



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Estudio electroquímico de ánodos dimensionalmente estables
para la electrogeneración de cloro activo en un reactor de flujo
continuo aplicado a la degradación de índigo carmín y negro
reactivo 5”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS
PRESENTA

M, EN C. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ

TUTOR

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F., ENERO DE 2016



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.

AGRADECIMIENTOS

- A mi familia, por su apoyo incondicional durante mi formación académica.
- Al Dr. Pastor Rivero por su gran apoyo, asesoría, paciencia, dedicación en la parte experimental y la escritura de la tesis. Muchas gracias Dr.
- Al Dr. Ignacio González por su tiempo, dedicación, sugerencias y aportación durante el trabajo de investigación. Muchas gracias Nacho.
- A mi comité tutor: El Dr. Felipe González y Dr. Bernardo Frontana por su valiosa aportación, sugerencias y comentarios durante el trabajo de investigación.
- A los Sinodales: Dr. Juan Manuel Aceves, Dr. Pedro Roquero, y Dr. Víctor Manuel Ugalde por su tiempo, dedicación y sugerencias en la revisión de este trabajo.
- A la Dra. Gabriela Vargas por su gran apoyo con el equipo de electroforesis capilar y en la identificación del isatín-5-sulfonato. Muchas gracias Gaby.
- Al Sr. Draucin Jiménez Celi, (responsable del taller de soplado de vidrio) por la elaboración de varios capilares de Luggin y el serpentín de vidrio.
- Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN224711 y IN114315. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida
- A CONACyT por la beca otorgada en los estudios de doctorado (número de becario 2271108).

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LA FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN CAMPO 1

Trabajos publicados en memorias de congresos:

1._ **“Estudio del comportamiento de cloruros en la oxidación electroquímica de colorantes en un reactor FM01-LC utilizando electrodos tipo DSA”**

XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica 5th Meeting of the Mexican Section ECS. Del 11 al 15 de junio, 2012. Toluca, Estado de México.

2._ **“Electrochemical study of DSA electrodes for the formation of active chlorine and the electro-oxidation of dyes”**

64 th Annual Meeting of the International Society Electrochemistry on 8 to 13 September, 2013 in Querétaro México.

3._ **“Degradation of indigo carmine and reactive black 5 dyes with electrode DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ doped by Sb₂O₅ in a parallel-plate flow reactor via active chlorine”**

226 th Meeting of the Electrochemical Society and XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, on October 5-10, 2014 in Cancún, México.

4._ **“Degradación de un colorante azo, negro reactivo 5 y un colorante indigoide, índigo carmín mediante la formación in situ de cloro activo con un DSA”**

XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 8 th Meeting of the Mexican Section ECS, del 7 al 14 de junio de 2015 en boca del Rio Veracruz México.

Publicación de artículo en revista arbitrada:

F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J Solid State Electrochem*, (2014), **18**, 3153-3162.

ÍNDICE

GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	1
PRÓLOGO.....	2
RESUMEN.....	4
INTRODUCCIÓN.....	6
Objetivo general	9
Objetivos particulares	9
Hipótesis	9
CAPÍTULO I ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS GENERALES.....	10
1.1 Problema ambiental de la industria textil	11
1.2 Tipos de colorantes	12
1.3 Tratamientos de aguas para compuestos recalcitrantes	16
1.4 Método de electro-oxidación avanzada	19
1.4.1 <i>Oxidación electroquímica directa e indirecta</i>	19
1.4.2 <i>Tipos de electrodos</i>	24
1.5 Ánodos dimensionalmente estables (DSA)	26
1.5.1 <i>DSA binarios y ternarios</i>	27
1.6 Aplicación de reactores en tratamiento de aguas	29
1.7 Conclusiones	31
1.8 Referencias	32
CAPÍTULO II PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	35
2.1 Preparación de electrodos DSA	36
2.2 Caracterización de los electrodos DSA	38
2.3 Estimación del área electro-activa de los electrodos DSA	39
2.4 Estudio electroquímico de la formación de cloro activo	40
2.5 Prueba de vida acelerada	41
2.6 Decoloración de disoluciones que simulan efluentes de la industria textil	42
2.7 Resultados y discusión	43
2.7.1 <i>Resultados de SEM-EDS de los DSA después de prepararlos</i>	43
2.7.2 <i>Difracción de rayos x de haz rasante de los DSA después de prepararlos</i>	45
2.7.3 <i>Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de los DSA después de prepararlos</i>	46
2.7.4 <i>Estimación del área electro-activa de los DSA después de prepararlos</i>	50
2.7.5 <i>Estudio electroquímico de la formación de cloro activo</i>	54
2.7.6 <i>Estimación del tiempo de vida del electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅</i>	59
2.7.7 <i>Decoloración de las disoluciones modelo de índigo carmín y negro reactivo 5</i>	61

2.8 Conclusiones.....	63
2.9 Referencias.....	63
CAPÍTULO III ELECTRO-OXIDACIÓN DE UN COLORANTE INDIGOIDE, ÍNDIGO CARMÍN.....	65
3.1 Espectros de absorción de UV-visible durante la degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	66
3.2 Degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	68
3.3 Cinética de decoloración de IC mediante cloro activo.....	68
3.4 Identificación de isatín-5-sulfonato mediante electroforesis capilar.....	69
3.5 Resultados y discusión.....	69
3.5.1 Análisis de la electrólisis de una solución con cloruro de sodio en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	69
3.5.2 Estudio de los espectros de degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	74
3.5.3 Cinética de decoloración de IC.....	81
3.5.4 Identificación y cuantificación de isatin-5-sulfonato.....	84
3.5.5 Mecanismos de degradación de IC mediante cloro activo.....	88
3.6 Conclusiones.....	91
3.7 Referencias.....	91
CAPÍTULO IV ELECTRO-OXIDACIÓN DE UN COLORANTE AZO, NEGRO REACTIVO 5.....	93
4.1 Espectros de absorción de UV-Visible durante la degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	94
4.1 Degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	94
4.2 Cinética de decoloración de NR5 mediante cloro activo.....	95
4.3 Resultados y discusión.....	95
4.3.1 Estudio de los espectros de absorción de UV-Vis de degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa.....	95
4.3.2 Degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo.....	97
4.3.3 Cinética de decoloración de NR5.....	101
4.3.4 Mecanismos de degradación de NR5 mediante cloro activo.....	103
4.3 Conclusiones.....	105
4.4 Referencias.....	106
CONCLUSIONES GENERALES.....	107
ANEXO A, Compensación de la caída óhmica.....	109
ANEXO B, Determinación de la Demando Química de Oxígeno (DQO).....	112
ARTÍCULO PUBLICADO.....	114

GLOSARIO DE TÉRMINOS

- BDD Diamante dopado con boro
- DQO Demanda química de oxígeno
- DSA Ánodo dimensionalmente estable
- E_c Energía consumida
- E_{cell} potencial de celda
- F Constante de Faraday, $96,485 \text{ C mol}^{-1}$
- I Intensidad de corriente
- IC Índigo carmín
- j Densidad corriente
- j_a Densidad de corriente bajo condiciones de vida acelerada
- j_{EF} Densidad de corriente de trabajo
- k Constante de velocidad
- k Constante de decoloración aparente
- NR5 Negro reactivo 5
- OCP Potencial de circuito abierto
- PAO Proceso de oxidación avanzada
- SEM-EDS Microscopía electrónica de barrido, con detector de energía dispersiva de rayos X
- SHE Potencial normal de hidrógeno
- SL_a Tiempo de vida bajo condiciones de vida acelerada
- SL_{SE} tiempo de vida útil del electrodo
- USPHS Servicios de la salud pública de los Estados Unidos
- XPS Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
- XRD Difracción de rayos X
- Φ Eficiencia de corriente

PRÓLOGO

En este trabajo de tesis se investiga la degradación de dos colorantes ampliamente utilizados en la industria textil, considerados compuestos recalcitrantes. La investigación surge a partir del problema de contaminación que enfrenta el medio ambiente, provocado por los efluentes de la industria textil los cuales son desechados en cuerpos de agua sin un tratamiento previo. Este problema ha llevado a la búsqueda de diferentes alternativas para encontrar un método eficiente para tratar este tipo de efluentes. La oxidación avanzada por métodos electroquímicos es una buena alternativa con grandes ventajas puesto que permite convertir los colorantes en compuestos más compatibles con el medio ambiente o incluso degradarlos hasta su completa mineralización. La presencia de sales, principalmente cloruro de sodio, proporciona el medio iónico necesario para llevar a cabo el proceso electroquímico y permite la generación de cloro activo que es el agente oxidante encargado de degradar este tipo de compuestos recalcitrantes.

La investigación se desarrolla en torno a la preparación y caracterización de un nuevo ánodo de mezcla ternaria DSA $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 , su capacidad para formar cloro activo y la degradación de los colorantes índigo carmín y negro reactivo 5 en un reactor de flujo continuo. La combinación de los componentes del electrodo ternario tiene la finalidad obtener electrodos con buenas propiedades electrocatalíticas para la reacción de oxidación de cloruro que permita la formación de cloro activo y al mismo tiempo la estabilidad química necesaria para su aplicación durante largos periodos de tiempo sin detrimento de sus propiedades. Las características de este nuevo DSA ternario se comparan contra un electrodo muy utilizado y mejor conocido (Ti/RuO_2) para contrastar las características más importantes para su uso en la degradación de colorantes por medio de cloro activo.

La tesis está organizada con la idea de mostrar el desarrollo secuencial de la investigación. En el capítulo 1 se presentan los antecedentes bibliográficos donde se expone el problema ambiental de los colorantes textiles, indicando los colorantes más utilizados a nivel industrial. Se hace una recopilación de los trabajos más representativos encontrados en la

literatura sobre la degradación electroquímica, haciendo énfasis en las degradaciones con cloro activo generado mediante electrodos tipo DSA. Se destaca la necesidad de llevar a cabo más trabajos de investigación en celdas de flujo continuo. El capítulo 2 describe y discute la preparación y caracterización del nuevo electrodo de mezcla ternaria y su comparación con el electrodo Ti/RuO₂. La morfología superficial y la composición de los ánodos se establece mediante diferentes técnicas de caracterización, como: SEM-EDS, difracción de rayos X de haz rasante y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. Asimismo, se presentan: la determinación de área electro-activas por métodos electroquímicos, utilizando las ecuaciones de Sevcik y Cotrell, el estudio de microelectrólisis en un medio de cloruros, los experimentos de vida acelerada y las pruebas de decoloración. Los resultados de la caracterización se discuten con relación a la reacción de oxidación de cloruros para la formación de cloro activo, así como sus cualidades más importantes para su aplicación en la degradación de colorantes.

El capítulo 3 presenta el estudio de electro-oxidación de soluciones modelo de un colorante indigoide (índigo carmín) en un reactor de flujo continuo tipo filtro prensa. Se presentan y discuten los espectros de absorción UV-visible de la solución durante la degradación del colorante así como resultados de electroforesis capilar para la identificación y cuantificación de un intermediario. Se analiza la capacidad del electrodo ternario para decolorar la solución modelo y oxidar el índigo carmín, a diferentes condiciones de flujo y densidad de corriente, utilizando los resultados experimentales de absorbancia ($\lambda=611$ nm), demanda química de oxígeno (DQO) y pH contra carga eléctrica aplicada por unidad de volumen de solución. Se obtiene la cinética de decoloración del índigo carmín a partir de los resultados experimentales de absorbancia contra tiempo a diferentes concentraciones de colorante. Finalmente, de manera idéntica al capítulo 3, el capítulo 4 presenta el estudio de electro oxidación de un colorante de estructura química más compleja tipo azo: el negro reactivo 5. Se presenta y discute la decoloración y degradación a partir de los espectros de absorción y los resultados de DQO, pH y color durante la oxidación.

RESUMEN

La oxidación avanzada es un método alternativo para el tratamiento de aguas con altos contenidos de cloruros y compuestos recalcitrantes como los colorantes índigo carmín (IC) y negro reactivo 5 (NR5). En este método, la oxidación indirecta mediante cloro activo generado en electrodos tipo DSA ha mostrado su efectividad; sin embargo, es importante la investigación de nuevos electrodos que sean económicos y capaces de generar cloro activo de manera eficiente. Por lo tanto el objetivo del presente trabajo es caracterizar un nuevo electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, para aplicarlo en la degradación de IC y NR5 en un reactor electroquímico de flujo continuo. Se prepararon electrodos DSA Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, mediante el método Pechini, el primero de ellos con el fin de comparar las características del nuevo electrodo. Se caracterizaron mediante difracción de rayos X de bajo ángulo y XPS. Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica con y sin cloruros, se estimó el área electroactiva, y se probó la efectividad de los electrodos DSA para la degradación de los colorantes IC y RN5 en un reactor electroquímico. Las degradaciones se llevaron a cabo a diferentes densidades de corriente y velocidades de flujo, midiéndose color, cloruros, DQO, oxidantes y pH durante la electrólisis. Los resultados de difracción de rayos X mostraron la presencia de RuO₂, ZrO₂ y Sb₂O₅, los cuales se corroboraron con los resultados de XPS. Los voltamperogramas cíclicos obtenidos con el DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ en presencia de cloruros muestran picos de reducción, los cuales no aparecen en ausencia de cloruros. Tales picos se atribuyen a la reducción del cloro activo formado sobre la superficie del electrodo durante el barrido de potencial en dirección anódica. Por otro lado, se mostró que en presencia de NaCl el electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ genera cloro activo y degrada más rápido los colorantes IC y NR5 que en ausencia de dicha sal. En el reactor electroquímico se mostró que a mayor densidad de corriente, mayor velocidad de degradación y mayor decaimiento de cloruros; pero por otro lado, menor eficiencia de carga y mayor consumo de energía (para el proceso de degradación de IC). Se mostró que el flujo volumétrico no afecta la velocidad de degradación a las condiciones trabajadas. En conclusión se preparó un nuevo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, el cual en un medio de cloruros puede formar cloro activo para degradar compuestos recalcitrantes como: índigo carmín y negro reactivo 5 a compuesto más amigables con el medio ambiente.

ABSTRACT

Advanced electrochemical oxidation is an alternative method for treating wastewater with high content of chlorides and recalcitrant compounds such as reactive black 5 (RB5) and indigo carmine (IC) dyes. In this method, the indirect oxidation by active chlorine generated in DSA type electrodes has tested its effectiveness; however it is important to research new electrodes that could be economical and efficient for active chlorine generation. Therefore the goal of this work is to characterize a new Sb_2O_5 doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ DSA electrode, for application in the degradation of IC and RB5 in an electrochemical reactor. Two types of DSA electrodes (Ti / RuO_2 and Sb_2O_5 doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) were prepared by the Pechini method, the first of them was used to compare it with the new electrode. They were characterized by low angle X-ray diffraction and XPS. Electrochemical studies comprise cyclic voltammetry with and without chlorides, electroactive area determination by two different methods and effectiveness of DSA electrodes for degrading IC and RB5 dyes in an electrochemical reactor. Color, chloride concentration, chemical oxygen demand (COD), oxidants and pH were measured during the degradation studies at different current densities and flow rates. The results of X-ray diffraction showed the presence of RuO_2 , ZrO_2 and Sb_2O_5 , which were confirmed with the results of XPS. The cyclic voltammograms obtained with the new DSA electrode in the presence of chloride ions show reduction peaks, which do not appear in the absence of chlorides. Such peaks are attributed to the reduction of active chlorine previously formed on the surface of DSA electrode during the anodic scan of the cyclic voltammetry. Furthermore, it was shown that in the presence of NaCl, the new DSA electrode (Sb_2O_5 doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) generates active chlorine and degrades faster the color of IC and RB5 that in the absence of NaCl. Dye degradation study in the electrochemical reactor showed that the higher current density the faster degradation rate; but this gain was at expense of charge efficiency (of the process IC degradation) leading to a higher energy consumption per unit mass of COD removed. It was shown that the volumetric flow does not affect the degradation rate in the worked conditions. In conclusion the new DSA electrode made of Sb_2O_5 doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ can form active chloride to degrade recalcitrant compounds such as indigo carmine and reactive black 5 to friendly compounds to the environment.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de agua por compuestos refractarios es un gran problema ambiental, a nivel mundial debido a que éstos tardan mucho tiempo en ser degradados naturalmente. Los colorantes provenientes de la industria textil, son los principales compuestos refractarios que se desechan en efluentes sin un tratamiento previo provocando cambios de color al agua, perturbando la vida acuática y generando de compuestos tóxicos [1-3]. Existen varios métodos para la decoloración y/o degradación parcial de esta clase de compuestos, como son: procesos físico-químicos, biológicos, fotoquímicos, tratamiento Fenton y electro-oxidación. Dentro de éstos, el método de electro-oxidación avanzada ha mostrado su capacidad para la degradación total de la materia orgánica, utilizando únicamente energía eléctrica como “reactivo”, lo que hace a este método muy atractivo para su aplicación a nivel industrial [1].

En la literatura existen numerosos estudios publicados de electro-oxidación de compuestos orgánicos utilizando diferentes clases de electrodos [3], dentro de los cuales destacan los electrodos de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) por sus excelentes propiedades y capacidad para formar radicales OH^\bullet . Sin embargo, es importante tener en cuenta que en el proceso de teñido se utilizan sales como sulfato de sodio o cloruro de sodio, siendo este último el más comúnmente utilizado por razones económicas. Estas sales pueden ser utilizadas como electrolito soporte en el proceso electroquímico o ser aprovechadas ventajosamente para formar agentes oxidantes, como en el caso de cloruro de sodio. El ion cloruro se puede oxidar electroquímicamente para producir cloro activo, una mezcla de cloro, ion hipoclorito y ácido hipocloroso, capaz de oxidar la materia orgánica. Los electrodos BDD han mostrado algunos inconvenientes, en presencia de cloruros, como son: corta duración de los electrodos, baja eficiencia de degradación y formación de cloratos y compuestos órgano-clorados [3]. Por otro lado, se ha investigado otro tipo de electrodos que pueden electro-oxidar compuestos recalcitrantes, entre los más destacados se encuentran los Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA, por sus siglas en inglés). Los electrodos DSA son más económicos y consumen menos energía, debido al menor

potencial de oxidación que los BDD, por lo que pueden ser usados para la electro-oxidación de materia orgánica recalcitrante a nivel industrial. Se ha informado en la literatura que en un medio de cloruros los electrodos DSA son capaces de formar cloro activo para degradar eficientemente materia orgánica [3].

Los electrodos DSA son preparados térmicamente en un sustrato de titanio utilizando IrO_2 o RuO_2 , como electrocatalizador, siendo el RuO_2 el de mayor actividad electrocatalítica en la formación de cloro activo. A pesar de las ventajas de los electrodos DSA para degradar compuestos orgánicos vía cloro activo, sólo pocos estudios se han publicado, en la degradación de colorantes de uso intensivo en la industria textil [3]. Las propiedades mecánicas y resistencia al medio de reacción pueden mejorarse con la adición de un segundo componente al recubrimiento catalítico de los electrodos con el fin de aumentar su tiempo de vida útil, lo cual es muy importante para poder utilizarlos en aplicaciones de uso intensivo. Los componentes utilizados para esta función estabilizadora y dispersante son típicamente óxidos de titanio, tántalo, circonio o estaño, entre otros posibles. Las mezclas binarias resultantes pueden presentar deficiencias en alguna otra propiedad, por ejemplo, los sistemas $\text{RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-PbO}_2$ y $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ presentan una baja estabilidad; mientras la mezcla $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ exhiben baja conductividad eléctrica para su aplicación industrial, por lo que es necesario agregar un tercer componente para mejorar estas propiedades. Los electrodos ternarios resultantes permiten un mejor balance en las propiedades deseadas y abren la posibilidad de utilizar materiales con excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia química, características necesarias en aplicaciones de electro-oxidación. Bajo este enfoque se han publicado investigaciones sobre electrodos de $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ y $\text{RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ los cuales poseen buenas propiedades electrocatalíticas donde el IrO_2 y RuO_2 funcionan como electrocatalizadores, el SnO_2 como dispersante o estabilizador y el Sb_2O_5 como dopante [2]. De igual manera electrodos de $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$, han mostrado una mayor superficie activa y electrodos de $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$ una mayor electroactividad; en ambos casos se obtienen electrodos ternarios eficientes para la generación de cloro activo. Más aun, es de suma importancia continuar la búsqueda de nuevas combinaciones de materiales para preparar electrodos DSA con las propiedades electro-catalíticas necesarias para su uso en la degradación de

materia orgánica recalcitrante. En este sentido, el presente trabajo presenta el estudio de un nuevo electrodo: $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 . Es importante mencionar que el estudio de este electrodo ternario no ha sido publicado anteriormente, ni su aplicación en la degradación de colorantes. En general, el ZrO_2 es un componente poco estudiado en electrodos DSA, posiblemente por su baja conductividad eléctrica; sin embargo, esta propiedad puede mejorarse con la adición del tercer componente, en este caso el Sb_2O_5 .

Uno de los aspectos de mayor relevancia en el proceso de degradación, es la combinación de las reacciones electroquímicas y las reacciones en disolución con los fenómenos de transporte de especies hacia o desde los electrodos. Desafortunadamente, la mayoría de las investigaciones publicadas de electro-oxidación avanzada se han realizado en celdas de laboratorios, donde no se mantiene una geometría y un arreglo de flujo sobre el electrodo (perpendicular, paralelo, tangencial, etcétera.) bien definidos, por lo que presentan la desventaja de no tener un control sobre el transporte de las especies participantes. En este sentido, es importante hacer un estudio en un reactor electroquímico de flujo continuo con un arreglo geométrico apropiado que favorezca la transferencia de masa bajo condiciones controladas, con el fin de estudiar mejor las diferentes etapas del proceso de degradación e identificar las especies formadas durante el mismo.

Objetivo general

Caracterizar, mediante técnicas electroquímicas electrodos DSA (Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₅O₂), así como investigar la formación de cloro activo, para su aplicación en la oxidación electroquímica de colorantes, en un reactor electroquímico de flujo continuo, a diferentes densidades de corriente y diferentes velocidades de flujo.

Objetivos particulares

- ✓ Preparar dos diferentes electrodos DSA (Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₅O₂) mediante el método Pechini.
- ✓ Llevar a cabo la caracterización de los electrodos mediante SEM-EDS, rayos X y XPS.
- ✓ Determinar el área electro-activa de los electrodos.
- ✓ Analizar la formación de cloro activo mediante voltamperometría cíclica en un medio con y sin cloruros.
- ✓ Estimar el tiempo de vida útil de los electrodos DSA mediante pruebas de vida acelerada en condiciones drásticas.
- ✓ Probar la efectividad del electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₅O₂, en la decoloración de disoluciones modelo con los colorantes índigo carmín y negro reactivo 5.
- ✓ Investigar la influencia de la densidad de corriente y diferentes velocidades de flujo en la degradación de los colorantes.

Hipótesis

Conociendo la función de los diferentes óxidos en electrodos DSA, en donde el RuO₂ funciona como un catalizador, el ZrO₂ como un estabilizante y el Sb₂O₅ como dopante, que mejora la conductividad, es posible electro-generar de manera eficiente cloro activo el cual, formado en el ánodo, produce reacciones en cadena que incrementa la eficiencia de electro-oxidación de compuestos recalcitrantes, provenientes de la industria textil como los colorantes índigo carmín y negro reactivo 5.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS GENERALES

1.1 Problema ambiental de la industria textil

Muchas industrias descargan grandes cantidades de agua con color a cuerpos de agua y drenajes sin un tratamiento previo. De manera ilustrativa, la tabla 1.1 se muestra la cantidad de agua generada, la concentración de color y el límite permitido por los USPHS (servicios de la salud pública de los Estados Unidos) en las aguas residuales de algunas industrias. Entre las industrias que generan aguas residuales con más color son: la azucarera, la de pulpa y papel, curtido, cervecería, destilería y textil. Esta última es una de las que más genera agua residual con grandes concentraciones de color, la cual rebasa el límite establecido por los USPHS.

Tabla 1 Concentraciones de color y cantidad de agua generada por las diferentes industrias [1]

Industria	Cantidad de agua generada m ³ / Ton	Concentración de color / unidades hazen	Limite de color *USPHS
Azucarera	0.4	150-200	5-10
Pulpa y papel	175	100-600	0-10
Curtido	28	400-500	10-50
Cervecería	0.25	200-300	5-10
Destilería	12	200-300	5-10
Textil	120	1100-1300	0-25

*USPHS=Servicios de la salud pública de los Estados Unidos

Por ejemplo, en la industria textil para teñir 1 kg de fibra de algodón comúnmente se requiere de 80-100 L de agua [2]. Por lo tanto, las descargas de agua residual contienen una gran variedad de compuestos como: sustancias orgánicas, surfactantes no iónicos, metales pesados y sales inorgánicas, entre las cuales se encuentra el cloruro de sodio, que por razones económicas es la sal que más se utiliza [3]. Hay más de 8000 productos químicos asociados con el proceso de teñido y más de 1 millón de colorantes comercialmente disponibles, con más de 7×10^5 toneladas métricas de colorante producido anualmente a nivel mundial [1]. La contaminación de agua generada por la industria textil tiene gran impacto en el medio ambiente.

Aunque la concentración de los colorantes en las aguas residuales es relativamente baja comparada con otras sustancias presentes, frecuentemente reciben más atención debido a su fuerte color que lo hace visible causando serios problemas de contaminación y estéticos en los lugares de descarga, ya que el color no deja pasar la luz en la región visible, provocando la disminución de la transparencia y el oxígeno disuelto, lo que dificulta la función fotosintética de las plantas. Por otra parte, los animales que entran en contacto con este tipo de agua contaminada, son afectadas sus capacidades reproductivas [4, 5].

Los colorantes sintéticos son generalmente resistentes a la biodegradación oxidativa, por eso son designados recalcitrantes y pueden ser tratados por métodos químicos, biológicos y fisicoquímicos [6]. El interés por solucionar la contaminación de aguas con colorantes y sus intermediarios ha llamado la atención, debido a sus consecuencias tóxicas y carcinogénicas, principalmente debido a que muchos colorantes son fabricados a partir de compuestos carcinógenos conocidos, tal como: bencidina, naftaleno y otros compuestos aromáticos, los cuales podrían ser transformados a otros compuestos más tóxicas, como resultado de un metabolismo microbiano. Por ejemplo, los colorantes que poseen grupos como azo y nitro son reducidos en un ambiente intestinal generando aminas tóxicas, que son compuestos altamente contaminantes.

1.2 Tipos de colorantes

Los tipos de los colorantes son muy variados, ya que se pueden clasificar tomando en cuenta su estructura química, su aplicación, su modo obtención entre otras. Aquí se presenta una clasificación que se agrupa en 14 categorías según la estructura química del colorante: (1) colorantes ácidos, (2) colorantes directos, (3) colorantes reactivos, (4) colorantes dispersos, (5) colorantes de azufre, (6) colorantes tipo azo, (7) colorantes básicos, (8) colorantes de oxidación, (9) colorantes tipo mordaz, (10) colorantes desarrollados, (11) colorantes a la tina, (12) pigmentos, (13) abrillantadores ópticos/fluorescentes, (14) colorantes solventes [7].

Las primeras 6 clases de colorantes (1-6) fueron estudiados con mayor profundidad por la oficina de sustancias tóxicas de la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) con el fin de obtener mayor información de sus propiedades químicas y físicas, ya que se pretende establecer el efecto ecológico y de salud de estos colorantes. El resto, los 8 colorantes (7-14) también se han estudiado, pero no en detalle, por lo que se presentan únicamente los primeros 6 y se describirá la clasificación número (11), donde se encuentra incluido el azul índigo.

Los colorantes ácidos: se utilizan típicamente para teñir textiles acrílicos, lana, nylon y algodón. Se llaman colorantes ácidos, ya que normalmente se aplican a las fibras nitrogenadas de tejidos en disoluciones de ácidos orgánicos o inorgánicos. Las reacciones químicas entre el colorante y la fibra forman una molécula insoluble de color en la fibra. Estos colorantes se aplican generalmente como un líquido a temperaturas elevadas, superiores a 39 °C. En general, estos colorantes tienen mala solidez a la humedad, los pesos moleculares van de 200 a 900 g mol⁻¹, y cuanto mayor sea el peso molecular, más pobre es la nivelación (uniformidad de absorción de colorante). En 1980, los colorantes ácidos representaron el 10 % de la producción total de colorantes en Estados Unidos.

