

00521
155



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN DE UN ELECTRODO DE ÓXIDO DE ESTAÑO PARA
USO DE UN TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

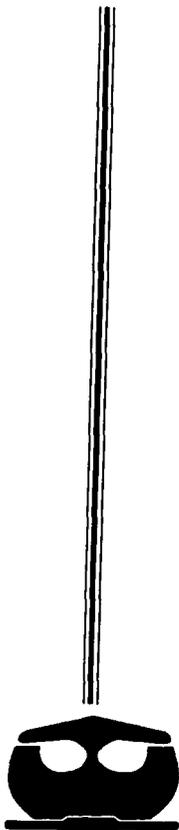
LUIS SOLANO LUNA



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F.

2003





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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. ENRIQUE VILLAREAL DOMINGUEZ
Vocal	Prof. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
Secretario	Profa. ELIZABETH MARTINEZ CAMARA
1er. Suplente	Prof. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ
2o. Suplente	Prof. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VAZQUEZ

Sitió donde se desarrolló el tema:

UNAM. Facultad de Química, Edificio B Planta Baja DEPg Laboratorio 110
Electroquímica. Teléfono: 56-22-37-71

Nombre completo y firma del asesor del tema:


MIGUEL SALOMA TERRAZAS

Nombre completo y firma del sustentante:


LUIS SOLANO LUNA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Luis Solano Luna

FECHA: 28/ Marzo / 2003

FIRMA: 

B

CONTENIDO

Resumen	1
1.- Introducción	2
2.- Fundamentos Teóricos	
2.1. Aguas residuales industriales.	5
2.1.1. Caracterización de aguas residuales industriales	5
2.1.2. Métodos para el tratamiento de aguas residuales	6
2.1.3. Corrientes industriales para aguas residuales	9
2.1.4. Definición de constituyentes en el agua residual	9
2.2. Proceso electroquímico como tratamiento para aguas residuales.	10
2.2.1. Características de los procesos electroquímicos	10
2.2.2. Electrólisis del agua	12
2.2.3. Conversión y combustión electroquímica	13
2.3. Oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos.	14
2.3.1. Electrooxidación indirecta	16
2.3.2. Electrooxidación directa	22
2.4. Electrodo de SnO₂ dopado.	28
2.4.1. Propiedades físicas del SnO ₂	30
2.4.2. Propiedades electroquímicas del SnO ₂	31
2.4.3. Preparación de la película de SnO ₂ sobre titanio	31
2.4.4. Influencia de electrolitos en la eficiencia de la oxidación.	34
2.4.5. Aplicaciones	36

2.5. Técnicas para caracterización del electrodo.	
2.5.1. Voltamperometría Cíclica	38
2.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido	44
2.6. Agua de malta.	47
3. Diseño Experimental	50
3.1. Técnica. Descomposición térmica estándar.	51
3.1.1. Equipo y reactivos	52
3.1.2. Pretratamiento de los electrodos	53
3.1.3. Procedimiento experimental	54
3.2. Técnica. Electrodeposición de estaño.	54
3.2.1. Equipo y reactivos	55
3.2.2. Procedimiento experimental	55
3.3. Pruebas de electrooxidación.	56
3.3.1. Equipo y reactivos	56
3.3.2. Procedimiento experimental	58
3.4. Caracterización de los electrodos.	59
3.4.1. Equipo y reactivos	60
3.4.2. Procedimiento experimental	60
3.5. Prueba de estabilidad.	62
3.5.1. Equipo y reactivos	63
3.5.2. Procedimiento experimental	63
3.7. Costo de operación.	63
4. Resultados y Discusiones	65
4.1. Técnica. Descomposición térmica estándar.	65

4.2. Técnica. Electrodeposición de estaño.	67
4.3. Pruebas de electrooxidación.	68
4.3.1. Selección del cátodo	69
4.3.2. Electrooxidación usando distintos ánodos	70
4.4. Caracterización de los electrodos.	76
4.4.1. Voltamperometría Cíclica	76
4.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido	85
4.5. Prueba de estabilidad.	90
4.7. Costo de operación.	91
5. Conclusiones	95
Referencias	100

E

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres:* Nicolás Solano Vázquez y Guadalupe Luna Jiménez, por haberme dado la oportunidad de estudiar y apoyarme durante todos mis estudios.
- A mis hermanos:* Darío, Guadalupe, Nicolás y Héctor, por su apoyo incondicional durante toda mi vida.
- Al Colegio de profesores de la facultad de química y a la delegación 024 de AAPAUNAM:* por su reconocimiento y apoyo económico para la realización del presente trabajo.
- Al departamento de metalurgia y a la M. en C. Guillermina González Mancera:* por su apoyo en la aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido.
- Al Dr. Miguel Saloma y al M. en C. José Antonio Bautista:* por haberme asesorado en la realización de este trabajo experimental y por haber contribuido al estudio de voltamperometría cíclica, respectivamente.

RESUMEN

La preparación de un electrodo de titanio recubierto de SnO_2 dopado, como un material anódico con alto sobrepotencial de oxígeno ha sido estudiado en vista de sus aplicaciones para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en un efluente contaminado proveniente de una industria cervecera (Cervezas y Maltas S.A. de C.V.). La selección de un apropiado pretratamiento del sustrato como el de un buen procedimiento de recubrimiento, así como la influencia del agente dopante (Sb ó Pt), se analizaron para determinar el buen funcionamiento del electrodo. El comportamiento electroquímico de estos, ha sido estudiado por voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico usando el sistema par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ como reacción de prueba. Un análisis MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) realizado sobre la superficie del electrodo permitió comparar la textura y composición química de esta. La evolución de oxígeno ha sido usada para el estudio de la estabilidad de los electrodos preparados.

Se determinó el costo de operación a las condiciones óptimas, del tratamiento electroquímico de un agua contaminada proveniente del proceso de elaboración de malta, usando el ánodo de alto sobrepotencial de oxígeno preparado que presentó el mejor comportamiento a todas las pruebas a las que fue sometido.

PARTE 1

INTRODUCCIÓN

Además de materiales inorgánicos (metales pesados, ácidos, bases y sales), las aguas de deshecho industriales también contienen contaminantes orgánicos los cuales tiene que ser eliminados antes de que el agua sea descargada. Existen algunos métodos para el tratamiento industrial de este tipo de aguas contaminadas: tratamiento biológico, incineración, adsorción, oxidación y/o reducción química y electroquímica.

La elección del tratamiento depende de la economía del proceso, la facilidad de control, confiabilidad y eficiencia del mismo.

Los tratamientos biológicos de agua contaminada han sido uno de los procesos más importantes para el control de contaminantes del medio ambiente acuático por compuestos químicos orgánicos de procedencia municipal e industrial.

Aunque los procesos biológicos son los más fáciles y económicos para el tratamiento de aguas contaminadas, su aplicación no es siempre posible, especialmente para efluentes con altas concentraciones de compuestos orgánicos o tóxicos.

En algunos casos la aplicación previa de una oxidación química o electroquímica ha llegado ser una atractiva alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes. Los métodos de oxidación electroquímica han probado ser más eficientes que los químicos para la eliminación de algunos compuestos orgánicos [2].

El método electroquímico para el tratamiento de aguas residuales ha atraído la atención recientemente, principalmente por la facilidad de control y por las altas eficiencias que provee por el uso de reactores electroquímicos bipolares compactos y por la gran área superficial de los electrodos de tres dimensiones.

Nosotros hemos investigado el dióxido de estaño (SnO_2) como material alterno para un electrodo de alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, para la oxidación anódica de compuestos orgánicos bio-refractarios, (contaminantes orgánicos que no son descompuestos por microorganismos bajo condiciones normales). El SnO_2 puro es un

semiconductor tipo-n con una diferencia directa de banda de apenas 3,5 eV y puede ser usado como material de un electrodo con razonable conductividad cuando esta dopado ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$).

La combinación de (i) alta estabilidad química y electroquímica como consecuencia de la gran anchura entre la banda de conducción y de valencia del semiconductor, (ii) alta conductividad eléctrica del SnO_2 dopado y (iii) el alto sobrepotencial de evolución de oxígeno hace que el SnO_2 sea un material de electrodo atractivo para la oxidación anódica de orgánicos en soluciones acuosas.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- i. la preparación de ánodos de titanio recubiertos de SnO_2 dopados con antimonio o antimonio y platino,
- ii. la caracterización de estos y;
- iii. aplicación práctica de estos electrodos sobre un agua contaminada proveniente del proceso de elaboración de malta (agua de malta).

En lo que respecta a la preparación del electrodo, se presenta la selección de un apropiado pretratamiento del substrato así como la concentración ideal de reactivos en la solución de recubrimiento.

Para realizar el segundo punto, el mecanismo de evolución de oxígeno ha sido estudiado por voltamperometría cíclica y se ha comprobado la velocidad de transferencia de carga a través de la interfase electrodo-electrolito del ánodo preparado, estudiando el comportamiento voltamperométrico del sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Además usamos la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para observar la topografía superficial de los electrodos preparados y se aplicó uno de los accesorios más importantes del MEB, el Espectrómetro por Dispersión de Energía de rayos X (EDS), utilizado para el análisis químico no destructivo superficial de las muestras analizadas.

La estabilidad del electrodo preparado también se examinó, obteniendo resultados bastante favorables. Este pierde su actividad electrocatalítica después de 46 hrs. aprox. cuando es sometido a una electrólisis sobre H_2SO_4 0.5M a una corriente

constante de $10\text{mA}/\text{cm}^2$; en comparación con el tiempo obtenido por otros autores (9hrs aprox.) a las mismas condiciones sobre un electrodo con características muy similares, podemos decir que la estabilidad del ánodo estudiado es sobradamente aceptable.

Para determinar el funcionamiento práctico de los electrodos, se usaron estos como ánodos en la electrooxidación de un efluente contaminado proveniente de una industria cervecera (Cervezas y Maltas S.A. de C.V. del Grupo Modelo), donde su principal problema consiste en que el agua presenta un color amarillo intenso.

Los resultados experimentales presentados, demuestran que las concentraciones de contaminantes que contiene el efluente tratado disminuyen en un porcentaje satisfactorio (DQO disminuye un 52,8% y el color en un 91,8%) donde el costo de operación no es mayor de \$2,50 por m^3 de agua tratada.

PARTE 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

Toda comunidad produce residuos tanto líquidos como sólidos. La parte líquida, aguas residuales procede esencialmente del agua suministrada a la comunidad después de haber sido contaminada por los diversos usos a que ha sido sometida. Desde el punto de vista de las fuentes de generación, las aguas residuales pueden definirse como una combinación de líquidos o aguas portadoras de residuos procedentes de residencias, instalaciones públicas, así como de centros comerciales e industriales.

Los desechos industriales afectan de muchas y muy diferentes formas el curso natural de las fuentes de agua. Cuando estos efectos son lo suficientemente grandes como para considerar que esta fuente es inaceptable para ser "usada", se dice que está contaminada.

El agua es un elemento vital para los organismos que pueblan el planeta. No solamente se encuentra sobre la superficie sino que parte de ella se infiltra al subsuelo y forma los acuíferos. De estos, el agua puede brotar en forma natural por diferencia de presión (manantiales o por pozos artesianos) o a través de bombeo artificial. Entre los diferentes usos del agua están los de escala doméstica (bebida, riego, etc.), los naturales (base para la vida de la flora, la fauna y vida acuática), los recreativos (natación, remo, etc.) y los industriales (medio de enfriamiento o calentamiento, limpieza, materia prima, etc.).

2.1.1. Caracterización de aguas residuales industriales

Un programa comprensivo, analítico para la caracterización de las aguas residuales industriales debe estar basado sobre la relevancia de las operaciones unitarias del proceso de tratamiento, el contaminante o los contaminantes a ser eliminados en cada una y la calidad del efluente coaccionado.

Las características cualitativas y cuantitativas de las corrientes de desecho a ser tratado no solo sirve como una base para dimensionar el sistema de proceso dentro de las instalaciones sino que también indica las corrientes que tienen constituyentes refractarios, tóxicos potenciales, o bioestáticos. Tales corrientes no son susceptibles para un tratamiento biológico efectivo, como es indicado por los resultados de caracterización, y que requieren tratamiento utilizando procesos alternos.

Puede reconocerse que se requiere que tanto el volumen total de aguas residuales, como los análisis químicos que indican los componentes orgánicos e inorgánicos, respaldados por la validez estadística, antes de empezar la conceptualización del diseño global de la planta de tratamiento. Los parámetros básicos en la caracterización de aguas residuales industriales se resumen en la tabla 1.2-1.

Parámetros básicos en la caracterización de aguas residuales	
	información de la fuente para los puntos de origen
	constituyentes de los desechos (compuestos específicos ó composición general)
	velocidad de descarga (promedio y pico)
	descargas por lotes
	frecuencia de descargas de emergencia ó derramamientos
Composición química	constituyentes orgánicos e inorgánicos
	medidas de compuestos orgánicos
	demanda química de oxígeno (DQO)
	Carbono orgánico total (COT)
	Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
	extraíbles
	compuestos tóxicos peligrosos, contaminantes principales
	medidas de compuestos inorgánicos - sólidos disueltos totales
	iones inorgánicos específicos (As, Ba, Cd, CN, Hg, Pb, Se, Ni, Sn, nitratos)
	pH, acidez, alcalinidad
	nitrógeno y fósforo
	aceite y grasa
	agentes oxidantes y reductores, ej. sulfuros
	surfactantes
	demanda de cloro
Propiedades físicas	rango y distribución de temperatura
	partículas: sólidos: coloidales, sedimentables y flotantes
	color
	olor
	flamabilidad
	corrosividad
	radioactividad
Factores biológicos	Demanda bioquímica de oxígeno
	toxicidad (vida: acuática, bacterial, animales, plantas)
	bacterias patógenas
Características del flujo	velocidad de flujo diario promedio

TOME CON
 CUIDADO
 LA FALDA DE ORIGEN

duración y magnitud de la velocidad de flujo pico
velocidad máxima de cambio de la velocidad de flujo
velocidad de flujo de agua de tormenta (promedio y pico)
Causas de variación de la caracterización del agua
cambios en la velocidad de producción
variaciones en el mezclado de productos de la planta
operaciones por lotes
variaciones en las eficiencias de las unidades de producción
cambios en las materias primas
alteraciones en los procesos de producción
mantenimiento (cierre de equipo y limpieza)
escapes y derramamientos varios
drenajes contaminados y escapes de agua de lluvia

Tabla 1.2-1. Parámetros básicos en la caracterización de las aguas residuales [1].

2.1.2. Métodos para el tratamiento de aguas residuales.

Los métodos mas conocidos para el tratamiento de aguas residuales se resumen en las tablas 2.1.2-1 y 2.1.2-2.

Método de tratamiento	Tipo de desecho	Modo de operación	Grado de tratamiento	Comentarios
intercambio iónico	recubrimiento, nuclear	filtración continua con regeneración de resina	recuperación de agua desmineralizada; recuperación de productos	puede requerir neutralización y eliminación de sólidos del regenerante gastado
reducción y precipitación	recubrimiento, metales pesados	tratamiento por lotes ó continuo	eliminación completa de cromo y metales pesados	Capacidad de un día para tratamiento por lotes; retención de 3 h para tratamiento continuo; disposición de lodos o desaguado requerido.
coagulación	papel, refinería, goma, pinturas, textiles	tratamiento por lotes o continuo	eliminación completa de materia suspendida y coloidal	tanque de floculación y asentamiento ó unidad de blanqueado de lodos; se requiere control de pH
adsorción	compuestos orgánicos o tóxicos, refractarios	columnas granulares de carbón en polvo	eliminación completa de la mayoría de los compuestos orgánicos	carbón en polvo (PAC) usado con procesos de lodo activado.
oxidación química	compuestos orgánicos o tóxicos, refractarios	tratamiento por lotes o continuo con O_3 ó H_2O_2 catalizado	oxidación parcial o completa	oxidación parcial para presentar compuestos orgánicos más degradables

Tabla 2.1.2-1

PRECIS
 CON
 EL
 ORIGEN

Método de tratamiento	Modo de operación	Grado de tratamiento	Requerimientos de terreno	equipo	comentarios
lagunas	descarga intermitente o continua	intermedio	excavación en la tierra; para una retención de 10-60 días (puede requerir un forro)		se requiere frecuentemente un control del olor; considerar aguas subterráneas
lagunas acreadas	completamente mezclado	alto en verano; menor en invierno	cuenca forrada sobre la tierra, 2.44 - 4.88 m profundidad; 8.55 - 17.1 m ³ / (m ³ .d)	montado sobre muelle ó acreadores de superficie flotante o difusores subterráneos	separación de sólidos en lagunas; desagüado y eliminación de lodos.
Lodos activados	flujo completamente mezclado ó tapón; recirculación de lodos	> 90% de eliminación de compuestos orgánicos	cuevas de tierra o de concreto, 3.66 - 6.10 m profundidad; 0.561-2.62 m ³ /(m ³ .d)	aeradores difusos o mecánicos; clarificadores para separación y recirculación de lodos	desagüado y disposición del lodo en exceso
filtro de goteo	aplicación continua; puede emplear recirculación de efluentes	intermediario ó alto, dependiendo de la carga	5.52-34.4 m ³ / (10 ³ m ³ .d)	empacado plástico 6.10-12.19 m de profundidad	pretratamiento antes POTW ó planta de lodos activados
RBC	multietapas continua	intermediario o alto		discos de plástico	se requiere separación de sólidos
anaerobia	mezclado completo con recirculación; lecho fluidizado.	Intermediario		se requiere recolección de gas; pretratamiento antes de POTW o planta de lodos activados	
irrigación de aspersión, rociado.	Aplicación intermitente de desechos	completo; percolación en el agua subterránea	6.24x10 ⁻⁷ - 4.68x10 ⁻⁶ m ³ /(s.m ²)	tuberías de irrigación y boquillas de rociado de aluminio	separación de sólidos requerida; limitado contenido de sal en los desechos

Tabla 2.1.2-2

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.1.3. Corrientes industriales de aguas residuales

Los flujos diseñados para los complejos industriales consisten generalmente de lo siguiente:

- 1) corriente base de proceso resultante de las operaciones de producción;
- 2) aguas residuales sanitarias
- 3) aguas de lluvia contaminadas
- 4) otras fuentes, ejemplo: vertederos extraordinarios y drenado de tanques.

El flujo base y la contribución sanitaria puede medirse en canales abiertos o conductos cerrados usando una variedad de métodos, tales como diseños de medición automática, presas o diseños menos sofisticados. Debe tenerse cuidado para asegurar que los flujos sean medidos durante las operaciones de los días de trabajo y de los fines de semana, diferentes cambios de trabajo y en un período de tiempo suficientemente grande que refleje confiabilidad estadística.

2.1.4 Definición de constituyentes en el agua residual

Los parámetros usados para caracterizar las aguas residuales pueden ser clasificados como análisis orgánicos e inorgánicos. El contenido de compuestos orgánicos en el agua residual se estima en términos de la demanda de oxígeno utilizando demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), o demanda total de oxígeno (DTO). Adicionalmente, la fracción de compuestos orgánicos puede expresarse en términos de carbón, utilizando el carbono orgánico total (COT). Puede entenderse que estos parámetros no necesariamente miden los mismos constituyentes. Específicamente, ellos reflejan lo siguiente: (1) DBO: compuestos orgánicos biodegradables en términos de la demanda de oxígeno; (2) DQO: compuestos orgánicos susceptibles a la oxidación química así como ciertos compuestos inorgánicos, tales como sulfuros, sulfitos, iones ferrosos, cloruros y nitritos; (3) DTO: todos los compuestos orgánicos y algunos compuestos inorgánicos en términos de demanda de oxígeno; y (4) COT: Todo el carbono orgánico expresado como carbono.

2.2. PROCESO ELECTROQUÍMICO COMO TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES.

Durante las últimas décadas, la humanidad se ha encontrado con que los resultados de un indiscriminado desecho de residuos tóxicos, puede volverse en su contra y la del ambiente.

Particularmente en México, los problemas se han agravado ante la falta de una concientización acerca de los problemas resultantes de la contaminación. Afortunadamente, en nuestro país se han impuesto restricciones legales a la cantidad y tipo de compuestos químicos que pueden ser desechados al ambiente. Esto ha incrementado substancialmente el estudio de tecnologías a fin de recuperar o eliminar dichos compuestos químicos y es de esperarse que en el futuro, este tipo de tecnologías se incremente ante la creciente preocupación por la conservación de nuestro ambiente.

2.2.1 Características de los procesos electroquímicos

Los procesos electroquímicos ofrecen varias características promisorias para la prevención y la remediación de los problemas de contaminación. La ventaja inherente de los procesos electroquímicos es la compatibilidad ambiental, debida al hecho de que el principal reactivo, el electrón, es un reactivo limpio. La eliminación de las especies contaminantes por procesos de oxidación/reducción puede llevarse a cabo directamente en una celda electroquímica, sin la adición de compuestos químicos oxidantes o reductores. Además, la alta selectividad de muchos de esos procesos ayuda a prevenir la formación de subproductos indeseados, los cuales en muchos casos deben ser tratados como desechos.

Otras ventajas atractivas son:

Versatilidad: Se pueden llevar a cabo oxidaciones o reducciones directas o indirectas, separación de fases, concentración o dilución, funciones biocidas; pueden operar con una variedad de contaminantes, ej. gases, líquidos y sólidos además de que:

pueden tratar volúmenes tan pequeños como del orden de microlitros hasta volúmenes mayores del orden de millones de litros.

Eficiencia en el consumo de energía: Los procesos electroquímicos generalmente tienen requerimientos de energía menores que sus contrapartes no electroquímicas, por ejemplo: Incineración térmica. Los electrodos y las celdas pueden diseñarse para minimizar pérdidas de potencia debidas a una pobre distribución de corriente, caídas de voltaje y reacciones colaterales.

Disponibilidad para la automatización: Las variables eléctricas, potencial y corriente son particularmente recomendables para facilitar los procesos de automatización.

Eficiencia de costos: Las construcciones de la celda y del equipo periférico son generalmente simples y si son diseñados de manera apropiada también son económicos.

