se acerca al pico de corriente anódico, lo que contrasta con el experimento iluminado, ya que este presenta una curva que expresa de una manera más clara la oxidación de la especie Mn(II) sobre la superficie del electrodo de trabajo.

La zona de reducción (catódica) para los dos casos, presenta una pequeña curva en la que se observa la gran diferencia existente con relación al valor numérico entre los picos de corriente anódica y catódica en los voltamperogramas presentados en esta parte del experimento.

Los datos electroquímicos leídos de los voltamperogramas de este experimento (a $\text{pH}=7$), son presentados en las tablas 6.5 (experimentos en condiciones de oscuridad) y 6.6 (experimentos iluminados) en función de las diferentes velocidades de barrido manejadas en la experimentación.

Tabla 6.5 Parámetros electroquímicos de los voltamperogramas del 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ realizados sobre un electrodo de Ti/TiO_2 , utilizándose como electrolito soporte Na_2SO_4 1 M y @ pH = 7. Experimento en oscuro.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.4.2.5 (a)	0.8000	-0.2000	1.053×10^{-3}	2.000×10^{-4}	5 mVs^{-1}
6.4.2.5 (b)	0.5000	-0.2384	6.060×10^{-3}	2.630×10^{-3}	10 mVs^{-1}
6.4.2.6 (a)	0.6818	-0.5272	7.060×10^{-3}	3.340×10^{-3}	20 mVs^{-1}
6.4.2.6 (b)	0.7163	-0.4000	2.227×10^{-2}	4.772×10^{-3}	50 mVs^{-1}
6.4.2.7	0.7566	-0.5533	1.158×10^{-4}	2.107×10^{-4}	100 mVs^{-1}

Velocidad de Barrido	$v^{1/2}$	E' (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{pa/c}$ (Volts)
5 mVs^{-1}	2.236067	0.3000	5.2650	1.000
10 mVs^{-1}	3.162277	0.1308	2.3041	0.7384
20 mVs^{-1}	4.472135	0.0773	2.1137	1.2090
50 mVs^{-1}	7.071067	0.1581	4.6668	1.1163
100 mVs^{-1}	10.00000	0.1016	0.5495	1.3099

Nota: E' y $\Delta E_{pa/c}$ vs ESC. E' se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

Tabla 6.6 Parámetros electroquímicos de los voltamperogramas del 0.001 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ realizados sobre un electrodo de Ti/TiO_2 , utilizándose como electrolito soporte Na_2SO_4 1 M y @ pH = 7. Experimento iluminado.

FIGURA	E_{pa} (Volts)	E_{pc} (Volts)	i_{pa} (Amperes)	i_{pc} (Amperes)	Velocidad de Barrido
6.4.2.5 (a)	0.6510	-0.2000	1.610×10^{-3}	3.378×10^{-4}	5 mVs^{-1}
6.4.2.5 (b)	0.5307	-0.4461	7.210×10^{-3}	3.360×10^{-3}	10 mVs^{-1}
6.4.2.6 (a)	0.7090	-0.4636	7.630×10^{-3}	3.210×10^{-3}	20 mVs^{-1}
6.4.2.6 (b)	0.7163	-0.4545	2.510×10^{-2}	8.638×10^{-3}	50 mVs^{-1}
6.3.1.7	0.7566	-0.5533	5.238×10^{-4}	5.719×10^{-4}	100 mVs^{-1}

Velocidad de Barrido	$v/2$	E^o (Volts)	i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_{pa/c}$ (Volts)
5 mVs^{-1}	2.236067	0.2255	4.7661	0.8510
10 mVs^{-1}	3.162277	0.0423	2.1458	0.9723
20 mVs^{-1}	4.472135	0.1227	2.3769	1.1726
50 mVs^{-1}	7.071067	0.1309	2.9080	1.1708
100 mVs^{-1}	10.00000	0.1016	1.1099	1.3099

Nota: E^o y $\Delta E_{pa/c}$ vs ESC. E^o se calculó con la ecuación 4.1 del capítulo 4.

Para la figura 6.4.2.7 las señales de los dos experimentos son planas en la zona anódica, aunque más es más ancha y con mayor pendiente la señal del experimento bajo iluminación. Para la zona de reducción se presenta el caso de una pequeña curva en el experimento realizado bajo condiciones de oscuridad, mientras que en el experimento iluminado la señal sigue siendo plana, pero más ancha que en el caso del experimento en oscuro.