Los colorantes directos: se aplican en un baño acuoso que contiene sales y electrolitos iónicos. Estos colorantes se utilizan normalmente para teñir algodón y otras fibras celulósicas; están unidos a las fibras por fuerzas electrostáticas. Estos colorantes son altamente solubles incluso en agua fría; la mayoría tienen solubilidades en agua de 8 a 40 g L⁻¹ y algunos tienen solubilidades hasta 80 g L⁻¹. En 1980, el 13 % de los colorantes producidos en los Estados Unidos eran colorantes directos.

Los colorantes reactivos: ellos forman enlaces covalentes con las moléculas de la fibra al ser teñidas. Las moléculas de colorantes reactivos son mucho más pequeñas que las moléculas complejas de colorantes directos. Aunque son más caros que los colorantes directos, la ventaja de los colorantes reactivos es ser excelente reproducibilidad. Estos colorantes también tienen excelente solidez a la humedad. Estos colorantes se pueden subdividir en "caliente" o "frío", basándose en la temperatura de aplicación. Aunque la seda

y el nylon se pueden teñir con colorantes reactivos, las principales fibras teñidas son celulósicos y lana. En 1980, alrededor del 2 % de los colorantes totales producidos en los Estados Unidos eran colorantes reactivos.

Los colorantes dispersos: son coloidales y tienen solubilidades muy bajas en agua. La mayoría de estos colorantes se emplean para el poliéster, nylon, acetato y fibras de triacetato. Por lo general se aplican a partir de un baño como dispersiones coloidales por absorción directa. Las condiciones de baño varían en función del grado de dificultad encontrada por los tintes en la penetración de la fibra que se tiñe. A veces se aplican en seco a altas temperaturas, por medio de un proceso de sublimación seguido por absorción coloidal.

Los colorantes de azufre: se utilizan principalmente para el algodón y rayón. La aplicación de colorantes de azufre requiere ciertos cuidados, durante la transformación del estado reducido soluble en agua del colorante y la forma oxidada. Estos colorantes se pueden aplicar tanto en lotes como en procesos continuos; las aplicaciones continuas se prefieren debido a una cantidad menor de colorante. Estos colorantes tienen en general una pobre resistencia al cloro, en general, los negros de azufre son los colores más importantes comercialmente y se utilizan para obtener una buena firmeza de color. Los colorantes de azufre no son aplicables a la lana o la seda porque las fibras se dañan químicamente por el proceso de teñido.

Los colorantes azoicos: sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo ($-N=N-$) como cromóforo, asociado a grupos auxocromo de tipo amino o hidroxilo. Estos colorantes se venden en forma de dispersiones y polvos pastosos, se utilizan principalmente para materiales celulósicos, especialmente algodón. La temperatura de trabajo es de 16-27 °C. Los colorantes azoicos son muy resistentes a la biodegradación, la remoción de los colorantes reactivos de los efluentes industriales es muy difícil debido a

su alta solubilidad [8]. Un ejemplo de un colorante azoico es el negro reactivo 5 (NR5), figura 1.1, donde se muestra su compleja estructura química y los grupos azo característicos de los colorantes azoicos. Este colorante es muy utilizado en la industria textil.

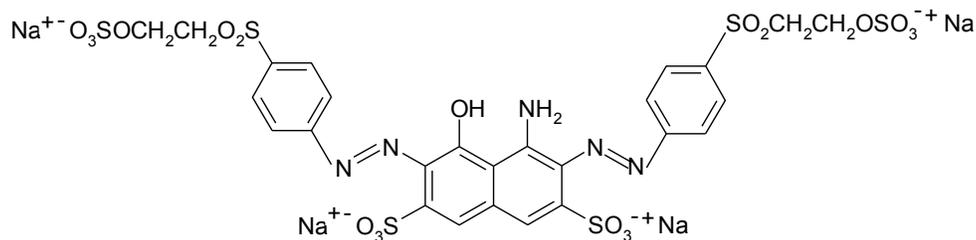


Figura 1.1 Estructura química del colorante negro reactivo 5

Los colorantes a la tina: Algunos colorantes son insolubles (en agua o en disolventes orgánicos), pero por reducción dan derivados incoloros solubles en los álcalis que se denominan leucoderivados. El tejido se introduce en esta disolución alcalina en un recipiente que se denomina “tina”, el leucoderivado se une a la fibra y al someter el tejido al aire se forma nuevamente el colorante. Un ejemplo es el azul índigo, que en agua tiene una solubilidad $< 2 \text{ mg L}^{-1}$; sin embargo, se transforma en productos más solubles para su uso industrial. En la industria textil, el proceso de teñido se inicia reduciendo el azul índigo con una disolución básica, para formar un leucoderivado soluble en agua y posteriormente se sumergen los hilos para quedar impregnado con la sustancia; en seguida los hilos se exponen a una corriente de aire para que el oxígeno oxide al leucoderivado, convirtiéndolo nuevamente en azul índigo quedando fijado en el hilo. En la Figura 1.2 se muestra la reacción [9].

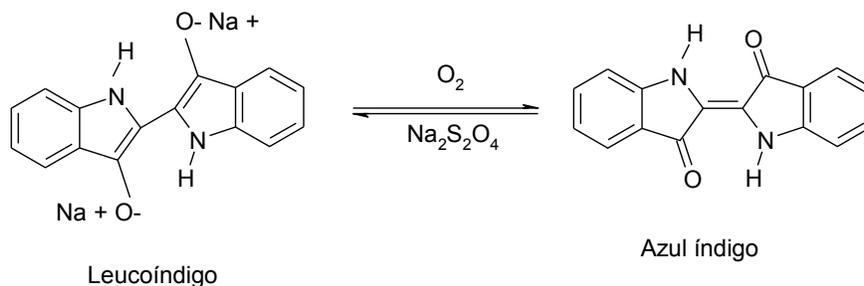


Figura 1.2 Reducción-oxidación del azul índigo

El azul índigo, un colorante a la tina, es muy utilizado en el teñido de fibras de poliéster y denim (comúnmente conocida como mezclilla), cabe mencionar que durante el proceso de teñido se utiliza de cloruro de sodio como mordente, y por consiguiente los efluentes de esta industria contienen grandes cantidades de cloruros. Por otra parte, el azul índigo se encuentra clasificado como un colorante indigode. El principal constituyente del azul índigo es la indigotina que se extrae de las hojas de indigofera tinctoria [10]. El azul índigo es uno de los colorantes más utilizados desde hace tiempo. La estructura que produce el color del índigo carmín (IC) es el sistema conjugado, que consiste de un doble enlace -C=C-, sustituidos por dos grupos NH y dos grupos CO, figura 1.2. Sin embargo, para poder llevar a cabo los estudios de disoluciones correspondientes en este trabajo, se utilizará el índigo carmín que es un derivado del azul índigo, ya que el índigo carmín es soluble en agua debido a sus grupos sulfonatos, figura 1.3.

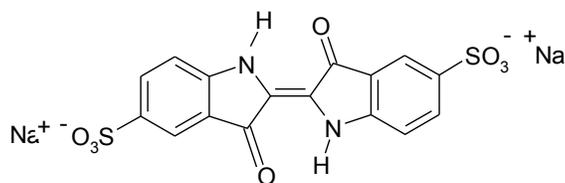


Figura 1.3 Estructura química del colorante índigo carmín

1.3 Tratamientos para aguas con compuestos recalcitrantes

Como se ha mostrado, los efluentes a tratar contienen cantidades considerables de sales como el cloruro de sodio y de materia orgánica recalcitrante como los colorantes. Hay varios métodos que pretenden tratar este tipo de efluentes, entre ellos se encuentra: floculación-coagulación, ozonización, biológico, adsorción con carbón activado, y procesos de oxidación avanzada [3].

La floculación-coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales por su neutralización de su carga eléctrica mediante la adición de sustancias químicas (alumbre y sales de hierro) seguido por la floculación de la agrupación de dichas partículas en agregados de mayor tamaño, flóculos, los cuales sedimentan por gravedad y posteriormente decantación de lodos. También se puede lograr la coagulación por la generación *in situ* del

coagulante por la oxidación electrolítica, usando un ánodo de hierro o aluminio, este método es llamado electro-coagulación, se basa en la formación de Al^{+3} o Fe^{+3} en el ánodo en condiciones apropiadas de pH y un electrolito soporte (SO_4^{2-} , Cl^-). En este proceso se forman $\text{Al}(\text{OH})_3$ ó $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que adsorben a los compuestos orgánicos presentes; mientras que en el cátodo se genera hidrógeno gaseoso ayudando a la eficiencia de separación, al arrastrar a los flóculos formados hacia la parte superior de la celda donde pueden ser retirados fácilmente mediante un barrido mecánico. El método de electrocoagulación disminuye la cantidad de lodos hasta en un 50 %, respecto al proceso de coagulación tradicional. Estos tratamientos se aplican a los efluentes textiles para eliminar la mayor cantidad de colorante, pero en estudios recientes, se demostraron que sólo se obtiene la adsorción del colorante en el lodo y muy poca biodegradación de la materia orgánica recalcitrante soluble. Por otro lado, este tratamiento se ha informado que presenta bajas eficiencias [11]. Por tal motivo este proceso requiere de un tratamiento posterior para la total eliminación de la materia orgánica [9].

Otro método para tratar este tipo de aguas es la ozonización, donde el potencial de oxidación del ozono es alto ($E^\circ = 2.07 \text{ V vs. SHE}$), para una oxidación directa para materia orgánica. El consumo de ozono puede ser estimado en términos de 2.3-3 g de O_3 por gramo de DQO, lo cual significa un alto costo por reactivo y alto consumo de energía eléctrica [12]. Por lo tanto, este método es muy caro para tratar los efluentes provenientes de la industria textil.

Se pueden efectuar dos métodos biológicos: aerobios y anaerobios, los procesos anaerobios se utiliza en general para aguas con alta carga orgánica; y para aguas no muy cargadas, sistemas aerobios. Se ha observado que los colorantes azoicos como el NR5 no son fácilmente degradados en medios aeróbico; y si sólo se tratan en condiciones anaeróbicas, este tipo de colorantes sufre una reducción por acción de bacterias anaerobias, produciendo aminas aromáticas que son tóxicas y algunas potencialmente carcinogénicas [13, 14]; por lo que se hace indispensable la mineralización completa del colorante, mediante su tratamiento anaerobio-aerobio en secuencia para lograr en primera instancia el rompimiento del grupo azo, cromóforo y luego en una segunda etapa, la mineralización de las aminas

producidas en la primera etapa [9]. Se ha informado en la literatura la degradación de NR5 mediante el método biológico y se encontró la formación de aminas durante dicho tratamiento [13].

El método con carbón activado consiste en utilizar carbón activado como una sustancia absorbente, ya que su gran porosidad aumenta la superficie en contacto con el agua. En este proceso implica la adsorción de la materia orgánica (adsorbato) sobre la superficie del carbón activado (adsorbente), permitiendo su separación del agua e incluso su posible recuperación. Entre los compuestos orgánicos que son retenidos fuertemente en el carbón activado, se encuentran: colorantes, fenoles y sus derivados, pesticidas, nitrobenzeno, etcétera. Sin embargo, el carbón activado es caro y necesita un pretratamiento [15], además de que no destruye los contaminantes recalcitrantes, por lo que los contaminantes retenidos en el carbón son desechados en un vertedero controlado [9].

En los últimos años se ha incrementado el interés por el proceso de oxidación avanzada (POA, por sus siglas en español), ya que es un método alternativo destructivo, en el cual las especies químicas son transformadas a pequeños fragmentos o incluso hasta la mineralización. En este tipo de tratamiento se encuentra la radiación UV o visible asociada con sustancias como H_2O_2 , semiconductores como TiO_2 y ZnO , Fe^{2+} o Fe^{3+} y/o sus variaciones asociadas [16]. Por ejemplo, el método Fenton que consiste en la combinación de H_2O_2 y Fe^{2+} para formar radicales hidroxilo ($\bullet OH$), que son los responsables de degradar la materia orgánica [17]; sin embargo, los costos de operación y la generación de lodos son altos, por lo que este método no es atractivo para tratar los efluentes provenientes de la industria textil [15].

La electroquímica juega un importante papel en el área de la ciencia y tecnología, ya que ofrece enfoques alternativos a los problemas de contaminación en la industria de procesos. Una gran ventaja que presenta en el tratamiento de efluentes es que se puede usar el reactivo más limpio, el electrón [3]. Su estrategia incluye el tratamiento de efluentes y el desarrollo de nuevos procesos con menos efectos nocivos. La electro-oxidación avanzada

es una técnica factible debido a que no genera productos tóxicos durante la degradación y las velocidades de remoción de color son altas.

1.4 Método de electro-oxidación avanzada

La electro-oxidación avanzada es un método muy atractivo para la remediación de aguas contaminadas por compuestos recalcitrantes. Se ha informado de un gran número de estudios sobre la oxidación avanzada de diferentes compuestos orgánicos, como: surfactantes, colorantes, herbicidas, pesticidas, fenoles, formaldehído, ácido fórmico, antibióticos, o y p-cresol entre otros [18]. En este método se puede llevar a cabo de manera directa e indirecta.

1.4.1 Oxidación electroquímica directa e indirecta

En la oxidación electroquímica directa, los contaminantes se oxidan después de la adsorción en la superficie del ánodo, sin la participación de otras sustancias que no sean electrones [18]. Sin embargo, durante el proceso de adsorción y oxidación se puede pasivar la superficie del electrodo, es decir la formación de un polímero proveniente del compuesto orgánico [19]. Un ejemplo, es el 2-clorofenol cuando es oxidado directamente en la superficie del electrodo de trabajo, las reacciones de transferencia directa resultan en una pasivación del electrodo, debido a la formación de una película polimérica en la superficie del electrodo. Se propone la formación de cationes clorofenoxi (o bien radicales), figura 1.4, generados por el primer paso de oxidación y posteriormente se forma el polímero correspondiente [20].

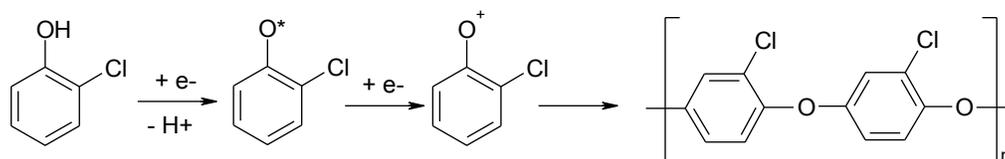


Figura 1.4 Formación de un polímero mediante oxidación directa proveniente del 4-clorofenol.

Con el fin de comprender mejor los pasos de la electro-oxidación, se presenta un esquema para la oxidación de compuestos orgánicos, figura 1.5, donde la materia orgánica se puede oxidar directamente en los ánodos a través de la generación de oxígeno activo fisisorbido (radicales hidroxilos adsorbidos, $\bullet\text{OH}$) u oxígeno activo quimisorbido (oxígeno en la estructura del óxido metálico, MO_{x+1}); este proceso es usualmente llamado oxidación directa. Por otra parte el material del electrodo tiene una gran influencia en la selectividad y la eficiencia de los procesos, por ello, Comninellis explicó las considerables diferencias en dos casos: los ánodos “activos” y “no activos” [12].

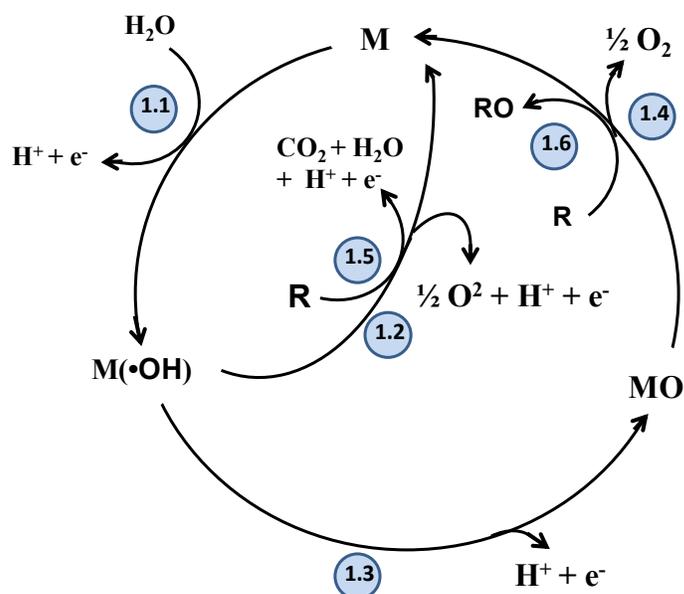
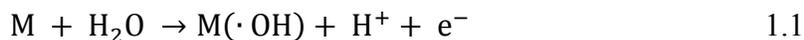


Figura 1.5 Esquema de electro-oxidación de compuestos orgánicos en un ánodo activo (ecuaciones: 1.1, 1.3, 1.4 y 1.6) y no activo (ecuaciones: 1.1, 1.2 y 1.5). Esquema adaptado de [12, 21].

En los dos casos (ánodo activo y no activo), la reacción de la ecuación 1.1 se lleva a cabo, la cual corresponde a la oxidación de las moléculas de agua para formar radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del ánodo.



En el siguiente paso, las reactividades químicas y electroquímicas de los radicales adsorbidos dependen fuertemente de la naturaleza del electrodo usado. Con el ánodo es activo, existe una fuerte interacción entre el electrodo (M) y el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Los radicales hidroxilos pueden interactuar con el ánodo formando el óxido del metal, MO, ecuación 1.2. Esto sólo sucede cuando el ánodo aun no ha alcanzado su máximo estado de oxidación.



Con los electrodos activos, el par redox MO/M actúa como mediador en la oxidación de los compuestos orgánicos, reacción de la ecuación 1.3, la cual está en competencia con la reacción de evolución de oxígeno, que es consecuencia de la descomposición química del óxido del metal formado, ecuación 1.4.



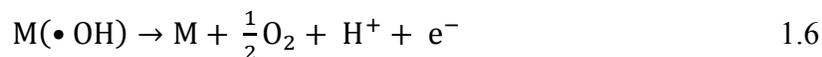
La reacción de oxidación en la superficie del electrodo del par redox MO/M, ecuación 1.3 puede ser más selectiva que la reacción que involucra los radicales hidroxilos ecuación 1.5. Un ejemplo típico de un electrodo activo es el IrO_2 .

Con un electrodo no activo, existen interacciones débiles entre el radical hidroxilo y la superficie del electrodo. En este caso, la oxidación de materia orgánica es mediada mediante radicales hidroxilos, ecuación 1.5, y se puede llevar a cabo una reacción completa para dar productos hasta CO_2 .



En el esquema de arriba, R representa un compuesto orgánico que no contiene heteroátomos, el cual necesita de un átomo de oxígeno para ser transformado completamente en CO_2 . Esta reacción compite con la reacción de los radicales hidroxilos (a

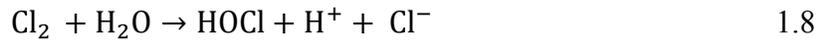
través de la formación de peróxido de hidrógeno como intermediario) para formar oxígeno, ecuación 1.6, sin la participación de la superficie del ánodo:



Los electrodos no activos no participan en la reacción anódica y no tiene sitios disponibles con actividad catalítica para la adsorción de reactivos y/o productos de un medio acuoso. En este caso, el ánodo sirve como un sustrato inerte.

En la electro-oxidación indirecta, los contaminantes son oxidados a través de una mediación de algunos reactivos redox generados electro-químicamente, los cuales actúan como intermediarios para trasportar carga entre el electrodo y los compuestos orgánicos. Los agentes químicos oxidantes pueden ser electro-generados ya sea por oxidación anódica (como cloro activo, ozono, o persulfatos), o por reducción catódica (peróxido de hidrógeno) [18]. Una de las ventajas que presenta este método es que no se necesita adicionar reactivos químicos, únicamente se usa energía eléctrica; las sales que contienen los efluentes son utilizadas como electrolito soporte [6].

Entre los agentes oxidantes generados en el ánodo se encuentra el “cloro activo”, que proviene del cloruro de sodio, muy utilizado durante el teñido de telas. El cloro activo generado mediante la electrólisis, ha sido estudiado en la oxidación de un amplio número de contaminantes, pero en particular para el tratamiento de efluentes de la industria textil con alto contenido de cloruro de sodio. Las reacciones electroquímicas y químicas durante la electro-oxidación de los contaminantes orgánicos, en disoluciones que contienen cloruro son complejas y no se conocen por completo. De hecho, la transferencia de oxígeno a las moléculas orgánicas puede lograrse tanto en la superficie del electrodo a través de especies adsorbidas (como cloro y radicales oxiclora) o en la mayor parte de la disolución, a través de oxidantes con tiempo de vida media grande (tales como cloro, ácido hipocloroso, o hipoclorito) producidos anódicamente por la oxidación de iones cloruro, de acuerdo con las siguientes reacciones [3]:



Otro mecanismo de reacción en un medio alcalino que explica la función de los iones cloruros en la electro-oxidación de materia orgánica ha sido propuesto por el grupo de trabajo de De Battisti [22, 23, 24], figura. 1.6. Ellos extienden el diagrama de evolución de oxígeno propuesto por Comninellis, para el caso donde las especies oxiclora son adsorbidas en vez del oxígeno, estas especies son intermediarios en la reacción de evolución de cloro en lugar de los radicales hidroxilo. La presencia de iones cloruro parece inhibir la reacción de evolución de oxígeno; provocando un aumento en el potencial del ánodo y, por lo tanto, una mayor reactividad de los radicales cloruro provenientes del oxiclora adsorbido.

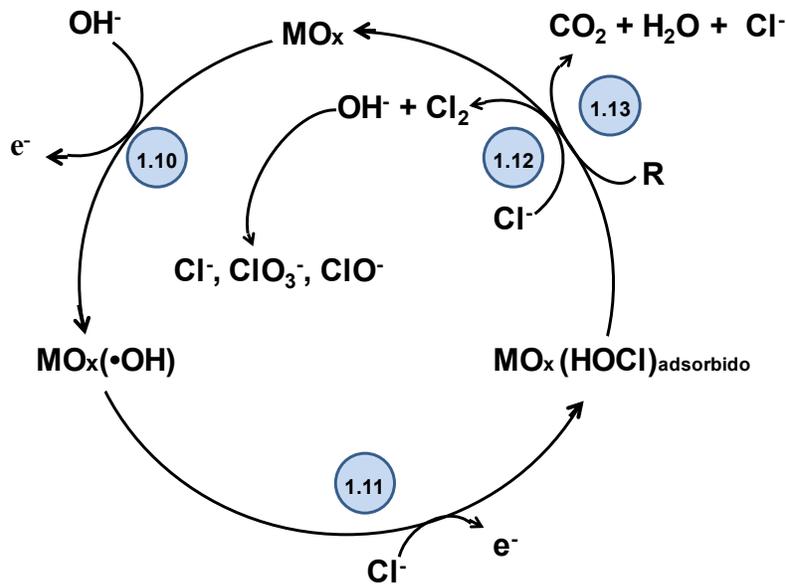
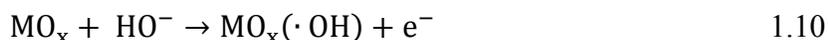
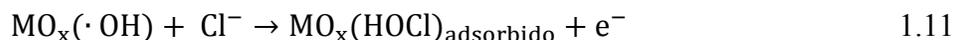


Figura 1.6 Esquema de la extensión de la reacción propuesta por Comninellis, para la incineración electroquímica de compuestos orgánicos, mediada con “cloro activo” [3].

La primera reacción que se lleva a cabo es la formación electroquímica del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en la superficie del electrodo, ecuación 1.10.



El radical adsorbido en la superficie del electrodo reacciona con los iones cloruro que se encuentran en el medio para formar el oxiclورو adsorbido, $\text{MO}_x(\text{HOCl})_{\text{adsorbido}}$, ecuación 1.11.



El oxiclورو formado puede seguir dos rutas, la primera es formar iones cloruro e iones hidroxilo como se muestra en la ecuación 1.12, estas especies a su vez pueden formar cloruros (Cl^-), cloratos (ClO_3^-) e hipoclorito (OCl^-), como se muestra en el diagrama 1.6.



La segunda ruta es oxidación de la materia orgánica con el oxiclورو adsorbido, ecuación 1.13, para dar los productos de degradación y renovar la superficie del electrodo.



También, se observa que la oxidación de compuestos orgánicos en presencia de iones cloruro, depende principalmente de la concentración de los iones cloruro, la temperatura de la disolución y el pH [3]. En la literatura, los materiales de los electrodos más utilizados para la generación *in situ* de cloro activo se basan en platino o en una mezcla de óxidos metálicos (por ejemplo, RuO_2 , TiO_2 , IrO_2), que tienen buenas propiedades electrocatalíticas para el desprendimiento de cloro, así como una estabilidad química y mecánica.

1.4.2 Tipos de electrodos

Existen varios tipos de electrodos que se utilizan para la degradación de materia orgánica entre ellos se encuentran: los ánodos de platino, de carbón y grafito, óxido de estaño, óxido de plomo, de diamante dopado con boro y ánodos dimensionalmente estables. Los ánodos

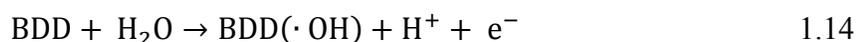
de platino se han utilizado para la degradación de varios compuestos recalcitrantes como: fenol, benceno, ácido hidrobencico, herbicidas, entre otros [18]. Sin embargo, el platino no es buen electro-catalizador en un medio de cloruros, por otra parte tiene la desventaja de ser un electrodo caro para poder escalar a nivel industrial. Los electrodos de carbón y grafito han sido ampliamente estudiado en la remoción de compuestos recalcitrantes, la ventaja que tiene este tipo de electrodos es que son baratos, pero su potencial de trabajo es alto, acompañado de corrosión que disminuye su tiempo de vida. Los electrodos elaborados con óxido de estaño, (SnO_2), un material semiconductor tipo n, poseen baja conductividad a temperatura ambiente, por lo cual no son muy utilizados como electrodos, además de presentar tiempo de vida muy cortos, por esa razón no están disponibles comercialmente. Los electrodos de plomo (PbO_2), son económicos y fáciles de preparar, se ha documentado que pueden formar radicales $\bullet\text{OH}$ y así degradar compuestos recalcitrantes [18]. Se ha estudiado la degradación de varios compuestos contaminantes como: fenol, clorofenol, nitrofenol, benzoquinona, naftol entre otros [18]. Sin embargo, se ha informado que durante su aplicación el óxido de plomo se disuelve, volviéndose ahora un contaminante para los efluentes que se pretenden tratar.

Entre los electrodos más utilizados en la electro-oxidación avanzada, se encuentra el electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés). Las películas de diamante con boro se depositan en un sustrato que es generalmente de silicio, tungsteno, molibdeno, titanio, niobio, tántalo, o carbón vítreo. Con los métodos actuales se puede controlar la concentración de átomos de boro en las películas depositadas en los sustratos [3]. Algunas de las propiedades interesantes que presentan los electrodos BDD son:

- Una ventana muy amplia de estos electrodos en electrolitos acuosos y no acuosos: es que en el caso de diamantes de alta calidad, la evolución de hidrógeno empieza aproximadamente en -1.25 V vs. SHE y la evolución de oxígeno comienza en 2.3 V vs. SHE .

- Que presenta buena estabilidad a la corrosión en medios muy agresivos: la morfología de electrodos de diamante es estable durante la evolución de oxígeno e hidrógeno.

Gracias a estas propiedades, durante la electrólisis, el ánodo BDD promueve la producción de radicales hidroxilo, los cuales mineralizan los compuestos con alta eficiencia de corriente (en ausencia de cloruros). En la superficie de los electrodos BDD, se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones:



Sin embargo, estos electrodos BDD han presentado corrosión en un medio de cloruros [25]. Por otra parte, los BDD, al poder funcionar en una amplia ventana de potencial, pueden generar compuestos o radicales organoclorados [26, 27]. Otra desventaja de estos electrodos es que son caros para poder usarlos a nivel industrial. Sin embargo, existen otros tipos de electrodos más económicos y con la capacidad de formar cloro activo para poder degradar eficientemente la materia orgánica, y que son los ánodos dimensionalmente estables (DSA).