Contaminante o condición del sistema	Concentración límite	Clase de pretratamiento
sólidos suspendidos, mg/L	>125	sedimentación, flotación
aceite y grasa	>35	tanques de desnatación o separadores
iones tóxicos, mg/L		precipitación ó intercambio iónico
Pb	≤ 0.1	-
Cu + Ni + CN	≤ 1	-
Cr ⁶⁺ + Zn	≤ 3	-
Cr ³⁺	≤ 10	-
pH	6 a 9	neutralización
alcalinidad		neutralización para alcalinidad excesiva
acidez		neutralización
sulfuros, mg/L	>100	precipitación o transferencia con recuperación
amoníaco, mg/L como N	>500	dilución, intercambio iónico, ajuste de pH y transferencia
temperatura, °C en el reactor	>38	enfriamiento

Tabla 2.2.1-1. Concentración de contaminantes que hacen deseable un tratamiento prebiológico

Solo es posible efectuar consideraciones detalladas sobre la economía de los procesos cuando las condiciones de operación de éstos están completamente especificadas. Sin embargo es de ayuda realizar algunas consideraciones generales.

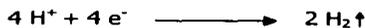
Hay que tomar en cuenta que los tratamientos electroquímicos no son eficientes en cualquier efluente contaminado, en algunos casos se recomienda que haya un pretratamiento biológico antes del electroquímico. En la tabla 2.2.1-1 se presentan ejemplos de esta naturaleza

2.2.2 Electrólisis del agua

En todo tratamiento electroquímico la electrolisis del agua esta presente.

Todo parece indicar que el simple paso de una corriente eléctrica a través de un conductor electrolítico va siempre acompañado de reacciones en los electrodos (el desprendimiento de gases es la más común aunque no la única de estas reacciones). Las reacciones que toman lugar en los electrodos en disoluciones ácidas, son las siguientes:

Reacción Catódica



Reacción Anódica



Las reacciones que ocurren en medios alcalinos son las siguientes:

Reacción Catódica



Reacción Anódica

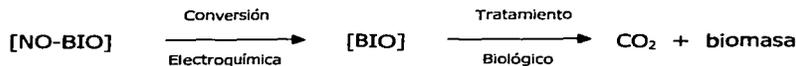


En la electrólisis del agua no hay reacciones secundarias que conduzcan a productos indeseados [2].

2.2.3 Conversión y Combustión Electroquímica.

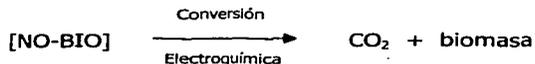
Existen dos principales aplicaciones para el tratamiento electroquímico:

- i. La "conversión electroquímica" método en el cual los contaminantes orgánicos "No-Biocompatibles" (NO-BIO), son transformados a orgánicos Biocompatibles (BIO) antes del tratamiento biológico.



El material ideal del electrodo que puede ser usado en el método de la "conversión electroquímica" debe tener alta actividad electroquímica para abrir los anillos aromáticos (compuestos aromáticos son no-biocompatibles).

- ii. El método "combustión electroquímica" en el cual los contaminantes orgánicos NO-BIO son completamente oxidados a CO_2 .



La oxidación electroquímica (combustión y/o conversión) de todos los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la evolución de oxígeno (debido a la descomposición de moléculas de H_2O) pero en la práctica, la reacción de oxidación es muy lenta como consecuencia de más bien a la cinética que a limitaciones termodinámicas.

Para incrementar la velocidad de oxidación electroquímica, han sido propuestos ánodos electrocatalíticos (Pt, Pd,...) pero el principal problema durante la oxidación de orgánicos esta centrado en el potencial anódico antes de la evolución de oxígeno, el incremento de la actividad del ánodo es consecuencia de formación de veneno sobre la superficie del mismo. Esas especies venenosas, que podrían ser contaminantes orgánicos, pueden ser oxidadas solo en ánodos con altos potenciales en la región de descomposición del agua con simultánea evolución de oxígeno, los cuales permiten la regeneración de la superficie del ánodo durante la oxidación.

Análisis de reacciones intermedias y medidas de corriente efectiva han mostrado que los ánodos de material tradicional (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂) favorecen la conversión electroquímica (ácidos carboxílicos son los productos finales de la oxidación) [3], pero para estos casos existe una baja corriente efectiva, contrario al ánodo de Ti/SnO₂, el cual no solo evita este problema sino que también favorece la combustión electroquímica.

2.3 OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS.

Además de contaminantes inorgánicos, los efluentes industriales contaminados también contienen contaminantes orgánicos los cuales, tienen que ser tratados antes de que el agua pueda ser descargada. El tratamiento biológico es el proceso mas económico y es usualmente empleado para tratamientos de contaminantes orgánicos "fácilmente degradables" (biocompatibles ó biodegradables) presentes en el agua contaminada. La situación es completamente diferente cuando el agua contaminada contiene contaminantes orgánicos tóxicos y/o refractorios (No-Biocompatibles ó No-biodegradables) en este caso, otro tipo de tratamiento debe ser usado.

Algunos compuestos que presentan este comportamiento son presentados en la tabla 2.3-1.

La electroquímica puede ofrecer soluciones viables para el tratamiento de una amplia variedad de efluentes acuosos. Las tecnologías electrolíticas están basadas en la oxidación o la reducción de especies tales como iones metálicos, iones cianuros, compuestos orgánicos clorados e hidrocarburos alifáticos y sus derivados. En los procesos electroquímicos el electrón es el reactivo principal, lo que evita el uso de otros compuestos químicos que por sí mismos pueden ser tóxicos o peligrosos. En este caso, otro tipo de tratamiento debe ser usado.

Compuestos orgánicos biodegradables*	Compuestos generalmente resistentes a la degradación biológica
ácido acrílico	éteres
ácidos alifáticos	clorohidrin etileno
alcoholes alifáticos (normal, iso, secundario)	isopreno
aldehidos alifáticos	metil vinil cetona
esteres alifáticos	morfolina
alkil bencen sulfonatos con excepción de benzaldehído basado en polipropileno	aceite
aminas aromáticas	compuestos poliméricos
diclorofenoles	bencen polipropilén sulfonatos
etanolaminas	hidrocarburos selectos
glicoles	alifáticos
cetonas	aromáticos
ácido metacrílico	grupos alquil-arilo
metil metacrilato	alcoholes alifáticos terciarios
monoclorofenoles	bencen sulfonatos terciarios
nitritos	triclorofenoles
fenoles	-
aminas alifáticas primarias	-
estireno	-
acetato de vinilo	-

Tabla 2.3-1. Biodegradabilidad relativa de ciertos compuestos orgánicos. * Algunos compuestos pueden ser degradables biológicamente solo después de periodos largos de aclimatación preseleccionada.

La oxidación electroquímica como un cotratamiento de aguas, conteniendo sustancias químicas biológicamente refractarias, se ha propuesto en lugar de otros procesos oxidativos alternos, que usan oxidantes altamente reactivos tales como el ozono, peróxido de hidrógeno, etc.

La oxidación electroquímica o electrooxidación de compuestos orgánicos puede llevarse a cabo directa o indirectamente. En el primer caso los compuestos orgánicos son oxidados en la superficie del electrodo. En el caso posterior se genera electroquímicamente un oxidante intermediario el cual es usado para oxidar los compuestos orgánicos en el seno de la solución. Los aspectos mecanísticos y las limitaciones prácticas de ambos casos han sido discutidas por Kuhn [4], los cuales son presentados a continuación.

2.3.1 Electrooxidación Indirecta.

Los compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos frecuentemente están presentes en las fuentes de agua, aguas subterráneas y aguas residuales industriales en bajas concentraciones lo cual, origina que su eliminación sea difícil y cara por los procesos de tratamiento convencionales. La oxidación química está siendo considerada como una tecnología completa para el tratamiento de compuestos orgánicos para alcanzar las regulaciones de toxicidad así como la reducción de la DQO [5].

La oxidación química, como un proceso de tratamiento, puede ser más benéfica que otras tecnologías de tratamiento disponibles las que: a) mudan los problemas (hauling and landfilling), b) concentran los problemas (adsorción sobre carbono, osmosis inversa), c) transfieren los problemas a otro medio (air stripping), ó d) Tienen un rango de condiciones de operación extremadamente restringido (tratamiento biológico). La oxidación química es uno de los pocos procesos que pueden destruir compuestos peligrosos y tóxicos in situ. El grado al cual estos compuestos se descomponen se puede describir como [6]:

◆ *Degradación primaria:* Ocurre un cambio estructural en los compuestos originales, lo que permite que sean eliminados de manera más fácil por otros procesos (ej. tratamiento biológico, adsorción, etc.).

◆ *Degradación aceptable:* La descomposición de los compuestos originales hasta reducir su toxicidad.

◆ *Degradación final:* Mineralización de los compuestos orgánicos originales, por ejemplo, su conversión hasta CO_2 y H_2O .

Un oxidante ambientalmente aceptable debe poseer las siguientes características:

1. Reactivo con los compuestos a ser tratados.
2. Con poca o sin producción de subproductos indeseables durante el curso de la reacción.
3. Fácilmente disponible

4. Precio razonablemente no caro para su compra.

En la actualidad se están empleando un gran número de oxidantes químicos como desinfectantes para potabilizar aguas de consumo humano, para aguas de alberca, o para la destrucción de especies químicas orgánicas e inorgánicas encontradas en las aguas residuales industriales. Los oxidantes más comúnmente empleados para estos usos son: ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sodio y de calcio y, permanganato de potasio.

En esta sección se discute la síntesis electroquímica de estos oxidantes en relación a su uso en tratamiento de aguas residuales orgánicas. Algunos de los beneficios de generar oxidantes electroquímicamente son:

1. Regulación precisa de la eficiencia del producto y la pureza a través del control de corriente y potencial aplicado.

2. Eliminación o minimización de la generación de subproductos químicos durante la síntesis del oxidante.

3. Se puede eliminar el transporte y el almacenamiento de oxidantes tóxicos y peligrosos, por la producción de éstos in situ en una cantidad proporcional a la concentración de los desechos.

4. Los procesos electroquímicos también pueden tener una ventaja económica sobre las rutas de generación de oxidantes tradicionales, especialmente en uso a pequeñas escalas.

Se revisarán los procesos electroquímicos a escala industrial y aquellos que producen oxidantes continuamente. Se le dará mayor importancia a la síntesis de ozono y peróxido de hidrógeno por ser dos oxidantes (que con o sin uso de radiación U.V) han recibido mucha atención últimamente para el tratamiento de aguas residuales con compuestos orgánicos tóxicos y peligrosos [7].

Ozono - O₃.

El ozono, una molécula de forma triangular es un gas inestable que posee un olor dulce característico. Es detectable en aire (frecuentemente cercano a las máquinas copadoras) por muchas personas, a concentraciones tan bajas como 0.01 ppm.

El ozono es la segunda molécula oxidante más poderosa, excedida en su poder oxidante sólo por el flúor. Mientras que el ozono es un oxidante no contaminante (El ozono es reducido a oxígeno durante su oxidación orgánica), su uso excede con mucho al del flúor. La aplicación mayor del ozono es para el tratamiento de agua potable, que fue desarrollado en Europa a principios de 1900. La segunda aplicación más grande del ozono es en el tratamiento de olores y colores en plantas de tratamiento de aguas residuales industriales y municipales. También es usado como un agente blanqueador y como precursor para la manufactura de intermediarios farmacéuticos.

El ozono es formado por la descomposición electrolítica del agua, la cual puede ser representada por la siguiente reacción de media celda:



La oxidación del oxígeno formado puede posibilitar la producción de ozono:



La evolución del oxígeno ocurrirá preferentemente sobre la evolución del ozono como proceso a potencia menor:



Para obtener ozono a concentraciones razonables y para que la reacción proceda a eficiencias de corriente significativas, la evolución del oxígeno debe ser inhibida. Esto puede lograrse usando ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno (cinética de evolución de oxígeno pobre). Otros requerimientos para la generación práctica de ozono incluyen: electrolitos cuyos aniones y cationes no participen en oxidaciones y reducciones competitivas; ánodos presentes en su estado de oxidación más alto y; ánodos que sean estables en ambientes altamente ácidos producidos por la descomposición anódica del agua.

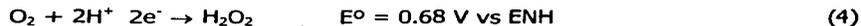
Peróxido de hidrógeno H_2O_2

El peróxido de hidrogeno es un líquido ligeramente ácido, limpio, sin color que es miscible en agua en todas proporciones. Su uso se ha incrementado, especialmente para el blanqueado de pulpa y papel, textiles y en tratamiento de aguas residuales es un oxidante no contaminante, estable y fácil de manejar. Está reemplazando rápidamente al cloro, y al hipoclorito como agente blanqueador para la industria de

pulpa y papel debido a la propensión de estos a formar compuestos químicos tóxicos tales como dioxina y otros hidrocarburos clorados.

El uso del peróxido de hidrógeno como un oxidante, en conjunción con luz ultravioleta ú ozono para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos es prometedor desde que este dirige a la formación de radicales hidroxilo los que son mucho más poderosos al reaccionar con los compuestos orgánicos que el ozono ó el peróxido, solos. Estos procesos comúnmente conocidos como Procesos de oxidación avanzada (PsOA) actualmente reciben una considerable atención en el área de tratamiento de aguas residuales.

El peróxido de hidrógeno puede ser producido electroquímicamente por la reducción del oxígeno en el cátodo. La semireacción formal en medio ácido está dada por:



Que nos muestra que el peróxido de hidrógeno es el producto de una transferencia de dos electrones al oxígeno, sin embargo, si el oxígeno es reducido por un proceso de cuatro electrones, se forma agua como producto final:



El peróxido de hidrógeno puede reducirse posteriormente a agua:



En medio alcalino, la reacción estequiométrica está dada por:



El ion perhidroxilo, HO_2^- , está formado por la disociación del peróxido en base a:



El caso inverso de la reacción (7) y la reacción (8) puede resultar en una pérdida de producto o una disminución observada en la eficiencia de corriente. Además, las soluciones de peróxido de hidrógeno pueden ser descompuestas catalíticamente por trazas de iones metálicos:



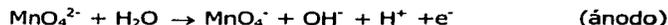
La reacción (10) puede ocurrir homogéneamente (en el seno de la solución) ó heterogéneamente (en la superficie del electrodo). Aunque la reacción (8) está más favorecida termodinámicamente que la reacción (7), cinéticamente esta es suficientemente para que las pérdidas catódicas del peróxido puedan ser significativas.

Con el curso de la reducción de oxígeno ocurre dependiendo del medio electrolítico, su composición y el electrodo usado. Los estudios cinéticos y mecanísticos en la electroreducción del oxígeno han sido realizados tanto en medios ácidos como alcalinos usando diferentes metales así como varios tipos de electrodos de carbono. Se han hecho estudios sobre la producción de peróxido de hidrógeno en cantidades significativas por la electroreducción de oxígeno usando cátodos de carbono en electrolitos alcalinos (como la reacción (7)).

Permanganato de potasio KMnO_4

El permanganato de potasio ha sido usado ampliamente para la eliminación de sabor y olores en aguas para consumo humano. Su utilidad en la eliminación de precursores del trihalometano (THM) también es conocida. Sin embargo, existe muy poca información para su uso en el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios. Hay alguna evidencia de que puede ser usado para tratar una variedad de compuestos fenólicos, y puede lograr una disminución en la toxicidad, resultando en una mejora en la biodegradabilidad. También ha mostrado eficiencias del 80-90% para oxidar heptacloro.

El permanganato de potasio se produce electrolíticamente por la oxidación anódica del manganato de potasio:



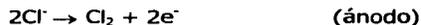
El proceso es llevado a cabo usando un electrolito con hidróxido de potasio y manganato de potasio. El ánodo está hecho, o bien de nickel ó monel y el cátodo está hecho de hierro ó de acero. La oxidación ocurre a 60°C a una densidad de corriente de 5-15 mA/cm². Las eficiencias de corriente están generalmente entre 60-90%. Una

revisión más detallada sobre la síntesis de permanganato de potasio se puede encontrar en la referencia [8].

Cloro e hipoclorito- Cl_2 & OCl^-

El uso de cloro e hipocloritos está muy establecido en la esterilización del agua potable y de albercas, el tratamiento de lodos y para el blanqueo de pulpa y papel. El uso del cloro en la oxidación de compuestos orgánicos refractarios, tóxicos está también extremadamente limitado debido a su habilidad para formar organismos clorados.

La síntesis electroquímica del cloro, ocurre a través de la electrólisis de cloruro de sodio acuoso. Las reacciones de electrodo son:



Las reacciones involucradas en la síntesis de hipoclorito esencialmente son las mismas que para la evolución de cloro. Una diferencia mayor en el diseño de la celda es que el separador no es usado mientras el cloro, formado anódicamente, es hidrolizado por el hidróxido formado catódicamente:



Dióxido de Cloro - ClO_2

El dióxido de cloro, al igual que el cloro y el hipoclorito, ha encontrado un uso amplio como desinfectante en tratamiento/purificación de agua y como un agente blanqueador en la industria de pulpa y papel. Contrario al cloro y al hipoclorito, no se conoce que forme especies orgánicas cloradas residuales cuando se usa como oxidante químico en el tratamiento de aguas residuales orgánicas [9] y ha sido demostrado que reacciona con hidrocarburos poliaromáticos, alquenos y compuestos fenólicos. El dióxido de cloro deber ser fabricado en el lugar donde va a ser usado, debido a su carácter explosivo. La producción a gran escala usa la tecnología de reducción de cloratos que ocurre en medio ácido. La generación a pequeña escala (que es la necesaria para tratamiento de aguas residuales) usa actualmente una reacción química entre una sal de clorito (clorito de sodio) y con un ácido y/o agente oxidante (ácido clorhídrico y cloro), preferiblemente en combinación.

2.3.2 Electrooxidación Directa.

La electrooxidación directa de compuestos orgánicos ocurre típicamente a altos potenciales anódicos, proveyendo condiciones desafiantes con respecto a la estabilidad de las sustancias de electrodo y/o electrocatalizadores. En los ambientes acuosos la evolución de oxígeno es la reacción preferida y por lo tanto, la corriente efectiva para los procesos de electrooxidación puede ser baja. Las concentraciones de los compuestos orgánicos son típicamente bajas y las características del transporte de masa de los electrodos y la celda serán importantes. Se creó que los procesos directos involucran la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del electrodo y la generación simultánea de especies superficiales altamente reactivas, ej., radicales hidroxilo. Esto sugiere que una alta superficie real sea benéfica.

En la oxidación o reducción electroquímica directa los contaminantes pueden ser, en principio, transformados y/o removidos de corrientes de agua o depósitos, por la aplicación de potenciales apropiados en reactores electroquímicos. En éstos los procesos de oxidación o reducción ocurren directamente sobre electrodos inertes sin la intervención de otras sustancias (por ejemplo mediadores de electrones o especies biocidas) [10].

Desafortunadamente, a pesar de que la remoción de materiales no deseados es el proceso de electrodo dominante, las reacciones laterales, particularmente el consumo de solvente, casi siempre ocurre, por ejemplo:



Aunque esta reacción tiene un efecto perjudicial sobre la eficiencia total del proceso, han sido planeados proyectos para aprovechar los cambios de pH asociados con estas reacciones para que resulten reacciones químicas útiles. Uno de estos casos

es la reducción electroquímica del muy tóxico Cr(VI) a Cr(III). La generación de iones hidroxilo en el cátodo sirve para inmovilizar el Cr(III) generado electrolíticamente como el hidróxido insoluble.

Existen dos tipos de proceso en la electrólisis directa, el proceso catódico y el anódico:

- **Proceso catódico.**

La remoción o recuperación de iones metálicos de corrientes de agua constituye un importante ejemplo en esta categoría, por los que se presenta a continuación.

Tratamiento catódico de iones metálicos

Las aguas de desecho de diferentes sectores industriales, requieren un tratamiento especial para remover iones metálicos tóxicos o recircular materiales valiosos. La técnica usual para remover estos iones es la precipitación de hidróxidos. Sin embargo el costo del confinamiento de lodos que contienen estos metales tóxicos se ha incrementado drásticamente en años recientes. Las técnicas de intercambio iónico como alternativa a la precipitación de hidróxidos está tomando importancia, sin embargo este método es en la mayoría de los casos es muy costoso para muchos tipos de efluentes y las resinas de intercambio iónico no son apropiadas para todos los metales. Esta situación ha motivado el desarrollo de nuevos y eficientes procesos de tratamiento de aguas residuales.

La mayoría de los iones metálicos pueden ser removidos por depositación catódica, este proceso electroquímico ha sido desarrollado y también comercializado, por lo que empieza a ser usado ahora en la industria.

La remoción de iones metálicos Me^{z+} de aguas de desecho esta basada en la depositación catódica del metal.



Existen varios tipos de celdas utilizadas para estos procesos, descritas en la literatura, como los describe Jüttner (2000) [11].

Los compuestos orgánicos clorados comprenden otro importante tipo de contaminantes que son propensos a la reducción catódica. Estos compuestos pueden ser reducidos en soluciones ácidas o básicas por un mecanismo de sustitución para producir compuestos aromáticos menos tóxicos y más iones cloruro [10].

- **Proceso anódico:**

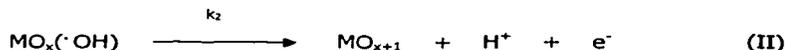
Oxidación directa

En los siguientes párrafos damos una descripción generalizada de la conversión/combustión electroquímica sobre un ánodo de un óxido (MO_x) (Figura 2.2.2-1).

En el primer paso, [ecuación (I)], H_2O en solución ácida (o básica) es descompuesta en el ánodo para producir radicales hidróxidos adsorbidos sobre el mismo de acuerdo a la ecuación I:



En una segunda etapa, [ecuación (II)], los radicales OH^{\cdot} adsorbidos pueden interactuar con el oxígeno ya presente en el ánodo con posible transición de este desde los OH^{\cdot} adsorbidos a la malla del ánodo oxidado formando el también llamado alto óxido MO_{x+1} ecuación (II):



De esta manera, nosotros podemos considerar que en la superficie del ánodo, dos estados de "oxígeno activo" pueden estar presentes:

- i. "Oxígeno activo" fisisorbado (radicales hidróxido adsorbidos, $\cdot\text{OH}$); y
- ii. "Oxígeno activo" quimisorbado (oxígeno en el entramado del óxido, MO_{x+1}).