Las figuras 6K y 6L, fueron realizadas a partir de los datos de las tablas 6.5 y 6.6 para determinar que tipo de fenómeno de transporte predomina en la celda de trabajo. Esto es posible relacionando la corriente de pico anódico y catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Para esta parte del estudio a $\text{pH}=7$, se observa de nueva cuenta que no existe una tendencia lineal en la relación entre las variables antes mencionadas, al igual que los resultados presentados para los experimentos realizados a un $\text{pH}=3$. Teniéndose esta información como referencia, se puede decir que el fenómeno de difusión es muy probablemente acompañado por otro tipo de fenómenos como lo pueden ser la generación de radicales libres y del par electrón-hueco. Por otro lado, la figura 6M tiene una tendencia no reportada [48, 53], pero que puede considerarse como un mecanismo CE (Químico -Electroquímico) para reacciones químicas acopladas, ya que la tendencia de i_{pa}/i_{pc} es mayor a la unidad.

Para los dos experimentos ($\text{pH}=3$ y 7) realizados sobre el electrodo semiconductor de titanio anodizado (anatasa) se presenta la tendencia de mecanismos Químicos-Electroquímicos muy complejos como un camino factible para la reacción de oxidación de la especie Mn^{2+} .

Debe mencionarse que en los voltamperogramas para esta sección del estudio de la reacción sobre el electrodo semiconductor de titanio anodizado (anatasa) existe el hecho de que la corriente anódica es mucho más grande con relación a la catódica, lo cual explica que la reacción de la especie Mn(II) puede ser catalizada en la superficie de una manera diferente a lo reportado [46].

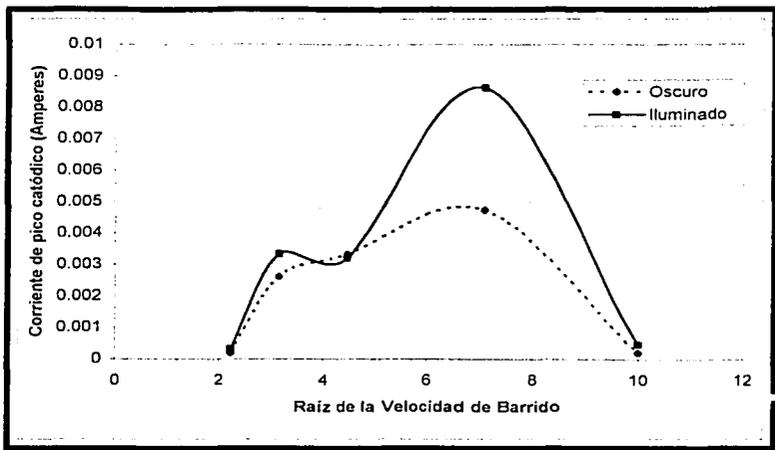


Figura 6K Corriente de pico catódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 7$.

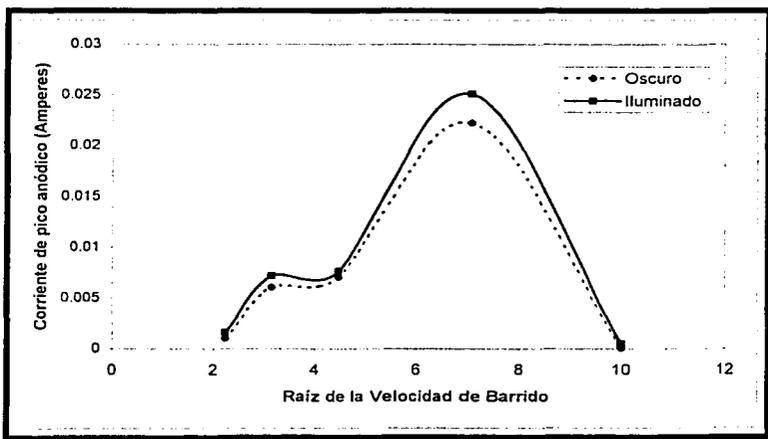


Figura 6L Corriente de pico anódico como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para $0.001 \text{ M Mn(NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a un $\text{pH} = 7$.