1.5 Ánodos dimensionalmente estables (DSA)

En los años sesentas del siglo pasado fueron aplicados por primera vez los electrodos DSA en la industria cloro-sosa, estos electrodos fueron preparados por Henry Beer, sustituyendo a los electrodos de grafito, los cuales presentaban un gran consumo de energía y un desgaste rápido. Los electrodos DSA no presentaron un desgaste como los electrodos de grafito para el proceso antes mencionado por lo que se les dio el nombre de ánodos dimensionalmente estables [28]. Los electrodos DSA son preparados térmicamente utilizando como sustrato titanio, el cual es cubierto con óxidos metálicos. En la mayoría de los electrodos DSA, los óxidos que se utilizan son RuO₂ y/o IrO₂, debido a sus propiedades

como su actividad electroquímica y conductividad eléctrica. Se ha encontrado que el IrO_2 es un excelente electro-catalizador para la evolución de oxígeno en un medio con sulfatos [29], mientras que el RuO_2 es bueno para la evolución de cloro en un medio con cloruros [30]. Por otra parte, estos óxidos utilizados independientemente, no presentan buenas propiedades mecánicas, es decir su tiempo de vida útil es corto, por lo que es necesario combinarlos con otros óxidos llamados estabilizadores como: TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , y SnO_2 con el fin de aumentar el tiempo de vida de los electrodos [31].

1.5.1 DSA binarios y ternarios

En la mayoría de los casos, los óxidos estabilizadores presentan una estructura cristalina similar a la de los óxidos activos (RuO_2 , IrO_2) y así formar una disolución sólida y así proporcionan una estructura compacta, que presenta buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, también se ha documentado que aunque el estabilizador no presente la misma estructura cristalina que el óxido activo, se puede incorporar bien a la matriz activa; un ejemplo de ello es el sistema $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ el cual presenta buenas propiedades electro-catalíticas para la evolución de oxígeno en un medio ácido y también presenta un buen tiempo de vida útil [32]. Por otra parte menciona que la mezcla de óxidos binarios como: $\text{RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-PbO}_2$, y $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, presentan una buena actividad electro-catalítica, pero carecen de estabilidad mecánica para su aplicación industrial, es decir un rápido desgaste [28]. Por lo que es necesario agregar un tercer componente para mejorar tanto las propiedades catalíticas como las mecánicas. Entre las investigaciones realizadas sobre electrodos de mezcla ternaria, está llevada a cabo por Chen y col. [33] quienes han investigado la mezcla ternaria de $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, la cual presenta buenas propiedades electro-catalíticas para la evolución de oxígeno y un tiempo de vida grande, en donde el IrO_x funciona como un electro-catalizador, el SnO_2 como un dispersante o estabilizante y el Sb_2O_5 como un dopante. Por otro lado existen informes sobre un electrodo DSA conformado por la mezcla ternaria de $\text{RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que es un buen electro-catalizador para la evolución de oxígeno en un medio ácido, presentando una mezcla sólida de los óxidos soportados en titanio [28]. El mismo electrodo ya mencionado en un medio

de cloruros, también presenta buenas propiedades electro-catalíticas para la evolución de cloro activo y buena estabilidad, por lo que es adecuado para aplicaciones industriales [30].

También se ha publicado que entre los óxidos activos, el IrO_2 es más caro y su actividad es ligeramente menor que el RuO_2 , por lo tanto para la aplicación en aguas que contienen cantidades considerables de cloruros, el RuO_2 es mejor óxido para la evolución de cloro [33]. Por otra parte el ZrO_2 es un compuesto muy poco estudiado en los electrodos DSA y su aplicación en la degradación de colorantes. Sus propiedades como su resistencia mecánica, baja conductividad térmica, excelente estabilidad térmica, durabilidad química y gran resistencia a la oxidación [34], permitiendo que el ZrO_2 pudiera actuar como estabilizante para la preparación de electrodos DSA, contribuyendo a aumentar el tiempo de vida útil de los electrodos.

Por otra parte, hay varias investigaciones que informan sobre la degradación de materia orgánica utilizando electrodos DSA [35]. Diferentes óxidos (por ejemplo: IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5) han sido utilizados solos o combinados; y en algunos casos, se han agregado otros óxidos como: SnO_2 , Sb_2O_5 o bien PbO_2 , con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas y electro-catalíticas [36]. Investigaciones realizadas por León y col. [37], muestran la degradación del colorante naranja 24, utilizando un electrodo DSA en forma de malla (con óxidos de iridio) y un cátodo de acero inoxidable. En estas investigaciones se comparó la degradación por dos vías, la primera por oxidación directa en un medio de sulfatos y la segunda por oxidación indirecta en un medio de cloruros. La segunda vía fue a través de cloro activo, la cual mostró mayor velocidad de degradación de materia orgánica. Malpass y col. [38] reportaron el estudio de la degradación de materia orgánica en una muestra real, donde se utilizó como ánodo un DSA ($\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$), y como cátodo una placa de acero inoxidable; este estudio demuestra que al aumentar la cantidad de NaCl en la disolución, se obtiene una mayor velocidad de decoloración. Rajkumar y col. [6] reportaron la mineralización del colorante reactivo azul 19, vía cloro activo, utilizando un DSA en forma de malla ($\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$); se informó que a mayor densidad de corriente y mayor concentración de NaCl , mayor es la velocidad de degradación de la materia orgánica. En este estudio no se encontraron compuestos organoclorados.

Por otro lado, es importante llevar estos electrodos DSA para la aplicación a la cual fueron diseñados, es decir su aplicación en reactores electroquímicos para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria.

1.6 Aplicación de reactores en tratamiento de aguas

Existe una gran diversidad de diseños y geometrías de reactores electroquímicos los cuales les han atribuido un nombre correspondiente de acuerdo al diseñador. Los reactores electroquímicos del tipo filtro-prensa suelen ser los más utilizados, tanto a nivel laboratorio e industrial, por su facilidad de cambio de los electrodos y versatilidad para su escalamiento [9]. A continuación en la tabla 1.2, se presenta un resumen de la aplicación de reactores electroquímicos en el tratamiento de agua informados en la literatura.

Tabla 1.2 Resumen de la aplicación de reactores electroquímicos en el tratamiento de efluentes [9].

Disolución	Reactor utilizado	Electrodos	Observaciones	Referencia
El electrolito: HClO ₄ 1 M para Metanol y ácido fórmico	Celda de laboratorio de tres electrodos	Ánodo BDD Cátodo de platino Electrodo de referencia (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄) saturado	Presenta el potencial E ⁰ para la formación de radicales •OH en medio acuoso ácido (= 2.38) y el potencial para la evolución de O ₂ (= 2.3V). En el trabajo se desarrolla un modelo para la difusión de radicales •OH para degradar compuestos orgánicos usando electrodos BDD	[39]
5,5-Dimetil-1-Nóxido pirrolina (DMPO) en HClO ₄		Ánodo BDD	Se muestra que ICE (eficiencia de carga) y DQO durante la electrólisis no dependen del tipo de compuesto orgánico (para los compuestos estudiados). El modelo considera dos partes: cuando se tiene un control por la densidad de corriente y cuando se tiene un control por la velocidad de transporte de masa.	[40]
1 g L ⁻¹ de trihidróxido de ácido benzoico en 0.5 M HClO ₄ , y 1100 ppm DQO.		Electrodos BDD y Contra-electrodo de acero inoxidable	Se plantea una electrólisis cambiando la corriente que permite aumentar la eficiencia	[41]
Índigo carmín en disolución de sulfato de sodio		Electrodos BDD y Contra-electrodo de acero inoxidable	Plantea una electrólisis cambiando la corriente que permite aumentar la eficiencia	[42]
Fenol y en diferentes colorantes	Reactor electroquímico	Ánodo: BDD Cátodo: acero inoxidable	Se muestra el decaimiento de índigo, el cual es mayor a pH=10 que a pH=3. Durante la oxidación se forma ácido oxálico y ácido oxámico y desaparecen al final de la mineralización.	[43]

Efluentes industriales	Cilindro del modo batch y un reactor de placas paralelas para los modos semibatch y continuo	Ánodo de Ti cubierto de óxidos catalíticos y de cátodo, acero inoxidable	Se obtuvo que a mayor concentración del electrolito soporte, mayor degradación y menor consumo específico de energía. En el caso semibatch se obtuvo que a mayor flujo volumétrico mayor degradación y menor consumo específico de energía; también se obtuvo, que a mayor densidad de corriente (al pasar de 4 a 5 A cm ⁻²) el consumo específico de energía se reduce grandemente	[44]
m-cresol. El electrolito soporte: ión nitrato con y sin cloruros		Ánodo: BDD Cátodo: malla	Con cloruros la degradación de cresol fue mayor y más rápida y aumentó al incrementar el flujo volumétrico el TOC disminuyó más rápidamente, con respecto a la fracción de cresol degradado, cuando no hay cloruros y a bajos flujos volumétricos.	[45]
1M H ₂ SO ₄ y 1M HClO ₄	Celda de laboratorio de tres electrodos	Ánodo: BDD Cátodo: Pt Referencia: Hg/Hg ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄	Los análisis de los productos de oxidación han demostrado que en HClO ₄ la reacción principal es la evolución de oxígeno, mientras que en H ₂ SO ₄ la reacción principal es la formación de H ₂ S ₂ O ₈ (ácido peroxosulfúrico). Un mecanismo simplificado de la formación de los radicales hidroxilo es propuesto por el autor	[46]
1 mM azul índigo en 0.05 M NaCl	Reactor FM01-LC	Ánodo: BDD Cátodo: titanio platinizado	La densidad de corriente utilizada fue de 5.3 y 15 mA cm ⁻² , y lograron una degradación total de materia orgánica en un tiempo de 7.5 y 4 horas respectivamente.	[47]
100 mg L ⁻¹ fenol a pH= 2 en 0.04M Na ₂ SO ₄ / 0.05 M NaHSO ₄	Celda dividida tipo H	Ánodo y cátodo: BDD	La generación de radicales •OH en BDD mostró una buena degradación de fenol a 1.5 y 2.5 mA cm ⁻² a 100 mL min ⁻¹	[48]
Fenol en ácido sulfúrico.		Ánodos de Pt	Se presenta el problema de desactivación de ánodos de Pt debido a la formación de depósitos de compuestos orgánicos como hidroquinona. El potencial usado es muy bajo (característico de Pt)	[49]
100 ppm NaCl y 200 ppm Na ₂ SO ₄	Reactor de cilindro rotatorio y un reactor tipo filtro prensa	Ánodos: BDD y DSA Ti/IrO ₂ y RuO ₂ Cátodo: acero inoxidable 304	Con el BDD se forma clorato (perclorato a bajas velocidades de rotación y altas densidades de corriente	[50]
200 ppm SO ₄ ²⁻ y diferentes concentraciones de Cl ⁻ (50-2500 ppm)	Reactor tipo filtro prensa	Ánodos: BDD y DSA Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂ Cátodo: acero inoxidable	La concentración de cloruros disminuye más en el BDD que en el DSA. En el BDD se forman cloratos pero no en el DSA.	[51]
Ácido oxálico	Celda de laboratorio de tres electrodos	Ánodos: DSA (IrO ₂ , Ta ₂ O ₅) y BDD cátodo de níquel	La oxidación directa e indirecta de ácido oxálico en DSA (IrO ₂ , Ta ₂ O ₅). En el caso de la oxidación indirecta se plantea la formación de radicales •OH	[52]
Antibióticos (Ofloxacin y Lincomycin)		Usando Ti/Pt, DSA y Carbono	Se informa que el Ti/Pt oxida más rápidamente que los demás	[53]
Materia orgánica recalcitrante	Se usó una celda con un 'electrodo' bipolar semiconductor		Los potenciales de celda son muy altos (50 a 100 V) y según parece el proceso podría servir para concentraciones muy bajas de orgánicos	[54]

0.8 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl	Reactor FM01-LC	Ánodo: placa DSA Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ Cátodo: acero inoxidable	A $j=20 \text{ mA cm}^{-2}$ se tiene un control por transferencia de masa y a 5 mA cm^{-2} se tiene un control por transferencia de carga.	[9]
0.05 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl	Reactor FM01-LC	Ánodo: mallas DSA 3D (óxidos de iridio, estaño y antimonio) Cátodo: acero inoxidable	Los DSA 3D permiten un mejor aprovechamiento del volumen del reactor.	[55]
Formaldehído en medio de ácido sulfúrico		Ánodo DSA	Se modificaron los DSA con Pt y con PbO ₂ , se encontró que se mejora su capacidad de oxidar	[56]
Fenol		Ánodo DSA	Se mejora la capacidad de oxidar fenol con la introducción de PbOx en el DSA.	[57]

1.7 Conclusiones

La búsqueda de óxidos metálicos para la preparación de electrodos DSA y el estudio de su comportamiento en un reactor electroquímico, son aspectos importantes para establecer estrategias para la degradación de compuestos contaminantes recalcitrantes. Entre los estudios de reactores electroquímicos, se ha publicado que es de suma importancia el análisis de diferentes parámetros tales como: el material de los electrodos, la velocidad de flujo, la diferencia de potencial entre electrodos y geometría del reactor con el fin de evitar reacciones no deseadas durante la electrólisis y lograr una mejor eficiencia durante dicho proceso mediante el establecimiento de las condiciones de proceso, para así disminuir gastos de operación y aumentar la eficiencia durante el funcionamiento del reactor. Se ha notificado muy poco sobre estudios en reactores electroquímicos en la degradación de colorantes, por lo que es necesario investigar el efecto la velocidad de flujo en una geometría bien definida.

Para el tratamiento de aguas con grandes cantidades de cloruros, el BDD presenta deficiencias, mientras que los DSA muestran ser una buena alternativa para la generación de cloro activo y así degradar compuestos recalcitrantes, como los colorantes índigo carmín y negro reactivo 5, presentes en los efluentes de la industria textil.

1.8 Referencias

- [1] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, *Rev Environ Sci Bio/Technol*, (2005), **4**, 245-273.
- [2] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, *Water Res*, (2007) **41**, 2236-2246.
- [3] F.A. Rodríguez, M.N. Mateo, J.M. Aceves, E.P. Rivero, I. González, *Environ Technol*, (2013), **34**, 573-83.
- [4] S. Sharma, Kalpana, Arti, Shweta, V. Suryavathi, P.K. Singh, Ramesh, Shipra, K.P. Sharma, *Australas J Ecotox*, (2007), **13**, 81-85.
- [5] P. Soni, S. Sharma, S. Sharma, S. Kumar, K. P. Sharma, *J Environ Biol*, (2006), **27**, 623-628.
- [6] D. Rajkumar, B.J. Song, J.G. Kim, *Dyes Pigments*, (2007), **72**, 1-7.
- [7] S.V. Kulkarni, C.D. Blackwell, A.L. Blackard, C.W. Stackhouse, M.W. Alexander, 2771 1, *National Technical Information Service*, (1985), EPAIGOOI S2-851010.
- [8] T. Satapanajaru, Chompuchan, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, *Desalination*, (2011), **266**, 218-230.
- [9] M.N. Mateo, Incineración electroquímica del colorante índigo para el tratamiento de efluentes textiles en un reactor tipo filtro prensa FM01-LC. Tesis de licenciatura, FES-UNAM, Cuautitlán Izcalli, México, 2013.
- [10] E. Mendes Saggioro, A. Sousa Oliveira, D. Forsin Buss, D. de Paiva Magalhães, T. Pavesi, M.J., M.I. Maldonado, L.F. Vieira Ferreira, J. Costa Moreira, *Dyes Pigments*, (2015), **113**, 571-580.
- [11] R. Qu, B. Xu, L. Meng, L. Wang, Z. Wang, *Water Res*, (2015), **68**, 316-327.
- [12] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chem Soc Rev*, (2006), **35**, 1324-1340
- [13] W. Xingzu, C. Xiang, S. Dezhi, Q. Hong, *J Environ Sci* (2008), **20**, 1218-1225.
- [14] M.S. Lucas, C. Amaral, A. Sampaio, J.A. Peres, A.A. Dias, *Enzyme Microb Tech* (2006), **39**, 51-55.
- [15] S. Wijetung, L. Xiu-Fen, R. Wen-Quan, J. Chen, *Bioresource Technol*, (2008), **99** 3692-3699.
- [16] J.C. Garcia, J.L. Oliveira, A.E.C. Silva, C.C. Oliveira, J. Nozaki, N.E. de Souza, *J Hazard Mater*, (2007), **147**, 105-110.
- [17] G. Lin, N. Jun-Ying, Z. Nan-wen, W. Liang, Y. Hai-Ping, S. Zongqi, *Chem Eng J*, (2012), **189-190**, 108-116.
- [18] M. Panizza, G. Cerisola, *Chem Rev* (2009), **109**, 6541-6569.
- [19] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, *J Electrochem Soc*, (2001), **148**, D60-D64.
- [20] E. Schab-Balcerzak, *Electropolymerization*, 1th edition, Croatia. (2011) Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka.
- [21] C. Comninellis, *Electrochim Acta*, (1994), **39**, 1857-1862.

- [22] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, *J Electrochem Soc*, (1999), **146**, 2175-2179.
- [23] F. Bonfatti, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, *Electrochim Acta* (2000), **46**, 305-314.
- [24] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, *J Electrochem Soc*, (2000), **147**, 592-596.
- [25] A. Kraft, Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007), pp. 355–385.
- [26] M. Murugananthan, S.S. Latha, G. Bhaskar Raju, S. Yoshihara, *J Hazard Mater* (2010), **180**, 753-758.
- [27] C.R. Costa, F. Montilla, E. Morallón, P. Olivi, *Electrochim Acta*, (2009), **54**, 7048-7055.
- [28] X. Chen, G. Chen, *Electrochim. Acta*, (2005), **50**, 4155-4159.
- [29] J. Cheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, *Electrochim Acta*, (2008), **53**, 3127-3138.
- [30] S. Chen, Y. Zheng, S. Wang, X. Chen, *Chem Eng J* (2011), **172**, 47-51.
- [31] X. Wang, J. Hu, J. Zhang, *Electrochim Acta*, (2010), **55**, 4587-4593.
- [32] G. Chen, X. Chen, P.L. Yue, *J Phys Chem* (2002), **105**, 4364-4369.
- [33] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, *J Phys Chem*, (2001), **B105**, 4623-4628.
- [34] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, *J Alloy Compd*, (2011), **509**, 9536-9541.
- [35] C. Saez, M. Panizza, M.A. Rodrigo, G. Cerisola, *J Chem Technol Biot* (2007), **82**, 575-581.
- [36] C.A. Martinez-Huitl, S. Ferro, A. De Battisti, *Electrochim Acta*, (2004), **49**, 4027-4034.
- [37] M.T. León, G.G. Pomposo, G.J. Suárez, S.S. Vega, *Portugaliae Electrochim Acta*, (2009), **27**, 227-236.
- [38] G.R.P Malpass, D.W. Miwa, D.A. Mortari, S.A.S. Machado, A.J. Motheo, *Water Res* (2007), **41**, 2969-2977.
- [39] A. Kapalka, G. Fóti, C. Comninellis, *Electrochim Acta*, (2009), **54**, 2018-2023.
- [40] A. Kapalka, G. Fóti, C. Comninellis, *J Appl Electrochem*, (2008), **38**, 7-16.
- [41] M. Panizza, A. Kapalka, C. Comninellis, *Electrochim Acta*, (2008), **53**, 2289-2295.
- [42] S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas, *Environ Chem Lett*, (2006), **4**, 229-233.
- [43] X. Chen, F. Gao, G. Chen, *J Appl Electrochem*, (2005), **35**, 185-191.
- [44] C.A. Basha, P.A. Soloman, M. Velan, L.R. Miranda, N. Balasubramanian, R. Siva, *J Hazard Mater*, (2010), **176**, 154-164.
- [45] M. Mascia, A. Vacca, A.M. Polcaro, S. Palmas, J. Rodriguez, A. Da Pozzo, *J Hazard Mater*, (2010), **174**, 314-322.
- [46] P.A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, C. Comninellis, *J Appl Electrochem*, (2003), **33**, 151-154.
- [47] E. Butrón, M.E. Juárez, M. Solís, M. Teutli, I. González, J.L Nava, *Electrochim Acta*, (2007), **52**, 6888-6894.

- [48] P.J. Espinoza-Montero, R. Vásquez-Medrano, J.G. Ibáñez, B.A. Frontana-Uribe, *J Electrochem Soc*, (2013), **160**, G3171-G3177.
- [49] D. Fino, C. Carlesi, G. Saracco, V. Specchia, P. Spinelli, *J Appl Electrochem*, (2005), **35**, 405-411.
- [50] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, *J Appl Electrochem*, (2008), **38**, 979-984.
- [51] A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, J. Rodriguez, *J Appl Electrochem*, (2009), **39**, 2083-2092.
- [52] S. Onofrio, *Electrochim Acta*, (2009), **54**, 6140-6147.
- [53] C. Carlesi, D. Fino, V. Specchia, D. Saracco, P. Spinelli, *Appl Catal B-Environ*, (2007), **70**, 479-487.
- [54] C. Carlesi, D. Fino, P. Spinelli, *Catal Today*, (2007), **124**, 273-279.
- [55] R. Domínguez Bautista, Estudio del efecto del transporte de masa en la incineración electroquímica de colorantes en un reactor FM01-LC empleando electrodos de mallas DSA. Tesis de licenciatura, FES-UNAM, Cuautitlán Izcalli, México, 2013.
- [56] C. Forti, A.R. De Andrade, *J Electrochem Soc*, (2007), **154**, E19-E24.
- [57] D.T. Cestarollia, A.R. De Andrade, *J Electrochem Soc*, (2007), **154**, E25-E30.

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS

En el método de electro oxidación para el tratamiento de efluentes que contienen compuestos recalcitrantes, como los colorantes textiles estudiados en este trabajo, el electrodo es el componente clave que puede establecer la viabilidad del proceso. Se mencionó en el capítulo anterior que para el caso de efluentes textiles con altos contenidos de cloruro de sodio, los electrodos DSA han mostrado su capacidad para generar eficientemente cloro activo, el cual puede ser utilizado para degradar colorantes. Asimismo, los electrodos DSA ternarios pueden proporcionar un mejor balance de propiedades deseadas en aplicaciones prácticas. En esta dirección, el tipo de electrodo estudiado en este trabajo es un nuevo DSA formado con tres diferentes óxidos: óxido de rutenio, óxido de circonio y óxido de antimonio. Se presenta en este capítulo la preparación y caracterización de este electrodo, así como su comparación con un electrodo DSA común para la generación de cloro activo, Ti/RuO₂.

2.1 Preparación de electrodos DSA

La preparación de electrodos DSA por el método Pechini, consiste en formar un poliéster a partir de la reacción entre etilenglicol y ácido cítrico, que permita dispersar los metales de manera homogénea. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico, la materia orgánica se calcina, dejando los óxidos metálicos soportados sobre el sustrato de Ti.

Se prepararon dos tipos de electrodos DSA (Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) mediante el método Pechini. Los pasos del método Pechini se muestran en la figura 2.1. Primero se llevó a cabo el pretratamiento de las placas de titanio (1x1 cm), el cual consistió en limpiar por 10 min, en un equipo de ultrasonido Cole-Parmer 8892 (paso 1), después sumergir en HCl_{concentrado} a 75 °C durante 5 min (paso 2), posteriormente en HNO₃_{concentrado} durante 5 min a temperatura ambiente (paso 3), con el fin de eliminar los cloruros de la superficie del titanio y finalmente limpiar por ultrasonido durante 10 min (paso 4).

En la tabla 2.1, se muestran las relaciones molares de la mezcla polimérica que se utilizaron al preparar los electrodos DSA. Así mismo, se muestran los precursores metálicos correspondientes a cada tipo de electrodo; por ejemplo, RuCl₃ para el electrodo Ti/RuO₂ y

RuCl₃, ZrO(NO₃)₂ • H₂O y SbCl₃ para el electrodo de mezcla ternaria (Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las disoluciones se prepararon con agua desionizada de conductividad 1 x 10⁻⁶ S cm⁻¹.

Tabla 2.1. Precursores empleados y proporciones molares (Todos los reactivos fueron grado analítico)

Precursor metálico	Relación molar del precursor metálico	Precursor polimérico	Relación molar del precursor polimérico
RuCl ₃	0.0296	Etilenglicol	16
ZrO(NO ₃) ₂ •H ₂ O	0.0296	Ácido cítrico	0.12
SbCl ₃	0.0004		

En la preparación de la mezcla polimérica, primero se calentó el etilenglicol a 60 °C, después se agregó el ácido cítrico hasta tener una mezcla homogénea (con agitación constante) (paso 5). Se incrementó la temperatura a 75 °C y se agregó poco a poco el RuCl₃; una vez que se disolvió todo el RuCl₃, se añadieron los demás precursores metálicos uno por uno hasta tener una disolución homogénea, y finalmente se mantuvo a 75 °C con agitación constante durante 30 min (paso 6). Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después las placas del titanio fueron recubiertas con la mezcla polimérica, utilizando una brocha de pelo de camello (paso 7), y calentadas en una mufla Thermolyne Type 1500 a 100 °C durante 5 min (paso 8); posteriormente las placas se dejaron enfriar durante 5 min (paso 9). Los pasos 7, 8 y 9 se realizaron 8 veces, para posteriormente activar los electrodos en la mufla a 550 °C durante 1 h (paso 10) y terminar un ciclo con 8 capas de óxidos metálicos sobre la superficie de titanio. El ciclo ya descrito se realizó 8 veces para finalmente terminar con 64 capas de óxidos metálicos en la superficie del titanio.

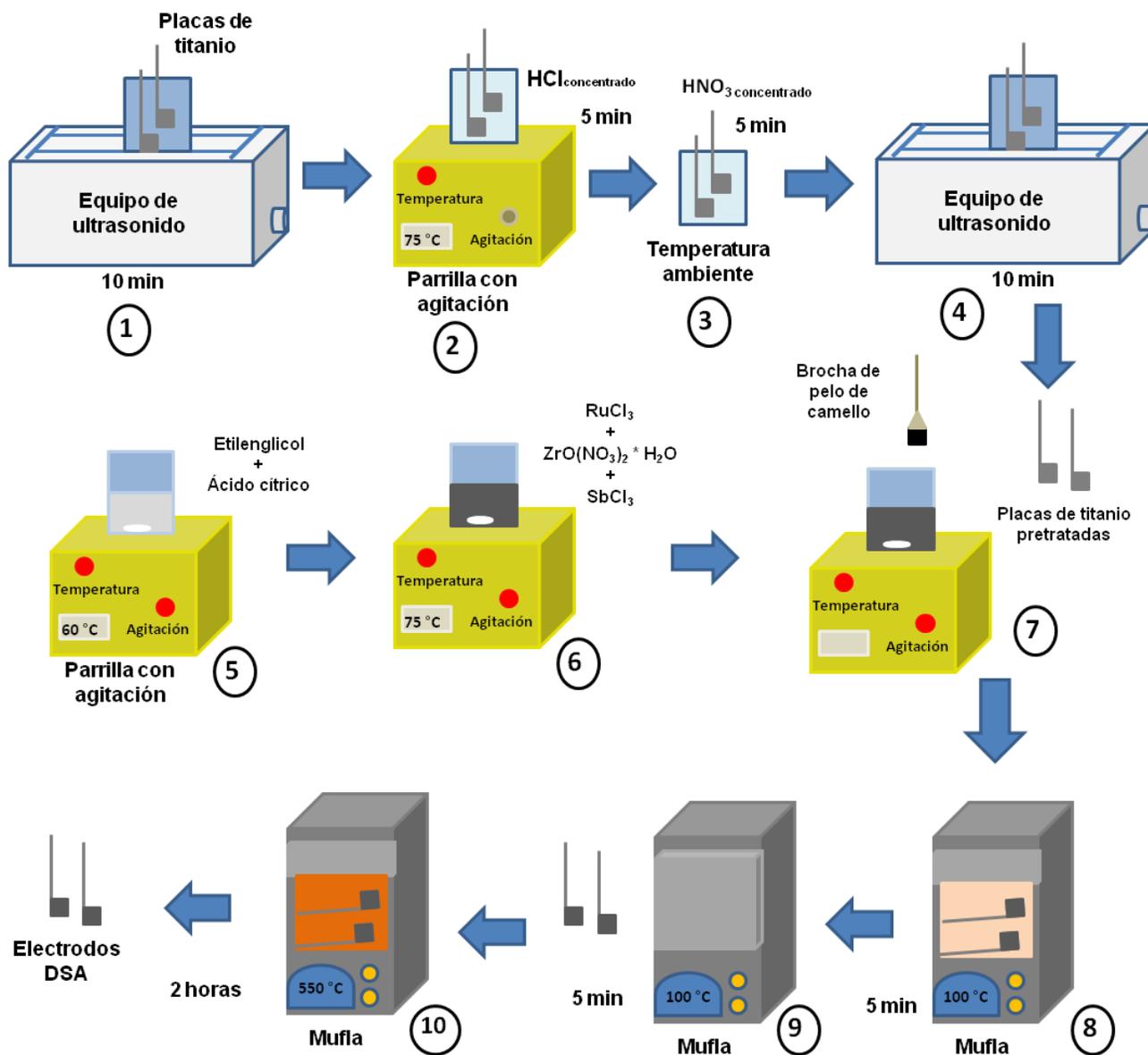


Figura 2.1 Diagrama de flujo para preparar electrodos DSA mediante el método Pechini.