En ausencia de compuestos orgánicos oxidables "oxígeno activo" fisisorbado y quimisorbado se produce dióxígeno de acuerdo a la ecuación (III) y (IV):



En presencia de orgánicos oxidables, el "oxígeno activo" fisisorbado ($\cdot\text{OH}$), debe causar predominantemente la completa combustión de orgánicos, ecuación (V), y el "oxígeno activo" quimisorbado (MO_{x+1}), participa en la formación de productos de oxidación selectiva, ecuación (VI):

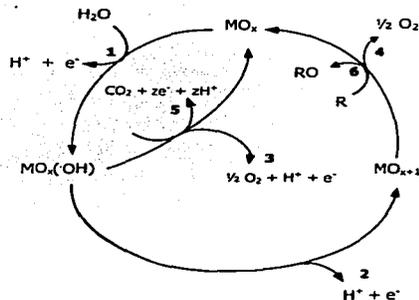
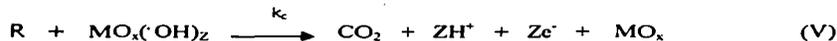


Figura 2.2.2-1. Mecanismo de conversión-combustión de orgánicos sobre electrodos de alto sobrepotencial. [12]

Combustión de orgánicos, ecuación (V).

Para la combustión de orgánicos, altas concentraciones de radicales hidroxilo deben estar presentes. Este es el caso cuando la velocidad de formación de radicales hidroxilo, ecuación (I), es mucho más rápido que la velocidad de transición de oxígeno hacia el interior del entramado oxidado, ecuación (II).

La siguiente relación debe ser cumplida:

$$k_1[MO_x] \gg k_2[.]$$

De esta manera un ánodo de un óxido metálico para la combustión de orgánicos debe tener un gran número de sitios activos para la adsorción de radicales hidroxilo y debe tener un muy baja concentración de "oxígenos vacantes" en el entramado oxidado.

Óxidos en el cual el estado de oxidación del catión es el más alto posible y/o que contiene un exceso de oxígeno en el entramado oxidado (se puede conseguir esto por ejemplo dopando el óxido con otro metal oxidado en el cual el estado de oxidación es más elevado que el óxido base) en la superficie en la cual los radicales hidroxilo están acumulados y favorecen la combustión de compuestos orgánicos.

La corriente efectiva para la combustión de orgánicos depende de la velocidad relativa de esta reacción, ecuación (V), y a la velocidad de evolución de oxígeno (reacción secundaria) por la descomposición de los radicales hidroxilos adsorbidos, ecuación (III):

$$\text{velocidad de combustión de orgánicos} = Z_c k_c [\cdot OH][R]_t$$

$$\text{velocidad de evolución de } O_2 \text{ por descomposición de } \cdot OH = k_0 [\cdot OH].$$

Donde:

Z_c = factor estequiométrico para la completa combustión de orgánicos;

k_c = constante de velocidad electroquímica para la combustión de orgánicos, ecuación (V);

$[\cdot OH]$ = concentración de radicales hidroxilo estado-estable en el ánodo oxidado;

y

$[R]_t$ = concentración de orgánicos en un tiempo dado, t.

La eficiencia de corriente instantánea (ECI) puede ser dada por la relación:

$$ECI = \frac{z_c k_c [R]_t}{z_c k_c [R]_t + k_o} \quad (VII)$$

Esta relación muestra que la ECI depende de la naturaleza de los orgánicos, sobre su concentración, sobre el material del ánodo y sobre el potencial del mismo. Alta ECI para la combustión de orgánicos se puede obtener con ánodos teniendo baja actividad electroquímica para la evolución de O₂ por descomposición de radicales hidroxilo, ecuación (III).

Cabe notar que es muy probable que el dióxígeno participe también en la combustión de orgánicos acordando al siguiente esquema de reacción:

- Formación de radicales orgánicos por un mecanismo de abstracción de hidrógeno:



- Reacción del radical orgánico con dióxígeno formado en el ánodo:



- Abstracción adicional de un átomo de hidrógeno con la formación de un hiperóxido orgánico (ROOH) y otro radical orgánico.



Puesto que los hiperóxidos orgánicos formados son relativamente inestables, la descomposición de tales intermediarios frecuentemente lleva a un rompimiento molecular y a la formación subsecuente de intermediarios con un número de carbonos más bajo. Estas reacciones de ruptura continúan rápidamente hasta la formación de dióxido de carbono y agua.

La oxidación electrolítica directa tiene la capacidad de degradar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Ejemplos representativos son enlistados en la tabla 2.3.2-1 [10].

Contaminante	Producto	Comentarios
Cianuro	NH ₄ , CO ₂ -3 o CO ₂ y N ₂ Cianato	Producto dependiente de pH. Producto mucho menos peligroso, eficiencia de corriente para conversión arriba de 100% para concentraciones de cianuro en el rango de 0.25-1.00 M
Materia colorida	Sustancias incoloras	Proceso utilizado en conjunto con carbón activado. Decoloración de ~99.9%.
Colorantes de anilina	Sustancias incoloras	Conversión superior a 97.5% la cual comprende 72.5% de CO ₂ . El intervalo de la eficiencia de corriente es de 15% a 40%
Cr (III)	Cr (IV)	Producto más tóxico, aunque es regenerado en un ciclo cerrado.

Tabla 2.3.2-1 Algunos ejemplos del proceso anódico directo.

El fenol y sus derivados son ejemplos de los estudios electroquímicos que más se han investigado. Los principales intermediarios encontrados son las benzoquinonas, ácido maleico e hidroxí difeniles, los cuales pueden ser oxidados después a CO₂ y pequeñas cantidades de CO.

En la oxidación de colorantes azo junto con CO₂, N₂ y sulfato de sodio pueden ser formados esteres aromáticos, fenoles ácidos carboxílicos alifáticos, hidrocarburos cíclicos y alifáticos, aminas aromáticas etc. [14].

Como se ha dicho anteriormente, el material anódico es de suma importancia para que la oxidación de compuestos orgánicos sea eficiente. En los últimos años han sido probados diferentes materiales como Platino e IrO₂, RuO₂, PbO₂ y SnO₂ [11-13], el cual, este último es el que mejor comportamiento presenta a las condiciones que demandamos y que por lo tanto es estudiado en la siguiente sección.

2.4 ELECTRODO DE SNO₂ DOPADO.

La evolución anódica de oxígeno en electrolisis acuosa ha sido estudiado por muchos años en busca de un material anódico estable con *baja* evolución de oxígeno. Tales materiales anódicos permiten considerables ahorros de voltaje en procesos técnicos de electrólisis y hacen que estos sean mucho más eficientes en costos.

Un electrodo DSA[®] está compuesto de un recubrimiento electroquímicamente activo, depositado sobre un metal base. El recubrimiento es generalmente una mezcla binaria de óxidos, uno de los cuales es un conductor y el otro es inerte: la forma general es entonces Me/AO_x-BO_y , donde Me es el metal base, AO_x el óxido conductor y BO_y el óxido inerte del recubrimiento. El óxido conductor debe tener una buena actividad catalítica hacia la reacción deseada y una buena resistencia química y electroquímica a la corrosión; el óxido no conductor debe asegurar una alta dispersión del catalizador, proteger el metal base de la corrosión y reforzar la cohesión del recubrimiento.

La composición del recubrimiento, y el radio entre el conductor y el óxido inerte, influyen fuertemente sobre la morfología, la estructura (por ejemplo en el caso de soluciones sólidas), la actividad, el tiempo de operación y en el completo comportamiento electroquímico del electrodo. Por lo tanto es fundamentalmente necesario conocer la composición exacta del recubrimiento antes de entrar en especulaciones interpretativas sobre la correlación entre la estructura y el desempeño del electrodo [15].

El electrodo RuO_2 -basado DSA[®] para la evolución de cloro y la mezcla anódica catalítica RuO_2/IrO_2 para la evolución de oxígeno en los electrolizadores ABB-Membrei[®] son dos ejemplos, que ya han sido estudiados por otros investigadores.

Existen, sin embargo otros procesos, como la oxidación anódica de moléculas orgánicas [16-18], o generación de ozono [19], donde un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno es deseable. Para tales procesos la evolución anódica de oxígeno en electrolitos acuosos representa una indeseable pérdida de corriente, reduciendo la eficiencia global de corriente y el potencial disponible de oxidación. Electrodo de materiales estándar que son usados como ánodos de alto potencial de evolución de oxígeno son titanio platinizado (Pt/Ti), grafito o algunos dióxidos metálicos. Por un lado los ánodos de titanio platinizado con un moderado sobrepotencial tienen la desventaja de ser caros, mientras que los otros no son estables bajo condiciones técnicas de electrolisis.

Se ha investigado que el dióxido de estaño (SnO_2) es una opción como material alternativo para un electrodo de alto sobrepotencial de evolución de oxígeno para la oxidación anódica de compuestos orgánicos bio-refractarios, contaminantes orgánicos que no son descompuestos por microorganismos bajo condiciones normales.

Este tipo de electrodo está basado en los DSA[®], con la diferencia de que en este, el metal base no es un metal noble.

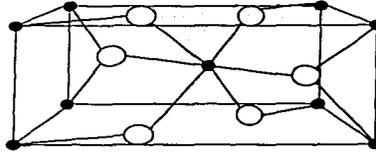
El SnO_2 puro es un semiconductor tipo-n con una diferencia directa de banda de apenas 3,5 eV y puede ser usado como material de un electrodo con razonable conductividad solo a altas temperaturas. El SnO_2 ha sido usado como material de un electrodo transparente en fotoelectroquímica.

La combinación de:

- (i) alta estabilidad química como electroquímica, como consecuencia de la gran anchura entre la banda de conducción y de valencia del semiconductor,
- (ii) alta conductividad eléctrica del SnO_2 dopado y
- (iii) el alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, hacen que el SnO_2 sea un material de electrodo atractivo para la oxidación anódica de orgánicos en soluciones acuosas.

2.4.1 Propiedades físicas del SnO_2

El cristal de SnO_2 tiene una estructura rutilo tetragonal. La unidad celular contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno como se observa en la figura 2.4.1-1. Cada átomo de estaño está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados aproximadamente en las esquinas de un octaedro rectangular, y cada átomo de oxígeno es rodeado por tres átomos de estaño, aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero [20].

Figura 2.4.1-1. Estructura de un cristal de SnO₂

El óxido estánico en su forma pura es un semiconductor de tipo-n. Su conducción eléctrica resulta de la existencia de puntos defectuosos (nativos y átomos extranjeros), los cuáles actúan como donadores o aceptores.

Varias propiedades específicas y únicas de este material hacen que este sea aplicado en oxidaciones de compuestos orgánicos.

2.4.2 Propiedades electroquímicas del SnO₂

El voltamperograma cíclico de electrodos de SnO₂ no tiene mucho interés en el estado estable después de varios ciclos. En el pico anódico la evolución de oxígeno ocurre, mientras que en el pico catódico la reducción de SnO₂ y la evolución de hidrógeno provocan la corriente catódica [21].

La influencia de la concentración de dopante en electrodos de SnO₂ sobre el sobrepotencial de evolución de oxígeno es nula.

Obviamente, la transferencia de carga electrónica no es el paso determinante de la velocidad para la evolución de oxígeno, por que la velocidad de reacción observada no depende de la anchura del potencial barrido o sobre el número de estados electrónicos disponibles.

2.4.3 Preparación de la película de SnO₂.

Como se estableció en el capítulo anterior, el área superficial del ánodo y las características del transporte de masa serán importantes en el tratamiento de corrientes de desechos con bajas concentraciones de contaminantes orgánicos. El uso de un

electrodo de mallas multi-capas, utilizando una malla fina de titanio, se ha encontrado que ofrece ventajas significativas en:

- a) electroreducción de iones férricos
- b) recuperación de iones metálicos, y
- c) electrooxidación de formatos, oxalatos, fenoles y ácido glucónico.

Se creó que esta estructura de electrodo provee un ánodo efectivo para la electrooxidación directa de una amplia variedad de compuestos orgánicos. Además, esta estructura de ánodo es fácil de recubrir por el método de descomposición térmica para obtener una distribución uniforme de la cubierta de antimonio dopado con óxido de estaño.

Existe una variedad de métodos disponibles para recubrir sustratos de titanio con dióxido de estaño dopado. Los métodos para la preparación de la película incluyen:

- Depositación química de vapor [22-23].
- Sputtering reactive [24]
- Recubrimiento por inmersión sol-gel [25].
- Descomposición térmica estándar [26-28, 15]

En este trabajo hemos escogido esta última técnica para recubrir el titanio con SnO₂ dopado con Sb₂O₃, por su simplicidad y eficiencia del mismo.

En la técnica de preparación, descomposición térmica estándar, cantidades apropiadas de la sal metálica son disueltas para formar una solución de recubrimiento la cual es aplicada con brocha, por rociado o sumergiendo el metal base sobre esta; el solvente es evaporado a bajas temperaturas y los óxidos son formados a altas temperaturas (típicamente entre 400° a 550°C). En la literatura la composición del recubrimiento es siempre calculada de los componentes disueltos en la solución de recubrimiento, esto asumiendo que todo el material aplicado a los óxidos correspondientes, con una eficiencia de deposición del 100% [15].

La formación del óxido a muy altas temperaturas puede ocurrir a través de un mecanismo de hidrólisis ($\text{SnCl}_4 \rightarrow \text{SnO}_2$) u oxidación ($\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$), esto puede ser realizado por dos distintos caminos: por calentamiento del cloruro en una atmósfera conteniendo agua o por calentamiento de una sal hidratada. El $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es un buen

candidato para la segunda opción. La figura 2.4.3-1 muestra el termograma grabado a una velocidad de $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ usando este reactivo para la formación del óxido. Midiendo la pérdida de peso de la solución al final del proceso de recubrimiento y comparando este valor con el reportado en el termograma, podemos determinar que hay una eficiencia de depositación del 100% cuando el electrodo es tratado a una temperatura mínima de 460°C sin embargo, recubrimientos preparados sobre base de titanio a 460°C con $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en etanol dieron eficiencias muy bajas [15].

Estas discrepancias entre estos resultados deben atribuirse a la geometría superficial del sustrato expuesto a la atmósfera caliente.

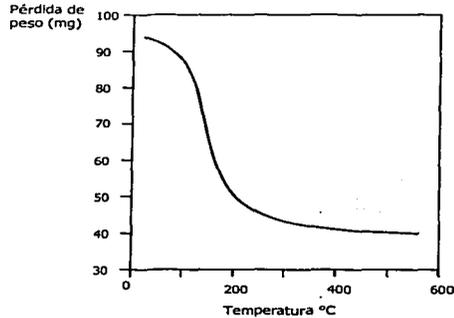


Figura 2.4.3-1. Medida termogravimétrica de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Velocidad de incremento de temperatura: $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

La influencia de los dos principales parámetros para la preparación de la película de SnO_2 usando la técnica de descomposición térmica estándar, es presentada a través de la figura 2.4.3-2 y 2.4.3-3. En la primera figura la resistividad específica de la película esta en función de la temperatura del sustrato. La curva exhibe un mínimo a una temperatura de alrededor de 530°C .

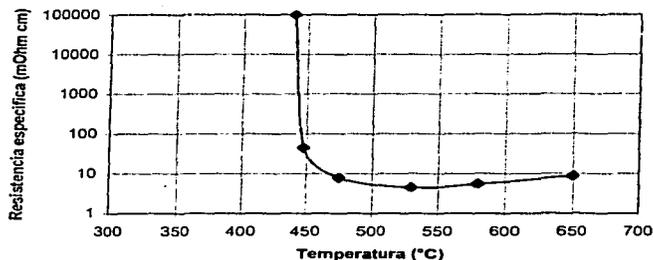


Fig. 2.4.3-2. Resistencia específica de la película de SnO₂ preparadas por el método spray hidrólisis sobre sustratos de cuarzo en función de la temperatura del sustrato. Dopante Sb.

En el caso de la figura 2.4.3-3 la resistividad esta en función de la concentración de Sb en la solución precursora. La resistividad específica mas baja es de alrededor de $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ a una concentración del 4% molar de Sb en la solución.

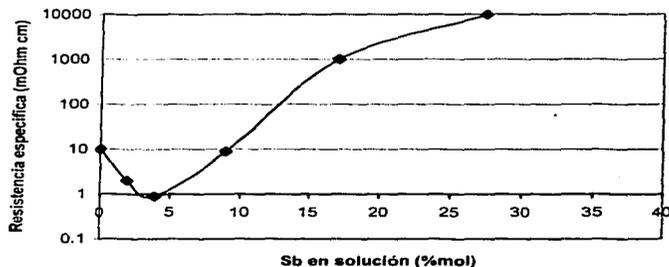


Fig. 2.4.3-3. Resistividad específica de películas de SnO₂ dopados con antimonio, preparados por el método de spray pyrolysis sobre sustratos de cuarzo en función de la concentración del agente dopante en %mol en la solución precursora.

2.4.4 Influencia de electrólitos en la eficiencia de la oxidación.

Influencia del pH.

La eficiencia de la oxidación de orgánicos tiende generalmente a ser superior en medio alcalino. Esto se mantiene también para el tratamiento anódico usando electrodos de materiales estándar. El agua residual accesible a un tratamiento de oxidación

electroquímica tendrá, sin embargo, algún valor de pH, y el ajuste de este antes del tratamiento a valores más favorables arriba de 7, será en muchos casos, muy caro [29].

La velocidad de reacción de oxidación es independiente del pH.

Cloruros y compuestos clorados.

Una importante cuestión en la aplicación del tratamiento electroquímico de agua es la compatibilidad del proceso con hálidos y en particular cloruros en el electrolito, puesto que la oxidación de soluciones conteniendo hálidos inevitablemente producen los respectivos halógenos. Halógenos libres o halógenos monoatómicos adsorbidos pueden reaccionar con los compuestos orgánicos disueltos o sus compuestos intermediarios de la oxidación y formar compuestos halogenados que son generalmente más tóxicos que los contaminantes originales del agua residual y hacen parecer que el proceso es contraproducente. Se sabe también que el electrodo de SnO_2 presenta un mejor comportamiento sobre este aspecto a diferencia con el electrodo de Pt [29].

Es obvio que la formación de orgánicos halogenados por tratamiento electroquímico de aguas residuales conteniendo hálidos usando ánodos de SnO_2 no puede dejarse sin tomarse en cuenta. Desde que los compuestos halogenados son un importante factor en las regulaciones de agua residual, es probablemente obligatorio medir el XOT (halógenos orgánicos totales), del agua antes y después del tratamiento electroquímico. La figura 4 muestra que el proceso no conduce a la formación de XOA (halógenos orgánicos absorbibles, un parámetro característico equivalente a XOT, describiendo la cantidad de halógenos orgánicamente atados).

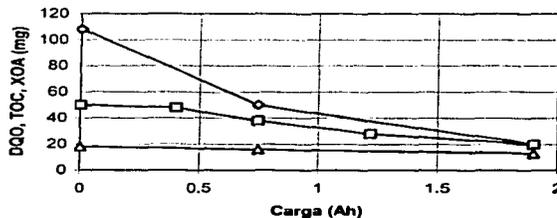


Figura 2.4.4-1. Remoción de (o) DQO, (□) COT y (Δ) XOA por oxidación electroquímica usando ánodos de SnO_2 . El origen del agua residual tratada es de una planta de pulpa. Nótese que la XOA es también reducida.

2.4.5 Aplicaciones

Los altos potenciales de electrodo pueden seleccionarse de manera conveniente para la oxidación de compuestos tóxicos en el ánodo de una celda electroquímica. El límite superior es ajustado por la estabilidad del material anódico y el ataque de las reacciones laterales tales como la evolución del oxígeno y en las soluciones de cloruro, la evolución del cloro, las cuales disminuyen la eficiencia de la corriente. Por lo tanto, el material anódico debe tener un alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno. Es bien conocido que el dióxido de plomo posee esta propiedad y se ha usado de manera extensiva en oxidaciones a altos sobrepotenciales. Los ánodos dimensionalmente estables de los tipos usados en el proceso de cloro-álcali y de electrólisis de agua, no proporcionan altos sobrepotenciales. El titanio platinizado es mejor en este respecto, pero es caro. Por otro lado, se ha estudiado que, los electrodos de dióxido de estaño dopados sobre titanio proporcionan sobrepotenciales para la evolución de oxígeno mayores que para el dióxido de plomo y el platino. Utilizando la oxidación del fenol como un caso tipo, se mostró que la velocidad de la eliminación del fenol fue mucho mayor para el SnO_2 que para el PbO_2 y el Pt. Resultados similares se han obtenido para el tratamiento oxidante de aguas residuales biológicamente refractarias. La eficiencia (típicamente, entre 30 y 40%) fue cinco veces mayor que para un ánodo de platino. En un medio de cloruros, se produjo menos cloro que con los ánodos de platino. No se encontraron interferencias con el cátodo, lo cual indica una oxidación irreversible a productos de reacción que no pueden ser reducidos en el cátodo.

Comparando los productos obtenidos de la oxidación usando electrodos de Pt y SnO_2 , se puede apreciar dos diferencias significativas [30]:

- i. En el ánodo de SnO_2 solo existen cantidades muy pequeñas de compuestos intermediarios aromáticos (hidroquinona, catecol, benzoquinona); estos intermediarios son formados en grandes cantidades usando el electrodo de Pt.
- ii. Ácidos alifáticos (fumárico, maleico, oxálico) son rápidamente oxidados en el ánodo de SnO_2 y son prácticamente electroquímicamente inactivos en el ánodo de platino.

Los requerimientos de energía para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en aguas residuales pueden ser reducidos hasta 30-50 kW h kg⁻¹ de DQO (Demanda Química de Oxígeno).

Otras aplicaciones que se le han dado a este electrodo son:

- **Eliminación de compuestos clorados [31].**

La impropia descarga de efluentes contaminados y cloración de material aromático que ocurre durante la purificación de agua son la mayor fuente de compuestos aromáticos halogenados. La presencia de estos peligrosos compuestos en agua representa una importante amenaza al medio ambiente. En particular, los clorofenoles causan severos problemas, al ser cancerígenos. Entre las diferentes tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas, la oxidación biológica es la más frecuentemente usada. Sin embargo, cuando el efluente contiene compuestos organo-clorados, el tratamiento biológico llega a ser muy inefectivo. En estos casos, velocidades lentas de degradación o la falta de adecuados organismos hace que se requieran otras técnicas alternas, como son oxidación con aire húmedo (WAO, wet air oxidation), y oxidación UV. Recientemente la oxidación electroquímica ha sido propuesta también como un método alternativo para la remoción de contaminantes orgánicos, especialmente para soluciones diluidas de material biorefractario. La factibilidad económica de este tipo de procesos esta asociada con su habilidad de limitar reacciones alternas y manejar una alta eficiencia de la corriente suministrada.