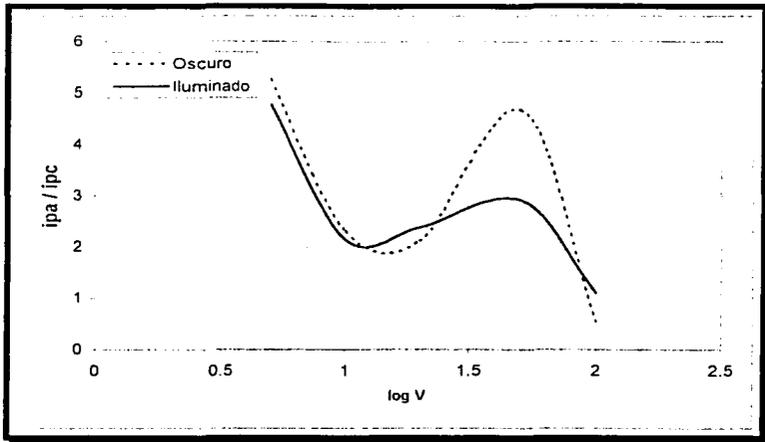
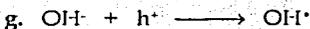
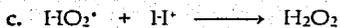
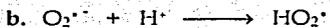


Figura 6M Relación de picos de corriente anódica/catódica como función de logaritmo de la velocidad de barrido para los resultados de la voltamperometría cíclica típica sobre un electrodo de titanio anodizado del Mn(II) + sulfato de sodio como electrolito soporte, a un pH=7.

Para sustentar esta teoría, se presenta a continuación las reacciones que generan radicales libres en la interfase semiconductor-electrolito para este sistema en estudio[32].



Estos radicales libres formados en la interfase, catalizan la reacción bajo estudio, causándose así que la parte anódica de los voltamperogramas se vea favorecida, en contraste con la zona de reducción. Por lo que el mecanismo propuesto para los experimentos con un pH=3 y 7 es un mecanismo no reportado[48, 53], pero que podría presentarse como un mecanismo del tipo CE (Químico-Electroquímico) muy complejo, donde se realizan las reacciones químicas (generación de radicales libres) en el electrodo semiconductor junto con la reacción electroquímica en donde se lleva a cabo la oxidación del Mn(II).

Las reacciones probables que sucedan en este proceso tan complejo son:

1.- Oxidación electroquímica del Mn(II).



2.- Oxidación de la especie Mn(II) a través de radicales libres.

3.- Radicales libres generados en la superficie del electrodo semiconductor (fotoánodo) los cuales son presentados en la página anterior.

4.- Reacciones químicas acopladas de especies solubles en el sistema.

A continuación, se presenta una gráfica comparativa —figura 6N— de los valores de la densidad de corriente del pico anódico (j_{pa}) que se obtienen a una velocidad de barrido igual a 20 mV/seg. Se escogió esta velocidad de barrido para la comparación, ya que en ella, la oxidación de la especie Mn(II) sobre el electrodo semiconductor de Ti/TiO₂ (anatasa) tiene una mejor señal en la VC.

En el caso del electrodo de platino, el área utilizada para el cálculo de la densidad de corriente, es área geométrica (cuerpo de un cilindro con una sola tapa) y no, área reactiva del electrodo de trabajo. Para el cálculo del área de este cilindro, se toma en consideración un diámetro de 0.0056 cm y una altura igual a 0.1 cm. Por lo que el área considerada es de 0.00178392 cm². Para el electrodo semiconductor de Ti/TiO₂ (anatasa), el área a considerada es de 1cm².

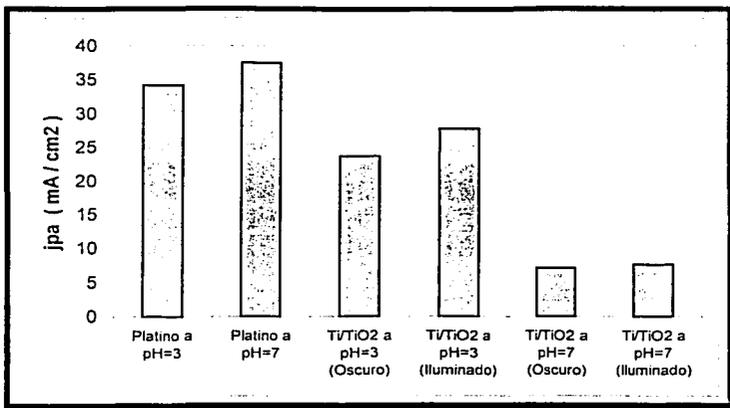


Figura 6N Gráfica comparativa de la densidad de corriente de pico anódico para las diferentes condiciones experimentales, sobre el electrodo metálico de platino y el semiconductor de Ti/TiO₂.