2.2 Caracterización de los electrodos DSA

Los electrodos DSA (Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) se caracterizaron mediante las siguientes técnicas, y equipos, tabla 2.2.

Tabla 2.2 Técnicas y equipos utilizados en la caracterización para los electrodos DSA.

Nombre de la Técnica	Siglas en inglés	Equipo utilizado
Microscopía electrónica de barrido, con detector de energía dispersiva de rayos X	SEM-EDS	High-field emission microscope JSM-7600F, con un voltaje de aceleración de 5.0 kV.
Difracción de rayos X con incidencia rasante, a bajo ángulo.	XRD	BRUKER D8 ADVANCE, utilizando radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel; a 40 kV, 40 mA; en haz rasante de 10 a $70^\circ 2\theta$, en 40 minutos.
Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	XPS	Thermo Scientific KAlpha X-ray photoelectron spectrometer with a monochromatized $AlK\alpha$ X-ray source (1,487 eV).

2.3 Estimación del área electro-activa de los electrodos DSA

Se estimó el área electro-activa de los electrodos DSA mediante las ecuaciones de Randles-Sevcick y Cottrell. Para esto se utilizó una celda de tres electrodos. Se manejó una disolución de 50 mL 4 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 1 M $NaNO_3$, el electrodo de trabajo fue uno de los DSA (Ti/RuO_2 y Ti/RuO_2-ZrO_2 dopado con Sb_2O_5) con un área superficial de 1cm^2 , el contra-electrodo una barra de grafito y el electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (0.241 vs. SHE), en un capilar de Luggin. La celda de tres electrodos se conectó a un potencióstato galvanostato VoltaLab 32, Radiometer, modelo DEA 332, el programa utilizado fue EC-Lab, figura 2.1.

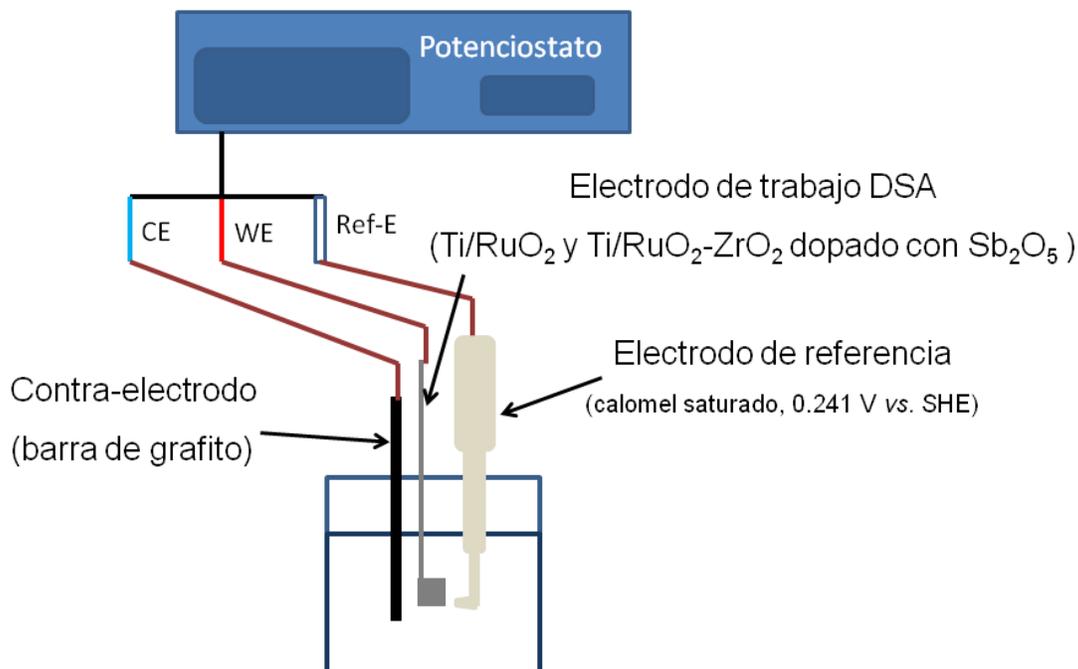


Figura 2.1 Esquema del montaje de una celda típica de tres electrodos conectada a un potenciostato.

Para la estimación del área con la ecuación de Randles-Sevcick, se realizaron voltamperogramas cíclicos a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hacia potenciales negativos a diferentes velocidades de barrido: 20, 50, 75, 100, 125, 150, 175, y 200 mV s^{-1} compensando la caída óhmica. En la estimación del área mediante la ecuación de Cottrell se utilizó el mismo sistema ya mencionado (figura 2.1) pero se llevaron a cabo experimentos de cronoamperometría de 5 min en un intervalo de potencial donde se tiene un control por transporte de masa (0.101 a 0.172 V vs. SHE). Antes de cada experimento se burbujeó nitrógeno durante 10 min.

2.4 Estudio electroquímico de la formación de cloro activo

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda típica de tres electrodos (descrita en la sección 2.3, figura 2.1). Se realizó la construcción de curvas de polarización (I-E) de corriente muestreada, que consiste en aplicar pulsos de potencial. De estos pulsos se obtienen los cronoamperogramas, en los que se muestrea la corriente a un tiempo determinado para después graficar potencial vs. intensidad de corriente, figura 2.2. Los

cronoamperogramas se obtuvieron a diferentes pulsos de potencial (a partir del potencial de circuito abierto hasta 1.6 V vs. SHE) durante 5 min, de los cuales se tomaron muestras a un tiempo de 3.3 min, para posteriormente obtener las curvas de polarización.

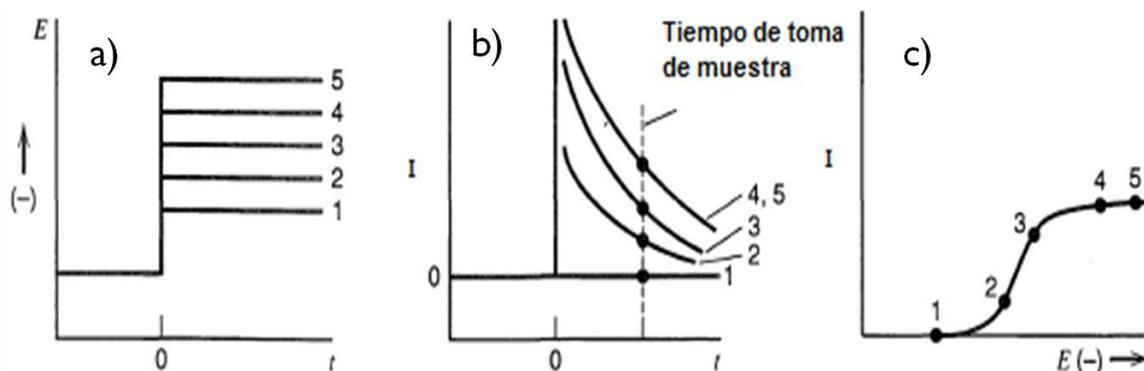


Figura 2.2 Esquema para la obtención de una voltamperometría de corriente muestreada. a) Pulsos de potencial aplicados en una serie de experimentos. b) Respuesta a los pulsos aplicados, cronoamperogramas. c) Curva potencial vs. intensidad de corriente construida a partir de los cronoamperogramas de b) [1].

Para el estudio de la formación de cloro activo, se utilizó un volumen de 50 mL de disoluciones 0.05 M NaCl y NaClO₄ como electrolitos soporte; antes de cada experimento se burbujeó nitrógeno durante 15 min. Se compensó la caída óhmica, (ver anexo A).

2.5 Prueba de vida acelerada

La prueba de vida acelerada se llevó a cabo en una celda de tres electrodos (descrita en la sección 2.3, figura.2.1). Se utilizaron 50 mL de una disolución 1 M NaCl, la cual se renovó cada 24 horas. La celda de tres electrodos se acopló a una fuente de poder marca BK Precision modelo 1672 y un multímetro Agilent 34410A, 6½ Digit High Performance. Se fijó una densidad de corriente de 0.5 A cm⁻² y se mantuvo una temperatura de 25 ± 1°C con un baño de temperatura Brookfield TC502, figura 2.3.

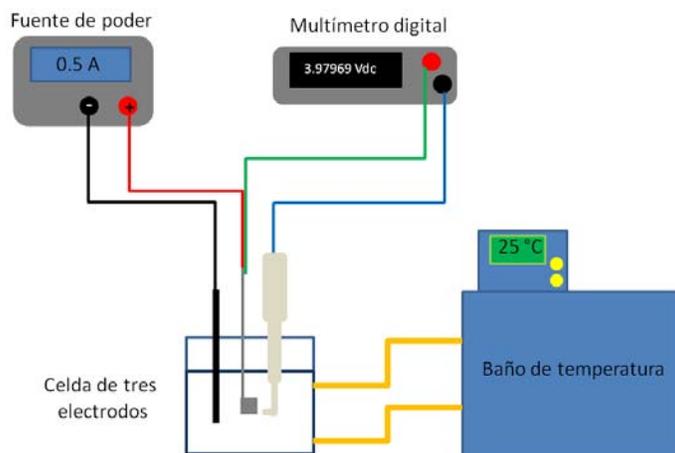


Fig 2.3 Esquema del montaje de una celda típica de tres electrodos acoplado a una fuente de poder, un multímetro digital y un baño de temperatura.

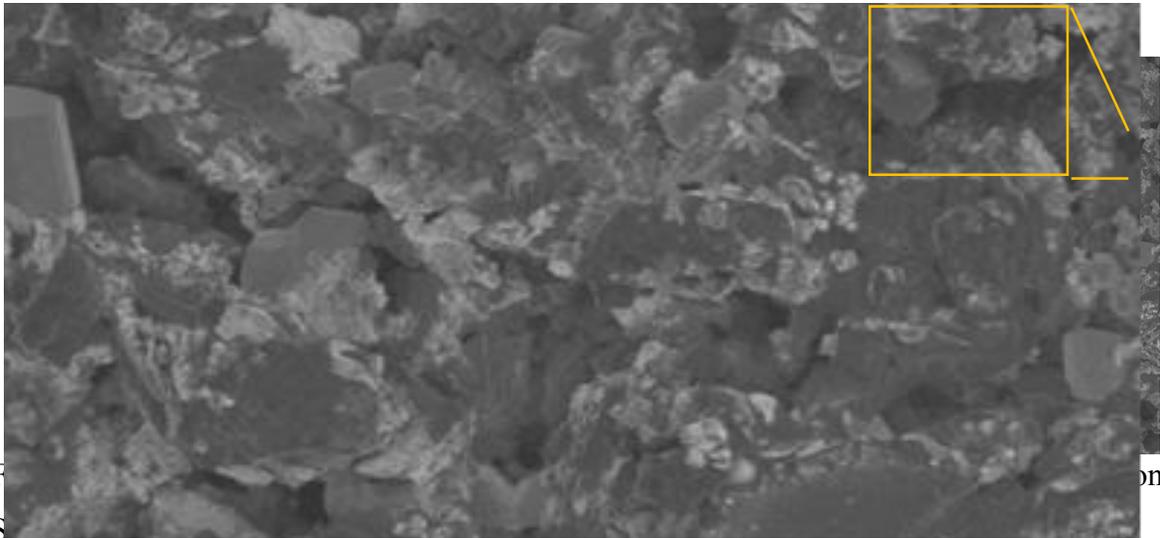
2.6 Decoloración de disoluciones que simulan efluentes de la industria textil

Se llevó a cabo la decoloración de disoluciones que simulan efluentes de la industria textil, con los colorantes índigo carmín (IC) y negro reactivo 5 (NR5). El índigo carmín fue adquirido por “Reactivos químicos HYCEL” y el negro reactivo 5 fue proporcionado por el grupo Dystar. Se utilizó una celda de tres electrodos, (descrita en la sección 2.3, figura 2.1), como electrodo de trabajo sólo se utilizó el DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. Se prepararon 100 mL de disolución 0.5 mM índigo carmín o negro reactivo 5 en 0.05 M NaCl o bien Na₂SO₄. Se fijó una densidad de corriente (j) de 10 mA cm⁻² con un potenciostato galvanostato marca VoltaLab 32, Radiometer, modelo DEA 332. Se tomaron muestras para medir la absorbancia de las disoluciones de IC y NR5 en un espectrofotómetro de ultravioleta visible Genesys 10S UV-Vis.

2.7 Resultados y discusión

2.7.1 Resultados de SEM-EDS de los DSA después de prepararlos

Uno de los aspectos importantes en el electrodo en la generación de cloro activo es la morfología de la superficie, ya que tiene influencia en la catálisis de la evolución cloro-gas [2]. La figura 2.4 a) muestra la imagen de SEM del electrodo DSA Ti/RuO₂ donde se observa una serie de surcos o grietas sobre la superficie dando lugar a una morfología del tipo “mud-cracked”, la cual es uniforme en toda la superficie. Este tipo de morfología puede ser atribuido a choques térmicos que se producen a altas temperaturas [3, 4]. Por otro lado, la imagen de SEM del electrodo ternario, presenta una superficie con agrietamiento y porosidad mayor, que aumenta la superficie activa del electrodo, figura 2.4 b) [5], lo cual es atribuido a la participación de ZrO₂ como un dispersante y al Sb₂O₅ como dopante en la mezcla de óxidos. Los electrodos con este tipo de morfología tienen dos tipos de superficies, la superficie interna (poros y grietas) y la superficie externa (exposición directa con el electrolito). En la superficie externa se lleva a cabo la reacción de evolución de cloro, que es de cinética rápida. Por otra parte, la generación total de burbujas no es modificada grandemente por la contribución de la superficie interna, ya que ésta se encuentra bloqueada por burbujas de gas adheridas y se convierte parcialmente en inactiva durante el desprendimiento de cloro. Ambos tipos de superficies contribuyen de forma diferente a la evolución de cloro. Los beneficios de aumentar el área externa de la superficie de los electrodos son: aprovechar mejor el material electro-catalítico y remover las burbujas durante la formación de gas cloro, ya que la eliminación de producto es el paso determinante en la velocidad de evolución de cloro en electro-catalizadores altamente activos [6, 7].



F
S

on

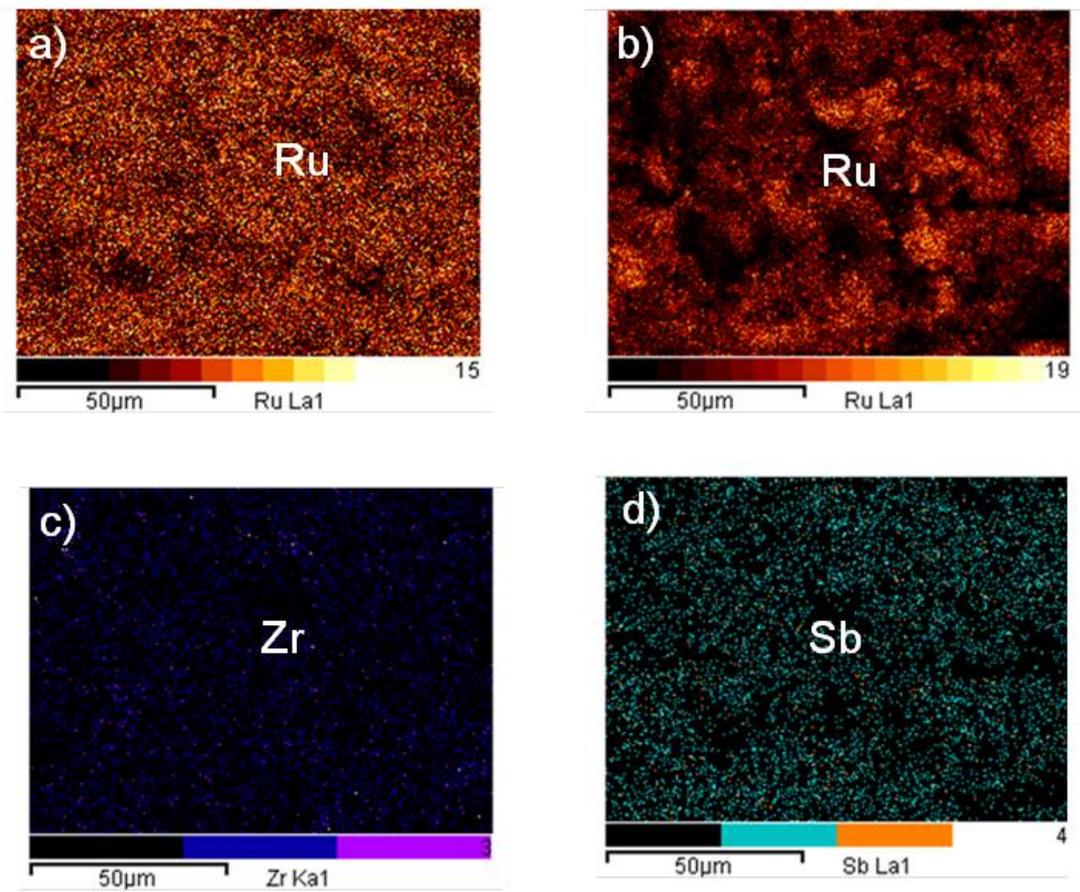


Figura 2.5. Imágenes de EDS obtenidos a partir de los electrodos marcados en la figura, a) DSA Ti/RuO₂. b), c) y d) DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

En la figura 2.5 se muestran las imágenes EDS de los electrodos; en el caso del DSA Ti/RuO₂, se observa que el Ru está distribuido homogéneamente en la placa de titanio, figura 2.5 a). Por otra parte, el Ru en el DSA de mezcla ternaria se encuentra disperso de forma uniforme en las grietas y poros que conforman la superficie del DSA, figura 2.5 b); el circonio y el antimonio también se encuentran homogéneamente en la placa de DSA de mezcla ternaria figura 2.5 c) y d).

2.7.2 Difracción de rayos x de haz rasante de los DSA después de prepararlos

Con el objetivo de establecer qué óxidos metálicos se encuentran en los electrodos DSA, se obtuvieron los patrones de difracciones de rayos X de haz rasante, figura 2.6. La figura 2.6 a) revela en su gran mayoría los picos característicos correspondiente al RuO₂, en fase tetragonal “tipo rutilo” [8].

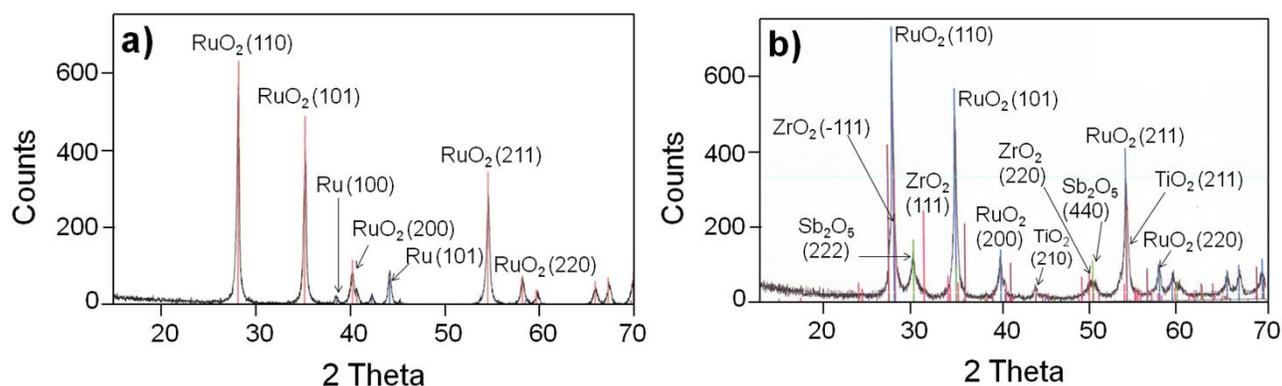


Figura 2.6 Patrones de difracciones de rayos X de haz rasante, de los electrodos DSA, a) Ti/RuO₂ y b) Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

No se presentan picos para el TiO₂ y/o Ti metálico, lo cual demuestra que el sustrato de titanio está totalmente cubierto por la capa de RuO₂, figura 2.6 a). Por otro lado, para el DSA de la mezcla ternaria se presentan los picos característicos del RuO₂, correspondientes a la fase tetragonal “tipo rutilo” [8], y los picos asociados al compuesto de ZrO₂. Para este último óxido se detectó tanto la fase monoclinica como la tetragonal, las cuales corresponden a las informadas en la literatura [9]. También se detectaron picos característicos del Sb₂O₅ [10], por la pequeña cantidad de Sb adicionada a la mezcla

polimérica. Todos los compuestos fueron encontrados con los valores de 2θ experimentales en la base de datos JCPDS-ICDD [11]. Por otra parte, aun cuando se ha informado que el RuO_2 y el ZrO_2 no pueden formar disoluciones sólidas, estos compuestos pueden estar mezclados [12, 13].

2.7.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de los DSA después de prepararlos

Otra técnica que se ocupó para identificar los elementos y especies químicas presentes en los electrodos DSA a partir de su estado de oxidación, fue la espectroscopia de fotoelectrones emitida por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Con el fin de establecer la homogeneidad de los elementos en la película de óxidos metálicos, se analizaron 3 regiones con áreas de $400 \mu\text{m}^2$.

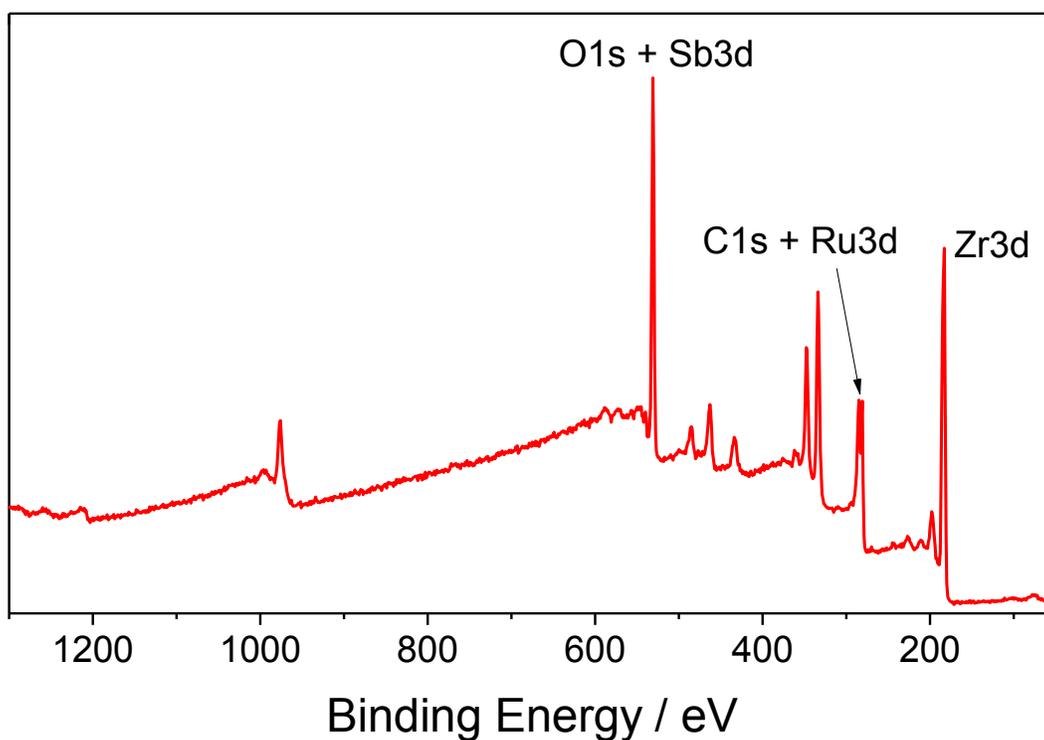


Figura 2.7 Espectro general representativo de XPS en la superficie del DSA $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 . Los principales picos de XPS son señalados para Zr3d , Ru3d-C1s , y Sb3p-O1s .

En la figura 2.7 se presenta un espectro representativo para el electrodo de mezcla ternaria, donde se aprecian picos asociados a las regiones de Ru3d, Zr3d, O1s, Sb3d y C1s. También se realizó el estudio para el DSA Ti/RuO₂ (resultados no mostrados), donde el análisis para las señales asociadas al Ru es el mismo al que se presenta a continuación para el DSA de mezcla ternaria.

La determinación de las especies que corresponden a los picos constitutivos de las regiones Sb3d-O1s y Ru3d-C1s es posible llevar a cabo la deconvolución de los picos correspondientes y analizarlos con las referencias de la literatura [14], así como el uso de bases de datos [15]. Para realizar lo anterior, la posición de los picos Sb3d_{3/2} y Ru3d_{5/2}, aunada a la información mencionada previamente, se emplean como referencias para asignar los estados de oxidación para el Ru [16] y el Sb, figura 2.8 a) y b) respectivamente (espectros de alta resolución con deconvolución). Se tiene entonces que, en la región Sb3d-O1s (Figura 2.8 a), presenta dos contribuciones; la primera asociada a especies oxidadas, 530.8 ± 0.2 eV, y la segunda a hidróxidos, 532.0 ± 0.2 eV; sin embargo, se encuentran dominadas por la señal del O1s, por lo cual, en esta región no es posible determinar de manera precisa las especies químicas asociadas al Sb. No obstante, una tercera contribución del pico de Sb3d_{3/2} situado a 540.5 ± 0.2 eV, se asocia al Sb con estado de oxidación V. La región Ru3d-C1s, donde la energía de enlace se sitúa en 284.5 ± 0.2 eV, figura 2.8 b), se asemeja a la presencia de especies C-C, asociadas al proceso de calcinación de la mezcla polimérica y a las especies de carbono adventicio. Además de estas especies, el análisis del espectro de alta resolución permite establecer la presencia de una contribución situada a 282.5 ± 0.2 eV, que se puede asociar a la especie de Ru²⁺, que se presenta en menor proporción. Otra señal presente en la figura 2.8 b), se encuentra a 280.7 ± 0.2 eV, la cual se asigna a la región de Ru⁴⁺, el cual se asocia al RuO₂. Finalmente, la presencia de ZrO₂ se establece a partir del análisis del espectro de alta resolución para el Zr3d, figura 2.8 c), donde se aprecian los picos que corresponden al Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2}, a una energía de enlace aproximada de 182.1 y 184.6 ± 0.2 eV respectivamente, los cuales concuerdan con lo informado en la literatura y que además corresponden al óxido de circonio (ZrO₂) [17, 18]. Se tiene entonces, que las especies mayoritarias encontradas por XPS coinciden con las especies cristalográficas identificadas por difracción de rayos X de haz rasante.