- **Industria cloro-álcali.**

Electrodos de titanio recubiertos con óxido de rutenio-estaño son en el presente indispensables en la industria cloro-álcali como ánodos dimensionalmente estables [32]. Estos electrodos se caracterizan por su alta actividad catalítica para la evolución de oxígeno y evolución de cloro.

2.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO.

2.5.1 Voltamperometría Cíclica.

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.

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 (Figura 2.5.1-1). El potencial de este electrodo 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 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[33-34]

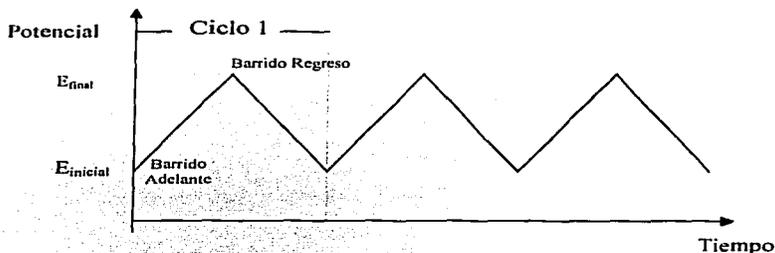


Figura 2.5.1-1 Señal de excitación Potencial-tiempo en voltampería cíclica.

Un voltamperograma cíclico se obtiene midiendo la corriente del electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal de potencial de barrido. El voltamperograma muestra la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede ser también, considerado como el del tiempo [35].

Un típico voltamperograma cíclico se muestra en la figura 2.5.1-2:

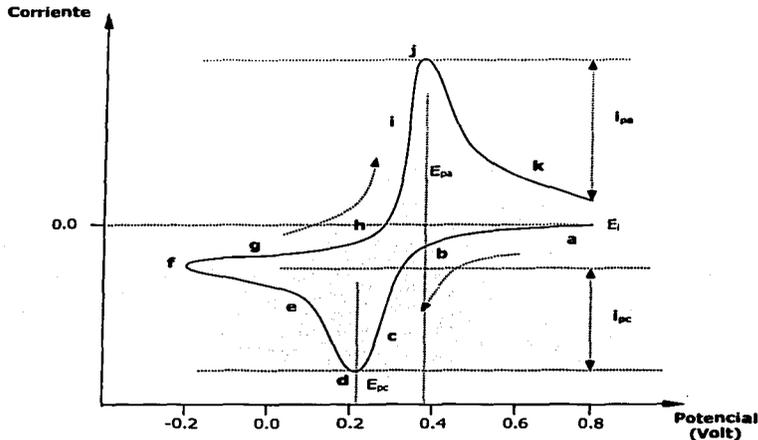


Fig. 2.5.1-2. Típico voltamperograma cíclico. Potencial inicial de 0.8V.

El potencial inicial (E_i) de 0.8V aplicado en (a) es escogido evitando la electrólisis de la especie oxidada (Ox), esto es, buscando un punto de corriente nula. El potencial es entonces explorado negativamente, como es indicado por la flecha. Cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir a Ox , la corriente catódica es indicada en (b) debido al proceso en el electrodo:



El potencial en el electrodo es ahora lo suficientemente reductor para reducir a Ox . La corriente catódica se incrementa rápidamente (b \rightarrow d) hasta que la

concentración de Ox en la superficie del electrodo es sustancialmente disminuida causando la corriente de pico (**d**).

La corriente entonces decae (**d** \rightarrow **f**) cuando la solución que rodea al electrodo es agotada de Ox debido a su conversión electrolítica hacia la especie *Red*.

La dirección de barrido es cambiada a positivo en $-0.2V$ (**f**) para el barrido en la dirección contraria. Entonces el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a Ox , así la corriente de pico catódico continúa uniforme aunque el potencial se examina ahora en la dirección positiva. Cuando el electrodo se hace lo suficientemente oxidante, *Red*, el cual se ha estado acumulando cerca del electrodo, puede oxidarse a través del proceso en el electrodo:



Esto causa la corriente anódica (**i** \rightarrow **k**). La corriente anódica rápidamente se incrementa hasta que la concentración de *Red* en la superficie disminuye, causando la corriente de pico (**j**). Es entonces cuando decae (**j** \rightarrow **k**) debido a que la solución alrededor del electrodo está agotada de *Red*.

El primer ciclo está completo cuando el potencial llega a $0.8V$.

Expresado de manera simple, en el barrido en la dirección inicial, *Red* es electroquímicamente generado a partir de Ox y esto se indica por la corriente de pico catódico (i_{pc}). En el barrido en la dirección contraria, *Red* es oxidado de nuevo a Ox como se indica por la corriente de pico anódico (i_{pa}). Así la voltamperometría cíclica es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido en la dirección inicial y entonces probarlo en el barrido en la dirección contraria [35].

FACTORES QUE AFECTAN LAS MEDICIONES DE VOLTAMPEROMETRÍA.

En la voltamperometría cíclica la corriente de respuesta depende de los siguientes factores:

- La transferencia de material electroactivo hacia la superficie del electrodo.
- La reacción de transferencia electrónica.

- Los reactivos o los productos de la reacción de transferencia de carga que se acumulan o adsorben sobre la superficie del electrodo y que puede presentar efectos resistivos y capacitivos.
- Las moléculas del disolvente y los iones del electrolito soporte que se encuentran sobre la superficie del electrodo y que por efecto del campo eléctrico, provocado por la diferencia de potencial, se pueden orientar y distribuir alrededor del electrodo, provocando el mismo efecto que un capacitor en la interfase del electrodo con la solución.
- La difusión del material electrolizado de la superficie del electrodo a la solución.

Uno de los puntos fundamentales en el momento de la realización de la voltametría es la selección del potencial de inicio en un punto de corriente nula, es decir en un potencial donde no se provoca la electrólisis de la especie electroactiva [36].

SISTEMAS REVERSIBLES.

Cuando el experimento se realiza, la difusión es el principal medio de movimiento del reactante hacia la superficie del electrodo. 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 [37].

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

$$E = E_{Ox,Red}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

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 puede ser cercana a $0.059/n$ a $25^{\circ}C$ [37].

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

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

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

$$\Delta E_{a/c} = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$$

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

$$\frac{i_a}{i_c} = 1$$

SISTEMAS IRREVERSIBLES Y CUASI-REVERSIBLES

Para procesos irreversibles (aquellos con intercambio lento de electrón), los picos individuales son reducidos en tamaño y separados ampliamente, (figura 2.5.1-3, curva a). Ecuaciones totalmente irreversibles son caracterizadas por un corrimiento del potencial de pico. Para sistemas cuasi-reversibles la corriente es controlada por la transferencia de carga y por el transporte de masa. Los voltamperogramas de sistemas cuasi-reversibles exhiben una separación más grande en los potenciales de pico comparados a un sistema reversible, (fig. 2.5.1-3, curva b).

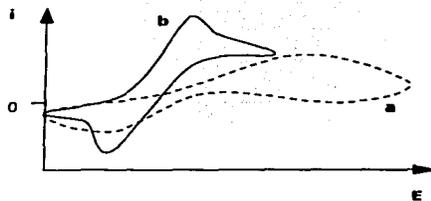


Figura 2.5.1-3. Voltamperograma cíclico para un proceso redox (a) irreversible y (b) cuasi-reversible.

INSTRUMENTACIÓN EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Para los experimentos de voltamperometría cíclica se utilizan celdas no divididas con un arreglo de tres electrodos (figura 2.5.1-4), donde se tiene un sistema de tres electrodos:

- i. Un microelectrodo de trabajo, entre los más utilizados se encuentran microelectrodos sólidos de platino, oro, carbón vítreo, pasta de carbón o los que utilizan mercurio (gota suspendida de mercurio y de película de mercurio depositada sobre un electrodo de oro).
- ii. Un electrodo de referencia, por ejemplo electrodo de calomel saturado (SCE) y Ag^0/Ag^+ .
- iii. Un electrodo auxiliar o contraelectrodo, generalmente un alambre de platino.

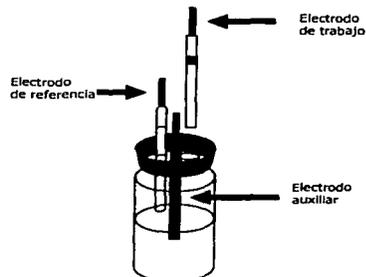


Figura 2.5.1-4. Arreglo de un sistema de tres electrodos.

El equipo de voltamperometría cíclica involucra un generador de ondas que produce la señal de excitación, un potencióstato que aplica esta señal, un convertidor de corriente a voltaje y un sistema de visualización del voltamperograma resultante que puede ser un graficador x-y (sólo recomendado para velocidades inferiores a 500mV/s), un osciloscopio o a través de sistemas de computo que permiten almacenar la información en medios magnéticos y posteriormente procesar esta información [36].

Los tres primeros elementos por lo general engloban en un solo sistema electrónico, este arreglo (figura 2.5.1-5) tiene la ventaja de prevenir que grandes corrientes pasen a través del electrodo de referencia y evita que pueda cambiar su potencial.

La interpretación del voltamperograma resultante requiere de una combinación de intuición química y un excelente estudio de los modelos de los compuestos, exactamente de la misma manera en la que lo hacen los espectroscopistas cuando interpretan técnicas ópticas de resonancia magnética y de espectrometría de masas.

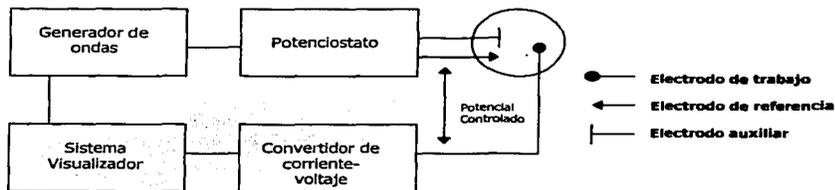


Figura 2.5.1-5. Esquema electrónico de un sistema de tres electrodos

2.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, esta siendo cada vez de mayor importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física y composición química de las superficies de los sólidos a escala atómica. Normalmente

este conocimiento se obtiene básicamente con la técnica de la *Microscopía Electrónica de Barrido* (MEB).

El MEB es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (hasta aproximadamente 3nm) por medio de lentes electromagnéticas, es decir, por campos magnéticos formados por el paso de corriente a través de solenoides. Después el haz de electrones interacciona con la muestra generando varios tipos de señales que son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Una de estas señales producidas forma por último una imagen de la superficie del espécimen con aspecto tridimensional en el monitor de televisión [38].

Un MEB convencional actualmente permite examinar especímenes con aumento desde 10 X hasta 300,000 X, valores mucho mayores al rango de aumentos que maneja el microscopio de luz que es desde 10 X hasta 2,000 X.

El MEB ha sido utilizado para observar detalles muy pequeños en estructuras como células, bacterias, dientes, polen, cristales, metales, minerales, fósiles, etc. En general, cualquier material sólido libre de agua y aceite puede ser observado en un MEB, el requisito fundamental es que la muestra sea conductora y si no lo es, se recubre con una película delgada de aproximadamente 0.5nm a 10nm de algún material conductor como el grafito, oro, plata o platino.

Las características principales que se pueden conseguir del estudio de un espécimen por medio del MEB son: la observación de la topografía superficial, tamaño de micropartículas (desde menos de un micrómetro), grosor de películas delgadas depositadas en una matriz determinada, determinación de la composición química en inclusiones y distribución de la concentración espacial (segregación) de elementos químicos en una muestra heterogénea ya sea por perfil de línea ó mapeo.

En este trabajo de tesis se presenta también la aplicación de uno de los accesorios más importantes del MEB, el *Espectrómetro por Dispersión de Energía de rayos X* (EDS), utilizado en el análisis químico no destructivo de muestras.

Dicho equipo utiliza la señal de rayos X producido por la muestra al ser excitada por un haz muy fino de electrones. La energía de los rayos X es característica de un determinado elemento químico de la tabla periódica. De esta forma conociendo la energía del rayo X producido, es posible saber que elemento químico está presente en la muestra [38]

La finalidad general de esta técnica es la visualización microscópica de las muestras y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo de sus elementos químicos.

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 uno a varios millones de micras cúbicas.
- Mapas de distribución de elementos químicos, en los que se puede observar simultáneamente la distribución de hasta ocho.
- Perfiles de concentración, es decir, la curva de variación de concentración de un elemento químico entre dos puntos de la muestra.

Esta técnica es utilizada en esta tesis para completar el estudio de la caracterización de los electrodos de titanio recubiertos de SnO_2 dopados con Sb_2O_5 .

2.6 AGUA DE MALTA

La materia prima fundamental para la fermentación de la cerveza es la malta; proporciona sustratos y enzimas apropiados para obtener un extracto soluble o mosto. La malta debe proporcionar ese extracto fácilmente y de forma barata; también debe proporcionar cascarilla que forma un eficaz lecho filtrante para la clarificación del mosto.

El malteo es la germinación controlada de la cebada durante la cual se forman las enzimas y se modifican suficientemente las reservas alimenticias de manera que puedan ser hidrolizadas adicionalmente durante la maceración.

Este proceso se describe a continuación [39].

SELECCION DE LA CEBADA. La cebada llega a la planta en grandes camiones o en vagones, para los cuales es necesario controlar su calidad. Para este control el malteador inspecciona visualmente el grano, la cebada con una carga microbiana alta emite un olor característico que el malteador detecta con facilidad. Esta debe venir del campo con un máximo de 12,5 % de humedad (si fuera superior se la deja en el campo para que se seque).

ALMACENAJE. La cebada es más estable seca y mantenida a baja temperatura. Si ha sido recolectada con un contenido de humedad superior a 15% suele secarse.

REMOJO DE LA CEBADA. Típicamente las partidas de cebada limpia se dejan caer del silo a un tanque de remojo parcialmente lleno de agua, a unos 15°C. El contenido del tanque se airea intensamente insuflando aire a través del agua de remojo mediante el uso de tuberías perforadas o por succión. El contenido de agua de los granos aumenta rápidamente a partir de la inmersión, pero la velocidad del incremento del contenido del agua desciende luego de un modo progresivo. La velocidad de la rehumidificación es función de las condiciones en que haya crecido la cebada, de la variedad de ésta, del tamaño de los granos y de la temperatura del agua. El remojo se interrumpe por drenaje a las 12 – 24 horas. Cada grano de cebada permanece recubierto de una película de agua a través de la cual puede disolverse el oxígeno del aire del entorno. Cuando la cebada se ha remojado, el agua penetra a través de la

cascarilla y la cubierta del fruto y entra en el grano a través del micrópilo. La respiración aumenta significativamente cuando el embrión se activa, lo que crea una demanda de oxígeno en el agua de remojo. En ausencia de oxígeno el embrión puede metabolizar anaeróbicamente las reservas, pero de un modo energéticamente poco eficaz, convirtiéndolas en dióxido de carbono y alcohol. A medida que la concentración de alcohol aumenta su toxicidad va creciendo.

GERMINACIÓN DE LA CEBADA. El remojo suele completarse en un par de días; en las modernas técnicas de malteado los granos dan al término del mismo, muestras claras de que han comenzado a germinar, se transfieren entonces al equipo de germinación. En el mayor parte de los casos el contenido de humedad se halla en torno al 42% y permanece constante durante la etapa de germinación. El tipo de germinador más común es una caja de base rectangular o circular provista de un falso fondo perforado. Sobre el falso fondo se deposita un lecho de malta con una profundidad de 1 a 1,5 metros. A través del lecho y habitualmente de abajo a arriba se hace pasar una corriente de aire saturado de agua a unos 15 °C, con lo que se asegura la disponibilidad de oxígeno por parte de los embriones, la eliminación del dióxido de carbono y el mantenimiento de una temperatura constante en todo el lecho. Al objeto de evitar el enraizamiento, un volteador mecánico separa los granos en germinación lo que ayuda también a airear y mantener una temperatura uniforme.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SECADO Y TOSTADO DE LA MALTA. El proceso de germinación es detenido por el malteador desecando los granos de malta. La deshidratación se comienza con temperaturas de 50 – 60°C, que inicialmente calientan el secadero y el lecho del grano. Más adelante las capas superiores comienzan a deshidratarse y el contenido de agua en

la cebada empieza a descender progresivamente desde el fondo a la superficie del lecho del grano. En esta etapa de deshidratación libre se extrae sin restricciones el agua de la cebada y por razones económicas se ajusta el flujo de aire de manera que su humedad relativa sea de 90 – 95% en el aire del extremo de salida. Cuando se ha eliminado aproximadamente el 60% del agua, la deshidratación subsiguiente se ve dificultada por la naturaleza, ligada, del agua residual. Llegado este punto de ruptura se sube la temperatura del aire de entrada y se reduce el flujo. La estabilidad térmica de las enzimas es ahora mayor que cuando la malta contenía un 45% de agua. Cuando el contenido de agua llegue a ser 12% toda el agua que permanece en el grano está ligada, por lo que se sube la temperatura del aire de entrada a 65 – 75°C y se reduce aún más la velocidad del flujo: La extracción del agua es lenta y por razones económicas se recircula gran parte del aire. Finalmente a una humedad de 5 – 8%, dependiendo de la variedad de cebada, la temperatura del aire de entrada se eleva a 80 – 100°C, hasta que se alcanza el color y la humedad requeridos.

SELECCIÓN DE LA MALTA. De lo hasta ahora dicho resulta fácil deducir que el cervecero necesita conocer.

- Contenido en agua
- Proteína o nitrógeno total
- Extracto obtenible de la malta fina y groseramente molida
- Contenido en nitrógeno soluble del extracto
- Actividad enzimática
- Fermentescibilidad del extracto
- Color

Algunos fabricantes de cerveza están interesados en la dureza de la malta viscosidad, contenido de betaglucanos y aminoácidos del extracto.

PARTE 3

DISEÑO EXPERIMENTAL

Para el recubrimiento de dióxido de estaño dopado sobre titanio se usaron dos técnicas a) descomposición térmica estándar y b) electrodeposición de estaño. En la primera el trabajo experimental se dividió en dos partes:

- 1) se uso como reactivo SnCl_4 deshidratado para todas las soluciones de recubrimiento y se realizaron un total de 19 electrodos y,
- 2) se uso $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como reactivo principal sobre otras cinco soluciones precursoras, donde la composición de estas vienen determinadas directamente sobre los resultados obtenidos con el reactivo anterior (aparencia física del electrodo: rugosidad, color, adhesión y uniformidad del recubrimiento). En este caso solo se recubrieron 7 electrodos.

Se determinaron las propiedades electroquímicas de aquellos electrodos escogidos de acuerdo a los parámetros antes descritos, por medio de la realización de pruebas de electroxidación de un efluente contaminado.

Se caracterizaron algunos electrodos que fueron seleccionados de acuerdo a los resultados en la electroxidación con la técnica de voltamperometría cíclica y Microscopía Electrónica de Barrido.

Una prueba de estabilidad se llevó a cabo sobre el mejor electrodo preparado, respaldado con los resultados previos, que sirvió para tener una idea del tiempo de vida del mismo.

Con un electrodo que presenta la misma composición de la solución de recubrimiento que el usado en la prueba de estabilidad, se realizaron nuevamente pruebas de electroxidación del agua de malta para determinar el menor costo de operación, manteniendo constante un tiempo de 20min y variando la intensidad de corriente en cada experimento.

3.1 TÉCNICA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA ESTANDAR.

El recubrimiento de SnO_2 fue aplicado a láminas lisas de titanio y de metal desplegado. El substrato presenta 14cm de longitud por 2.4cm de ancho y con un espesor de 2mm aproximadamente. La composición del titanio utilizado en el trabajo experimental se presenta en la tabla 3.1-1:

Tabla 3.1-1

Elemento	Composición %
Nitrógeno, max.	0.03
Carbono, max.	0.08
Hidrógeno ^A max.	0.015
Hierro, max.	0.30
Oxígeno, max.	0.25
Residuos, ^{B,C} max. cada uno	0.1
Residuos, ^{B,C} max. totales	0.4
Titanio	98.83

^AEl bajo hidrógeno puede ser obtenido por trato con los manufactureros.

^BNo es necesario ser reportado.

^CUn residual es un elemento presente en un metal o en una aleación en pequeñas cantidades y es inerte al proceso de manufactura pero no agregado intencionalmente. En el titanio estos elementos incluyen aluminio, vanadio, estaño, cromo, molibdeno, niobio, zirconio, hafnio, bismuto, rutenio, paladio, itrio, cobre, silicio, cobalto, tantalio, níquel, boro, manganeso y tungsteno.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Las soluciones de recubrimiento fueron preparadas con SnCl_4 deshidratado y pentahidratado (>98% pureza), SbCl_3 (>96% pureza), PtCl_4 (>96% pureza), el solvente (2-propanol, o etanol absoluto, que en este caso la diferencia entre estos dos es nula) y ácido clorhídrico. La composición de las soluciones preparadas con SnCl_4 deshidratado se presenta en la tabla 3.1-2:

Con la solución 1 se preparó la solución 1.1, 1.2, y 1.3, con el objeto de no desperdiciar reactivos, ya que para cada recubrimiento de electrodo solo se gastaba una cantidad pequeña de la solución preparada. Algo similar se hizo con la solución 2 y 4.

Se realizaron un total de 19 electrodos con las distintas soluciones.

Reactivo(%peso)	SnCl ₄	SbCl ₃	H ₂ PtCl ₆	2-propanol	Etanol	HCl
Solución #						
1	20	0.3	-	79.7	-	-
1.1	20	0.3	0.32	79.38	-	-
1.2	20	0.1	-	79.9	-	-
2	10	0.3	0.16	79.64	-	-
2.1	15	0.2	-	84.8	-	-
3	10	0.3	-	89.7	-	-
4	20	0.2	-	-	79.8	-
4.1	10	0.2	-	-	89.8	-
5	5	0.2	-	84.8	-	10
6	10	0.2	-	-	58.7	31.1
7	10	0.2	-	-	49.8	40

Tabla 3.1-2. Composición de las soluciones utilizadas para el recubrimiento de los electrodos usando como uno de los reactivos SnCl₄ deshidratado.