En la gráfica de la figura 6N, tenemos que la densidad de corriente es mayor para los experimentos realizados sobre el electrodo de platino con relación a los que se efectuaron en la superficie del electrodo de Ti/TiO₂, siendo para los experimentos sobre platino, el valor de j_{pa} mayor para el caso a pH=7. En los experimentos sobre Ti/TiO₂, la densidad de corriente es mayor para el experimento realizado a pH=3 y bajo condiciones de iluminación.

6.2 Estudio por MEB del electrodo semiconductor

Como un estudio adicional de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) sobre la superficie del electrodo de titanio anodizado (anatasa), se realizó una microscopía electrónica de barrido a la superficie bajo las siguientes condiciones:

- Electrodo recién anodizado.
- Electrodo después de efectuarse la reacción a un pH=3.
- Electrodo después de efectuarse la reacción a un pH=7.

Esto se realizó con el objetivo de observar si existía desgaste en la superficie del semiconductor a las diferentes condiciones de pH establecido, después de llevarse a cabo la reacción en estudio sobre la superficie del electrodo. Este estudio también ayudó a cuantificar la adsorción de manganeso a la superficie.

Las placas del electrodo semiconductor de titanio anodizado (anatasa) que fueron analizadas por esta técnica, se transportaron con un ambiente nitrogenado y hermético, ya que no se tiene la certeza, ni en que medida se modifica la superficie del material al entrar en contacto con el oxígeno presente en el ambiente.

Los análisis efectuados a las dos placas del electrodo semiconductor en donde se realizó con anterioridad el monitoreo de la reacción de oxidación de la especie Mn(II) a las dos condiciones de pH, fueron realizados con las placas en las que la experimentación transcurrió bajo condiciones de iluminación. Ello obedece a que bajo condiciones de iluminación la reacción de oxidación de la especie Mn(II) es catalizada de una manera importante en comparación a los experimentos realizados en condiciones de oscuridad, por lo que se esperaba encontrar una mayor adsorción de manganeso en la placa del electrodo semiconductor.

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron de las tres condiciones bajo las que se realizó la MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) al electrodo semiconductor utilizado en una parte del estudio de esta tesis.

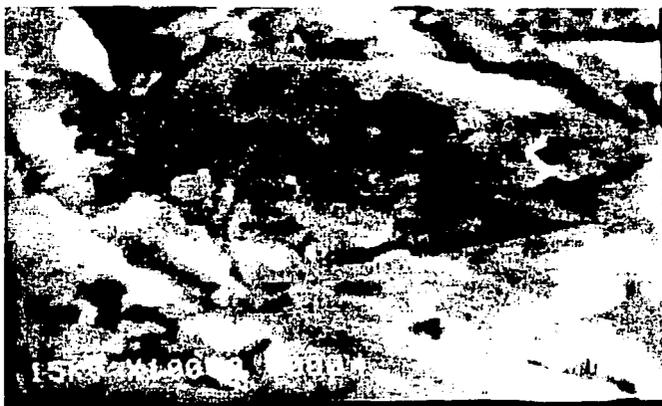


Figura 6.2A Microscopía Electrónica de Barrido del electrodo semiconductor recién anodizado y con una definición de 10,000 aumentos.



Figura 6.2B MEB del electrodo semiconductor con una definición de 10,000 aumentos después de efectuarse el monitoreo de la reacción de oxidación del Mn(II) a un pH=3, bajo condiciones de iluminación y a una velocidad de 20 mVs⁻¹.

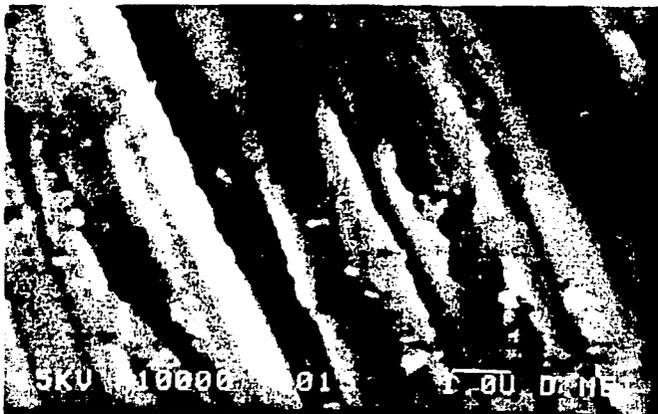


Figura 6.2C MEB del electrodo semiconductor con una definición de 10,000 aumentos después de efectuarse el monitoreo de la reacción de oxidación del Mn(II) a un pH=7, bajo condiciones de iluminación y a una velocidad de 20 mVs⁻¹.