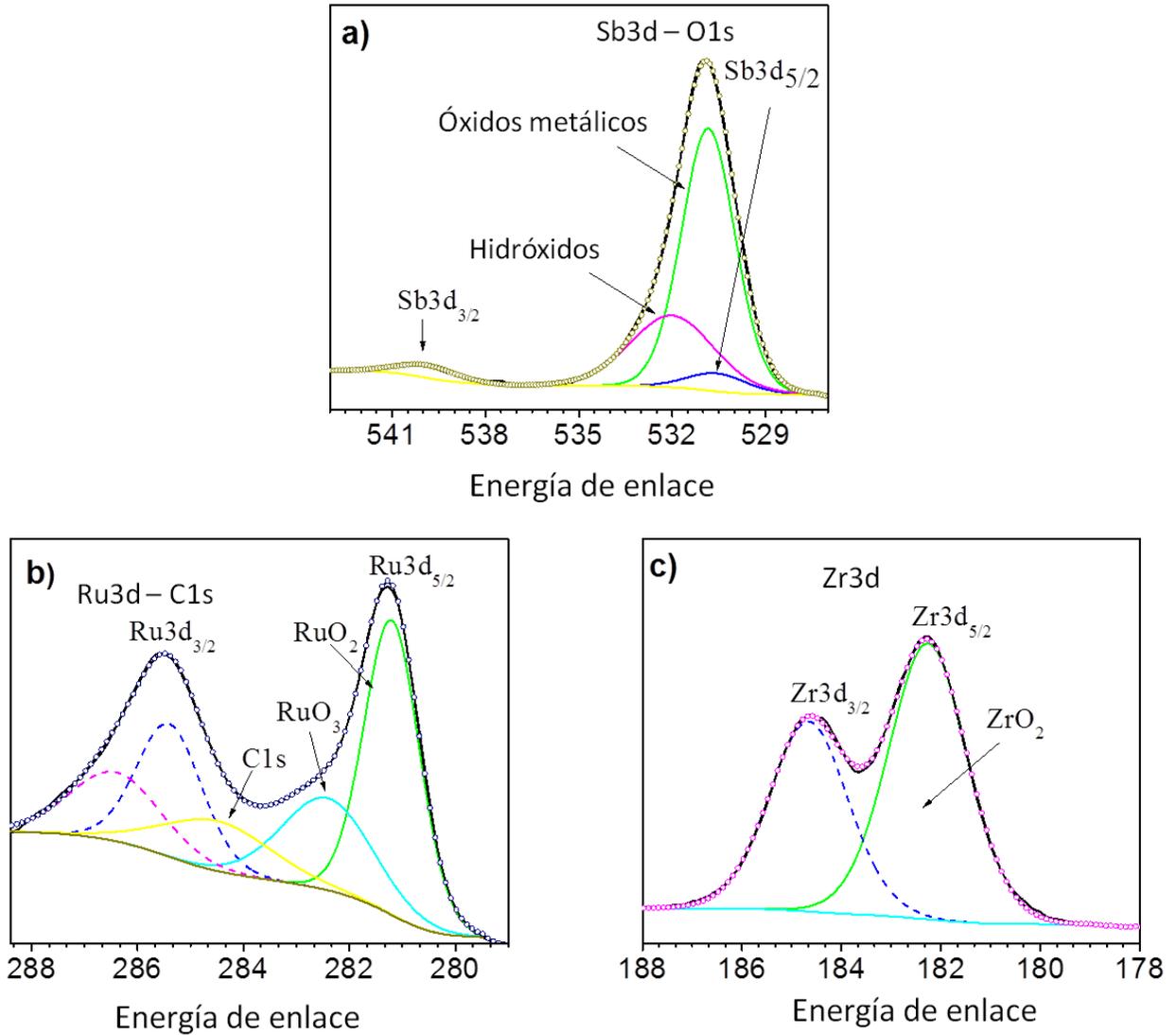


Figura 2.8 Espectros de XPS del DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ a) Sb3d-O1s, b) Ru3d-C1s and c) Zr3d.

Las posiciones de los picos muestran que Ru⁴⁺, Zr⁴⁺ y Sb⁵⁺ son los principales estados de oxidación de las especies de Ru, Zr, Sb respectivamente. Estos resultados junto con los patrones de difracción de rayos X confirman que los óxidos metálicos en el DSA de mezcla ternaria son: RuO₂, ZrO₂ y Sb₂O₅. Por lo tanto, se designa la mezcla ternaria del DSA como: Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

Con el objetivo de evaluar la homogeneidad de las películas en el electrodo, se analiza la concentración de las especies en función de la profundidad en la capa de óxidos metálicos que cubren el sustrato de titanio, se realizó una erosión con iones de argón y se obtuvo un perfil de especiación a una profundidad aproximada de 10 nm. En la figura 2.9 se muestra el tiempo de erosión vs. porcentaje atómico, donde se aprecia que el oxígeno se encuentra en mayor proporción, con un intervalo de porcentaje atómico de 51 a 41 %, debido a que se combina con los metales para la formación de los óxidos del metal correspondiente. Posteriormente, se encuentra el circonio con un porcentaje atómico alrededor del 32 %, después con un intervalo de porcentaje atómico del 9 al 19 % se encuentra el rutenio, el cual pareciera que su porcentaje atómico va incrementando conforme se avanza adentro de la película, razón por la cual el porcentaje atómico de rutenio no es igual al del circonio aun cuando se agregaron ambos componentes en las mismas proporciones molares. El carbono es también un componente encontrado en el recubrimiento del electrodo con un porcentaje que no pasa del 8 %; su presencia es debido a los residuos de combustión de la mezcla polimérica. También se encuentra el antimonio, donde su porcentaje atómico no pasa del 1 %; porcentaje esperado considerando que se agregó en pequeñas proporciones para que funcione como dopante. Estos valores no coinciden con los porcentajes atómicos que se agregaron al preparar la mezcla polimérica, debido a que el circonio pudo migrar hacia el titanio para formar segregados.

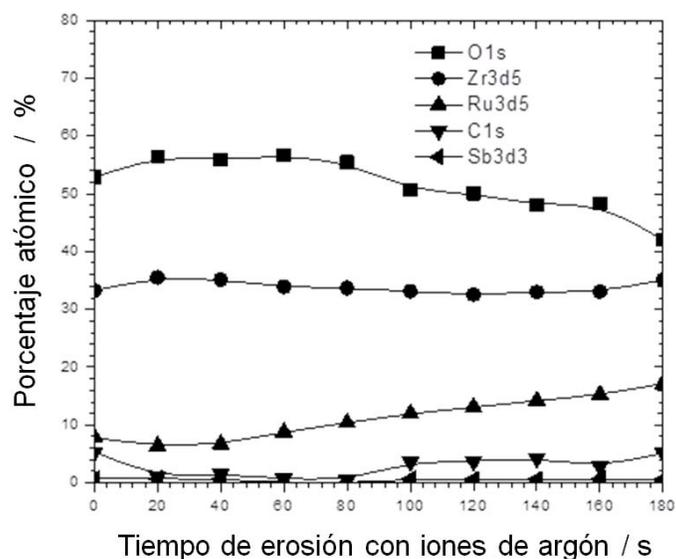


Figura 2.9 Perfiles de concentración obtenidos en la erosión con iones de argón para los componentes del electrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 .

2.7.4 Estimación del área electro-activa de los DSA después de prepararlos

Para comparar el comportamiento electroquímico de los dos DSA preparados en este trabajo es necesario determinar el área electro-activa, ya que el DSA de mezcla ternaria presenta mayor agrietamiento y porosidad que el DSA Ti/RuO₂.

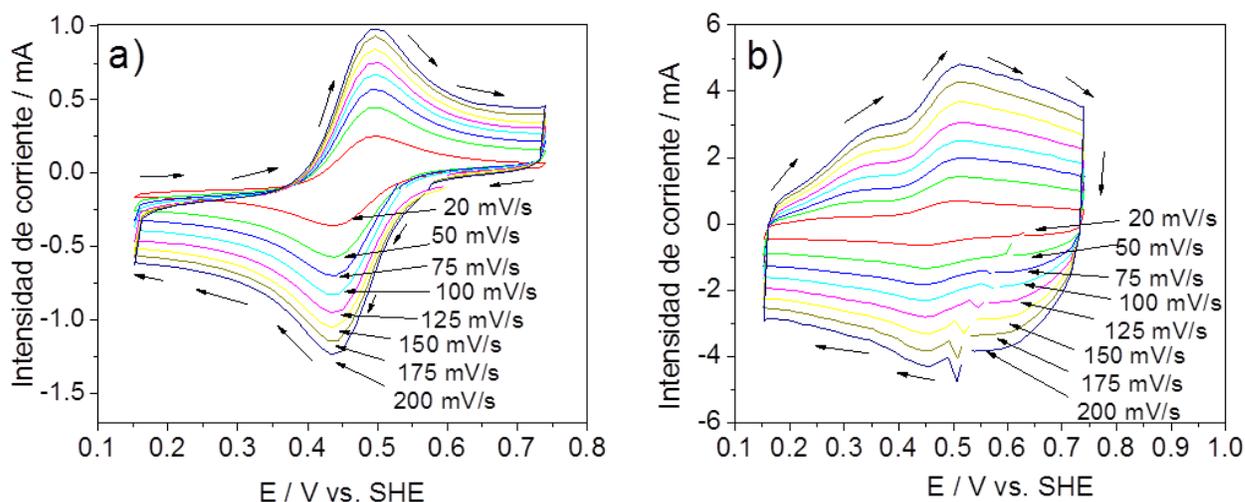


Figura 2.10 Voltamperogramas cíclicos con compensación óhmica a partir del potencial de circuito abierto hacia potenciales negativos a diferentes velocidades de barrido, indicados en la figura, utilizando los electrodos DSA, a) Ti/RuO₂ y b) Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. Disolución 1 M NaNO₃ y 4 mM K₃[Fe(CN)₆].

En la figura 2.10 se muestran los voltamperogramas cíclicos realizados para la determinación del área mediante la ecuación de Randles-Sevcick. Para el caso del DSA Ti/RuO₂, se estimó el área tomando los valores de la intensidad de corriente del pico de oxidación, considerando los valores desde la línea base (se utilizó el programa EC-Lab para determinar la intensidad de corriente de pico), figura 2.10 a). Para el caso del DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, no fue posible estimar el área del electrodo debido a la forma que presentan los voltamperogramas cíclicos, figura 2.10 b), en los cuales no fue posible tomar la intensidad de corriente de pico a partir de la línea base. Debido a que estos electrodos contienen el ZrO₂ (óxido no conductor), presentan una mayor corriente capacitiva que corriente faradaica, lo anterior se ve reflejada en la forma de los voltamperogramas cíclicos, además presentan dos picos de reducción y dos de oxidación,

los cuales pueden ser atribuidos a procesos electroquímicos, donde están involucrados el medio, $K_3[Fe(CN)_6]$, y el ZrO_2 . Sin embargo, los procesos anteriores no son el interés de estudio en este trabajo.

Para estimar el área electro-activa del DSA Ti/RuO₂, se obtuvo la gráfica de la figura 2.11, donde se muestra una tendencia lineal con la velocidad de barrido contra la intensidad de corriente de los picos de oxidación. Esta tendencia lineal se ajusta a la ecuación de Randles–Sevcik, ecuación 2.1. A partir de la pendiente de la recta, se determinó el área electro-activa del DSA Ti/RuO₂ (1.05 cm²).

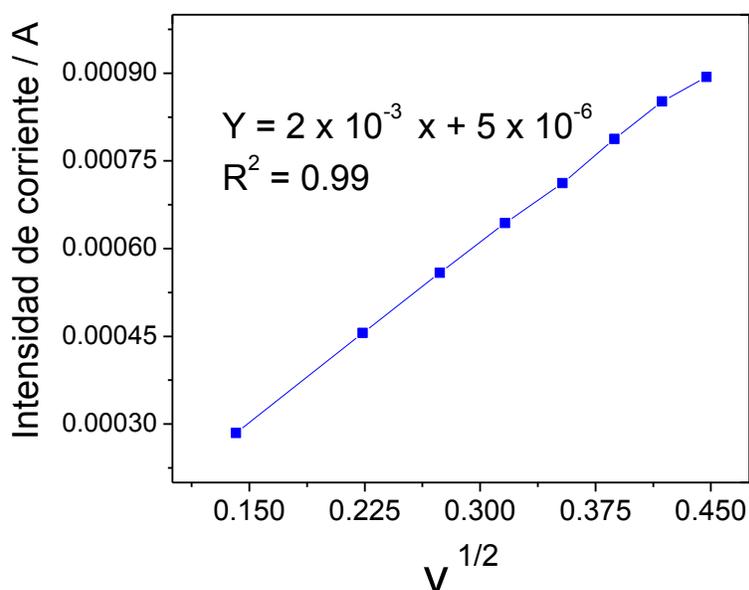


Figura 2.11 Variación de la intensidad de corriente de pico de oxidación en función de la raíz de la velocidad de barrido para la obtención del área mediante la ecuación de Randles-Sevcik para el DSA Ti/RuO₂.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad 2.1$$

Donde: i_p es la intensidad de corriente del pico de oxidación (mA), n es el número de electrones transferidos, A es el área electro-activa (cm²), D es el coeficiente de difusión (cm² s⁻¹), C es la concentración de la especie electro-activa (mol cm⁻³) y v es la velocidad de barrido de potencial (V s⁻¹). El coeficiente de difusión para el sistema $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (2.93×10^3 cm² s⁻¹) utilizado fue el mismo obtenido de Torres y col. [19].

Como únicamente se estimó el área del DSA Ti/RuO₂, se buscó otra forma para determinar el área electro-activa de los electrodos DSA. Por lo tanto, se experimentó haciendo pulsos potencioestáticos (cronoamperogramas), en un intervalo de potencial de 0.101-0.172 V vs. SHE, (antes de hacer los pulsos potencioestáticos, se debe hacer de 5 a 8 cronoamperogramas de doble pulso, con el fin de relajar la superficie del electrodo, desafortunadamente no se realizaron en este trabajo). Una vez obtenidos los cronoamperogramas para ambos electrodos, figura 2.12, se seleccionan los valores de la zona en donde se encuentran limitados por difusión, 2.4 a 9.4 s para el DSA Ti/RuO₂ y 1.4 a 7.5 s para el DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

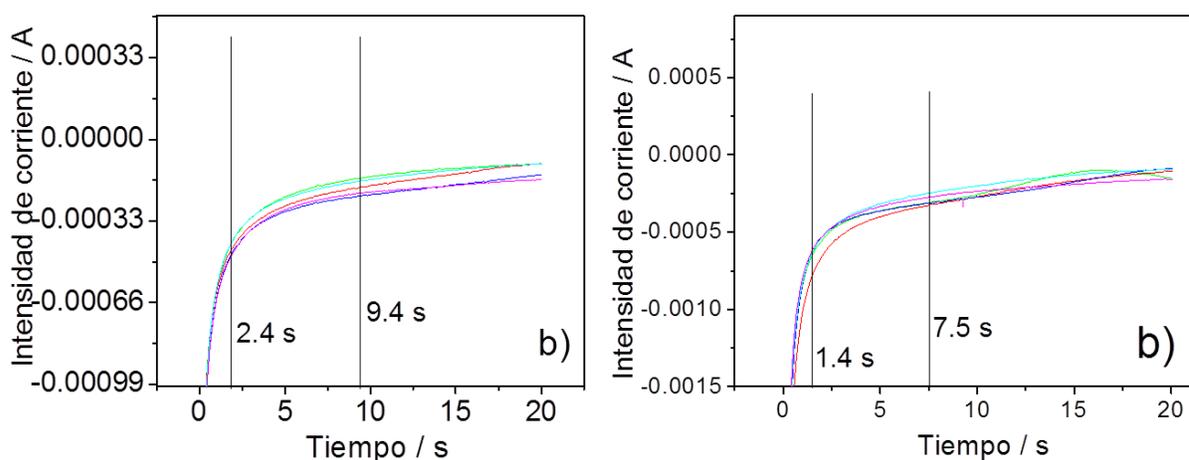


Figura 2.12 Cronoamperogramas de 20 s a diferentes potenciales (0.101-0.172 V vs. SHE) DSA, A) Ti/RuO₂ B) Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. En una solución 1 M NaNO₃ y 4 mM K₃[Fe(CN)₆].

Con los valores de intensidad de corriente en los intervalos de tiempo seleccionados, se obtuvieron las gráficas de la figura 2.13, donde la tendencia lineal de los datos se ajusta a la ecuación 2.2 que corresponde a la de Cottrell [20]. A partir de la pendiente de las rectas se estimaron las áreas electro-activas de ambos electrodos DSA.

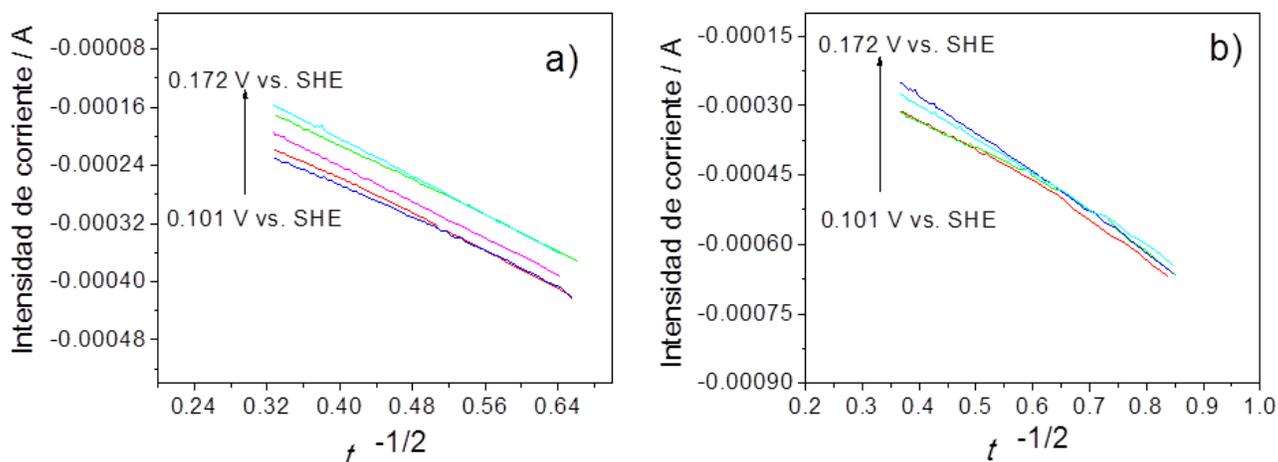


Figura 2.13 Variación del $t^{-1/2}$ en función de la intensidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales (0.101 a 0.172 V vs. SHE). a) Ti/RuO₂ b) Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. Disolución 1 M NaNO₃ y 4 mM K₃[Fe(CN)₆].

$$i = \frac{n F A C_i \sqrt{D}}{\sqrt{t} \pi} \quad 2.2$$

Donde i es la intensidad de corriente (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A es el área del electrodo (cm²), C es la concentración de la especie electro-activa (mol cm⁻³), D es el coeficiente de difusión (cm² s⁻¹) y t es el tiempo (s) (obtenido de Torres y col. [19]).

De esta forma las corrientes faradaicas son más importantes ya que se minimizan las contribuciones de corrientes capacitivas asociadas a la determinación por voltamperometría cíclica comúnmente utilizada [21].

En la tabla 2.2, se muestran las áreas estimadas para cada electrodo, para el DSA de la mezcla ternaria no se pudo estimar el área con la ecuación de Randles–Sevcik. Por lo tanto, para el caso de los electrodos DSA investigados en este trabajo, la mejor forma de estimar el área electro-activa es con la ecuación de Cottrell. Los resultados obtenidos muestran que el DSA de mezcla ternaria posee una mayor área electro-activa, debido a la presencia de

óxido de circonio. Estos resultados confirman los resultados obtenidos de las imágenes SEM y muestran la participación del circonio en la rugosidad del electrodo de mezcla ternaria.

Tabla 2.3. Áreas estimadas experimentalmente mediante las ecuaciones de Randles-Sevcik y Cottrell.

Método	Randles-Sevcik	Cottrell
Ti/RuO ₂	1.05 cm ²	1.57 cm ²
Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅	—	2.04 cm ²

2.7.5 Estudio electroquímico de la formación de cloro activo

Para determinar el efecto de los óxidos soportado en Titanio, se obtuvieron las curvas de polarización de los DSA y de titanio en un medio de NaCl, figura 2.14. Las curvas de polarización muestran que cuando se tiene sólo titanio, la densidad de corriente, basada en el área geométrica del electrodo, alcanza 0.2 mA cm⁻² a 1.6 V vs. SHE, mientras que cuando se tienen los DSA Ti/RuO₂ y Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ se obtienen densidades de corriente de 22.5 y 42.5 mA cm⁻², respectivamente, al mismo potencial. Estos resultados muestran que los óxidos metálicos soportados en titanio incrementan las propiedades electroquímicas, [22], en los DSA preparados en este trabajo. El RuO₂ es considerado el óxido metálico con mejores propiedades electro-catalíticas y conductividad eléctrica [23], por lo que se considera que la mayor densidad de corriente del electrodo ternario es ocasionada en parte por la mayor área electro-activa.

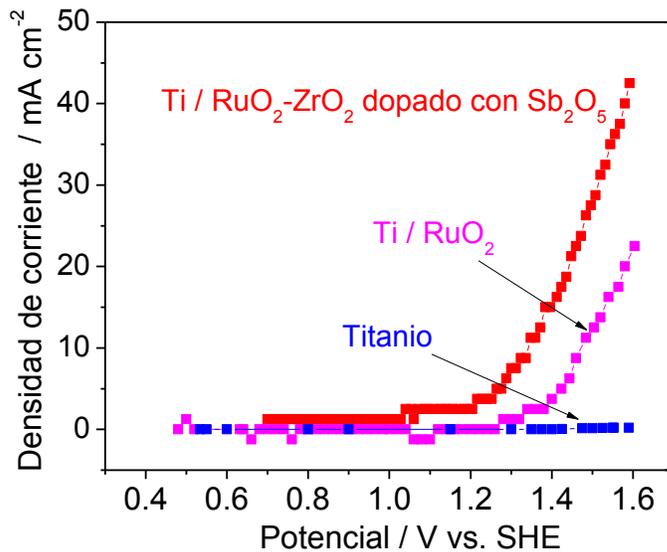


Figura 2.14 Curvas de polarización (potenciostáticas), construidas a partir de los cronoamperogramas obtenidos sin agitación, en disoluciones de 0.05 M NaCl. La intensidad de corriente muestreada en cada cronoamperograma a un tiempo de 3.3 min.

La formación de cloro activo ha sido estudiada en este trabajo mediante voltamperometría cíclica en una disolución con cloruros y los resultados han sido comparados con los obtenidos en un medio sin cloruros con el fin de considerar cualquier otro proceso de oxidación o reducción que pudiera llevarse a cabo. Los voltamperogramas cíclicos obtenidos en ausencia de cloruros se muestran en la figura 2.15, donde las densidades de corriente para ambos electrodos se presentan con base en las áreas estimadas mediante la ecuación de Cottrell. En estas figuras se muestra que en un medio de NaClO₄, para ambos electrodos aparece un pico de oxidación en aproximadamente 1.2 V vs. SHE, el cual es atribuido a la oxidación del medio, en este caso a la oxidación de agua. Los voltamperogramas del DSA de mezcla ternaria presentan mayor corriente capacitiva que los voltamperogramas del DSA Ti/RuO₂, debido a la presencia de óxido de circonio en el DSA de mezcla ternaria, esto coincide con los voltamperogramas ya analizados en la determinación del área electro-activa.

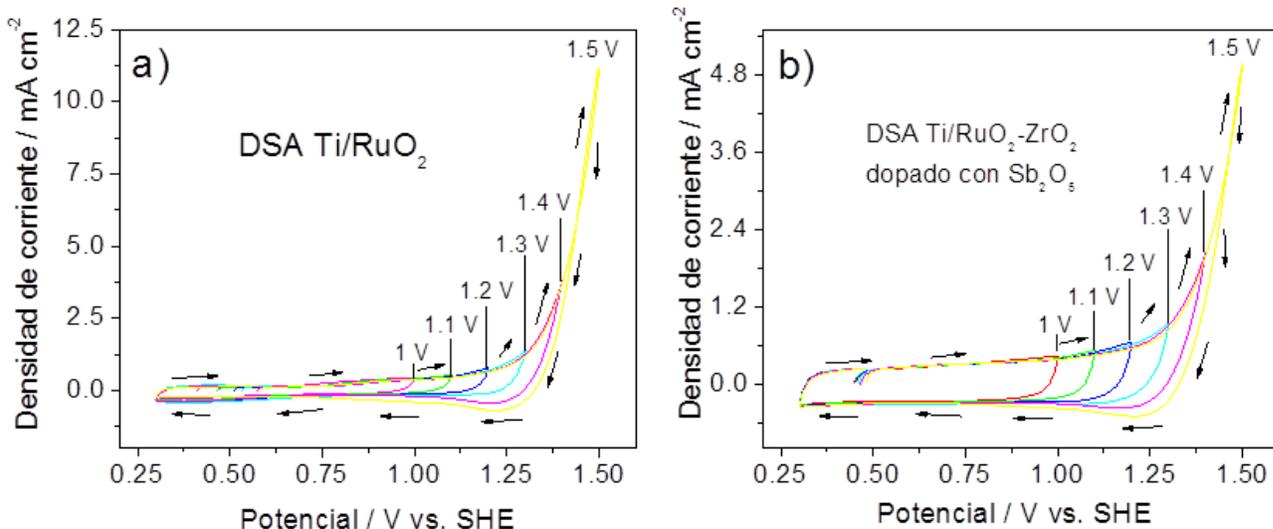


Figura 2.15 Voltamperogramas cíclicos típicos a partir del OCP hacia potenciales positivos (50 mV s^{-1}), a diferentes intervalos de potencial. a) DSA Ti/RuO₂, b) DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. En un medio 0.05 M NaClO₄. Se compensó la caída óhmica en ambos casos.

En presencia de cloruros, los voltamperogramas cíclicos fueron obtenidos en 0.05 M NaCl, figura 2.16 a y b, y la densidad de corriente fue establecida, también con base en el área estimada con la ecuación de Cottrell.

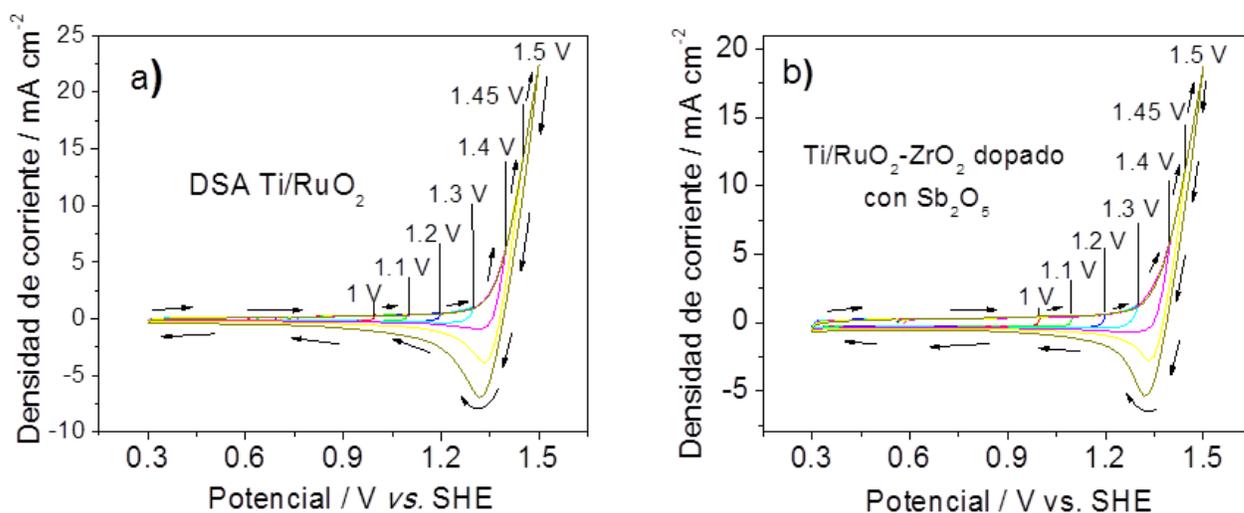


Figura 2.16 Voltamperogramas cíclicos a partir del OCP hacia potenciales positivos, en un medio con 0.05 M NaCl, y compensación óhmica. a) DSA Ti/RuO₂, b) DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

Las densidades de corriente obtenidas con el electrodo DSA Ti/RuO₂, son más grandes que las obtenidas con el DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, lo cual indica una menor eficiencia catalítica del electrodo de mezcla ternaria, ocasionada por la presencia de ZrO₂. La menor cantidad de electro-catalizador de RuO₂ en el electrodo de mezcla ternaria disminuye la proporción de sitios activos [24], considerando que los sitios de ZrO₂ no contribuyen a un intercambio de electrones. Sin embargo, es interesante observar que la densidad de corriente basada en el área electro-activa (figura 2.16 a, b) es mayor que la esperada de acuerdo a la proporción 1:1 de Ru-Zr usada en la preparación del electrodo. Estos resultados muestran que la densidad de corriente anódica no es una función simple de la fracción de los sitios ocupados por el RuO₂ en el electrodo. Aparentemente, la combinación de ZrO₂, RuO₂ y el dopante produce un efecto catalítico adicional. Por otra parte, la presencia de ZrO₂ incrementa considerablemente el área electroquímicamente activa, de tal manera que a pesar de las disminuciones de la eficiencia catalítica, se obtiene una mayor intensidad de corriente por unidad de área geométrica a un potencial dado.