Por otro lado, la composición para cada una de las soluciones preparadas con SnCl₄·5H₂O es presentada en la tabla 3.1-3:

Reactivo(%peso)	SnCl ₄	SbCl ₃	H ₂ PtCl ₆	Etanol	HCl
Solución #					
8	10	3	-	77	10
9	10	3	-	72	5
10	10	3	0.68	76.32	-
11	20	3	-	72	5
12	5	3	-	92	-

Tabla 3.1-3. Composición de las soluciones utilizadas para el recubrimiento de los electrodos usando como uno de los reactivos SnCl₄ pentahidratado.

En este caso solo se recubrieron 7 láminas de titanio desplegado con las características ya antes descritas.

3.1.1 EQUIPO Y REACTIVOS

El equipo y reactivos usados para el pretratamiento y recubrimiento del titanio se presentan a continuación:

Ultrasonic Cleaners. Series Cole-Parmer. Modelo 8851-10. Con tanque de ¾ galón y opción de calentamiento. 115 VAC, 50/60 Az.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Calentador. Temp. Máx 200°C

Mufla. Temp. Máxima 1200°C

HNO₃ 70.6% pureza, PM=63.01g/mol, Densidad=1.4Kg/L

H₂SO₄ 97.9% pureza, PM=98.08g/mol, Densidad=1.84Kg/L

HCl 36.5-38% pureza, PM=36.46g/mol, densidad=1.16Kg/L

NaOH 98% pureza, PM=40g/mol,

Etanol absoluto, 99.8% pureza, PM=46.07g/mol, densidad=0.79Kg/L

2-propanol 99% PM=60.1g/mol, densidad=0.78Kg/L

SbCl₃ 99% pureza, PM=228.11g/mol. Cristales

SnCl₄ 99% pureza, PM=260.5g/mol, densidad=2.226Kg/L. Líquido

SnCl₄·5H₂O 100.9% pureza, PM=350.608. Cristales

PtCl₄ 98% pureza, PM=336.9, densidad=4.303Kg/L

C₂H₂O₄·2H₂O 98% pureza, PM=126.07g/mol. Cristales

3.1.2 PRETRATAMIENTO DE LOS ELECTRODOS

Un buen pretratamiento de la superficie del sustrato de titanio puede llegar a controlar la calidad de los electrodos, por eso se enfocó las primeras semanas en buscar todas las alternativas que existen en la literatura para un pretratamiento eficiente. El proceso realizado de acuerdo a esta investigación fue el siguiente:

- i. Toda la superficie del Ti fue previamente pulida con una lija 320 y se afinó después con un chorro a presión de granos finos de arena¹ (sandblasted); el Ti fue entonces colocado en un recipiente con 2-propanol para un posterior baño de ultrasonido durante 20min. Esta etapa es importante para eliminar la arena fina que se encuentre sobre la superficie del sustrato [40];
- ii. se le aplicó un desengrasado que consistió en sumergir el titanio sobre una solución de NaOH 40% durante 2min;
- iii. se realizó un decapado a la superficie del metal, sumergiendo cada una de las láminas en una mezcla caliente de HNO₃-H₂SO₄ 1:1 durante 2min. e inmediatamente después en una solución de ácido oxálico 15% por 3min. Esto

¹ Sandblasted fue realizado en *Aplicaciones Indicadas*, empresa especializada en este tipo de tratamientos. Tel. 5641-66-16 y 5641-65-36

permitió que el posible óxido presente sobre la superficie del titanio se haya eliminado [31].

3.1.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Tan pronto como se completó el pretratamiento descrito, los electrodos se recubrieron con las soluciones indicadas en las tablas 3.1-2 y 3.1-3 por medio de dos procedimientos distintos:

1. Este es el más sencillo de los dos y consistió en:
 - i. Sumergir el electrodo sobre la solución de recubrimiento durante 5min y dejar escurrir durante otros 5min.
 - ii. Introducir el substrato dentro de un calentador a 100°C durante 10min. para eliminar el alcohol en exceso. Repetir las dos etapas anteriores y posteriormente calentar el electrodo en una muffia a 500°C durante 20min. (este tiempo y temperatura variaron para algunos casos sin obtener variantes en los resultados que fueran importantes para reportarlos).
 - iii. Repetir todo el proceso anterior 5 veces si la concentración del SnCl_4 es del 20% en peso, si es menor, entonces el número de etapas aumenta proporcionalmente (10% SnCl_4 , se repite el proceso 10 veces). Esto con la intención de que haya siempre la misma cantidad de SnO_2 sobre la superficie del titanio.
 - iv. Calentar el electrodo a 500°C durante 60min.
2. En el segundo procedimiento el método es muy similar, solo se diferencia en la etapa i. que consiste en recubrir el titanio con la ayuda de una brocha de cerdas blandas.

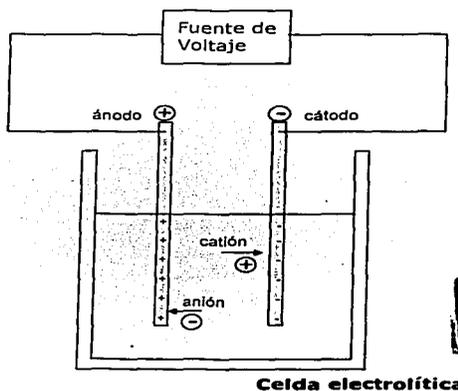
3.2 ELECTRODEPOSITACIÓN DE ESTAÑO.

Otra técnica propuesta para la realización de estos electrodos es la de electrodeposición de estaño. A diferencia de la técnica anterior, los electrodos

preparados con este procedimiento no serán dopados con SbCl_3 , sin embargo la uniformidad y adherencia del recubrimiento tendría que ser mucho mejor en comparación con lo obtenido en la técnica de descomposición térmica estándar.

3.2.1 EQUIPO Y REACTIVOS

El equipo usado es el básico para cualquier electrodeposición y se resume con el siguiente esquema:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fuente de poder. Rohde and Schwarz. DC-Power-Supply. 0-30V, 0-20A.

Solución de HCl 0,1M

Solución de SnSO_4 10mM

3.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El ánodo usado para este caso es una lámina de estaño de 12cm de largo, 10cm de ancho y 4mm de espesor. El cátodo es una lámina de titanio con una longitud, $L = 10\text{cm}$ (tomando solo la longitud que esta en contacto con el electrolito), ancho, $Z = 2,5\text{cm}$ y un espesor, $E = 0,1\text{cm}$.

El área total del electrodo en contacto con la solución es:

$$\text{Area}_T = L * Z * 2 + L * E * 2 + Z * E = 32,65\text{cm}^2$$

El ánodo es una lámina de estaño puro con un área total de contacto de 50cm² aproximadamente.

La electrodeposición del estaño puede realizarse en soluciones ácidas o alcalinas, siendo principalmente la diferencia en el tono final; una capa gris mate la del estaño alcalino y una capa brillante la del ácido.

En las últimas décadas ha sido casi substituido el estaño alcalino por el ácido debido entre otras particularidades por la velocidad de depósito, costos, etc.

En esta investigación se utilizó como electrolito una solución 0.1M de HCl que contiene 10mM de sulfato estanoso [41].

El electrodo Ti/SnO₂ fue preparado como sigue:

- i. Se aplicó una corriente de 3A/dm² al sistema durante 10min. Se repitió la misma prueba variando solo la corriente a 1A/dm².
- ii. Se secó el electrodo a temperatura ambiente.
- iii. En una mufla se templó el electrodo a 600°C durante 4 horas.

3.3 PRUEBAS DE ELECTROXIDACION

Para probar electroquímicamente los electrodos, se llevó a cabo una electroxidación de un efluente que se descarga al medio ambiente por parte de una planta industrial². Esta agua presenta un color amarillo oscuro, que no se puede eliminar por tratamientos biológicos. Por eso se decidió que un proceso electroquímico sobre la misma, podría ser una opción bastante atractiva para obtener un agua limpia.

3.3.1 EQUIPO Y REACTIVOS

En este caso se utilizó una celda electrolítica como se muestra en la figura 3.3.1-1. Para esta prueba, la fuente de poder usada fue la misma que la utilizada en la electrodeposición de estaño.

² Cebadas y Maltas S.A. de C.V. Av. Pablo Díez No. 1 C.P. 90200, Calpulalpan Tlaxcala. Tel. 01-791-80-521.

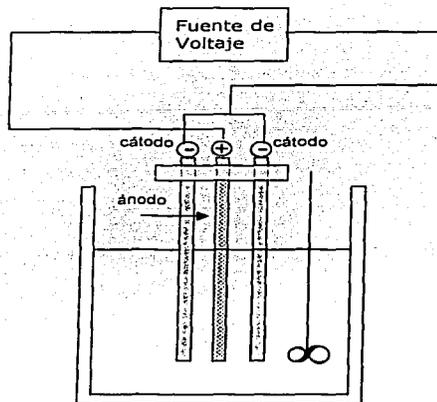


Figura 4.3.1-1. Celda electroquímica usada para la prueba electroquímica de los electrodos preparados.

Otros equipos usados para la medición de los parámetros de comparación (DQO, conductividad, pH, etc.), se muestran a continuación:

Espectrofotómetro DR/2000 HACH. Especificaciones:

Rango de longitud de onda. 400-900nm

Ancho de banda. 12 \pm 2nm @600nm.

Precisión de longitud de onda. \pm 2nm desde 400-700nm.

Resolución de longitud de onda. 1nm

Linealidad fotométrica. \pm 0.002^a (0-1A 500nm –en modo constante)

Fuente luminosa. Halógeno Tungsteno.

Detector. Fotodiodo de silicón.

Conductímetro 44600 TDS. Especificaciones.

Rangos. Conductividad: 0-199.9 μ S/cm, 0-1.999 mS/cm, 0-19.99 mS/cm

Sólidos totales disueltos: 0-199.9 mg/L, 0-1.999 g/L, 0-19.99 g/L

Temperatura: 0-100.0°C

Temperatura de operación. 0° a 50°C.

Medidor de pH. Conductronic pH 20, modelo 43800-00.

Viales para DQO.

Solución de digestión para DQO. Rango 0-1500ppm. HACH. Cat. 21256-15.

3.3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La primera parte del procedimiento consistió en seleccionar el material catódico que nos permitiera obtener la mayor eficiencia en la electrooxidación del efluente. Contamos con tres materiales: aluminio, grafito y titanio.

Para cumplir este objetivo se llevó a cabo el siguiente procedimiento usando cada uno de los materiales disponibles en cada experimento:

- i. Armar la celda electroquímica como se muestra en la figura 4.3.1-1 usando como ánodo uno de los electrodos preparados (este será el mismo en cada uno de los experimentos), y como cátodo uno de los materiales catódicos disponibles.
- ii. Antes de la electrooxidación se midieron algunos parámetros importantes de comparación del agua como son: color, DQO, pH, temperatura y conductividad.
- iii. Se prepararon alícuotas de 115mL del efluente problema.
- iv. Se le aplicó al sistema una densidad de corriente y tiempo constantes de 36,8 mA/cm² y 15 minutos respectivamente.
- v. Solo en el caso de utilizar cátodo de aluminio, la muestra se filtra para eliminar la materia orgánica que precipita.
- vi. Después de la electrooxidación se le volvió a medir los parámetros indicados en el punto i al agua tratada. Comparando estos datos obtenidos con los primeros se logró seleccionar el material catódico más eficiente para este efluente en particular.

Sabiendo que material catódico se aplicaría durante las pruebas de electrooxidación, se continuó con la segunda parte del procedimiento, el cual consistió en realizar las mismas pruebas de electrooxidación sobre la misma agua pero ahora empleando los distintos ánodos preparados y usando como cátodo el material que fue previamente seleccionado, ahora con el objetivo de conocer cual ánodo tiene la mayor eficiencia en el tratamiento electroquímico del efluente problema.

La técnica consistió en las siguientes etapas:

- i. Como en el caso anterior, antes de la electrooxidación se midieron algunos parámetros importantes de comparación del agua: color, DQO, pH, temperatura y conductividad.
- ii. Se prepararon alícuotas de 115mL del agua contaminada.
- iii. Se aplicó una densidad de corriente de 36,8 mA/cm² durante 15 minutos. Estas variables fueron constantes en todas las pruebas.
- iv. Después de la electrooxidación, se midieron los mismos parámetros al agua que los dichos en el inciso i.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

Existen diferentes técnicas que son aplicadas para caracterizar las propiedades de los electrodos de SnO₂ dopados. En esta investigación usamos las técnicas de voltamperometría cíclica y Microscopía Electrónica de Barrido, así como un accesorio de esta última, la cual es nombrada como Espectrómetro por Dispersión de Energía de rayos X (EDS).

Para seleccionar los electrodos que serían sometidos a estas pruebas se tomo en cuenta lo siguiente:

De acuerdo a los resultados obtenidos de la prueba de electrooxidación, se seleccionaron tres electrodos que presentan la mayor eficiencia en el proceso; dos del grupo en donde se utilizó SnCl₄ pentahidratado en la solución de recubrimiento (electrodo 20 y 24) y uno mas del grupo en donde se utilizó SnCl₄ deshidratado (electrodo 9), y otros dos (electrodo 25 y 22) que pensamos que podrían ser representativos del resto de los electrodos preparados; esto solo con la intención de tener un parámetro de comparación de los resultados obtenidos.

En la tabla 3.4-1 se muestra la composición de las soluciones con las que fueron recubiertos los electrodos seleccionados. Se le ha asignado un número distinto a cada uno de estos, ya que se tuvieron que preparar sobre sustratos de distinta área a la original como se describe en la sección 3.4.2.

Electrodo #	Reactivo(%peso)	SnCl ₄	SnCl ₄ ·5H ₂ O	SbCl ₃	H ₂ PtCl ₆	Etanol	HCl
I → 25			5	3	-	92	-
II → 20			10	3	-	77	10
III → 22		-	10	3	0.68	76.32	10
IV → 9		10		0.3	-	79.7	10
V → 24			20	3	-	72	5

Tabla 3.4-1. Composición de la solución con la que fueron recubiertos los electrodos seleccionados para su caracterización.

3.4.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

Voltamperometría Cíclica.

BAS Epsilon-EC. Bioanalytical Systems Inc. Versión 1.30.64

Contraelectrodo: Alambre de Platino

Electrodo de referencia: Ag/AgCl

Solución H₂SO₄ 0.5M

Solución 0.05M de K₄Fe(CN)₆·3H₂O + 1M NaCl

Microscopía Electrónica de Barrido.

JEOL 35CF. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Edificio D. Facultad de Química. UNAM.

Papel de revelado instantáneo Polaroid. ISO 400/27° 4x5 in Polapan 52 b/n.

3.4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para hacer pruebas de voltamperometría cíclica, el área de contacto de la superficie del electrodo con el electrolito tiene que ser pequeña, por lo que los electrodos anteriormente preparados no nos servían.

Para solucionar este problema se recubrieron otras cinco láminas de titanio de acuerdo a la composición presentada en la tabla 3.4-1 cuyas medidas son de 12cm de largo, 5mm de ancho y 2mm de espesor. Para tener la seguridad de que solo un área muy pequeña estaría en contacto con el electrolito y que esta fuera constante en cada experimento, se uso resina epóxica sobre el electrodo, lo que permitió que

aproximadamente solo 0.3cm^2 de superficie del mismo estuviera en contacto con el electrolito y por ende que estuviera interviniendo en la reacción electroquímica.

El arreglo con el que se trabajó está presentado en la figura 3.4-1.

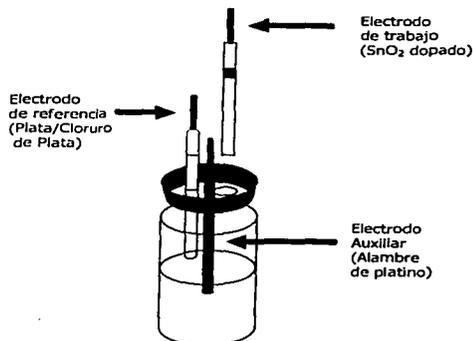


Figura 3.4-1. Arreglo de un sistema de tres electrodos para el estudio voltamperométrico.

Se usaron dos distintos electrolitos:

- una solución 0.5M de H_2SO_4 que sirvió para determinar la ventana de sobrepotencial que presenta el electrodo y;
- una solución 0.05M de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1\text{M}$ NaCl para verificar que el comportamiento del electrodo responda al de una reacción reversible en la interfase electrodo-electrolito.

La presencia de un electrolito soporte, tal como el NaCl 1M en este caso, es requerido para eliminar el movimiento de las especies electroactivas debido a la migración [44]. La migración es el movimiento de una especie cargada en un campo de gradiente eléctrico.

El procedimiento que se llevó a cabo con cada uno de los ánodos seleccionados (I, II, III, IV y V), es el siguiente:

- En una celda se toman 50mL del electrolito (a) y se prepara todo el sistema: se enciende la computadora, se verifican las conexiones y se sumergen los electrodos sobre la solución (ánodo preparado, cátodo y el electrodo de

referencia), intentando que estén lo mas cercanos posibles para disminuir la resistencia que existe entre estos.

- ii. La solución es desoxigenada, burbujeando nitrógeno antes de cada experimento. Esto permite que exista una atmósfera inerte dentro de la celda.
- iii. Se le da a la computadora el potencial inicial y el potencial final del barrido deseado así como la velocidad del mismo que en este caso fue constante en cada experimento e igual a 50mV/s.
- iv. Correr el programa para obtener el voltamperograma en unos segundos.
- v. Se selecciona como ánodo otro de los electrodos seleccionados y se repite todo el procedimiento.
- vi. Después de haber obtenido los cinco voltamperogramas que determinan la ventana de sobrepotencial de oxígeno de cada uno de los electrodos, cambiamos el electrolito (a) por el (b), enjuagamos los electrodos con agua destilada y repetimos todo el procedimiento para obtener los voltamperogramas que nos ayudarán a verificar que el comportamiento del electrodo responda al de una reacción reversible en la interfase electrodo-electrolito.

Todos los estudios voltamperométricos se llevaron a acabo a temperatura ambiente (25°C).

Para las pruebas de MEB y EDS se tomaron muestras de los electrodos seleccionados de alrededor de 3mm de ancho por 3mm de alto. Como es necesario que haya buena conductividad a través de las mismas, estas fueron depositadas sobre una cinta de grafito y cubiertas con el mismo conductor en spray para obtener una capa de de 3nm de espesor aproximadamente.

Además también se le realizó este estudio a otras dos superficies una de titanio sin ningún tratamiento y otra sobre el titanio limpiado a través del sandblasted, con el objetivo de conocer que tan eficiente es este tipo de pretratamiento.

3.5 PRUEBA DE ESTABILIDAD

La reacción de evolución de oxígeno fue usada para estudiar la estabilidad de los electrodos de SnO₂ dopados en una solución 0.5M de H₂SO₄ [45]. El sistema usado es

una celda electrolítica donde el ánodo es uno de los electrodos preparados que de acuerdo a las pruebas anteriores es el que más alta eficiencia presenta en el proceso. El material catódico es titanio.

3.5.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

Se usó el mismo equipo que en las pruebas de electroxidación.

Solución H_2SO_4 0.5M

3.5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta prueba solo se realizó a un solo electrodo el cual fue seleccionado de acuerdo a los resultados previamente obtenidos en la electroxidación del efluente contaminado, voltamperometría cíclica y microscopía electrónica de barrido. El electrolito es una solución de H_2SO_4 0.5M.

El área del electrodo que permaneció en contacto con la solución fue igual a 2.6cm^2 .

El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

- i. Sobre un vaso de precipitados se tomó una muestra de 150mL de la solución conductora y se preparó todo el sistema para la prueba: realizar las conexiones y encender el equipo.
- ii. Aplicar una densidad de corriente de $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ al sistema y al mismo tiempo correr un cronómetro.
- iii. Medir el potencial inicial (E al tiempo 0, $E(0)$), que se lee de la fuente de poder.
- iv. Registrar la variación del potencial en función del tiempo hasta que haya una variación de por lo menos 1V con el valor inicial ($E(t)-E(0) \geq 1\text{V}$).

3.6 COSTO DE OPERACIÓN

Para determinar el costo de operación utilizando esta tecnología sobre el efluente proporcionado, se realizaron nuevamente experimentos de electroxidación. El ánodo fue

un electrodo con características iguales al que se uso en la prueba de estabilidad y se usó como cátodo dos láminas de titanio.

Se mantuvo constante el tiempo de electroxidación (20 minutos) en cada experimento por petición de la gente que labora en la planta donde se descarga este efluente. La razón es que quieren adaptar un estanque de cloración a esta nueva tecnología para eliminar el color del agua, donde el tiempo de residencia del efluente es de 20 minutos.

El sistema de electroxidación fue exactamente el mismo que el utilizado en las pruebas electroquímicas anteriores.

La corriente aplicada se varió desde 0,1A (5,05mA/cm²) hasta 0,5A (25,25mA/cm²) y se midieron todos los parámetros importantes de comparación del agua en cada experimento: color, DQO, pH, temperatura, y además cloro libre, con la intención de conocer cual es el comportamiento de la cantidad de este, después de la electroxidación.

PARTE 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos del trabajo experimental. Se encuentra dividido de igual manera que el capítulo anterior para facilitar la comprensión del lector.

4.1 TÉCNICA. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA ESTÁNDAR.

De acuerdo a los resultados obtenidos existen algunos factores que influyen fuertemente en la eficiencia del recubrimiento de los electrodos, estos son presentados a continuación:

Influencia de la concentración de SnCl₄

Tal vez sería más económico que la solución de recubrimiento contenga una concentración relativamente alta de tetracloruro de estaño (20% peso), para que se realizaran menos etapas (5 para obtener una carga de 0.8mg cm^{-2} aprox.) y por ende gastar menos energía, (usada en el calentador y la mufla). Esto se analizó y los resultados que obtuvimos son los siguientes: entre mayor sea la concentración de este reactivo en la solución precursora se notará que en las últimas etapas del proceso de preparación, existe una capa blanca que no se adhiere al titanio, que al parecer se trata de SnCl₄ no oxidado (sólo para el caso de usar SnCl₄ deshidratado), sin embargo, si hacemos el caso contrario de disminuir la concentración a un nivel mínimo (5%), la uniformidad se establece con mayor claridad, sin embargo, el número de recubrimientos tendría que ser mayor (20 para obtener la carga deseada), lo que provocaría a su vez que la cantidad de energía que se consume durante el proceso también se incremente notablemente. Tomando en cuenta la cuestión económica, esto no nos conviene ya que el precio del electrodo se eleva sin tener un aumento notable de la eficiencia del mismo, como se comprueba en la sección 4.3.