Al efectuar el análisis de la composición química puntual después de haberse realizado el monitoreo de la reacción en estudio y, en condiciones bajo iluminación, sobre las placas del electrodo semiconductor, se pudo constatar que no existía manganeso adherido a la superficie del electrodo.

Capítulo 7

Capítulo 7

" Conclusiones "

Uno de los factores importantes para el monitoreo de la reacción de oxidación de la especie Mn^{2+} , es utilizar el electrolito soporte adecuado en la voltamperometría cíclica para las condiciones del sistema a estudiar. Por lo tanto, se realizó la selección entre tres electrolitos soportes (KCl , $NaNO_3$ y Na_2SO_4) que se han reportado[37, 40, 41, 44] como utilizados en estudios de la reacción en soluciones sintéticas de laboratorio. Con los resultados que se obtuvieron, y que se presentan en las secciones 6.1.1 y 6.1.2 del capítulo 6, se comprobó que el electrolito soporte más adecuado para el experimento es el sulfato de sodio, tanto para el electrodo de metálico de platino (Pt), como para un electrodo semiconductor Ti/TiO_2 (anatasa) anodizado.

El monitoreo de la reacción de oxidación de la especie $Mn(II)$ sobre el electrodo metálico de platino (Pt) proporciona información importante sobre los mecanismos de reacción que se efectúan bajo las condiciones de pH establecidas, que a posteriori establecen bases importantes de comparación para el estudio de la reacción sobre el electrodo semiconductor de Ti/TiO_2 .

Esta información muestra que para condiciones de $pH=3$, se tiene un mecanismo tal, que en la voltamperometría cíclica, la corriente de pico catódico es mayor a la de pico anódico, puesto que se presenta en el sistema una reacción química acoplada posterior a la reacción electroquímica de oxidación del Mn^{2+} efectuada en el electrodo de trabajo (Pt). Esta reacción química acoplada contempla como producto intermediario en el proceso a la especie $MnOOH$, lo cual favorece la reducción en el sistema y se presenta como un aumento en el pico de corriente catódica dentro de los voltamperogramas que se obtienen de estos experimentos.

Caso contrario es presenciado a $\text{pH}=7$, pues ahí, es mayor el valor del pico de corriente anódico con respecto al catódico, lo cuál se debe al hecho de que para estas condiciones, se presenta un mecanismo que contempla reacciones químicas como electroquímicas complejas acopladas, que se llevan a cabo en el electrodo de trabajo de platino(Pt).

Las reacciones precursoras de este aumento del pico anódico en los voltamperogramas para las condiciones de pH , son llevadas a efecto por especies de oxo-hidróxidos de manganeso que están presentes en la solución dentro del acotamiento de la ventana de potencial con la que se experimentó. Los compuestos formados deben ser especies solubles que abandonan la interfase, puesto que ya no se recuperan al efectuarse la reducción.

Para estos dos experimentos realizados sobre la superficie de platino, se observa que los valores de los picos de corriente anódico y catódico aumentan en función directamente proporcional a la velocidad de barrido con la que es efectuada la voltamperometría cíclica. Por lo tanto, el mecanismo de transporte de los materiales electroactivos dentro de la celda de trabajo, está gobernado por el fenómeno de la difusión que se efectúa en la interfase del electrodo de trabajo.

De la reacción de oxidación del Mn(II) sobre el electrodo semiconductor de Ti/TiO_2 (anatasa) a las dos condiciones de pH convenidos y bajo condiciones de oscuridad e irradiación de luz ultravioleta-visible, se obtienen resultados que presumen que la reacción en estudio es realizada en condiciones totalmente diferentes a lo obtenido con el electrodo de platino.

Primero, los resultados del tratamiento de los datos electroquímicos, proporcionan los argumentos suficientes para aseverar que el transporte de las especies químicas dentro de la celda, está gobernado por otros fenómenos además del de difusión, como pueden ser la generación de radicales libres OH^\bullet en la interfase electrodo-electrolito y la producción de pares electrón-hueco en la superficie del electrodo semiconductor.