En la figura 2.16 a y b se muestra que al invertir la dirección del barrido de potencial, aparece un pico de reducción cerca de 1.35 V vs. SHE. Este pico de reducción es atribuido a la reducción de las especies oxidadas en la superficie del electrodo en el barrido directo, en este caso se trata de cloro activo (proveniente de la oxidación de cloruros) [25]. En un electrolito con ausencia de cloruros, no se presentó el pico de reducción para ambos electrodos (figura 2.15). Para verificar la formación de cloro activo, se realizó una estrategia experimental en un medio 0.05 M NaClO₄ y 0.05 M NaCl; la cual consistió en imponer un pulso de potencial por 30 s, con el fin de concentrar temporalmente las especies oxidadas en la superficie del electrodo, posteriormente se realizó un voltamperograma cíclico hacia potenciales negativos para reducir las especies oxidadas formadas en la superficie del electrodo. En la figura 2.17 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos con esta estrategia, conforme se incrementa el potencial impuesto, la corriente del pico de reducción en 1.25 V vs. SHE, se incrementa, confirmando la relación entre el proceso de oxidación y de reducción.

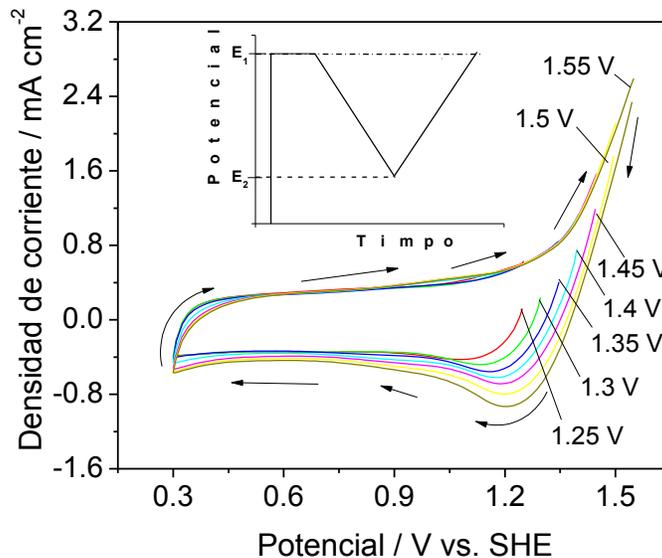
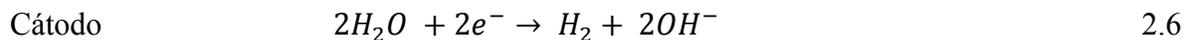
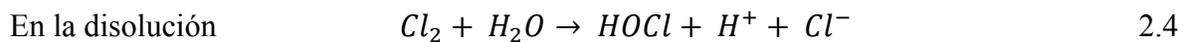
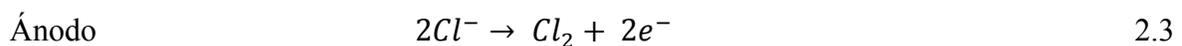


Figura 2.17 Voltamperograma cíclico hacia potenciales negativos, obtenido después de un cronoamperograma de 30 s a diferentes potenciales, en un medio 0.05 M NaClO₄ y 0.05 NaCl, (se muestra el programa de perturbación utilizado). El ánodo utilizado: DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

Por lo arriba discutido la reacción de oxidación de cloruro que se propone es la siguiente [26]:



En el ánodo se lleva a cabo la oxidación de cloruro a cloro (Cl₂), ecuación (2.3); que después pasa a la disolución y junto con el agua forman el ácido hipocloroso, un proton y un cloruro, ecuación (2.4), y finalmente, el ácido hipocloroso se disocia para formar el ión hipoclorito y un proton, ecuación (2.5). En el cátodo se lleva a cabo la reducción del medio, ecuación (2.6).

Con base en lo anterior, el electrodo DSA de mezcla ternaria Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ mostró ser un buen electro-catalizador para la formación de cloro activo, y presentó mayor área electro-activa. Por lo tanto de aquí en adelante sólo se estudiará el electrodo de mezcla ternaria y es necesario hacer una estimación de su vida útil.

2.7.6 Estimación del tiempo de vida del electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅

Para estimar el tiempo de trabajo útil del electrodo DSA de mezcla ternaria, se llevó a cabo una prueba de vida acelerada, sometiendo el electrodo a condiciones drásticas (0.5 M NaCl y $j= 500 \text{ mA cm}^{-2}$). En la figura 2.18 se muestra el comportamiento del potencial durante la prueba bajo las condiciones mencionadas. El tiempo de vida útil del electrodo para la generación de cloro activo fue de 206 horas (se consideró que hubo un incremento aproximadamente 4 unidades de potencial con respecto al inicial [25]). Con el valor anterior se determinó el tiempo de vida útil en condiciones comunes de operación ($j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$) utilizando la ecuación (2.7).

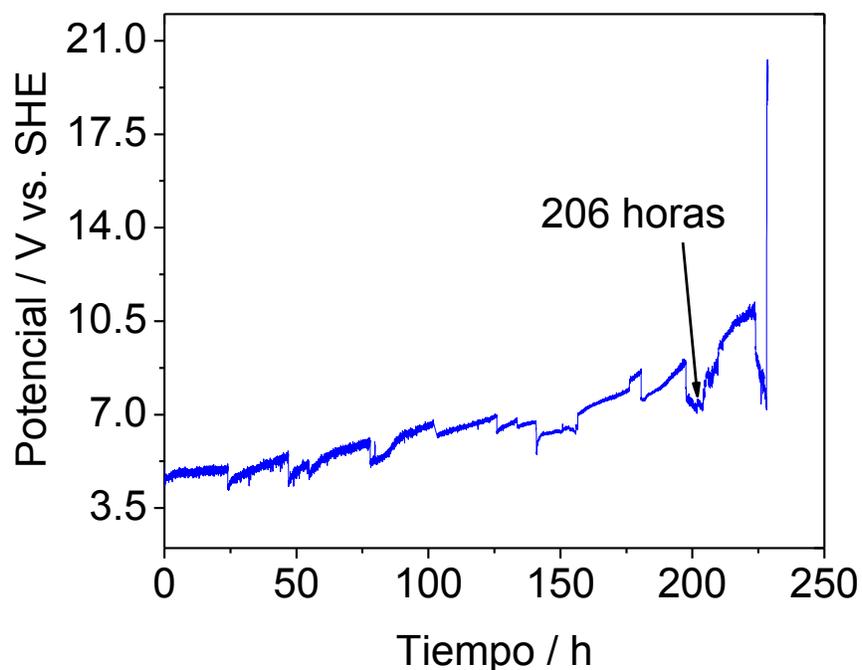


Figura 2.18 Variación del potencial del electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ contra el tiempo en la prueba de vida acelerada, en 1 M NaCl a 25 °C y 0.5 A cm⁻².

Una relación que determina el tiempo de vida del electrodo (SL) por medio de la densidad de corriente (j) fue propuesta en trabajos anteriores [25, 27] y se describe a continuación:

$$SL_{SE} = SL_a \left(\frac{j_a}{j_{EF}} \right)^n \quad 2.7$$

Donde n tiene valores en un intervalo de 1.4 a 2, SL_{SE} y j_{EF} , son el tiempo de vida útil del electrodo y la densidad de corriente de trabajo, respectivamente. Mientras que SL_a y j_a son el tiempo de vida y la densidad de corriente, respectivamente, bajo condiciones de vida acelerada. Considerando un valor para la estimación de vida del DSA se ha tomado el valor de 1.4, junto con la densidad de corriente de trabajo de 10 mA cm^{-2} , se calculó el tiempo de vida del electrodo, el cual sería aproximadamente de 5 años, este tiempo podría estar asociado a la presencia del ZrO_2 . En la tabla 2.4, se muestran los tiempos de vida del electrodo DSA de mezcla ternaria, donde conforme se aumenta la densidad de corriente, el tiempo de vida útil disminuye rápidamente.

Tabla 2.4 Tiempos estimados de vida del DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, a diferentes densidades de corriente de trabajo

Densidad de corriente mA cm^{-2}	Tiempo de vida útil / años
10	5.22
15	3.18
20	2.13
25	1.55

En la tabla 2.5, se presenta el resultado de la prueba de vida acelerada obtenido en este trabajo, comparado con trabajos similares informados en la literatura. En ácido sulfúrico, el electrodo Ti/RuO₂ presenta un tiempo de vida muy corto de sólo 15 h a una densidad de corriente de 0.75 A cm^{-2} [28]. Por otra parte, si se agrega un agente dispersante, tal como el SnO₂ al RuO₂, se incrementa dramáticamente el tiempo de vida del electrodo a 307 h [27], pero únicamente a 266 h, cuando la prueba de vida acelerada se lleva a cabo en un medio de cloruros (NaCl) [25], debido a la mayor agresividad del medio. Este último caso es cercano al del electrodo Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ en un medio de cloruros, por lo

que el cambio del dispersante SnO₂ por ZrO₂ no modifica mucho el tiempo de vida de los electrodos DSA.

Tabla 2.5 Comparación de las condiciones drásticas y vida acelerada de los DSA

Electrodo DSA	Electrolito	Temperatura / °C	Densidad de corriente de vida acelerada / A cm ⁻²	Tiempo de vida acelerada / h	Referencias
Ti/RuO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	24	0.75	15	[28]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	3 M H ₂ SO ₄	25	0.5	307	[27]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	0.5 M NaCl	35	1	266	[25]
Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ dopado con Sb ₂ O ₅	1 M NaCl	25	0.5	206	En este trabajo

2.7.7 Decoloración de las disoluciones modelo de índigo carmín y negro reactivo 5.

La capacidad del electrodo preparado en este estudio (Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅) para decolorar disoluciones de los colorantes índigo carmín y negro reactivo 5 se muestra en la figura 2.19. En el caso de un medio con sulfatos, se observa que no se forman especies oxidantes fuertes capaces de decolorar eficazmente las disoluciones, ni se aprecia una oxidación directa del colorante sobre el electrodo. Por otro lado, en presencia de cloruros la eficacia del electrodo DSA se incrementa drásticamente produciendo una decoloración rápida de las disoluciones, confirmando que la decoloración se lleva a cabo mediante el cloro activo formado. La rapidez de decoloración es claramente diferente para cada colorante; para el colorante índigo carmín se presenta una decoloración en 40 min, mientras que para el negro reactivo 5, se presenta una decoloración en 2 horas. La diferencia en el tiempo de decoloración es debido a la estructura de cada colorante (figura 2.20). La diferencia en el tiempo de decoloración puede ser por la diferencia en los grupos cromóforos, ya que según la literatura [29], en el proceso de degradación del negro reactivo 5, primero se rompen los dos enlaces azo que tiene la molécula, por lo que se necesita dos moles de oxidantes para este primer paso de degradación, y además el efecto estérico

también puede influir. Por otro lado, en el mecanismo de degradación propuesto para el colorante índigo carmín, primero se tiene que romper sólo un doble enlace $-C=C-$ [30], el cual presenta menor efecto estérico que el negro reactivo 5.

En la literatura se ha informado la decoloración de 60 mg L^{-1} colorante negro reactivo 5, en 90 min, mediante una radiación electro-catalítica, utilizando $0.01 \text{ M H}_2\text{O}_2$ y $0.25 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ [31]; mientras que en este trabajo, la decoloración electroquímica de 790 mg L^{-1} de negro reactivo 5 se lleva a cabo en 120 min y sin necesidad de agregar un reactivo químico adicional. También, se ha informado la decoloración del colorante índigo carmín en una concentración 0.2 mM , en más de 50 min [32], mientras en este trabajo se llevó a cabo en 40 min mediante cloro activo.

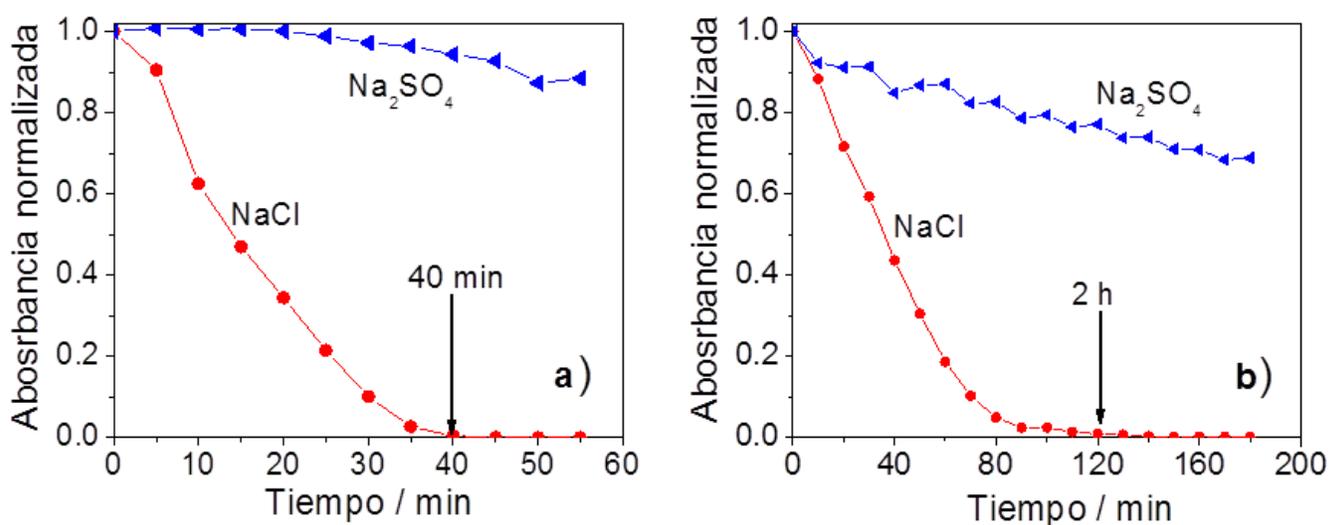


Figura 2.19 Decaimiento normalizado de color durante la electrólisis sobre un DSA $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 , de una disolución de $100 \text{ mL } 0.05 \text{ M NaCl}$, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. a) 0.5 mM índigo carmín ($\lambda = 611$). b) 0.5 mM negro reactivo ($\lambda = 599 \text{ nm}$).

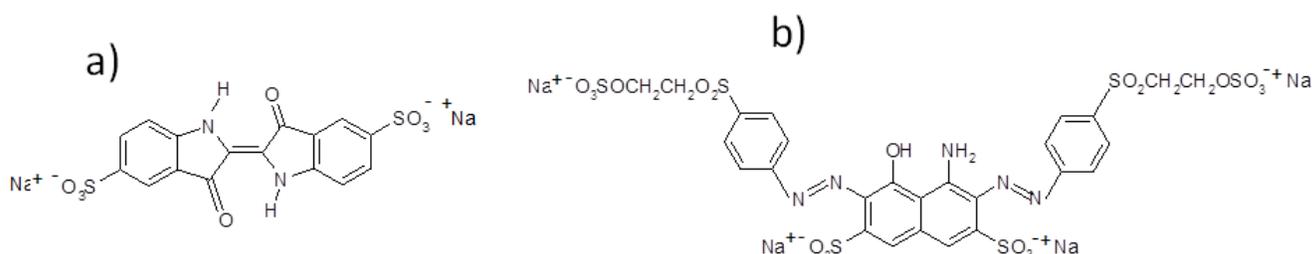


Figura 2.20 Estructuras químicas de los colorantes: a) índigo carmín y b) negro reactivo 5.

2.8 Conclusiones

Se preparó un nuevo electrodo DSA de mezcla ternaria, mediante el método Pechini (Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅), el cual se caracterizó mediante SEM, rayos X y XPS. A partir de la comparación con un electrodo preparado únicamente con el óxido electrocatalizador (Ti/RuO₂), se mostró que la presencia de ZrO₂ en la mezcla de óxidos produce una mayor área electro-activa en el electrodo DSA y un mayor tiempo de vida. Por otra parte con los estudios de voltamperometría cíclica mostró la presencia de cloro, necesario para la formación de cloro activo. Se encontró que el cloro activo formado es el agente oxidante responsable en la decoloración de índigo carmín y negro reactivo 5. El electrodo DSA de mezcla ternaria se puede considerar un buen electrocatalizador para la formación de cloro activo. El electrodo investigado puede ser utilizado en el tratamiento de aguas que contengan cloruros y compuestos contaminantes susceptibles a la oxidación con cloro activo, ya que presenta ciertas ventajas sobre otros tratamientos de aguas.

Por otra parte es necesario hacer un escalamiento de la degradación de los colorantes IC y NR5 en un medio de cloruros en un reactor con dimensiones bien definidas y que sea escalable para su aplicación industria en este caso los siguientes dos capítulos se trabajará con un reactor electroquímico de flujo continuo.

2.9 Referencias

- [1] J. Bard Allen, *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*, 2nd edition, U.S.A., (2001) Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin.
- [2] R. Camara, S. Trasatti, *Electrochem Acta*, (1996), **41**, 419-427.
- [3] G.R.P. Malpass, D.W. Miwa, S. A.S. Machado, A.J. Motheo, *J Hazard Mater*, (2010), **180**, 145-151.

- [4] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, *J Hazard Mater*, (2008), **153**, 616-627.
- [5] W. Xiao-Mei, H. Ji-Ming, Z. Jian-Qing, *Electrochim Acta*, (2010), **55**, 4587-4593.
- [6] V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrop, A. Bulan, R. Hempelmann, *Electrochim Acta* (2012), **78**, 188-194.
- [7] Z. Yi, C. Kangning, W. Wei, J. Wang, S. Lee, *Ceram Int*, (2007), **33**, 1087-1091.
- [8] J. Cheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Zhang, *Electrochim Acta*, (2009), **54**, 6250-6256.
- [9] R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis, *Catal lett*, (1991), **9**, 1-8.
- [10] X. Huan-Ming, C. Jie-Sheng, L. Dong-Mei, *J Mater Chem*, (2003), **13**, 1994-1998.
- [11] JCPDS-ICDD Database, International Centre for Diffraction Data, 2011.
- [12] M. Hrovat, A. Bencan, J. Holc, M. Kosec, *J Mater Sci lett*, (2001), **20**, 2005-2008.
- [13] C. Comninellis, G.P. Vercesi, *J Appl Electrochem*, (1991), **21**, 335-345.
- [14] F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Published by: Physical Electronics Division, *Perkin-Elmer Corporation*, (1992), Eden Prairie, Minnesota, USA.
- [15] National Institute of Standards and Technology (NIST), NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>, revisado diciembre de 2013.
- [16] X. Fu, H. Yu, F. Peng, H. Wang, Y. Qian, *Appl Catal A-Gen*, (2007), **321**, 190-197.
- [17] J. Lee, J. Koo, H. S. Sim, H. Jeon, *J Korean Phys Soc*, (2004), **44**, 915-919.
- [18] A. Mindaugas, T. Sigitas, G. Yuriy, V. Nadija, S. Natalia, E. Anna, *Mater Sci*, **14**, 1392-1320.
- [19] L. M. Torres, A. Gil, L. Galicia, I. Gonzalez, *J Chem Educ*, (1996), **73**, 808-810.
- [20] S. Kariuki, H.D. Dewald, *Electroanal*, (1996), **8**, 307-313.
- [21] Y. Dassas, P. Duby, *J Electrochem Soc*, (1995), **142**, 4175-4180.
- [22] L. Xu, Y. Xin, J. Wang, *Electrochim Acta*, (2009), **54**, 1820-1825.
- [23] V. Panić. A. Dekanski, V.B. Mišković-Stanković, S. Milonjic, B. Nikolić, *J Electroanal Chem*, (2005), **579**, 67-76.
- [24] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J Solid State Electrochem*, (2014), **18**, 3153-3162.
- [25] S. Chen, Y. Zheng, S. Wang, X. Chen, *Chem Eng J*, (2011), **172**, 47-51.
- [26] F.A. Rodríguez, M.N. Mateo, J.M. Aceves, E.P. Rivero, I. González, *Environ Technol*, (2013), **34**, 573-83.
- [27] X. Chen, G. Chen, *Electrochim Acta*, (2005), **50**, 4155-4159.
- [28] S. Chen, Y. Zheng, S. Wang, X. Chen, *Chem Eng J* (2011), **172**, 47-51.
- [29] W. Xingzu, C. Xiang, S. Dezhi, Q. Hong, *J Environ Sci*, (2008), **20**, 1218-1225.
- [30] M. Vautier, C. Guillard, J-M. Herrmann, *J Catal*, (2001), **201**, 46-59.
- [31] D.E. Kritikos, N.P. Xekoukoulotakis, E. Psillakis, D. Mantzavinos, *Water Res*, (2007), **41**, 2236-2246.
- [32] A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, W. Marte, P. Rys, *Electrochim Acta*, (2002), **47**, 1989-1995.

CAPÍTULO III

**ELECTRO-OXIDACIÓN DE UN COLORANTE
INDIGOIDE, ÍNDIGO CARMÍN**

La mayoría de los estudios sobre degradación electroquímica de colorantes, y otros compuestos recalcitrantes, se han llevado a cabo en celdas de laboratorio en las cuales, las condiciones de trabajo no pueden escalarse a prototipos o reactores industriales. Los reactores de flujo continuo, como los del tipo filtro prensa, son una clase de reactores que permiten mantener un control de la hidrodinámica del electrolito y el transporte de especies electroactivas desde o hacia los electrodos, haciéndolos muy convenientes en diferentes aplicaciones, debido a que pueden ser escalados a diferentes tamaños. Con el objetivo de poder escalar los experimentos de electro-oxidación de los colorantes, utilizando el nuevo electrodo Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅, se llevaron a cabo experimentos de degradación en un reactor electroquímico de flujo continuo, en el cual se puede estudiar el efecto de la velocidad de flujo en una geometría bien definida.

3.1 Espectros de absorción de UV-visible durante la degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Se llevaron a cabo decoloraciones de las disoluciones modelo en un reactor electroquímico. El reactor es una unidad tipo filtro prensa, sin membrana separadora, con un diseño modificado de los distribuidores de líquido de entrada y salida de la zona activa. El reactor consta de dos electrodos de placas planas paralelas con un separador intermedio que dirige el flujo desde las conexiones de entrada, por el espacio interelectródico o canal y finalmente hacia la salida; una vista de las piezas que conforman el reactor se muestra en la figura 3.1 a. Las dimensiones del canal son: 3 cm de ancho, 10 cm de longitud y 1.1 cm de espesor (incluyendo los empaques). La geometría del separador se muestra en la figura 3.2, con un distribuidor de entrada especialmente diseñado para minimizar desviaciones de flujo y proveer una distribución homogénea del electrolito dentro del canal formado, con el fin de mantener una transferencia de masa uniforme hacia la superficie de los electrodos. En los experimentos se utilizó 1.5 L de disolución 0.5 mM IC en NaCl. Se utilizó el nuevo electrodo DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo, con un área expuesta de 30 cm² cada uno.

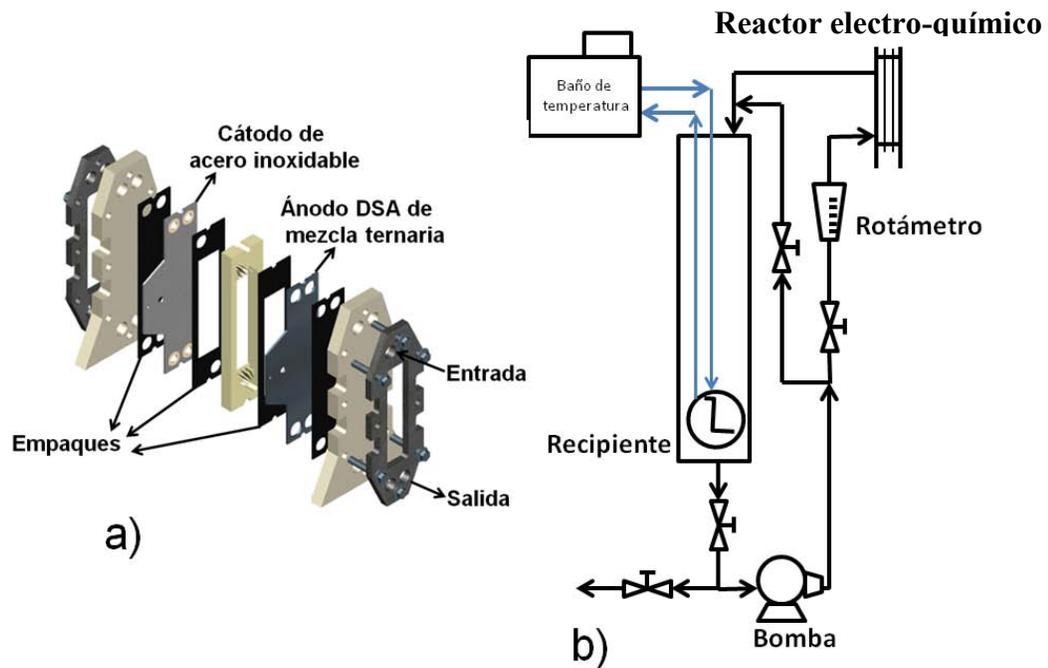


Figura 3.1 a) Conformación del reactor electroquímico tipo filtro prensa. b) sistema de recirculación.

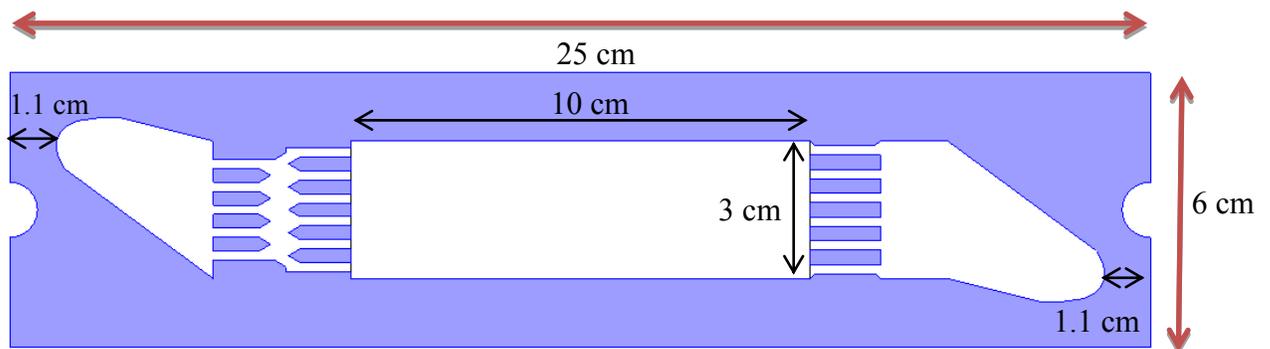


Figura 3.2 Dimensiones del distribuidor del reactor electroquímico tipo filtro prensa.