Algo interesante que podemos destacar es que tratando de eliminar el SnCl₄ en exceso que hacía ver al electrodo de color blanco, se propuso lavar la superficie de este con el disolvente (etanol o 2-propanol), pero lo único que provocamos es que el color blanco se hiciera más evidente. En uno de los casos se lavó con agua y jabón aparte del lavado anterior (electrodo #1) y los resultados no variaron con respecto a la apariencia del ánodo experimentado.

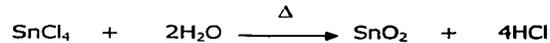
Al usar tetracloruro de estaño pentahidratado en una concentración del 20% sobre la solución de recubrimiento, no se observa el mismo problema de la no adhesión del SnO₂ sobre la superficie del titanio como en el caso anterior, es decir, usando este reactivo si es posible que solo haya cinco recubrimientos sobre el electrodo con la seguridad de que este será uniforme y estable.

Influencia de la temperatura del sustrato.

Sé varió la temperatura y el tiempo en la etapa de calentamiento a 500°C sin obtener resultados evidentes que nos indicaran que hay una mejor adherencia y uniformidad del recubrimiento del electrodo, sin embargo, en el color de este si hubo algunas diferencias. Si la temperatura o el tiempo son bajos (450°C y 15min. respectivamente), el electrodo presentará un color entre morado y azul, por el contrario, si la temperatura o el tiempo son mas altos a los requeridos (550°C y 25min respectivamente) el color de el electrodo se notará más azuloso.

Influencia del ácido clorhídrico.

La reacción de oxidación del SnCl₄ esta determinada por la siguiente reacción endotérmica:



De acuerdo a esto, deducimos que habría una mejor oxidación del estaño al introducir HCl a la solución de recubrimiento, el problema es determinar que cantidad.

Algunos autores [45-46], mencionan la adición de esta sustancia pero no especifican que cantidad es la necesaria para un buen recubrimiento, por eso, en este trabajo se usaron distintas concentraciones de este ácido en la solución precursora para

determinar la cantidad ideal de este reactivo. Los resultados que obtuvimos son los siguientes: si la concentración de HCl es relativamente alta (40%), la capa de óxido no se percibe con mucha claridad, por lo menos en los primeros recubrimientos, mas sin embargo, al ir disminuyendo la concentración de este reactivo en la solución precursora, el electrodo presenta una capa uniforme de color azul sobre su superficie característica de un buen recubrimiento [47].

De acuerdo a los resultados obtenidos en la electroxidación del efluente contaminado y de los estudios de voltamperometría cíclica sabemos que una concentración del 10% en peso de HCl en la solución precursora, es la que mejor cumple con las características requeridas en el recubrimiento del electrodo (adherencia, uniformidad y estabilidad).

4.2 ELECTRODEPOSITACIÓN DE ESTAÑO.

Se hizo un total de dos experimentos variando la densidad de corriente para la electrodeposición de estaño sobre el sustrato (tabla 4.2-1), sin embargo, en ninguno de los casos se cumplió el objetivo:

No. Experimento	Densidad de Corriente A/dm ²	Potencial (V)	Tiempo (min)	Resultado
1	3	6.5	10	No hay deposición
2	1	4.8	10	No hay deposición

Tabla 4.2-1. Condiciones de operación para la Electrodeposición de estaño.

En cada uno de los experimentos realizados se formaba un lodo grisáceo sobre el electrodo, donde solo un poco de este se quedaba sobre la superficie del mismo. De acuerdo a la bibliografía [48] mediante un análisis químico se ha determinado que estos lodos son ricos en estaño, bajo la forma de SnO₂, Sn(OH)₄ y H₂SnO₃.

Al lavar la lámina de titanio con agua destilada, todo este producto formado se desprendía con facilidad. En uno de los casos no se lavó el titanio solo se enjuago con agua destilada y se calentó a 600°C durante 4hrs. Después de esto, la delgada capa gris

seguía desprendiéndose con facilidad, por lo que el electrodo quedó descartado para los estudios posteriores.

Hay que tomar en cuenta que el sulfato estanoso usado como reactivo en el electrolito no es de grado analítico (pureza mayor del 95%), así que tal vez haya impurezas que estén afectando directa o indirectamente en la electrodeposición del estaño. Al no contar con el reactivo puro quedamos limitados a realizar mas pruebas.

4.3 PRUEBAS DE ELECTROXIDACIÓN.

Para llevar a cabo estas pruebas se escogieron los electrodos que pensamos que son representativos de todos los electrodos preparados.

Para esta selección solo se tomaron en cuenta aquellos ánodos fabricados con titanio desplegado, ya que de acuerdo a algunos fabricantes de electrodos³, estos son los que mas se están vendiendo por su mejor eficiencia en el proceso. La razón se basa en que en estos, hay una menor cantidad de burbujas sobre la superficie del electrodo durante el proceso de electroxidación, en comparación con los fabricados con lámina lisa de titanio.

En las tablas 4.3-1 y 4.3-2 se muestra la composición de las soluciones que se utilizaron para recubrir los electrodos seleccionados usando SnCl₄ deshidratado y SnCl₄ pentahidratado respectivamente.

	Electrodo 1	Electrodo 8	Electrodo 9	Electrodo 10	Electrodo 12	Electrodo 13
Composición de la solución	20% SnCl ₄ 0.3% SbCl ₃	5% SnCl ₄ 0.2% SbCl ₃	10% SnCl ₄ 2% SbCl ₃	15% SnCl ₄ 0.2% SbCl ₃	10% SnCl ₄ 1% SbCl ₃	10% SnCl ₄ 0.2% SbCl ₃
%peso.	79.7% EtOH	84.8% EtOH	10% HCl 78% EtOH	84.8% EtOH	40% HCl 49% EtOH	31.1% HCl 58.7% EtOH
No. de recubrimientos	5	20	5	16	7	10

Tabla 4.3-1. Composición de la solución de recubrimiento de los electrodos usando como reactivo SnCl₄ deshidratado en la solución de recubrimiento.

³ TEMSA. Fabricantes de equipo para galvanoplastia y anodizados. México D.F. Tel. 5750-0867

	Electrodo 20	Electrodo 21	Electrodo 22	Electrodo 24	Electrodo 25
Composición de la solución %peso.	10% SnCl ₄ 3% SbCl ₃ 10% HCl 77% EtOH	10% SnCl ₄ 3% SbCl ₃ 5% HCl 82% EtOH	10% SnCl ₄ 3% SbCl ₃ 0.7% PtCl ₄ 10% HCl 76.3% EtOH	20% SnCl ₄ 3% SbCl ₃ 10% HCl 67% EtOH	5% SnCl ₄ 3% SbCl ₃ 92% EtOH
No. de recubrimientos	10	10	10	5	20

Tabla 4.3-2. Composición de la solución de recubrimiento de los electrodos usando como reactivo SnCl₄·5H₂O en la solución de recubrimiento.

Hay que hacer notar que en el electrodo #22, se integró otro reactivo en la solución precursora, este es el PtCl₄ que de acuerdo a algunos autores el platino como otro dopante en el recubrimiento permite que la eficiencia y el tiempo de vida del electrodo aumenten, sin embargo, estos investigadores utilizan H₂PtCl₆ en la solución de recubrimiento. Nosotros optamos por utilizar el PtCl₄ ya que siendo un cloruro como el SnCl₄ probablemente se podría oxidar de igual manera que el H₂PtCl₆ (PtO) [45].

4.3.1 SELECCIÓN DEL CÁTODO.

El ánodo utilizado para la selección del cátodo (electrodo #8) se escogió de acuerdo a las características físicas de su recubrimiento (adherencia y uniformidad), sin embargo hasta este momento no sabíamos si este electrodo era el más eficiente en la electrooxidación del efluente.

En la tabla 4.3-3 se muestra los resultados obtenidos.

Parámetro	Cátodo		
	Aluminio	Grafito	Titanio
Color (UCA)	28	48	35
pH	8.7	8.4	8.5
Conductividad (ms/cm)	2.32	2.44	2.7
Temperatura (°C)	25	25	24.5
DQO (mg/L)	39	50	41
Potencial (V)	7.5	8	9

Tabla 4.3-3. Electrooxidación de un efluente contaminado usando distintos materiales para el cátodo. El ánodo es un electrodo de Ti/SnO₂/Sb₂O₃.

De acuerdo a estos resultados, usando el cátodo de aluminio existe una mayor disminución de DQO y color del efluente tratado, sin embargo, un precipitado es formado durante el proceso.

Esto complicaría el proceso de tratamiento industrial, además de que el precio de este se elevaría, ya que se tendría que eliminar de alguna manera este producto.

Usando como material de cátodo, grafito o titanio nos podemos evitar este problema. La selección ahora se limita a estos dos materiales.

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 4.3-3, usando titanio como material catódico en la electrooxidación del efluente, la disminución del color y DQO es mayor en comparación con los medidos usando grafito del mismo modo.

Por lo tanto, en todas las demás pruebas de electrooxidación, de este efluente en particular, se usará el titanio como el contraelectrodo (cátodo) de la celda electrolítica.

4.3.2 Electrooxidación usando distintos ánodos

Sabiendo que se tiene que utilizar titanio como cátodo en la electrooxidación del agua proporcionada, nos dedicamos ahora a probar todos los ánodos seleccionados para este tratamiento con el objetivo de conocer cual de estos es el más eficiente.

En la tabla 4.3-4 están reportados los valores de los parámetros medidos al agua proveniente del proceso de elaboración de malta (comúnmente llamada agua de malta), antes del tratamiento electroquímico.

Temperatura (°C)	Conductividad (ms/cm)	pH	Cloro libre (mg/L)	Cloro total (mg/L)	Color (UCA)	DQO (mg/L)
23	2.75	8.24	0.08	0.94	428	127

Tabla 4.3-4. Valores de los parámetros medidos al agua de malta antes de la electrooxidación.

En la tabla 4.3-5 se encuentran los datos obtenidos de la electrooxidación del agua de malta usando electrodos que contenían en su recubrimiento $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y en la tabla 4.3-6 los que contienen SnCl_4 deshidratado. En ambos casos se le aplicó al sistema una densidad de corriente y tiempo constante de $36,8\text{mA/cm}^2$ y 15 minutos respectivamente.

No. electrodo	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Conductividad (ms/cm)	pH	Color (UCA)	DQO (mg/L)
1	24	11.3	2.73	8.22	49	78
8	24	10.6	2.61	7.87	40	69
9	23.5	9.6	2.2	8.07	37	58
10	24.5	10	2.72	8.16	48	75
12	24	11	2.52	8.04	54	67
13	23.5	8.1	2.4	8.05	38	60

Tabla 4.3-5. Resultados de la electrooxidación a 36,8mA/cm² durante 20 minutos usando como reactivo en el recubrimiento SnCl₄ deshidratado.

No. electrodo	Temperatura (°C)	Potencial (V)	Conductividad (ms/cm)	pH	Color (UCA)	DQO (mg/L)
20	24	8	2.79	8.09	43	68
21	24.5	9	2.69	8.14	38	74
22	24	7.7	2.72	8.59	87	92
24	24	8.5	2.7	8.05	35	60
25	24	10	2.45	8.21	103	95

Tabla 4.3-6. Resultados de la electrooxidación a 36,8mA/cm² durante 20 minutos usando como reactivo en el recubrimiento SnCl₄ pentahidratado.

De acuerdo a la tabla 4.3-5 el electrodo que disminuye más la DQO y el color que presenta el agua, es el electrodo #9, mientras que de acuerdo a la tabla 4.3-6 es el #24. Comparando estos dos electrodos en la tabla 4.3-7, notamos que con el ánodo #9 hay mayor disminución de la DQO, sin embargo, la cantidad de color que muestra el agua después del tratamiento es menor usando el ánodo #24.

% eliminación	Electrodo #9	Electrodo #24
DQO	54,3%	52,8%
Color	91,4%	91,8%

Tabla 4.3-7. Porcentaje de eliminación de la DQO y el color del agua tratada electroquímicamente usando el electrodo #9 y #24.

El análisis de los resultados de la electrooxidación son resumidos a continuación por medio de los siguientes gráficos:

- Para el caso de SnCl_4 deshidratado (Graf. 1-D), al aumentar la concentración de este reactivo en la solución de recubrimiento, el DQO y el color del agua después de la electroxidación aumentan; por otra parte si el reactivo es $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, entonces pasará exactamente lo contrario (Graf. 1-P), es decir, el comportamiento de la concentración de este reactivo con respecto a estos parámetros, es totalmente contrario al ser hidratado o deshidratado. Cabe hacer notar que un electrodo que ha sido recubierto con una solución que contiene $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 20% presenta uniformidad en su superficie mientras que si el reactivo SnCl_4 es deshidratado entonces la uniformidad se pierde por completo.

Gráfico 1-D

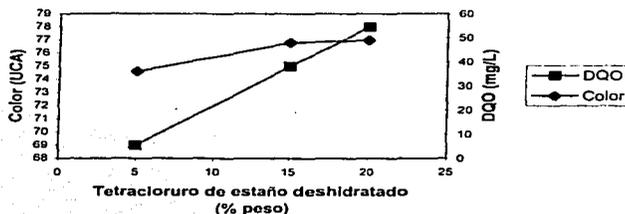


Gráfico 1-P



- Con respecto a la concentración de HCl en la solución precursora, observamos que en los dos casos existe un comportamiento similar (grafico 2-D y 2-P). La eficiencia del electrodo es mayor aproximadamente al 10% de HCl; si la concentración es mayor o menor los parámetros medidos son más altos. Como

se describió en la sección 4.1 es importante la presencia de este reactivo en la solución precursora, sin embargo al exceder el límite de este reactivo sobre la misma, provocará que exista menor cantidad de SnCl_4 que pueda oxidarse y la reacción se desplazará hacia la formación de este cloruro si se llega al equilibrio.

Gráfico 2-D

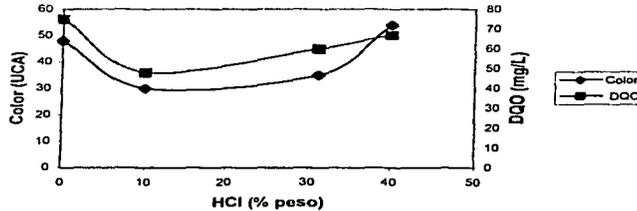
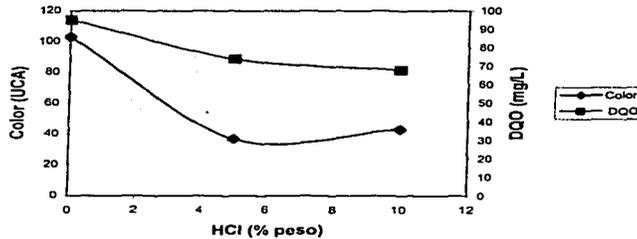


Gráfico 2-P

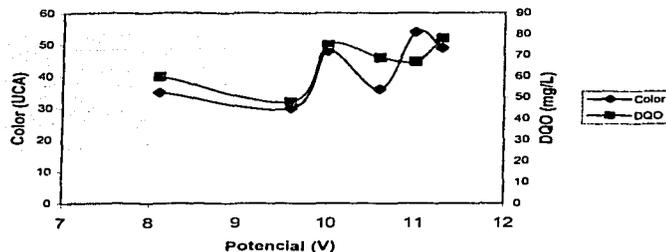


- Graficando el potencial que se mide con cada electrodo durante la electrooxidación a una corriente constante del efluente contaminado, podemos determinar que electrodo presenta menor resistencia dentro del agua basándonos en la ley de ohm:

$$\frac{E}{I} = R$$

De esta manera, aquel electrodo que tenga el potencial más bajo durante el proceso electroquímico y a su vez que la DQO y el color del agua sean los mínimos, será el que nos proveerá el tratamiento más barato.

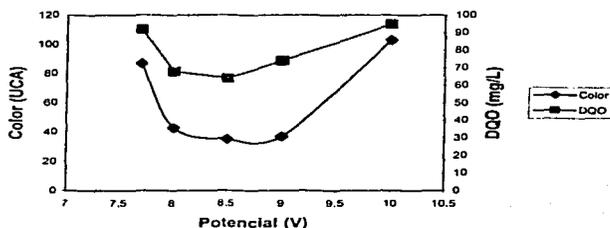
Gráfico 5-D



De acuerdo a los electrodos estudiados con SnCl_4 deshidratado, aquellos que presentan un potencial de 8.1 y 9.6V son los que mejor se adaptarían a nuestras necesidades económicas (Fig. 5-D). De hecho la diferencia de DQO y color que son registrados después del tratamiento en cada uno de estos dos casos es mínima, por lo tanto aunque a 9.6V la disminución de estos parámetros es menor que a 8.1V, nos inclinaremos por el segundo por cuestiones económicas. El electrodo sería entonces el #13.

De igual manera en los electrodos que presentan en su recubrimiento SnCl_4 pentahidratado, aquel que mejor se adapta a nuestras necesidades, hablando sobre aspectos económicos y eficientes de la electrooxidación de este efluente en particular, es el electrodo #24, ya que a un potencial de 8.5V la disminución de DQO y color del agua contaminada son registrados como los más bajos (Gráfico 5-P).

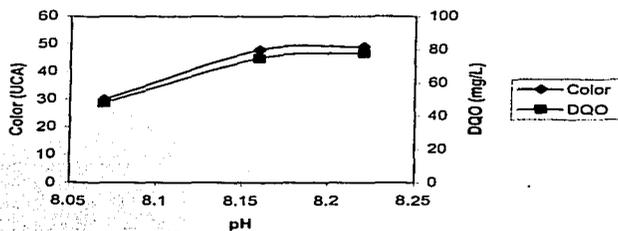
Gráfico 5-P



- Durante la combustión electroquímica, la hidrólisis del agua se hace presente formando radicales OH^- Y H^+ . Sabemos que los radicales hidroxilo son los que oxidan a los compuestos orgánicos, de esta manera al eliminar los contaminantes del agua la cantidad de radicales OH^- disminuye provocando a su vez que el pH de la muestra sea menor después del tratamiento. De acuerdo a esto, suponemos que en el caso donde la DQO es reportada como la más baja, el pH de la misma muestra, tendría que ser el más ácido de los reportados.

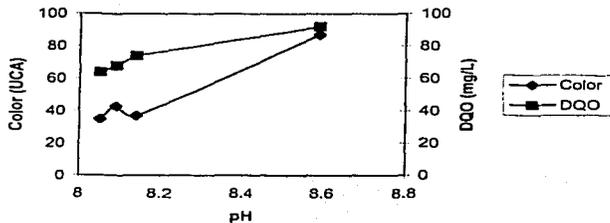
Un comportamiento semejante se nota en el gráfico 7-D, donde los valores más bajos de color y DQO del agua tratada después del tratamiento son obtenidos sobre un pH de 8.05 aproximadamente ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 8.24$).

Gráfico 7-D



El mismo comportamiento es visto sobre los electrodos que fueron recubiertos usando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (gráfico 7-P).

Gráfico 7-P



4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

4.4.1. Voltamperometría Cíclica

Ventana de sobrepotencial.

Los resultados que se obtuvieron durante la primera parte de la caracterización (ventana de sobrepotencial de evolución de oxígeno) de los electrodos son presentados a continuación.

Como suponíamos la ventana de sobrepotencial no es la misma en cada uno de los electrodos estudiados. En algunos casos esta es muy pequeña con relación a las obtenidas por otros investigadores [29], pero en otros, esta ventana tiene un valor bastante aceptable.

En el gráfico 4.4.1-1, observamos el voltamperograma obtenido usando el electrodo No. 1 a una velocidad de barrido de 50mV/s. Notamos en este primer caso que la curva no es uniforme, existen muchas variaciones a través de la misma debido a entre otros factores al mal recubrimiento que presenta el electrodo. Este comportamiento es similar al obtenido cuando existen impurezas sobre el recubrimiento del mismo.

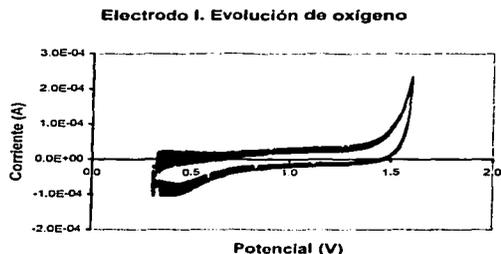


Gráfico 4.4.1-1. Voltamperograma del electrodo 1 sobre una solución 0.5M de H_2SO_4 . Velocidad de barrido de 50mV/seg. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl

El pico catódico es alcanzado en un potencial de 0.3V mientras que el pico anódico esta en 1,6V aproximadamente, lo que lleva a una ventana de sobrepotencial (VS) igual a 1,3 V.

El voltamperograma del electrodo No. II es presentado en el gráfico 4.4.1-2, en este podemos notar que la línea es mas definida y el pico anódico es más fácil de distinguir que en el diagrama anterior. En este caso tenemos una ventana de sobrepotencial de 2.15V es decir, la evolución de oxígeno es más difícil que en el caso anterior lo que favorece la eficiencia del electrodo.

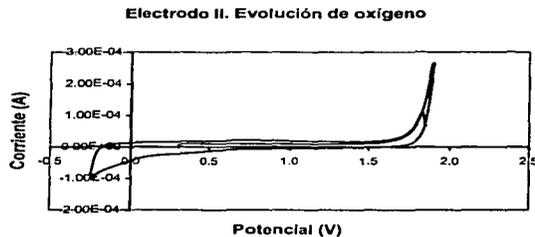


Gráfico 4.4.1-2. Voltamperograma del electrodo II sobre una solución 0.5M de H_2SO_4 . Velocidad de barrido de 50mV/seg. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl

El voltamperograma obtenido usando el electrodo No. III (gráfico 4.4.1-3) la corriente es variable a un mismo potencial que significa que no hay un comportamiento estable del electrodo durante la electroxidación.

Como se dijo anteriormente esta conducta es similar al de un electrodo con impurezas en su recubrimiento, tal ves el platino que esta presente en este caso, actúa mas que como otro dopante del estaño, como una impureza en el recubrimiento del electrodo.

Electrodo III. Evolución de oxígeno.