Segundo, los mecanismos de reacción que se efectúan para este sistema, ya sea a $\text{pH}=3$ como a $\text{pH}=7$, pueden ser del tipo CE[48, 50], pero muy complejos, debido a que en la superficie del electrodo semiconductor se realizan reacciones Químicas-Electroquímicas que generan una variedad de radicales libres y especies solubles de manganeso en el sistema. Estas reacciones se estima, se presentan en compañía de la reacción electroquímica de oxidación del Mn(II) en la interfase del electrodo. Es por ello que en estos voltamperogramas (a $\text{pH}=3$ y 7), se observa apreciablemente que la corriente de pico anódico es mayor que la del pico catódico, ya sea en los experimentos realizados en oscuridad como en los efectuados bajo condiciones de iluminación.

La principal diferencia entre los experimentos que se realizaron en condiciones de oscuridad con los hechos bajo iluminación, es que los picos de corriente anódica y catódica son mayores para el caso de los experimentos iluminados en comparación a los efectuados en oscuridad. Esto debido a que la superficie utilizada como electrodo de trabajo es un material fotosensible y se comporta como fotoánodo, produciéndose bajo esta condición, un favorecimiento a la oxidación en el sistema y un incremento catalítico en la velocidad de la reacción monitoreada en él. De esta manera se confirma que el electrodo de Ti/TiO_2 es capaz de oxidar al Mn(II) en una reacción de fotocatalisis.

Al realizar la comparación —ver figura 6N, Capítulo 6— de la densidad de corriente de pico anódico (j_{pa}) para las diferentes condiciones experimentales y a una velocidad de barrido igual a 20mVs^{-1} , se observa que los experimentos de platino, tienen mayor densidad de corriente de pico anódico que los experimentos realizados sobre el electrodo semiconductor de Ti/TiO_2 . En esta comparación, los experimentos realizados sobre el electrodo de Ti/TiO_2 (anatasa), la densidad de corriente es mayor para el experimento a $\text{pH}=3$ y bajo condiciones de iluminación, esto es debido, probablemente porque la oxidación de la especie Mn(II) , se favorece a condiciones de pH ácido (3).

Con los resultados, queda constatada la utilidad que proporciona la voltamperometría cíclica para visualizar las características electroquímicas cualitativas principales y un panorama general de lo que sucede en el proceso óxido-reductor de la especie Mn(II) en las condiciones experimentales bajo las cuales se tuvo la tarea de estudiar el sistema.

La microscopía electrónica de barrido ofrece información sobre el estado que presenta el electrodo semiconductor después de realizarse sobre éste, el monitoreo de la reacción a las diferentes condiciones del experimento, pues los resultados de la composición química puntual realizada a las muestras analizadas, muestran que no hay adsorción de ninguna especie de manganeso en la superficie, por lo que ésta no es desgastada por la reacción estudiada.

Bibliografía

Bibliografía

1. Estudio del TiO_2 como Electrodo Semiconductor Policristalino.
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1984
González R. E. y Hernández G. L.
2. An Encyclopedia of Chemical Drugs and Biological.
The Merck Index, 11th Edition; Rahway, New York 1989, 1982-1983
3. Enciclopedia de Química Industrial.
Editorial Labor S. A., España 1982; Vol. 6, 522-523
Thorpe E.
4. Enciclopedia de Química Industrial.
Editorial Gustavo Gil, Barcelona 1980; Vol. 8, 381-392
Ullman F.
5. Influence of pH on the Potential Dependence of the Efficiency of Water Photo-oxidation at TiO_2 Electrodes.
Journal of Electrochemical Society, Vol. 128, No. 9 1981, 1895-1900
P. Salvador.
6. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.
Chemical Reviews, Vol. 95, 1995, 735-758
Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr.
7. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.
Chemical Reviews, Vol. 95, 1995, 69-96
Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann.
8. Titanium Dioxide Photocatalysis.
Journal of Photochemical and Photobiology: C
Photochemistry Reviews, Vol. 1, 2000, 1-21
Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk.
9. Química.
Grupo Editorial Iberoamérica
Segunda Edición 1990, Capítulo 18, 459-494
Charles E. Mortimer
10. Estudio de Técnicas Electroquímicas: Cronoamperometría.
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1993
Goycochea Pineda Reyna
11. Análisis Instrumental.
Editorial McGraw-Hill, 4ª edición
Douglas A. Skoog and James J. Leary.
12. Fotodegradación Electroquímica como Alternativa para el Tratamiento de Compuestos y Desechos Químicos Peligrosos.
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 2000
Bautista R. J. Osvaldo.
13. Electrochemical Methods: Fundamental Applications.
Ed. John Wiley & Sons, New York 1980
Allen J. Bard and Larry R. Faulkner.
14. Design of Semiconductors Photoelectrochemical Systems for Solar Energy Conversion.
J. Phys. Chem., Vol. 86, 1982, 172-177
Allen J. Bard.
15. Photoelectrochemistry: Introductory Concepts.
Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, 325-327
Finklea Harry O.