El reactor de flujo continuo tipo filtro prensa se instaló en un sistema de recirculación, figura 3.1 b, donde se utilizó una bomba marca Little Giant Pump type U21 de 1/16 HP, para hacer recircular la disolución, un rotámetro Blue White F-400 para medir el flujo volumétrico a la entrada del reactor, una fuente de poder BK Precision 1672, para imponer la intensidad de corriente y un serpentín de vidrio en el recipiente conectado a un baño de

temperatura Brookfield TC502, para mantener la temperatura a 25 ± 1 °C. El recipiente fue de policarbonato; la tubería, válvulas y accesorios en el sistema fueron de PVC. Los experimentos de degradación se llevaron a cabo de la siguiente forma: la disolución modelo fue cargada en el recipiente, la bomba se hizo funcionar para hacer recircular la disolución por todo el sistema, el flujo volumétrico se ajustó en 3.2 L min^{-1} y se impuso una densidad de corriente de 35 mA cm^{-2} . Los experimentos duraron 6 horas y se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo para obtener los espectros de absorción durante la degradación de IC, para ello se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta visible Genesys 10S UV-Vis.

3.2 Degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Estudios de macro-electrólisis fueron realizados en un reactor electroquímico de flujo continuo, como el que se describió en la sección 3.1. Se utilizó 1.5 L de una disolución 0.05 M NaCl con y sin colorante (colorante en una concentración 0.5 mM IC). Se manejaron dos flujos volumétricos: 0.8 y 1.6 L min^{-1} y dos densidades de corriente; 10 y 20 mA cm^{-2} , a las soluciones únicamente con NaCl se manejó el flujo volumétrico de 0.8 L min^{-1} para las dos densidades de corriente (10 y 20 mA cm^{-2}). Se tomaron muestras para medir: color, pH, concentración de cloruros y DQO. La concentración de cloruros fue determinada mediante el método argentométrico de Mhor [1]. La demanda química de oxígeno fue determinada mediante el método colorimétrico a reflujo cerrado [1], modificado con una concentración más alta de dicromato de potasio con el objetivo de minimizar el efecto de la presencia de cloruros (por esta razón los tubos Hach no fueron usados), los detalles del método se muestran en el anexo B.

3.3 Cinética de decoloración de IC mediante cloro activo

Se prepararon disoluciones modelo 100 mL de diferentes concentraciones de IC en 0.05 M NaCl. Las decoloraciones se llevaron a cabo con agitación magnética, en una celda de laboratorio de tres electrodos, descrito en la sección 2.3. Se utilizó una densidad de

corriente de 15 mA cm^{-2} , la cual fue impuesta con un potenciostato-galvanostato BioLogic SP-150. Durante las degradaciones se tomaron muestras cada 5 min para obtener los espectros de absorción utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta visible Genesys 10S. Las concentraciones iniciales de las disoluciones modelo de IC fueron: 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 mM.

3.4 Identificación de isatín-5-sulfonato mediante electroforesis capilar

Se utilizó un sistema de tres electrodos, ya descrito en la sección 2.3. Se llevó a cabo la degradación de 100 mL de 0.5 mM índigo carmín en 0.05 M NaCl, con agitación magnética. La densidad utilizada fue de 15 mA cm^{-2} , la cual fue impuesta con un potenciostato-galvanostato BioLogic SP-150. El experimento se siguió durante 9 horas, se tomaron muestras cada 30 minutos (1 mL) para analizarlas en un equipo de electroforesis capilar P/ACE MDQ Cappillary Electrophoresis System, con detector UV y arreglos de diodos, se utilizó una disolución Buffer 0.05 M de tetraborato de sodio, un capilar de 59 cm de largo, longitud al detector de 48.2 cm y un diámetro interno de 50 micrómetros.

3.5 Resultados y discusión

3.5.1 Análisis de la electrólisis de una solución con cloruro de sodio en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Al realizar el experimento únicamente con cloruro de sodio, se encontró que conforme pasa el tiempo de electrólisis, aparece una banda de absorción con un máximo en $\lambda=292 \text{ nm}$, figura 3.3. Este aumento se atribuye a la formación continua *in situ* del ion hipoclorito durante la electrólisis, considerando que el hipoclorito absorbe en ese intervalo de longitud de onda [2].

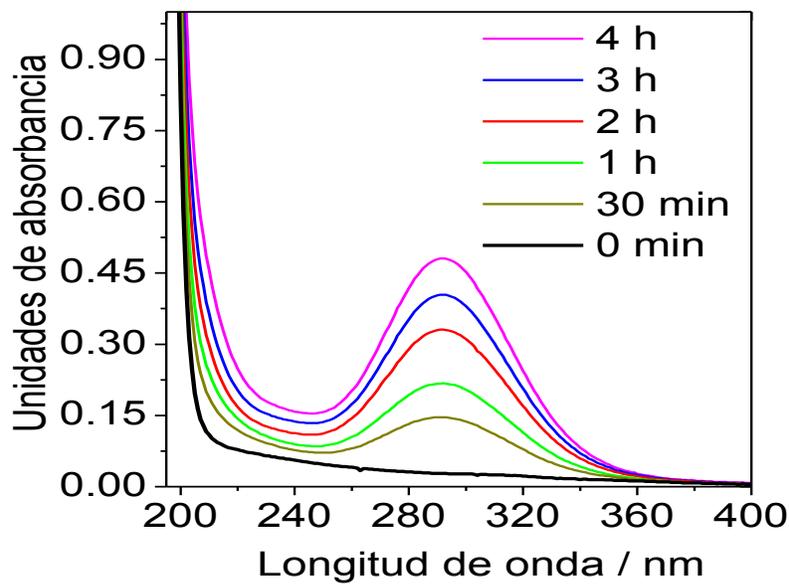


Figura 3.3 Espectro de absorción durante la electrólisis de una solución 0.05 M NaCl en una celda de laboratorio, $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$.

También fue necesario obtener las tendencias del decaimiento de cloruros, el comportamiento de pH y la concentración de oxidantes durante la electrólisis con cloruro de sodio en el reactor de flujo continuo, figura 3.4. Donde la concentración de oxidantes aumenta linealmente con la carga suministrada hasta alcanzar una concentración de 4 mM, para una carga de 1.2 A h L^{-1} , a las dos densidades de corriente utilizadas, 10 y 20 mA cm^{-2} . Mayor carga suministrada a una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} produce mayor cantidad de oxidantes pero a una rapidez menor, alcanzando una concentración de oxidantes de 4.6 mM utilizando una carga eléctrica adicional de 1.2 A h L^{-1} . La menor rapidez de generación de oxidantes se puede atribuir a las reacciones de reducción de los oxidantes en el cátodo o bien a reacciones entre los mismos oxidantes. La disminución de la concentración de cloruros se debe a la oxidación de iones cloruro que involucra el transporte de iones cloruro hacia la superficie del electrodo, por lo que una mayor densidad de corriente ocasiona una menor concentración de cloruros en la superficie del electrodo, favoreciendo de esta forma la reacción de oxidación de agua, que no está controlada por el transporte de masa; sin embargo, los resultados experimentales de decaimiento de

concentraciones de cloruros de la figura 3.4 muestran que la disminución de cloruros es proporcional a la carga aplicada y cercanamente independiente de la densidad de corriente.

También se muestra que a las dos densidades de corriente (10 y 20 mA cm^{-2}), desde el inicio de la electrólisis el pH incrementa, este fenómeno es atribuido a que se favorece la formación del ion hipoclorito, el cual puede ser el responsable del pH alcalino. A las dos densidades de corriente, el incremento de pH antes de tener una carga de 0.33 A h L^{-1} es rápido comparado con el incremento después de 0.33 A h L^{-1} , 0.33 A h L^{-1} debido a la naturaleza logarítmica de la escala de pH; este incremento de pH está en función de la concentración de hipoclorito y ácido hipocloroso formados durante la electrólisis. Por otra parte, cuando se tiene una carga de 1.2 A h L^{-1} los valores de pH son de 9.46 y 9.56 a 10 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente; por lo que a mayor densidad de corriente mayor es la rapidez en el incremento de pH, en estas condiciones se podría estar trabajando en una zona controlada por transferencia de carga.

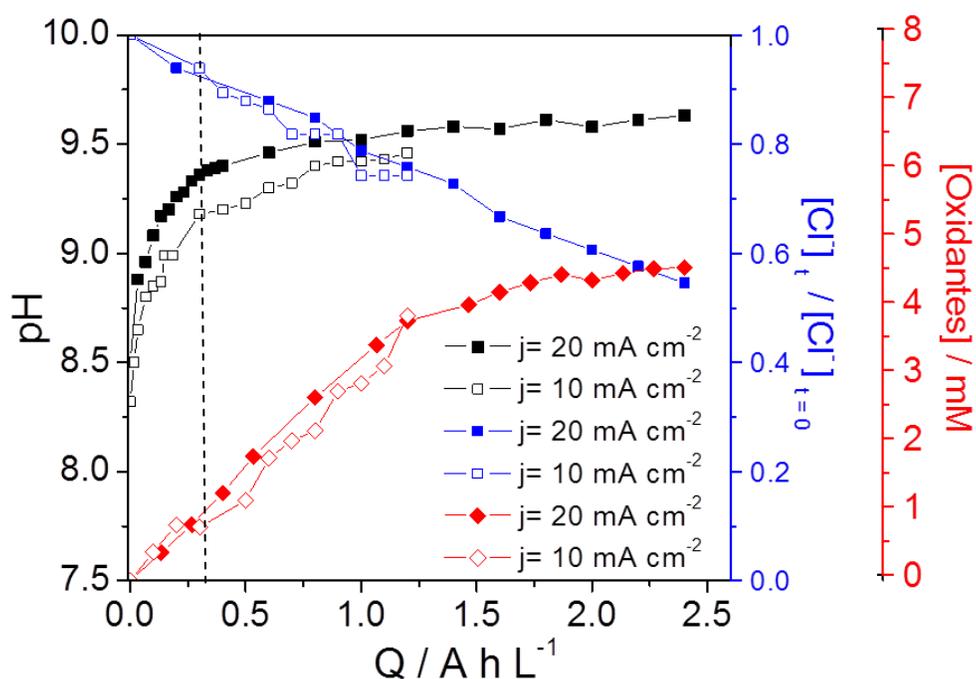


Figura 3.4 Comportamiento de pH, decaimiento normalizado de cloruros y formación de oxidantes durante la electro-oxidación de 1.5 L disolución 0.05 M NaCl , en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, usando un DSA $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 . A un

flujo volumétrico de 0.8 L min^{-1} y a diferentes densidades de corriente indicadas en la figura.

Con el fin de verificar que especie predomina durante la electrólisis de la solución de cloruro de sodio, se graficó el comportamiento del pH durante la electrólisis en un diagrama de distribución de especies $\text{HClO} / \text{ClO}^-$, figura 3.5. Se muestra que desde el inicio del experimento la principal especie predominante y la responsable del pH alcalino es el ion hipoclorito ClO^- . El comportamiento anterior sucede a las dos densidades de corriente manejada.

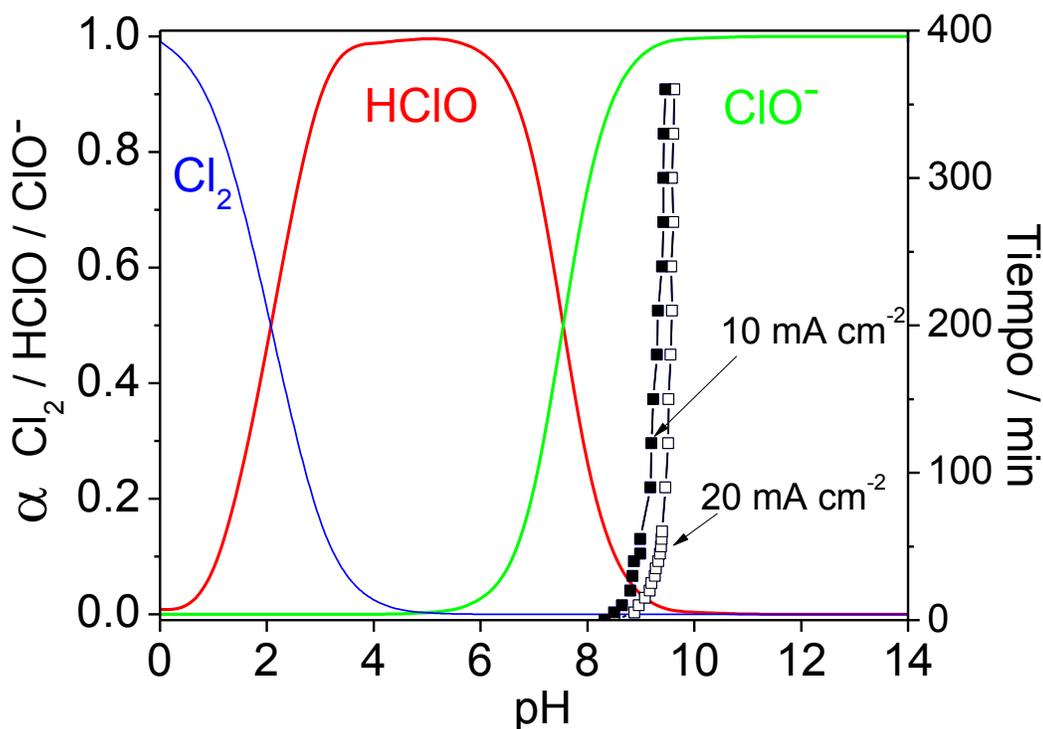


Figura 3.5 Tendencia del pH durante la electrólisis de disoluciones de cloruro de sodio en un diagrama de distribución de especies del par $\text{HClO} / \text{ClO}^-$.

Ahora se presenta el esquema de reacciones y se analiza la estabilidad de las especies formadas por medio del diagrama de Pourbaix figura 3.6. Las reacciones que se llevan a cabo se presentan de la siguiente manera: la oxidación del ion cloruro para formar cloro (Cl_2), el cual es estable únicamente en medio ácido (ecuación 3.1); el cloro en solución reacciona con el agua para formar ácido hipocloroso (ecuación 3.2), que predomina a pH

mayor a 2.068, y debido a su poca estabilidad ($pK_a=7.53$) se disocia en el ion hipoclorito (ecuación 3.3), el cual predomina a un pH mayor de 7.49. En el cátodo se lleva a cabo la reducción del medio, en este caso la reducción del agua (ecuación 3.4) [3]. El proceso de reducción del agua (dos iones hidroxilo) se compensa con la reacción que se lleva a cabo en la disolución (los protones de las ecuaciones 3.2 y 3.3). Por lo tanto el incremento del pH es debido a la formación del ion hipoclorito, que se relaciona con el crecimiento de los máximos en las bandas de los espectros de absorción relacionadas al ion hipoclorito durante la electrólisis de la solución con NaCl.

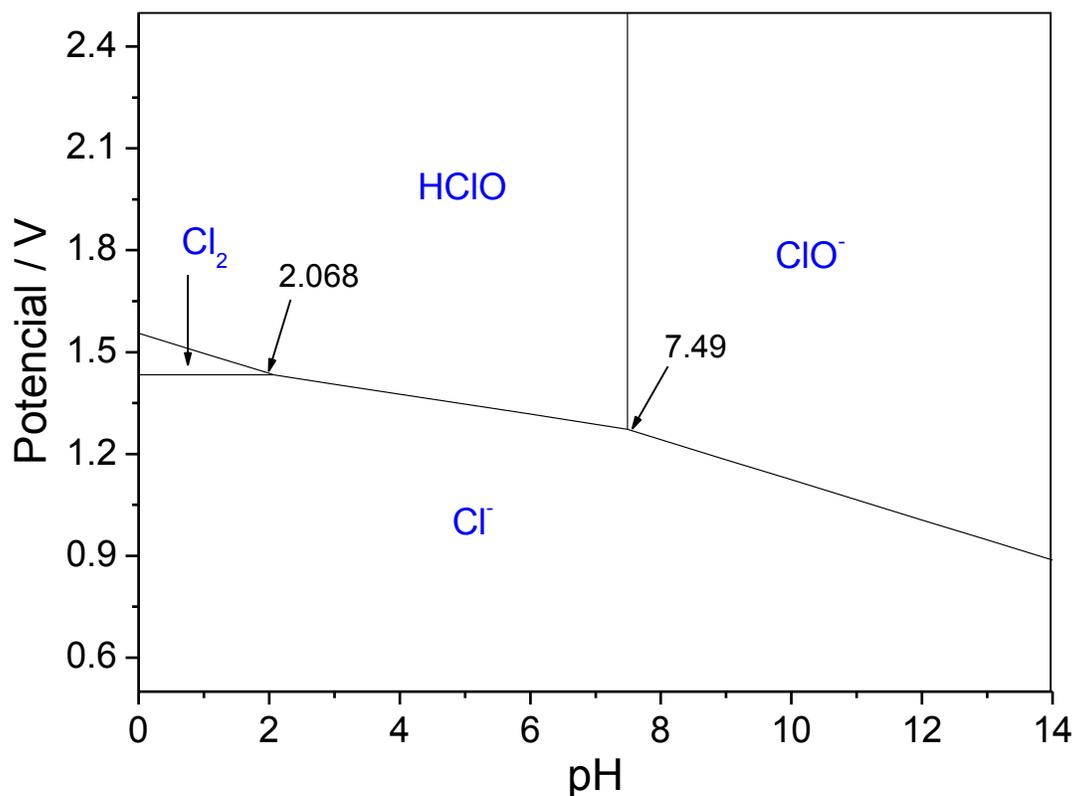
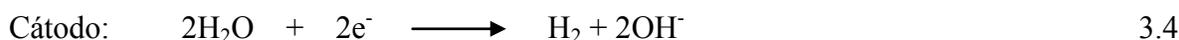
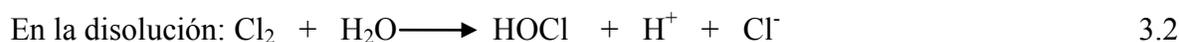


Figura 3.6 Diagrama de Pourbaix, $E = f(\text{pH})$, de la estabilidad del cloro y el hipoclorito.

3.5.2 Estudio de los espectros de degradación de IC en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Los espectros de absorción durante la degradación de disoluciones modelo de IC en el reactor electroquímico tipo filtro prensa, se muestran en la figura 3.7.

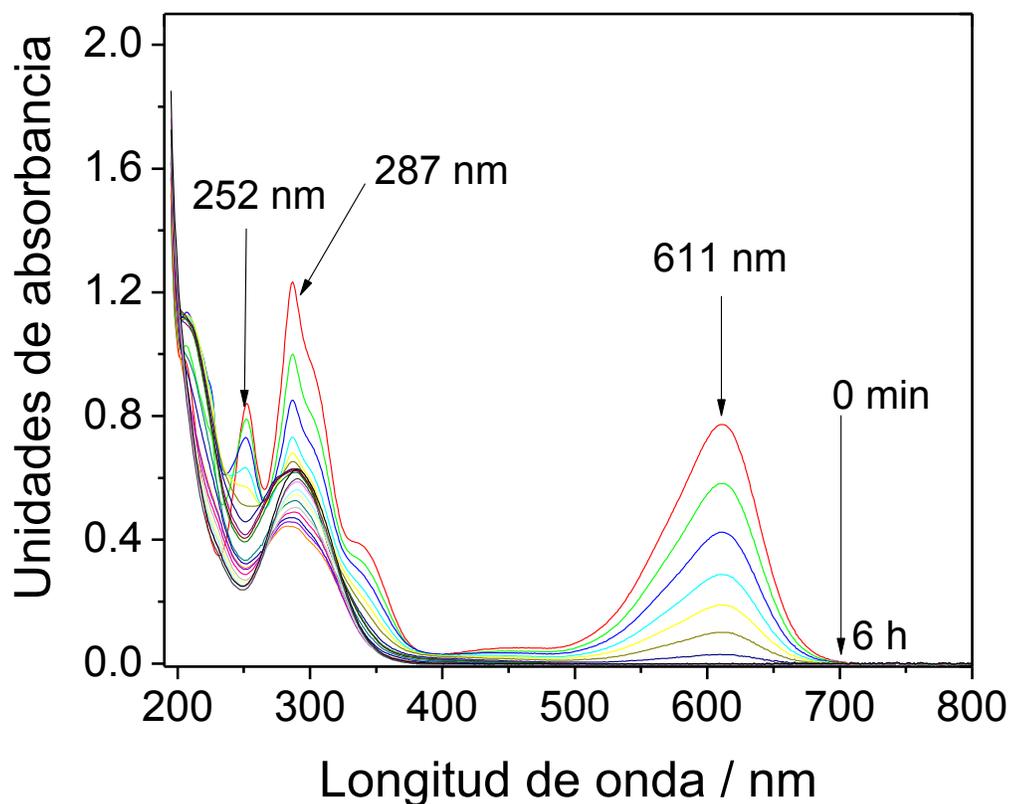


Figura 3.7 Espectros de absorción durante la degradación de 1.5 L de disolución 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en un reactor tipo filtro prensa, a una $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$ y un flujo volumétrico de 3.2 L min^{-1} .

Las bandas de absorción con los principales máximos se encuentran, dos en la región ultravioleta (252 y 287 nm) y una banda en la región visible (611 nm) [4]. Las bandas de absorción en la región ultravioleta son características de los anillos aromáticos de la molécula de IC (figura 3.8), mientras que las bandas en la región visible corresponden al sistema conjugado de enlaces π entre los dos anillos aromáticos. Por otra parte, al inicio de

la electrólisis la banda de absorción con un máximo en una $\lambda=252$ nm disminuye, lo que infiere que los grupos aromáticos correspondientes son destruidos desde el principio del experimento. También se muestra que conforme pasa el tiempo de electrólisis la banda de absorción a una $\lambda=611$ nm disminuye, lo que se relaciona con el rompimiento del grupo cromóforo mostrado en la figura 3.7; esta disminución ocurre más rápidamente que la absorción en la región ultravioleta. La banda de absorción con un máximo en $\lambda= 287$ nm, disminuye y aparecen otros máximos (aparentemente 3), los cuales desafortunadamente no fueron identificados o relacionados con compuestos específicos. Al continuar el experimento, los picos desaparecen, pero surge un pico definido en aproximadamente $\lambda=292$ nm, el cual puede estar relacionado con el ion hipoclorito.

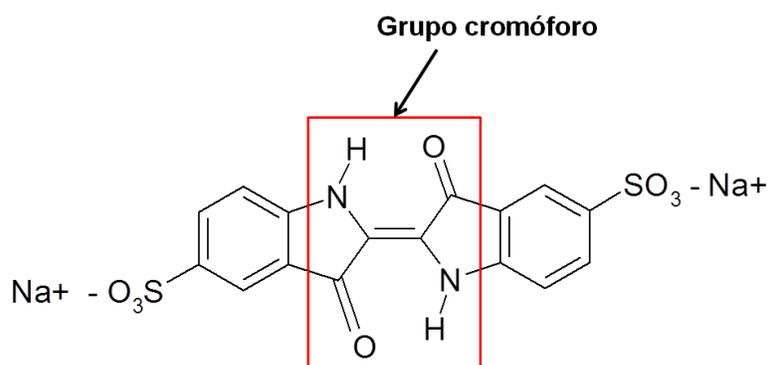


Figura 3.8 Estructura química del colorante índigo carmín.

El comportamiento de las bandas de absorción con respecto al tiempo de electrólisis, figura 3.9, muestra que a una $\lambda= 611$ nm (región visible) el decaimiento de las bandas de absorción es más rápido que para la región aromática ($\lambda=252, 287$ nm), lo cual es debido a que el doble enlace carbono carbono ($-C=C-$) que une los anillos aromáticos de la molécula es la parte más vulnerable a romperse mediante cloro activo [5]. Un fenómeno importante que se aprecia, es que la banda de absorción a $\lambda= 287$ nm disminuye y después de 2 horas aumenta, figura 3.9.

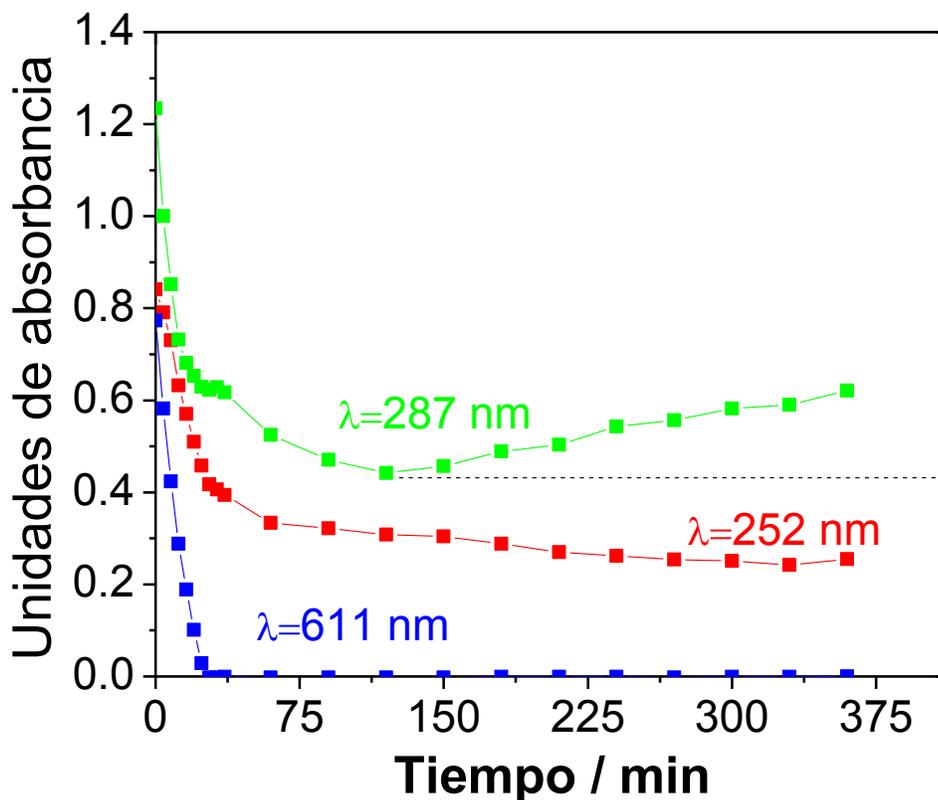


Figura 3.9 Tendencia de las longitudes de onda durante la degradación de una disolución 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en el reactor electroquímico de flujo continuo.

Mijin y col [6], encontraron una banda de absorción con un máximo en aproximadamente 292 nm al degradar el colorante amarillo básico 28 mediante cloro activo, el cual lo relacionaron con el espectro de absorción del ion hipoclorito que se formó durante la electrólisis en un medio de cloruros. De la misma forma, en este trabajo de tesis se ha corroborado la formación de hipoclorito durante la electrólisis que se llevó a cabo únicamente con NaCl.

Por otra parte se realizaron experimentos a diferentes densidades de corriente y diferentes flujos volumétricos. En la figura 3.10 se muestra el comportamiento del pH con y sin colorante IC en un diagrama de distribución de especies. Se muestra que cuando el colorante IC está presente en la electrólisis, la especie oxidante que prevalece al inicio del experimento es el ácido hipocloroso (HClO), el cual es el principal responsable en la

degradación del colorante. Al pasar el tiempo de electrólisis, el pH se incrementa hasta que la especie predominante es el ion hipoclorito (ClO^-). En ausencia del colorante, el pH aumenta continuamente durante toda la electrólisis, hasta llegar a los valores de pH alcalinos. Por lo tanto, la disminución del pH en la electrólisis con IC es debido a la formación de los productos iniciales de electro-oxidación del colorante IC.