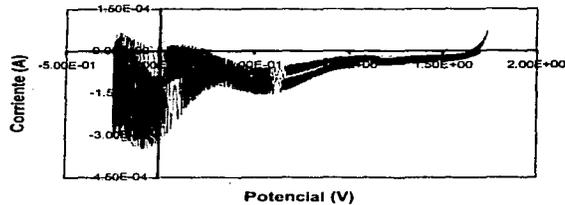


Gráfico 4.4.1-3. Voltamperograma del electrodo III sobre una solución 0.5M de H_2SO_4 , Velocidad de barrido de 50mV/seg. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl

Por otro lado los voltamperogramas obtenidos usando los electrodos No. IV y V (gráficos 4.4.1-4 y 4.4.1-5 respectivamente) la línea de la curva esta totalmente definida y los valores de potencial anódico y catódico de ambos casos son favorables. Todos los resultados obtenidos de esta primera parte de la caracterización de los electrodos es resumida en la tabla 4.4.1-1.

Electrodo IV. Evolución de oxígeno

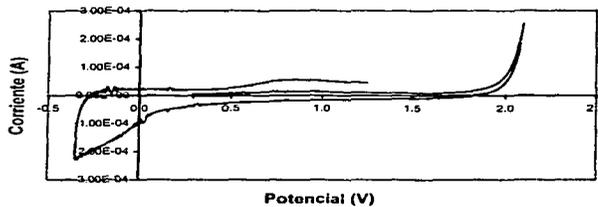


Gráfico 4.4.1-4. Voltamperograma del electrodo IV sobre una solución 0.5M de H_2SO_4 , Velocidad de barrido de 50mV/seg. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Electrodo V. Evolución de oxígeno.

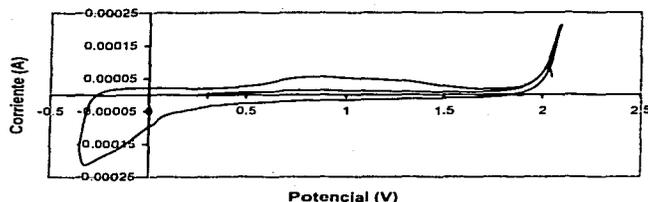


Gráfico 4.4.1-5. Voltamperograma del electrodo V sobre una solución 0.5M de H_2SO_4 , Velocidad de barrido de 50mV/seg. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl

Electrodo	$E_a(V)$	$E_c(V)$	$\Delta E(V)$
I	1.6	0.3	1.3
II	1.9	-0.248	1.652
III	1.73	-0.95	0.78
IV	2.1	-0.347	1.753
V	2.1	-0.331	1.769

Tabla 4.4.1-1. Resultados de Voltamperometría cíclica en la reacción de evolución de oxígeno.

De acuerdo a esta primer parte del estudio voltamperométrico al que fueron sometidos los electrodos seleccionados, los resultados nos indican que aquellos que pueden oxidar mas compuestos orgánicos en un efluente contaminado antes de la evolución de oxígeno son los electrodos IV y V.

Estos resultados se esperaban de acuerdo al análisis anterior de electrooxidación del efluente, donde en esas pruebas también estos mismos electrodos fueron los que presentaron el mejor comportamiento.

Transferencia de Carga.

Otra de las maneras de caracterizar los electrodos seleccionados es comprobando la reversibilidad del par redox $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ sobre estos.

Los voltamperogramas que fueron registrados para cada uno de los electrodos estudiados son muy similares por lo que solo presentamos el obtenido usando el electrodo No. 1 (Figura 4.4.1-6).

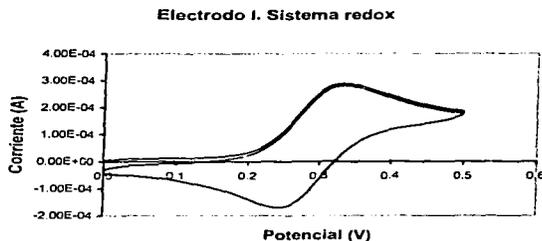


Figura 4.4.1-6. Voltamperograma obtenido usando el electrodo No. 1. Solución 0.05M de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en NaCl 1M. Velocidad de barrido 50mV/s. Temperatura 298K. Potencial referido a un electrodo de Ag/AgCl.

De los valores de potencial de pico y del valor de la diferencia de potencial entre el pico anódico y catódico (ΔE_p), un estimado directo de la reversibilidad del sistema puede ser obtenido. Sabemos que $\Delta E_p = 59mV/n$ solo para una reacción redox reversible donde, el valor de n se refiere al número de electrones transferidos en la reacción y que en este caso es igual a 1. De esta manera entre mas cerca sea el valor de ΔE_p medido de los voltamperogramas obtenidos a 59mV la eficiencia del electrodo será mas aceptable.

Los valores de este parámetro obtenidos en cada experimento están presentados en la tabla 4.4.1-2.

Electrodo	E_a	E_c	ΔE_p
I	0.336	0.237	0.099
II	0.337	0.237	0.1
III	0.341	0.237	0.104
IV	0.336	0.241	0.096
V	0.343	0.246	0.095

Tabla 4.4-2. Potenciales de pico obtenidos de los voltamperogramas registrados para cada uno de los electrodos estudiados. Potencial referido al electrodo de Ag/AgCl.

Notamos que en todos los casos los valores de ΔE_p son más grandes que los esperados para un par reversible, sin embargo otros investigadores han obtenido valores similares a estos y los han tomado como aceptables [40,45]. Hay que tomar también en cuenta que el ΔE_p para cada caso es casi el mismo es decir, no existe una diferencia tan notable entre la respuesta de cada electrodo como en el estudio anterior de voltamperometría.

Los valores más bajos de ΔE_p son obtenidos con los electrodos IV y V. Estos resultados tienen congruencia con los obtenidos anteriormente, es decir, estos dos electrodos sobresalen por su buen comportamiento en cada una de las pruebas a las que han sido sometidos.

Cabe mencionar que en este tipo de estudios existe una notable resistencia en la solución entre el electrodo de trabajo y de referencia. La medida de potencial comprende un componente adicional de potencial igual a $E=IR$. Instrumentos tales como los utilizados en este trabajo de investigación tienen la habilidad de compensar este error de voltaje (compensación IR). Por lo tanto este no fue un factor que pudo haber influido en los resultados obtenidos.

Otra manera de comprobar la efectividad de los electrodos preparados usando esta misma técnica consiste en someter un de estos a las mismas condiciones de este procedimiento, solo que ahora se registrarán varios voltamperogramas al variar la velocidad de barrido

Esta técnica solo se le aplicó al electrodo No. V, ya que este es uno de los mismos que ha tenido mejor respuesta a los estudios que han sido sometidos.

Los voltamperogramas registrados son presentados en la figura 4.4.1-7.

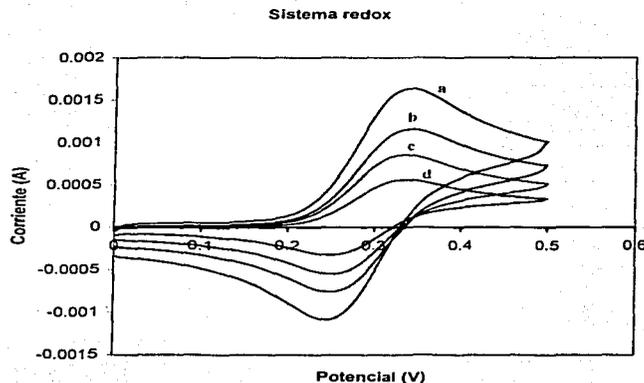


Figura 4.4.1-7. Voltamperogramas cíclicos para una solución 0.05M de $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ en NaCl 1M sobre el electrodo No. IV. Velocidad de barrido variable a. 200mV/s, b. 100mV/s, c. 50mV/s, d. 20mV/s. Temperatura 298K. Potencial referido al electrodo de Ag/AgCl.

Los valores que nos interesan de estos diagramas se muestran en la tabla 4.4.1-3.

Velocidad (mV/s)	20	50	100	200
E_a (mV)	335	333	343	340
E_c (mV)	255	256	253	248
ΔE_p (mV)	80	77	90	92
i_a (mA)	0.58	0.77	1.05	1.45
i_c (mA)	0.44	0.61	0.87	1.24
Δi_p (mA)	0.14	0.16	0.18	0.21

Tabla 4.4.1-3. Valores de los picos para cada voltamperograma presentado en la figura 4.4-6

En un sistema reversible la velocidad de reacción del sistema redox esta gobernada por la difusión de las especies electroactivas para una superficie plana del electrodo. Esto es la velocidad de paso de transferencia de electrones es relativamente rápida comparada a la de difusión.

En tal caso la corriente de pico I_p esta gobernada por la relación de Randle-Sevcik:

$$I_p = k * n^2 * A * D^2 * C * V^2$$

donde

$$I_p = I_a - I_c \text{ en mV.}$$

$$k = 2.72 * 10^5 .$$

n = son las moles de electrones transferidos por mol de especies electroactivas.

A = Área de contacto del electrodo con la solución en cm^2 .

D = Coeficiente de difusividad en cm^2/seg .

C = Concentración de las especies electroactivas en mol/L. En este caso es igual a 0.05mol/L.

V = Velocidad de barrido en mV/seg.

Se sabe que la I_p es directamente proporcional a la concentración de bulto, C , de las especies electroactivas y de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, $V^{1/2}$. De esta manera, un importante diagnóstico sería graficar la I_p vs $V^{1/2}$. Si la gráfica es lineal es razonablemente seguro decir que la reacción de electrodo es controlada por la difusión [44], que es el transporte de masa de las especies electroactivas a la superficie del electrodo a través de un gradiente de concentración.

La gráfica que se obtiene para este experimento es prácticamente lineal y es presentada en la figura 4.4.1-8.

Velocidad (mV/s)	20	50	100	200
Velocidad $V^{0.5}$	4.47	7.07	10	14.14
I_p (mV)	0.14	42.9	90	185.86

Tabla 4.4.1-4.

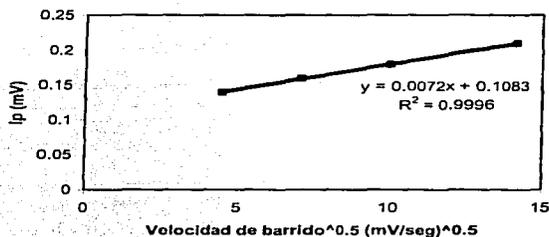


Figura 4.4.1-8. I_p vs $V^{1/2}$ de acuerdo a los valores de la tabla 4.4.1-4.

De la figura 4.4-7 sabemos que:

$$m = k * n^{\frac{3}{2}} * A * D^{\frac{1}{2}} * C = 0.0072$$

sustituyendo los valores y despejando el coeficiente de difusividad de la ecuación anterior, llegamos a un valor de:

$$D_{EXP} = 1.039 * 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

Por otro lado sabemos que el valor teórico de este coeficiente es de [40]:

$$D_{TEO} = 6.5 * 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$$

El % de error tiene un valor de:

$$\% \text{error} = \frac{D_{TEO} - D_{EXP}}{D_{TEO}} * 100 = 37.5\%$$

Aunque la diferencia es considerable, en nuestro caso este resultado nos permite concluir que el electrodo tiene un comportamiento aceptable durante la reacción reversible del par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, ya que lo que nos interesa es que los voltamperogramas tengan una conducta característica para este tipo de reacciones y que en este caso fue el esperado.

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido.

Otra de las técnicas usadas en este trabajo experimental para caracterizar los electrodos preparados, es la de 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 morfológica y topográfica sobre las superficies de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

En la figura 4.4.2-3 se muestra un típico análisis MEB de un electrodo de Ti recubierto de SnO_2 , donde alcanzamos a notar que la superficie tiene una estructura como de "lodo agrietado" la cual es frecuentemente observada en recubrimientos preparados térmicamente como los de RuO_2 e IrO_2 [40].

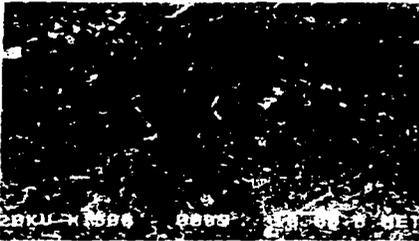


Figura 4.4.2-1. MEB del Ti sin pretratamiento.

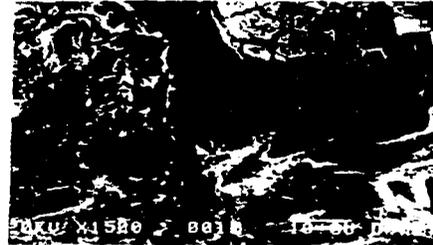


Figura 4.4.2-2. MEB del Ti con limpieza sandblasted.

La figura 4.4.2-1 muestra la foto que se obtuvo con la técnica de MEB de la superficie del titanio sin algún tratamiento, es decir, tal como se adquirió de la empresa que lo provee. Por otro lado en la figura 4.4.2-2 es presentada la foto de la superficie del titanio después de haber sido sometida a la limpieza de acuerdo a la técnica del sandblasted. En este caso notamos que la superficie se encuentra altamente desordenada y físicamente dañada. El contacto repetido con las partículas de los granos finos de arena han producido muchas grietas delgadas sobre el metal.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Aparecen también "cráteres" como rasgos secundarios dentro de la ya desordenada superficie.

De acuerdo a esto es razonable asumir que el sandblasted incrementa altamente la rugosidad de la superficie provocando que haya una mejor adhesión y anclaje del recubrimiento sobre el titanio. Por otro lado sabemos que la etapa de decapado de la superficie elimina la película ubicua de dióxido de titanio de la superficie [40] (esto explica por que es necesario que el sandblasted sea llevado a cabo un tiempo antes de las etapas de decapado y recubrimiento).

El periodo en el baño ultrasónico es necesario para remover los pequeños granos de arena depositados sobre la superficie del titanio debido al sandblasted. Sin el tratamiento ultrasónico, las partículas de alúmina podrían ser vistas por el MEB y por el análisis EDS (Espectrometría por Dispersión de Rayos X).

Lo anterior justifica que el sandblasted como pretratamiento del electrodo es totalmente necesario para que se obtenga un recubrimiento más eficiente.

A continuación son presentadas las fotografías obtenidas del MEB y el análisis EDS de la superficie de los electrodos analizados en voltamperometría cíclica (I, II, III, IV y V). El objetivo de esta técnica es ahora determinar en cual electrodo existe un recubrimiento mas uniforme y relacionarlo con los otros resultados obtenidos.

Cabe hacer notar que todas las fotografías fueron tomadas con el mismo aumento (1,500 aumentos), por lo tanto la comparación entre estas es totalmente posible. El fundamento que se usó para comparar las fotografías obtenidas en cada experimento, fue el siguiente de acuerdo a Vicent [45]: entre más porosa sea la superficie del electrodo la estabilidad y eficiencia del mismo es menor en comparación con uno que la presente más lisa.



Figura 4.4.2-3. Imagen obtenida del MEB de la superficie del electrodo I. X 1,500, 10 μm .

Elemento	% Peso
Si	1.9
Ca	0.00
Ti	11.11
Fe	0.75
Cu	2.61
Zn	2.43
Sn	60.51
Sb	20.69
Pt	0.00

Tabla 4.4.2-1. Análisis EDS de la superficie del electrodo I.

En esta primera imagen la superficie es bastante desuniforme, se pueden notar grietas de un ancho considerable, montículos que sobresalen y que refieren a una textura no lisa. Sin embargo, el análisis EDS, nos indica que hay una cantidad de Sn y Sb que se pueden considerarse aceptables y la cantidad de Ti es relativamente baja, esto nos lleva a deducir que el espesor del recubrimiento es relativamente bueno (más de 2 μm) [45].



Figura 4.4.2-4. Imagen obtenida del MEB de la superficie del electrodo II. X 1,500, 10 μm .

Elemento	% Peso
Si	2.81
Ca	1.35
Ti	26.43
Fe	0.99
Cu	3.44
Zn	2.31
Sn	38.06
Sb	24.6
Pt	0

Tabla 4.4.2-2. Análisis EDS de la superficie del electrodo II.

La superficie del electrodo II, es similar al anterior sin embargo, notamos que en este caso no son tan evidentes los montículos que sobresalen, es decir, la superficie es más plana y uniforme, ya que las grietas son de un ancho menor. Por otra parte en la

tabla 4.4.2-2 esta registrado un alto contenido de Ti y mucho menor cantidad de Sn y Sb sobre la superficie del electrodo en comparación con el electrodo anterior. Esto quiere decir que el espesor del recubrimiento es mucho menor en este caso.



Figura 4.4.2-5. Imagen obtenida del MEB de la superficie del electrodo III.

Elemento	% Peso
Si	0.00
Ca	0.00
Ti	22.8
Fe	0.00
Cu	1.46
Zn	1.36
Sn	29.6
Sb	14.11
Pt	30.65

Tabla 4.4.2-3. Análisis EDS de la superficie del del electrodo III. X 1,500, 10 μ m.

En el electrodo III donde se agregó Pt además de los otros reactivos en la solución de recubrimiento, la superficie del electrodo difiere a todas las demás. En este caso no existen grietas, ni grandes montículos que sobresalen del plano, sin embargo, la superficie tiene una apariencia exageradamente rugosa. La cantidad de Ti y Pt en este electrodo son altos lo que a su vez provoca que no haya una cantidad aceptable de Sn y Sb en el recubrimiento.



Figura 4.4.2-6. Imagen obtenida del MEB de la superficie del electrodo IV. X 1,500, 10 μ m.

Elemento	% Peso
Si	3.80
Ca	0.00
Ti	75.33
Fe	0.75
Cu	2.05
Zn	1.53
Sn	12.22
Sb	4.32
Pt	0.00

Tabla 4.4.2-4. Análisis EDS de la superficie del electrodo IV.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la electroxidación del agua de malta y de los estudios de voltamperometría cíclica, los electrodos que se comportan mejor a las condiciones que deseamos son los No. IV y No. V. Analizando la superficie del primero Fig. 4.4.2-7, con respecto al del No. V (Fig. 4.4.2-8) notamos que estas es más uniforme que la de los otros electrodos, sin embargo, en la del electrodo V se percibe que esta es ligeramente mas plana que la del IV, es decir, aunque en las dos existan grietas de un ancho relativamente pequeño, no se notan montículos que sobresalen del plano del electrodo como es el caso de la superficie del electrodo No. IV (fig. 4.4.2-7).

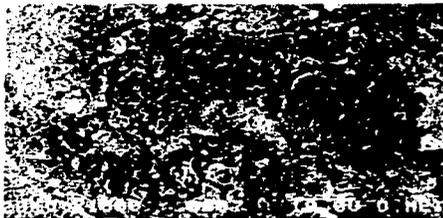


Figura 4.4.2-7. Imagen obtenida del MEB de la superficie electrodo V.

Elemento	% Peso
Si	1.19
Ca	0.00
Ti	9.26
Fe	0.07
Cu	2.38
Zn	2.13
Sn	63.89
Sb	21.09
Pt	0.00

Tabla 4.4.2-5. Análisis EDS de la superficie del electrodo V. X 1,500, 10 μm .

Con el análisis EDS no dejamos dudas de que el electrodo No. V es el que mejor se adapta a nuestras necesidades. En este electrodo la cantidad de Ti es menor que en todos los casos anteriores y la relación de Sn y Sb son relativamente aceptables. En el otro electrodo (# IV), la cantidad de Ti es muy alta y la de Sn y Sb muy bajas. Hay que recordar que en el recubrimiento de estos dos electrodos, existe un reactivo que provoca que haya esta diferencia de comportamiento: en el No. IV se usó SnCl_4 deshidratado y en el Electrodo No. V usamos $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Con esto corroboramos que las moléculas de agua en el SnCl_4 provocan que haya una mayor cantidad de SnO_2 sobre la superficie del electrodo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.5. PRUEBA DE ESTABILIDAD.

Para probar la estabilidad química y electroquímica del electrodo No. 24 con el tiempo, fue empleado este como ánodo para la evolución de oxígeno usando una solución 0.5M de H_2SO_4 ajustando a una densidad de corriente constante de $0.1A/cm^2$ (Figura 4.5-1). El área del electrodo en contacto con la solución fue de $2.6cm^2$, por lo tanto la corriente aplicada al sistema fue igual a $0.26A$.

Se puede apreciar que después de 46,2 hrs. aproximadamente de electrólisis la diferencia $E(t)-E(t=0)$ se incrementa 1V.

De acuerdo a otras investigaciones, $E(t)-E(t=0)$ es igual a 1V después de 9hrs de electrólisis usando un electrodo con nueve recubrimientos, con una composición de la solución de recubrimiento de 10% $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 1% $SbCl_3$ en una mezcla de HCl-EtOH como disolvente y aplicando una densidad de corriente de $10mA/cm^2$ sobre el mismo electrolito [45]. La diferencia estriba en el proceso de recubrimiento donde la solución precursora fue administrada a la lámina de Ti por rociado y el pretratamiento que ellos realizaron fue más sencillo (sin desengrasado, sandblasted y baño ultrasónico). Tomando esto como parámetro de comparación, podemos afirmar que este electrodo en particular presenta una estabilidad bastante aceptable a las condiciones que fue sometido.

Prueba de estabilidad

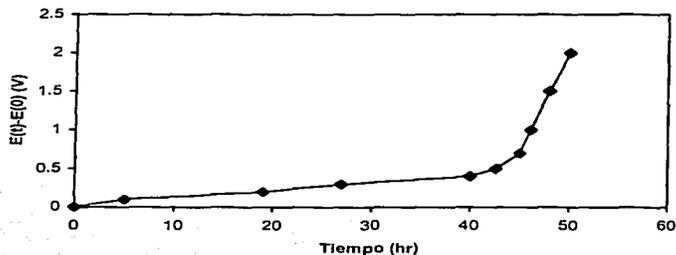


Figura 4.5-1. Prueba de estabilidad para el electrodo de $Ti/SnO_2-Sb_2O_3$ #24 (20% $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 3% $SbCl_3$, 5% HCL, 72% EtOH). Potencial anódico en función del tiempo de electrólisis. Electrolito: 0.5M H_2SO_4 ; $I=100mA/cm^2$. $T=25^\circ C$.

Cabe recordar que en las pruebas de electroxidación que se efectuaron al agua de malta, se aplicó al sistema una densidad de corriente de $0.035\text{A}/\text{cm}^2$ ($I = 0.7\text{A}$, Área = 19.8cm^2), mientras que en esta caso la densidad de corriente fue igual a 0.1A , por lo tanto, con esta prueba es posible tener una idea del tiempo de vida del electrodo.