16. **The Surface of Metals and Semiconductors.**
Capítulo: Experimental Techniques for the Study of Semiconductor Electrodes
Ed. John Wiley & Sons, New York 1960
Gatos H.
17. **Celdas Fotoelectroquímicas.**
Afinidad, Tomo XI, marzo-abril, 1983, 127-132
Castro Acuña Carlos Mauricio, Genesca Longueras Joan y Rius de Riepen M.
18. **El Yb_2O_3 como Electrodo en Celdas Fotoelectroquímicas.**
Tesis de Maestría, Facultad de Química, U.N.A.M. 1993
Ramos Mejía Aurora de los Angeles.
19. **Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry.**
Chemical Reviews, Vol. 90, 1990, 753-769
L. M. Peter.
20. **Fundamentos de Electrónica Cinética, Electroquímica y sus Aplicaciones.**
Editorial Alhambra, España 1981
J. M. Costa.
21. **Energetic of Semiconductor-Electrolyte Interface.**
Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, 327-329
A. J. Turner.
22. **Electron Transfer Processes at Semiconductor Electrolyte Interface.**
Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 10 Issue 1, 1980, 1-41
Wilson R. H.
23. **Foto-oxidación de Fenol.**
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1999
Castañeda R. Manuel.
24. **Estudio Electroquímico de la Degradación de Fenol con TiO_2 como Fotoelectrodo.**
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 2001
Soler Palomares Sagrario.
25. **Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: The Influence of Dissolved Transition Metals.**
Journal of Photochemical and Photobiology: A Chem., (70) 1993, 273-283
Elizabeth C. Butler and Allen P. Davis.
26. **Reacciones en Sistemas Dispersos Semiconductores.**
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1983
Dominguez T. Alicia y Villa M. Guillermo.
27. **Applied Studies on Immobilized TiO_2 Films as Catalysis for the Photochemical Detoxification of Water.**
Journal Applied Electrochemistry, Vol. 27, 1997, 385-395
Butterfield Y. and Christensen P.
28. **Anodización de Titanio.**
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. 1996
Carrera S. Leticia.
29. **Electrochemical Aspects of Photocatalysis: Application to Detoxification and Disinfection Scenarios.**
Journal of Chemical Education, Vol. 72, Number 11, November 1995, 1044-1049
K. Rajeshwar and J. G. Ibanez.
30. **Photocatalytic Degradation of Wastewater Pollutants, Titanium Dioxide-mediated Oxidation of Methyl Vinyl Ketone.**
Journal of Photochemical and Photobiology: A Chem., Vol. 6, 1992, 107-114
Munier M., Das S., B. Manilav, and Haridas A.

31. An Investigation of TiO_2 Photocatalysis for the Treatment of Water Contaminated with Metals and Organic Chemicals.
Environmental Science and Technology Vol. 27, 1993, 1776-1782
Praire M., Evans L., Stange B., and Martinez S.
32. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Manganese (II) over TiO_2 .
Journal of Photochemical and Photobiology A Chem. 69, 1992, 237-240
A. Lozano, J. Garcia, X. Doménech and J. Casado.
33. Conceptual Models for Transport at a Redox Boundary.
in *Chemical Processes in Lakes*, Editorial Wiley-Interscience (NY) 1985, 31-53
Davison W. and W. Stumm.
34. Interaction between Interstitial Water and Sediment in Two Cores of Lac Léman, Switzerland.
Hydrobiologia, Vol. 92, 1982, 363-375
Nembrini G., J.A. Capobianco, J. Garcia, and J.M. Jaquet.
35. Diagenesis of Manganese in Lake Michigan Sediments.
American Journal of Science 275, 1975, 512-533
Robbins J.A. and E. Callender.
36. Chemistry of Manganese in Lake Mendota, Wisconsin.
Environmental Science and Technology
Vol. 2, Number 12, December 1968, 1094-1100
Joseph J. Delfino and G. Fred Lee.
37. Advances in Chemistry Series: 237, Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs.
American Chemical Society, Washington DC 1994
Lawrence A. Baker.
38. Dissolved Mn^{2+} Being Oxidized by Oxygen in Absence of Mn-Bacteria of Surface Catalysts?
Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1984, 1571-1573
Diem D. and W. Stumm.
39. Manganese Dynamics in the Richard B. Russell Impoundment.
Thesis, Clemson University, Clemson SC, 1987
Hsiung T. M.
40. Chemical Equilibria and Kinetics Properties of Manganese in Natural Waters.
in *Applications of Water Chemistry*, S.D. Faust and J.V. Hunter
John Wiley and Sons, Inc. New York 1967
Morgan James J.
41. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in natural Waters.
John Wiley and Sons, Inc. New York 1981
W. Stumm and Morgan James J.
42. The Speciation of Manganese in Freshwaters.
Talanta 33, 1986, 669-677
Chiswell B. and M.B. Mokhtar.
43. Redox Processes at Surfaces of Manganese Oxide and their Effects on Aqueous Metal Ions.
Chemical Geology 21, 1978, 199-218
Hem J.D.
44. Chemistry of Manganese in Natural Waters.
Thesis, Harvard U. 1980, 177-180
W. Stumm, D. Diem, and R. Giovanoli.
45. Reaction Products of Manganese-Bearing Waters.
in *Chemical Quality of Water and the Hydrological Cycle*, R.C. Averitt and D.M. McKnight
Eds. Lewis Publishers, Inc. 1987
Eind C.J., J.D. Hem, and C.E. Roberson.