Hay que tomar en cuenta también, que durante la electroxidación el agua presentaba un pH igual a 8 aproximadamente, por lo tanto, a estas condiciones el tiempo de vida de este ánodo es mucho mayor de 46 horas ya que el grado de acidez al que estará trabajando sobre esta agua en particular, es bastante menor que al que fue sometido durante esta prueba (pH=3).

4.6. COSTO DE OPERACIÓN.

De acuerdo a los resultados de electroxidación y voltamperometría cíclica, el electrodo que entrega mayor eficiencia es el número 24, por lo que fue utilizado para determinar el menor costo de operación del proceso de tratamiento electroquímico de un agua proveniente de un proceso de lavado de malta.

Los resultados obtenidos de las pruebas aplicadas, están resumidos en la tabla 4.6-1. El tiempo de electroxidación fue constante durante todos los experimentos y fue igual a 20min. El área del electrodo en contacto con el agua fue igual a 19.8cm^2 .

Agua cruda	
Color	42BUCA
DQO	127mg/L
Costo energía	\$0.47/kW-hr

Experimento #	Corriente (A)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)	Potencial (V)	Color (UCA)	DQO (mg/L)	pH	Cloro libre (mg/L)
1	0.1	5,05	4.5	91	95	8.72	1
2	0.2	10,1	5.7	39	70	7.49	6
3	0.3	15,15	6.2	27	56	7.45	32
4	0.4	20,2	6.9	25	43	7.34	51.5
5	0.5	25,25	7.3	23	36	7.3	65

Tabla 4.6-1. Datos obtenidos después de la electrooxidación del efluente problema usando el electrodo #9 preparado.

El costo de operación se reporta en la tabla 4.6-2 de acuerdo a las condiciones particulares de cada experimento.

Experimento #	Volumen (L)	Potencia (KW)	Kwatt-hr	Costo (\$/m ³)
1	0.115	0.00045	1.50E-04	0.6
2	0.115	0.00114	3.80E-04	1.6
3	0.115	0.00186	6.20E-04	2.5
4	0.115	0.00276	9.20E-04	3.8
5	0.115	0.00365	1.22E-03	5.0

Tabla 4.6-2. Costo de operación por cada m³ de agua tratada.

Cuando la corriente aplicada al proceso es alta el costo de operación también será alto, lo mismo pasa en el caso contrario, cuando la corriente es baja el costo también lo será proporcionalmente. Este comportamiento lo describe la curva del gráfico 4.6-1.

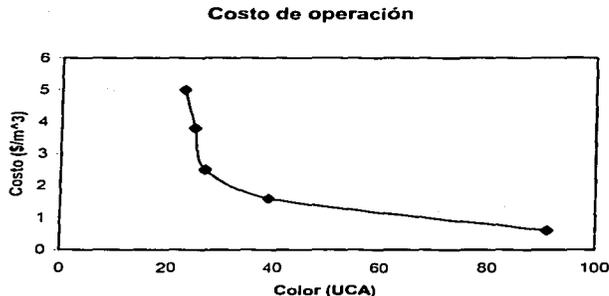


Gráfico 4.6-1. Costo de operación del tratamiento electroquímico, usando como ánodo el electrodo #24, en función del color del efluente.

Cuando la densidad de corriente aplicada es de 5mA/cm^2 (0.1A) el color del agua disminuye, pero no es considerablemente lo necesario para el objetivo de la empresa, sin embargo, cuando la densidad de corriente es de $10,1\text{mA/cm}^2$ (0.2A) la disminución del color se hace mucho más evidente, es decir, el cambio se nota claramente entre el agua tratada electroquímicamente y la que proviene directamente de la planta. Por otro lado, cuando la I es igual a $0,3\text{A}$ (densidad de corriente igual a $15,15\text{mA/cm}^2$) la diferencia en el color de esta muestra con la realizada a $0,2\text{A}$ es muy pequeña, sin embargo en el costo si hay una gran discrepancia entre uno y el otro.

Cuando la corriente aplicada es todavía más alta, el color casi no disminuye (Gráfico 4.6-1), por lo tanto la decisión de cual sería el costo de operación de este tratamiento electroquímico dependería de que tanto color pretenda eliminar la empresa del agua que descarga. Nosotros consideramos que cuando el agua presenta 27UCA es más que suficiente para lo que demanda la compañía. A estas condiciones el tratamiento tendría un costo de $\$2,5$ por metro cúbico de agua tratada.

Hay algo interesante que se presenta al analizar los datos obtenidos en esta prueba. La cantidad de cloro libre en la solución aumenta al disminuir el color y el DQO de la misma, como se muestra en el gráfico 4.6-2.

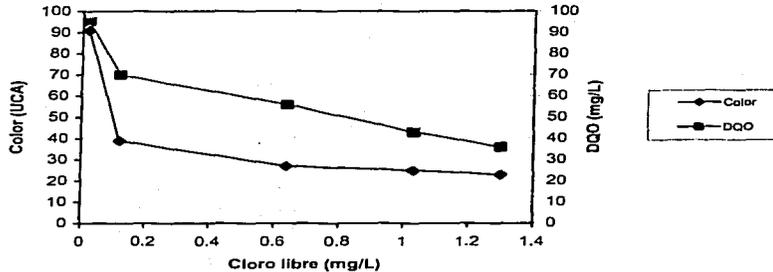


Gráfico 4.6-2. Comportamiento del color y la DQO del agua en función de la cantidad de cloro libre formado después de la electrooxidación.

Sabemos que existen cloruros en forma de sales en esta agua antes de la electrooxidación. Después de este proceso, los cloruros son transformados en la forma de cloro libre.

Las dos especies formadas por el cloro en agua, ion hipoclorito (ClO^-) y ácido hipocloroso (HClO) son llamadas comúnmente "cloro libre". El ácido hipocloroso es un ácido débil y se disocia de acuerdo a la siguiente reacción:



En aguas con pH entre 6.5-8.5, ambas especies están presentes.

Este cloro libre formado ayuda a la esterilización del agua tratada por lo tanto es un complemento que ya está integrado en el proceso.

PARTE 5

CONCLUSIONES

El tratamiento biológico del agua contaminada ha sido uno de los procesos más importantes para el control de contaminantes del medio ambiente hídrico por compuestos químicos orgánicos de procedencia municipal e industrial. La degradabilidad de los químicos orgánicos en una planta de tratamiento de aguas negras depende fuertemente de la naturaleza de los compuestos químicos envueltos. Algunos de los químicos que presenta un efluente contaminado de origen industrial son degradables en una cantidad tan pequeña que estos pasan a través de las plantas municipales de aguas negras y se acumulan en el medio ambiente.

Recientemente la oxidación electroquímica ha sido propuesta como un método alternativo para la remoción de contaminantes orgánicos, especialmente para soluciones diluidas de material biorefractario (contaminantes orgánicos que no son descompuestos por microorganismos bajo condiciones normales). La factibilidad económica de este tipo de procesos esta asociada con su habilidad de limitar reacciones alternas y proporcionar una eficiencia aceptable de la corriente suministrada.

La alternativa de un material anódico juega un importante rol: este debe ser estable sobre un amplio rango de potenciales anódicos y debe presentar alto sobrepotencial de evolución de oxígeno (cinética de evolución de oxígeno pobre), la cual constituye la principal reacción alterna en una oxidación anódica.

En este trabajo se ha estudiado el dióxido de estaño (SnO_2) como material alternativo para un electrodo de alto sobrepotencial de evolución de oxígeno que sea aplicable para la oxidación anódica de compuestos orgánicos biorefractarios.

Existen diversos métodos para la preparación de este electrodo [22-28], nosotros experimentamos con dos de ellos:

- a. Descomposición térmica estándar.
- b. Electrodeposición de estaño.

Este segundo método fue totalmente descartado para la elaboración de estos electrodos a las condiciones señaladas en el diseño experimental, por no haber obtenido una electrodeposición exitosa del estaño sobre el titanio, por eso, los ánodos analizados en las pruebas posteriores fueron preparados de acuerdo a la segunda técnica, donde si se obtuvo un recubrimiento aceptable.

Se prepararon dos grupos de electrodos. El primer grupo contiene SnCl_4 deshidratado y el segundo contiene SnCl_4 pentahidratado, como uno de los reactivos de la solución precursora que se utilizó para recubrir los mismos.

Los dos grupos de electrodos fueron sometidos a un mismo pretratamiento de la superficie del sustrato, ya que este es un factor importante que determina la calidad del recubrimiento. Este proceso consistió de las siguientes etapas:

- Una limpieza con chorro de arena (sandblasted) que de acuerdo al análisis EDS, sabemos que este tratamiento es importante para limpiar la superficie del titanio de impurezas así como para aumentar la rugosidad de la misma, con el objetivo de que el recubrimiento se adhiera con mayor fuerza sobre el sustrato.
- Un baño ultrasónico con el solvente utilizado en la solución de recubrimiento (etanol), con el objetivo de eliminar los granos finos de arena que se pudieron absorber sobre la superficie del titanio durante la limpieza del sandblasted.
- Un desengrasado y decapado que son necesarios para eliminar las grasas y óxidos respectivamente, que podría presentar la superficie del sustrato.

Aunque ninguno de los autores consultados realiza estas tres etapas como pretratamiento del electrodo, nosotros consideramos que son totalmente necesarias si se quiere llegar a obtener un electrodo con un recubrimiento estable.

Después de haber preparado los electrodos, estos fueron sometidos a unas pruebas para determinar cual de ellos es el que presenta el mejor comportamiento a las demandas que solicitamos:

i. De acuerdo a los resultados que se obtuvieron del tratamiento electroquímico efectuado al agua de malta contaminada usando los electrodos preparados, sabemos cual es el ánodo que mejor se comporta en cada uno de los dos grupos analizados. Estos dos electrodos son presentados en la tabla A, donde se muestra la composición de la solución con la que fueron recubiertos.

Para estos experimentos de electroxidación, se seleccionó un material catódico, de entre tres disponibles (grafito, aluminio y titanio). Comparando los valores de los parámetros que se le midieron al agua antes y después del tratamiento usando como cátodo cada uno de estos materiales, concluimos que el titanio es el que proporciona la mayor eficiencia al proceso.

	Electrodo 9	Electrodo 24
Composición de la solución	10% SnCl ₄ 2% SbCl ₃	20% SnCl ₄ 3% SbCl ₃
%peso.	10% HCl	10% HCl
# recubrimientos	78% EtOH 10	67% EtOH 5

Tabla A. Composición de la solución de recubrimiento de los electrodos con mayor eficiencia en la prueba de electroxidación del efluente problema.

Los resultados obtenidos de la electroxidación marcan una leve diferencia en la DQO y el color medidos al agua después del proceso usando cada uno de los dos electrodos estudiados (#9 y #24). Sin embargo se puede notar que hay una mayor eficiencia del tratamiento, usando el electrodo #24 para la disminución de color (91,8% de eliminación del color) en comparación cuando se usa el #9 (91,4%).

Con ayuda de estos resultados se comprobó que en ninguno de los dos grupos el electrodo dopado con Sb y Pt tiene una eficiencia aceptable en la electroxidación del agua de malta, ya que los valores de DQO y color usando estos ánodos, son relativamente altos.

ii. Con el estudio de voltamperometría cíclica se determinó la ventana de sobrepotencial de evolución de oxígeno de los electrodos preparados. Se encontró que

en este caso también existe una diferencia muy pequeña entre los valores obtenidos usando cada uno de los electrodos analizados.

Con el electrodo #9 la magnitud de la ventana de sobrepotencial tiene un valor de 1.753V mientras que con el electrodo #24 esta es de 1.769V.

iii. Como prueba final de comparación de estos dos electrodos se analizó la superficie de cada uno de estos por medio del microscopio electrónico de barrido. Analizando las dos fotografías se logró percibir que la textura de la superficie del electrodo #24 es un poco más homogénea que la del #9 y con el análisis EDS se logró determinar que el espesor de la película de SnO_2 es mayor en el ánodo #24, ya que la cantidad de titanio sobre la superficie del mismo es menor en comparación con la que presenta el otro electrodo (9,26% en peso contra 75,33% respectivamente).

Con todas estas pruebas no dejamos en duda que el electrodo #24 presenta un recubrimiento mucho más eficiente que el del electrodo #9, es decir, si se usa como reactivo de la solución de recubrimiento el SnCl_4 pentahidratado, el electrodo final cumplirá con mayor eficacia las demandas que se exigen en comparación con un electrodo que haya sido preparado usando SnCl_4 deshidratado.

Otro de los reactivos que fue determinante para el buen funcionamiento del electrodo es el HCl. Sin este reactivo en la solución precursora, el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no se disuelve en la solución provocando que el recubrimiento no se adhiera a la superficie del titanio, además de que provoca que haya mayor cantidad de SnO_2 sobre esta misma, como fue discutido en la sección 4.3-2. La cantidad de este ácido fue determinada por prueba y error. La concentración que más favoreció la eficiencia del electrodo durante la electroxidación de este efluente en particular, fue del 5% en peso en la solución de recubrimiento.

Con respecto a la estabilidad que presenta este electrodo, podemos afirmar que es totalmente aceptable, ya que al compararlo con los resultados que obtuvieron otros investigadores, sometiendo un electrodo de características análogas al analizado en este trabajo [45], nos damos cuenta que en nuestro caso la respuesta es más favorable.

El ánodo #24 pierde su actividad electrocatalítica después de 46 hrs. aprox. cuando es sometido a una electrólisis sobre H_2SO_4 0.5M a una corriente constante de $0,1A/cm^2$, mientras que los otros autores reportan un tiempo de 9 hrs. aprox. para llegar a las mismas condiciones sobre un electrodo similar que el analizado en esta prueba y a una densidad de corriente de $10mA/cm^2$. Esto se lo atribuimos principalmente a que el recubrimiento del electrodo que nosotros preparamos es de mejor calidad, es decir, tiene un mayor espesor y es más estable sobre la superficie del sustrato; esto debido al pretratamiento específico que se llevó a cabo sobre el mismo.

En las pruebas para la determinación del costo de operación del tratamiento electroquímico del agua de malta, el tiempo de electroxidación fue constante durante todas las pruebas debido a que la compañía que provee esta agua (Cervezas y Maltas S.A. de C.V.), pretende adaptar esta tecnología sobre un tanque ya existente, donde el tiempo de residencia del fluido es igual a 20 minutos de acuerdo a su corriente de proceso, por lo tanto el costo solo esta en función de la corriente aplicada. Si esta es alta entonces el costo de operación también será alto y cuando la corriente sea baja el costo disminuirá proporcionalmente.

Nosotros consideramos que cuando el agua presenta 27 UCA (a una densidad de corriente igual a $15,15mA/cm^2$) es más que suficiente para lo que demanda la agrupación en su petición de eliminación de color (el agua antes de este tratamiento registra 428UCA). Si este fuera el caso, entonces el costo de operación del proceso sería de \$2,5 por cada metro cúbico de agua tratada. Con este tratamiento, esta podrá ser reutilizada como agua de servicios y no ser descargada a una barranca como sucede en el presente.

REFERENCIAS

- [1] Water Environment Federation (formerly Water Pollution Control Federation), **Hazardous Waste Treatment Processes**, Manual of Practice FD-18, prepared by Task force on Hazardous Waste Treatment, Alexandria, Va., 1990 Water Environment Federation (formerly Water Pollution Control Federation)
- [2] Solís Téllez Águeda. **Electrofluoculación para el tratamiento de aguas residuales industriales**. Tesis, *Facultad de Química. U.N.A.M.*, México, D.F. 1992.
- [3] Christos Comninellis. **Electrocatalysis in the electrochemical conversión/combustión of organic pollutants for waste water treatment**. *Electrochim. Acta* 39. (1994).pp. 1857-1862.
- [4] Kuhn, A. T. **The Role of Electrochemistry in Environmental Control**, Ch. 5, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 8, Edited by J. O'Bockris and B.E. Conway, Plenum Press, New York, NY, 1972.
- [5] Eckenfelder, W.W., Jr. **Industrial Water Pollution Control**, 2nd edition. McGraw-Hill Inc., New York, pp. 300-311 (1989).
- [6] Scow, K.M. **Handbook of Chemical Property Estimation Methods**, (W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt, ed), McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 9-3 (1982).
- [7] Glaze, W. H, J. Kang, and D.H. Chapin., **Ozone Science and Engineering**, pp. 9, 335 (1987)
- [8] Pletcher, D., and F.C. Walsh, **Industrial Electrochemistry** (2nd. Ed.), Chapter 3, 5, 7,, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [9] Bowers, A.R., **Toxicity Reduction in Industrial Effluents**, (P.W. Lankford and W.W. Eckenfelder, Jr., de.) Van Nostrand, Reinhold, New York, pp. 247-272 (1990).
- [10] Rajeshwar K., Ibanez J. G. and Swain G. M., 1994, **Electrochemistry and environmental**, *J. Appl. Electrochem.* 24, pp. 1077-1091.
- [11] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder (2000) **Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry**. *Electrochimica Acta* 45, pp. 2575-2594
- [12] Shixiong Jin and Siyu Ye. (1996) Oxigen **Evolution on titanium anodes coated with conductive metallic oxides: kinetics and mechanism in alkaline solution**. *Electroquímica Acta*. 41. pp. 827-834
- [13] A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. **Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants**. *Electrochimica Acta*. 46 (2000) pp. 389-394.
- [14] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder (2000) **Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry**. *Electrochimica Acta* 45, pp. 2575-2594
- [15] Ch. Comninellis, G. P. Vercesi. **Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition**. *Journal of applied electrochemistry*, 21, 1991, pp. 136-142
- [16] J. A Harrison and J. M. Mayne, **The oxidation of aromatic organic compounds at a lead dioxide electrode**. *Electroquímica Acta* 28 (1983) p. 1223

- [17] D. T. Chin and C. Y. Cheng. **Oxidation of phenol with AC Electrolysis.** *Journal Electrochemical Society* **132** (1985) pp. 2605
- [18] H. Sharifian and D. W. Kirk. **Electrochemical oxidation of phenol.** *Journal Electrochemical Society* **133** (1986) pp. 921
- [19] P. C. Foller and C. W. Tobias. **The anodic evolution of ozone.** *Journal Electrochemical Society* **129** (1982) pp. 506
- [20] M. Jarzebski and J. P. Marton. **Physical properties of SnO₂ Materials.** *Journal of the Electrochemical Society*, 123 (1976) pp.199C-205C Z.
- [21] H. Kim and H.A. Laitinen. **Photo effects at polycrystalline tin oxide electrodes.** *Journal Electrochemical Society*. 122, (1975) pp. 53
- [22] M. R. Kadam, N. Vittal, R. N. Karekar and R.C. Aiyer. *Thin Solid Films*. 187 (1990) 107
- [23] L.I. Popota, M.G. Michailov, V.K. Gueorguev and A. Shopov, *Thin Solid Films*. 186 (1990) pp. 107
- [24] A. Czaplá, E. Kusior and M. Bucko, *Thin Solid Films*, 182 (1989) pp. 15
- [25] N.J. Arfsten, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) pp. 243
- [26] L.I. Popota, M.G. Michailov, V.K. Gueorguev and A. Shopov, *Thin Solid Films*. 186 (1990) pp. 107
- [27] U.R. Chaudhuri, K. Ramkumar and M. Satyan, *J. Phys. D: Applied Physics*, 23 (1990) pp. 994
- [28] T. Karlsson, A. Smith and J.F. Baumard, *Thin Solid Films*, pp. 208 (1992)
- [29] S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer, W. Suter. **Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications.** *Journal of applied electrochemistry* **21** (1991) pp. 99-104
- [30] Ch. Comninellis, C. Pulgarin. **Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes.** *Journal of applied electrochemistry* **23** (1993) pp. 108-112.
- [31] A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. **On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment.** *Journal of applied electrochemistry*, 29; pp. 147-151. 1999.
- [32] Yasushi Murakami, Minoru Ito, Hayato Kaji, Yoshio Takasu. **Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes** *Applied Surface Science*, 121/122 (1997), pp. 314,318.
- [33] Gary A. Mabbott. **An Introduction to Cyclic Voltammetry.** *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, 1983, pp. 697-702.
- [34] Peter T. Kissinger and William R. Heineman. **Cyclic Voltammetry.** *Journal of Chemical Education*, Vol. 60, 1983, pp. 702-706.
- [35] Miguel Ángel Pérez Cárdenas. **Fundamentos de voltametría cíclica.** Tesis de Licenciatura. *Facultad de Química, UNAM*. 1995, pp. 3-8.
- [36] M. en C. José Antonio Bautista Martínez. **Introducción a la voltamperometría cíclica.** *Facultad de Química. Posgrado, Lab. 110*. 2000.
- [37] Joseph Wang. **Analytical Electrochemistry** *VCH Publishers, Inc.* 1994, pp. 161-169
- [38] José Martín Juárez Sánchez. **Por primera vez, la FQ participa en mes de la ciencia en el Metro.** *Gaceta de la Facultad de Química*. Noviembre, 2002. México D.F. pp. 8-9

- [39] <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/7522/index.htm>
- [40] L. Lipp, D. Pletcher. 1996. **The Preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes.** *Electrochimica Acta* 42 pp 1091-1099.
- [41] S. Tanaka, Y. Nakata, T. Kimura. **Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes.** *Journal of Applied Electrochemistry* 32. pp. 197-201. 2002.
- [42] DR/2000 Spectrophotometer Handbook. **Manual de procedimientos.** HACH Company. 1993. EUA. pp. 25-29, 31-35, 97-103.
- [43] Mendham, Denney R.C., Barnes J. D., Thomas M. J. K. Vogel's **Textbook of quantitative chemical analysis.** 6ta edición. Editorial Prentice Hall singapur 2000. pp.424-432.
- [44] Cypress Systems. Experiments Cyclic Voltammetry. <http://www.cypresssystems.com>
- [45] F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J. L. Vazquez, a. Aldaz. **Characterization and Stability of doped SnO₂ anodes.** *Journal of applied electrochemistry*, 28 (1998) pp. 607-612.
- [46] B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. De Battisti. 1997. **Service life of Ti/SnO₂ – Sb₂O₅ anodes.** *Journal of applied electrochemistry*, 27 pp 970-974
- [47] Garduño Miranda, José Jesús. **Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno.** Tesis de licenciatura (Ingeniero Químico) UNAM, Facultad de Química. 1997
- [48] Lowenheim, Frederick A. **Modern Electroplating.** Wiley-Interscience. Third Edition.