46. Atlas of Electrochemical Equilibria on Aqueous Solutions.
Pergamon Press, First Edition, 1966
Marcel Pourbaix.
47. Cyclic Voltammetry.
Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, 290-293
Dennis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Ralph A. Petersen, and Michael J. Kelly.
48. An Introduction to Cyclic Voltammetry.
Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, 697-702
Gary A. Mabbott.
49. Cyclic Voltammetry.
Journal of Chemical Education, Vol. 60, 1983, 702-706
Peter T. Kissinger and William R. Heineman.
50. Electrochemical Methods Fundamental and Applications.
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1980
A. J. Bard.
51. <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/1987/menu.html>
52. Manganeso, Serie Vigilancia 6.
Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud 1987
Luis A. C. Galvao y Germán Corey.
53. Fundamentos de Voltametría Cíclica.
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., 1995
Pérez Cárdenas Miguel Angel.

Cierro los ojos
Anhelo la calma
Que me llega con tus palabras...
Pero no estás...
Trato de adormecerme,
por favor. por favor...
Lanzo mis suplicas al viento
¿Dónde estarás?
Mi cuerpo, semidesnudo en la arena...
Y el sol, mi otro sol calentando mi piel...
Siento el vaivén de las olas,
Que acarician una y otra vez mis pies...
Y dejo llevarme
Por el ritmo de mi respiración cada vez mas y más pausada...
Y te pienso...
Mi enantiómero...
¿Dónde estarás...?
Camino sobre las aguas,
buscando pequeños rastros de tu presencia...
por que lo sé, estás aquí,
puedo sentirte...
Puedo escuchar el eco de tu risa...
aún viva en el aire...
Mi corazón se agita
Y cuan brújula, guía mis pasos
hacia ti...
Y ya, casi en sueños,
te me apareces...
Te descubro sentado en la arena
cerca de una hoguera...
Tu mirada, fija en el horizonte...
Por unos instantes
te contemplo... que hermosa visión...
Y te llamo... AMOR...
Me miras...tu rostro...Esa alegría...
Te levantas y vas a mi encuentro...
Justo al llegar a la orilla, te detienes,
me miras absorto...
Asiento.

— *Lo sé... pero todo está bien...*
Alzo mi mano, a modo de llamada...
— *Ven a mi...*
Musito
— *No tengas miedo...*
Tus ojos clavados en los míos...

Y caminas hacia mí...
hundiendo tus pies en el agua salada
hasta encontrarte conmigo...
Nuestras ropas húmedas
se enredan al mismo tiempo
que se entrelazan nuestros cuerpos
y nace nuestro abrazo...
Te siento... te siento...
Mantengo apoyada la cabeza
sobre tu pecho...
escuchando el latir de tu corazón...
Lágrimas de alegría surcan mi rostro...
Lo sabía, lo sabía...
Siempre junto a mí...
Y te miro a esos ojos que venero...
— *Te amo mi Grial...*
— *Mi único mar, mi único sol, mi enantiómero...*
Juntos, esa es la verdad más absoluta
pese a toda física,
UNO, contra toda dificultad...
Y así, rodeada por tus brazos
siento que ya puedo descansar...
ya llegué a mi destino
Tus sentimientos son mi hogar...

Lolita Doblado Piedra