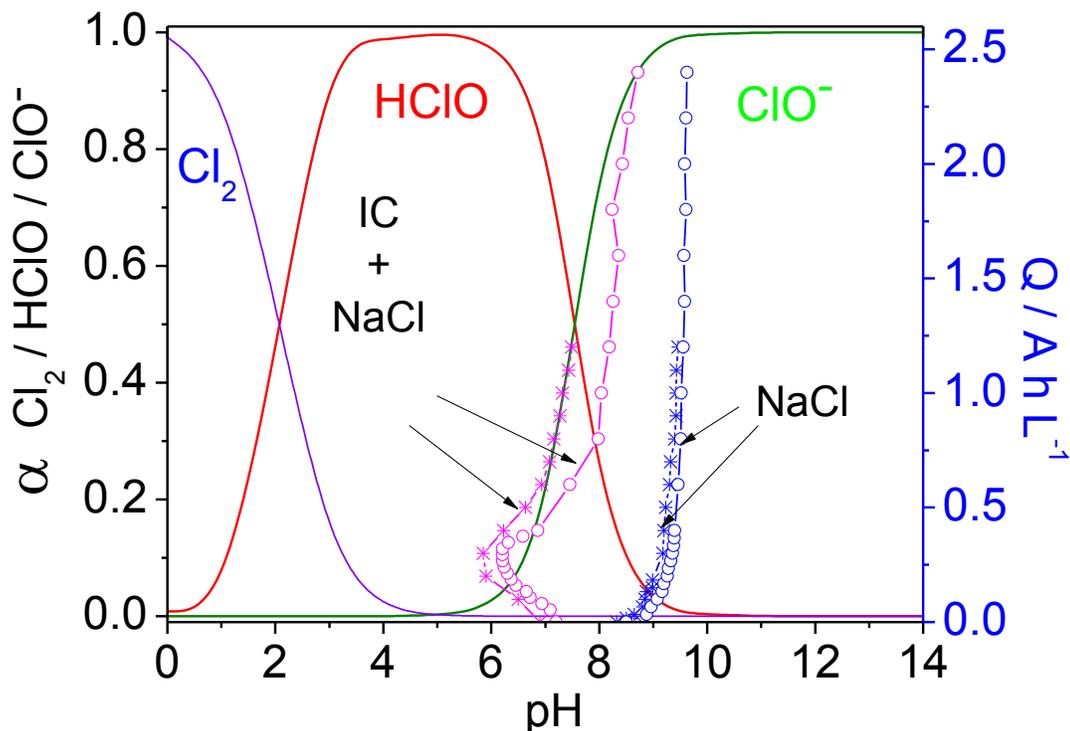


Figura 3.10 Comportamiento del pH durante la electrólisis de disoluciones con y sin colorante IC, en un medio de cloruro de sodio en un diagrama de distribución de especies del par $\text{HClO} / \text{ClO}^-$.

El comportamiento del pH y el decaimiento normalizado de la absorbancia a $\lambda=611 \text{ nm}$, se muestra en la figura 3.11, donde se puede apreciar que conforme se va reduciendo la absorbancia normalizada, el pH disminuye, y cuando disminuye totalmente la absorbancia, el pH comienza a incrementarse hasta valores de pH alcalinos. Esto ocurre a las dos diferentes densidades de corriente utilizadas, $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y 20 mA cm^{-2} , figura 3.11 a) y b) respectivamente. También se muestra que el flujo volumétrico manejado (0.8 y 1.6 L

min⁻¹) no afecta el decaimiento de la absorbancia normalizada durante la electro-oxidación a las dos densidades de corriente de trabajo.

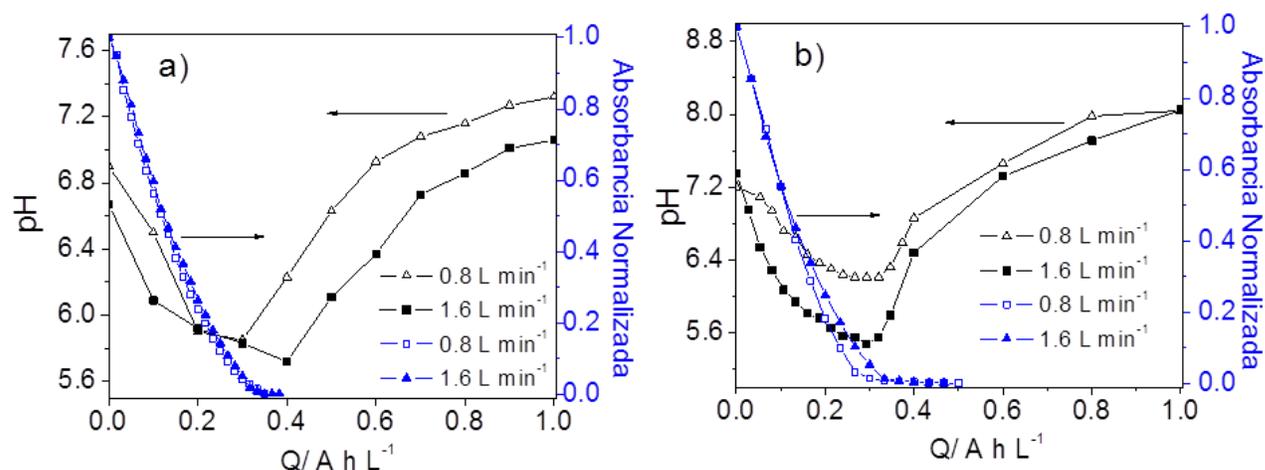


Figura 3.11 Comportamiento del pH y el decaimiento normalizado de la absorbancia ($\lambda=611 \text{ nm}$) de 1.5 L de disolución 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, usando un DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. a) $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y b) $j= 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

La figura 3.12 muestra los resultados del decaimiento de DQO y cloruros, donde se aprecia que a una $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ se obtiene un decaimiento de cloruros del 30 y 25 % a 1.6 y 0.8 L min⁻¹ respectivamente; mientras que a una $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ se obtiene un decaimiento cercano al 40 % en ambos flujos volumétricos. A partir de estos resultados se observa que a $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ el flujo volumétrico influye en el decaimiento de cloruros; sin embargo, se necesitan más resultados para corroborar el fenómeno anterior y establecer si el proceso se encuentra controlado por transferencia de masa. El decaimiento normalizado de la demanda química de oxígeno, DQO, se muestra en la figura 3.12, donde se observa que a mayor carga aplicada se obtiene mayor disminución de la DQO. También se aprecia que el flujo volumétrico no afecta la velocidad de disminución de DQO a una $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Es importante notar que esta reacción de oxidación involucra un proceso diferente al de la oxidación de cloruros, que explica el hecho de que el primero no depende del flujo y el segundo sí. En el caso de la formación de cloro activo, el proceso involucra el transporte de iones cloruro desde la disolución hacia el ánodo del reactor, por lo que la rapidez de este

proceso puede estar controlada por transporte de masa y a su vez depender de la velocidad de flujo. Por otro lado, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos ocurren en disolución, considerando que el cloro activo formado *in situ*, es el responsable de estas reacciones, de acuerdo a los resultados mostrados en el capítulo 2, por lo que el transporte de iones cloruro para la formación de cloro activo puede tener un efecto menor en la velocidad de disminución de la DQO. A una densidad de corriente mayor, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, la figura 3.12 b) muestra un pequeño efecto del flujo volumétrico con la disminución de DQO.

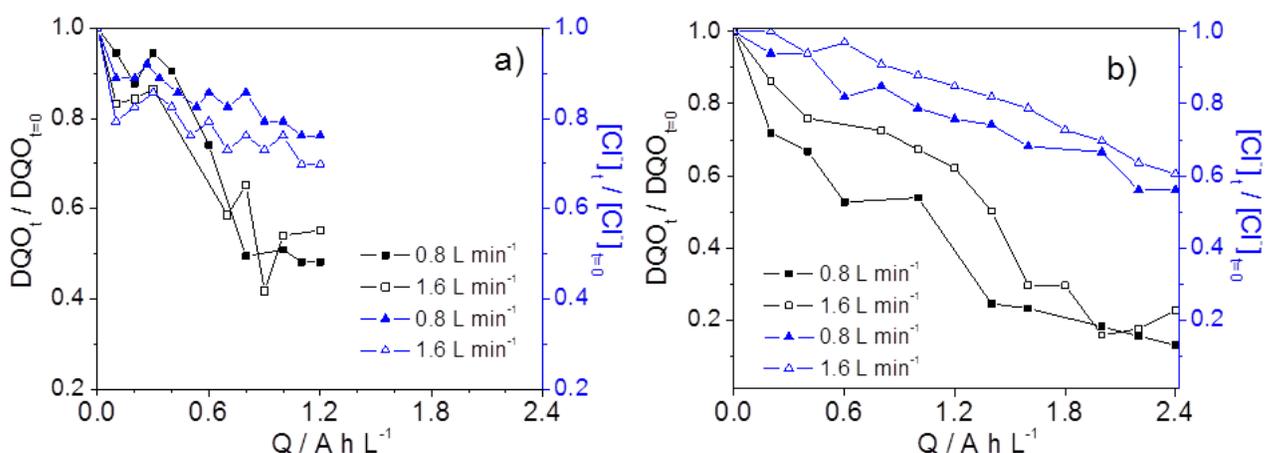


Figura 3.12 Decaimiento normalizado de la DQO y cloruros durante la degradación de IC, en un reactor electroquímico tipo filtro prensa. a) $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y b) 20 mA cm^{-2} .

Por otro lado, se determinó la eficiencia de corriente eléctrica utilizando la ecuación (3.5), donde Φ , es la eficiencia de corriente (adimensional), F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), V es el volumen de la disolución (cm^3), $\text{DQO}_{t=0}$ es la demanda química de oxígeno inicial, DQO_t es la demanda química de oxígeno a un tiempo de electrólisis (mol cm^{-3}), I es la intensidad de corriente aplicada (A) y t es el tiempo de electrólisis (s).

$$\Phi = \frac{4FV[\text{DQO}_{t=0} - \text{DQO}_t]}{It} \quad 3.5$$

Las eficiencias de corriente se muestran en la figura 3.13, donde se observa que en todos los casos, no hay una tendencia clara de la eficiencia con respecto al flujo volumétrico. Para

el caso de $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ la eficiencia disminuye y después tiende a incrementar un poco y mantenerse alrededor de 0.4, mientras que a una $j= 20 \text{ mA cm}^{-2}$ la eficiencia de corriente disminuye y se mantiene entre 0.2 y 0.35. Se ha informado en la literatura [7, 8] resultados de eficiencia de corriente, los cuales coinciden con los obtenidos en este trabajo.

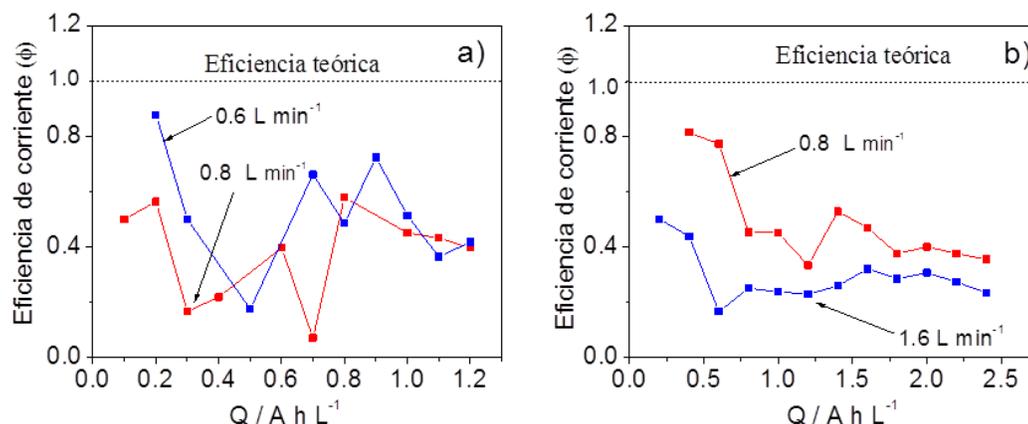


Figura 3.13 Eficiencia de corriente durante la electro-oxidación de disoluciones 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, usando un DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. a) 10 mA cm⁻² y b) 20 mA cm⁻².

Por otra parte, el consumo de energía es un parámetro importante, que impacta directamente en el costo del proceso de tratamiento de este tipo de efluentes de la industria textil. Por lo tanto, es necesario determinarlo experimentalmente para establecer las ventajas de esta tecnología con respecto a otros procesos de tratamiento. En el presente trabajo se calculó el consumo de energía con las ecuaciones 3.6 y 3.7 para el decaimiento de color y para la degradación de materia orgánica respectivamente.

$$E_c = \frac{ItE_{\text{cell}}}{V} \times \frac{1}{3600} \quad 3.6$$

$$E_c = \frac{ItE_{\text{cell}}}{[\text{DQO}]} \times \frac{1}{3.6 \times 10^6} \quad 3.7$$

Donde E_c , es la energía consumida (kW h m⁻³, kW h kg DQO), E_{cell} es el potencial de celda (volts), I es la corriente aplicada (A), t es el tiempo de electrólisis (s), V es el

volumen de la solución (L), 3600 es un factor de conversión, el cual convierte las unidades de J L^{-1} a kW h m^{-3} , DQO es la cantidad de demanda química de oxígeno que se alcanzó a degradar (kg DQO) y 3.6×10^6 es un factor de conversión para pasar de J a kW h.

En la tabla 3.2, se muestran los consumos de energía para el decaimiento de color y la electro-oxidación de índigo carmín a diferentes flujos volumétricos, donde se aprecia que a mayor densidad de corriente mayor es la energía consumida para el decaimiento de color y electro-oxidación. Los valores obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura sobre las degradaciones mediante electro-oxidación avanzada [7].

Tabla 3.2 Consumo de energía para el decaimiento de color de índigo carmín y oxidación electroquímica.

	Decaimiento de color kW h m^{-3}		Electro-oxidación de índigo carmín kW h kg DQO^{-1}	
	10 mA cm^{-2}	20 mA cm^{-2}	10 mA cm^{-2}	20 mA cm^{-2}
Flujo volumétrico				
0.8 L min^{-1}	1.93	3.04	49.2	87.22
1.6 L min^{-1}	2.17	2.66	49.8	128.52

3.5.3 Cinética de decoloración de IC

Como se ha mostrado hasta el momento, el enlace más débil en la molécula de IC es $-\text{C}=\text{C}-$, por lo que es importante realizar un análisis cinético de la decoloración de disoluciones modelo de IC midiendo la absorbancia a $\lambda=611 \text{ nm}$ que corresponde al grupo cromóforo descrito en la sección 3.5.1. En la figura 3.14 se muestra el decaimiento de la absorbancia a $\lambda=611 \text{ nm}$ durante la degradación de IC a diferentes concentraciones iniciales en una celda de laboratorio. La velocidad de decoloración, relacionada con la pendiente de la curva de la variación de la absorbancia en función del tiempo (figura 3.14), es casi independiente de la concentración de colorante durante una buena parte de la electrólisis. En la gráfica se señala dos pendientes, las cuales corresponden a dos procesos, sin embargo, únicamente se analizará la cinética de la primera pendiente.

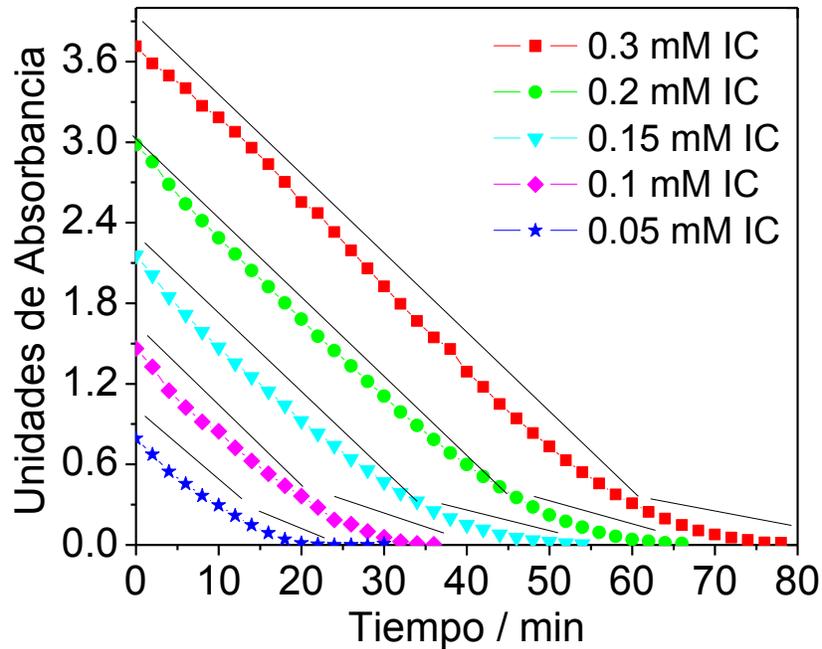
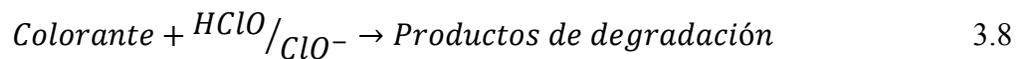


Figura 3.14 Curvas de decoloración de 100 mL de disolución a diferentes concentraciones iniciales de IC en 0.05 M NaCl. La densidad de corriente utilizada: 15 mA cm⁻². Los valores de absorbancia se tomaron a λ=611 nm, la electrólisis se llevó a cabo en una celda de laboratorio.

En estudios previos sobre la decoloración de colorantes [9, 10], ya se ha mostrado que la cinética es de pseudo-primer orden. De esta manera, la reacción de decoloración puede escribirse de forma general como:



Donde la constante de velocidad K' puede ser determinada mediante la siguiente expresión:

$$-\frac{d[\text{Colorante}]}{dt} = k' [\text{Colorante}][\text{HClO} / \text{ClO}^-] \quad 3.9$$

La ecuación 3.9 se puede simplificar y k' toma la forma de una constante de pseudo-primer orden aparente k, si se considera que la concentración del reactivo HClO/ClO⁻ adquiere un valor de estado estacionario [11] durante el proceso:

$$-\frac{d[\text{Colorante}]}{dt} = k[\text{Colorante}] \quad 3.10$$

En la figura 3.15 se muestra el ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de primer orden a diferentes concentraciones iniciales de colorante, a $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. La cinética de decoloración parece ajustar bien en la expresión simplificada con la velocidad de pseudo-primer orden, para el intervalo de concentración en este estudio:

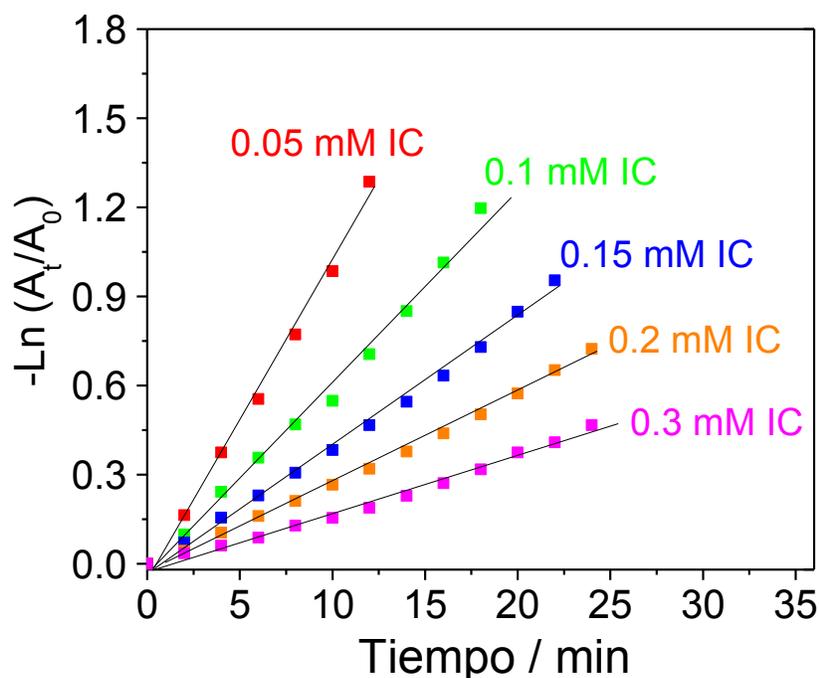


Figura 3.15 Variación de la absorbancia en un tiempo de electrólisis de IC a diferentes concentraciones iniciales de IC (indicados en la figura) en 0.05 M NaCl, $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$. Los valores de absorbancia se tomaron a $\lambda = 611 \text{ nm}$.

La cinética de decoloración de pseudo-primer orden para el IC, coincide con lo reportado en la literatura. Qu y colaboradores [9] han informado el tratamiento de efluentes con diferentes contaminantes (entre ellos el IC) por medio de ozonización a diferentes valores de pH y encontraron que la cinética de decoloración es de pseudo-primer orden, lo cual también coincide con Secula y colaboradores, [12] que informan sobre la degradación de disoluciones con IC y también encontraron que la cinética de decoloración es de pseudo-primer orden.

Tabla 3.1 Constantes de decoloración aparente de colorante índigo carmín.

Concentración de IC / mM	Constante de decoloración aparente de IC, k / min^{-1}
0.05	0.1005
0.1	0.062
0.15	0.0409
0.2	0.0285
0.3	0.0179

Los resultados obtenidos de la constante de la decoloración aparente se muestran en la tabla 3.1, donde se observa que el valor disminuye con el incremento de la concentración inicial de colorante IC. Los valores de las constantes de velocidad de decoloración de IC, se encuentran muy cercanos a los reportados en la literatura, Secula y col. [12] han informado que la constante de velocidad de decoloración se encuentra en un intervalo de 0.003 a 0.08 min^{-1} para el índigo carmín en una concentración 0.085 mM, a diferentes densidades de trabajo. Gomez-Solis y col. [13] han informado también la cinética de decoloración de IC, mediante fotodegradación, donde la constante de velocidad de decoloración aparente se encuentra en un intervalo de 0.0145 a 0.0418 min^{-1} cuando la concentración es 0.043 μM IC.

3.5.4 Identificación y cuantificación de isatin-5-sulfonato

Para confirmar el rompimiento del enlace $-\text{C}=\text{C}-$, correspondiente en la región visible (611 nm), en la molécula de IC durante la degradación, se llevó a cabo la identificación y cuantificación de un intermediario mediante electroforesis capilar. El intermediario formado de acuerdo a la literatura [14] es el isatin-5-sulfonato. Sin embargo, hay informes en donde no se encontró dicho intermediario, por ejemplo Vautier y col. informan los principales intermediarios durante la degradación fotocatalítica de IC y no encontraron el isatin-5-sulfonato durante su estudio [15]. En la figura 3.16 se muestran los electroferogramas obtenidos durante la degradación de IC, donde al inicio (sin electrólisis) se presenta un pico que comienza en un tiempo de retención de 10.2 y termina en 12.5 min,

el cual corresponde al colorante índigo carmín. También se advierte que conforme transcurre el tiempo de electrólisis, desaparece el pico del IC y van apareciendo picos (señalados como primeros productos de degradación en la figura 3.16), un pico pequeño en un tiempo de retención en aproximadamente 7.5 min, desafortunadamente este intermediario no fue posible identificarlo mediante esta técnica. También a los 30 min de electrólisis aparece un pico más grande con un tiempo de retención cerca de los 8 min, el cual corresponde al isatín-5-sulfonato. Lo anterior se corrobora con la señal obtenida al adicionar un estándar del compuesto a la disolución inyectada al equipo de electroforesis para confirmar la presencia del isatín-5-sulfonato, figura 3.17. Después de las 3 horas de electrólisis aparecen otros picos (señalados como 2^{da} etapa de productos de degradación en la figura 3.16), estos productos persisten hasta el final de la experimentación. Desafortunadamente mediante electroforesis capilar no fue posible identificar algún otro producto de degradación. Por otra parte, una forma de identificar los productos de degradación, es mediante un equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas, el cual no fue posible conseguir para llevar a cabo la identificación de dichos compuestos.

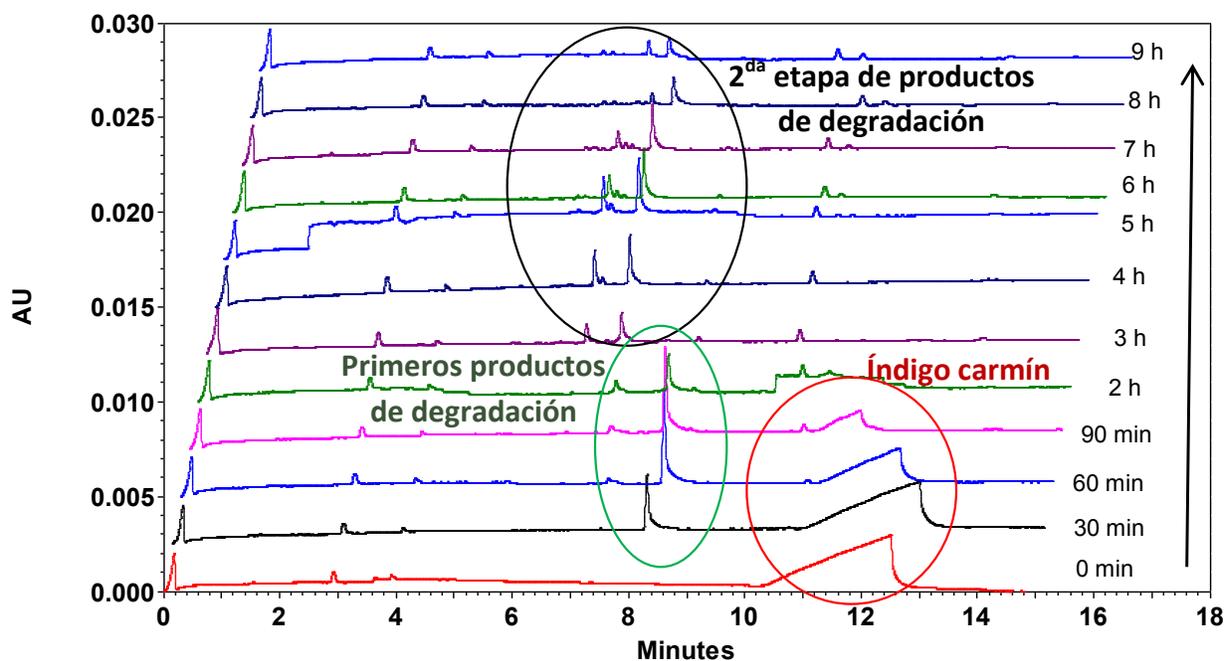


Figura 3.16 Electroferogramas obtenidos durante la degradación de 100 mL de disolución 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en una celda de laboratorio con agitación magnética. Densidad de corriente utilizada: 15 mA cm^{-2} .

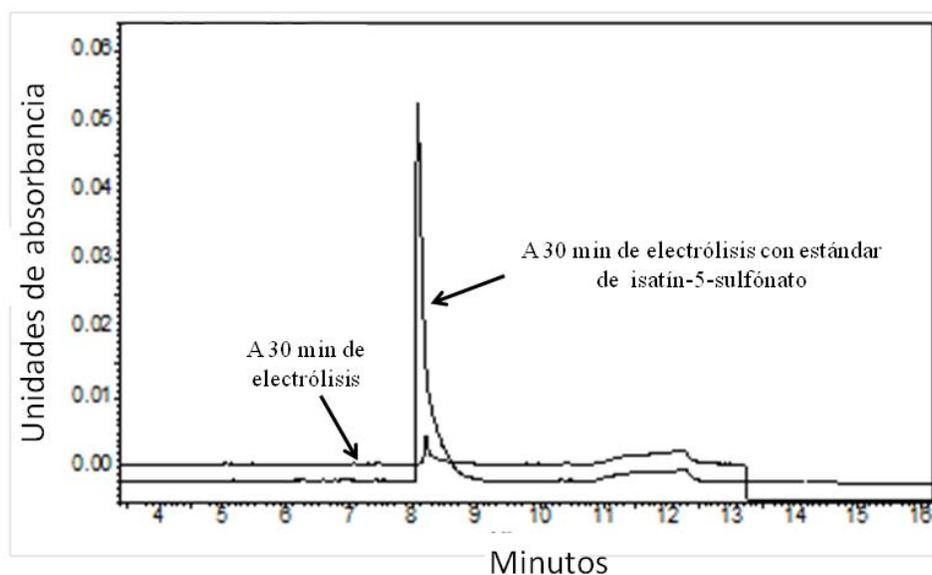


Figura 3.17 Electroferogramas de isatín-5-sulfonato (30 min de electrólisis a 200 nm) durante la electrólisis y con estándar de isatín-5-sufonato (indicado dentro de la gráfica). Electrólisis en una celda de laboratorio.

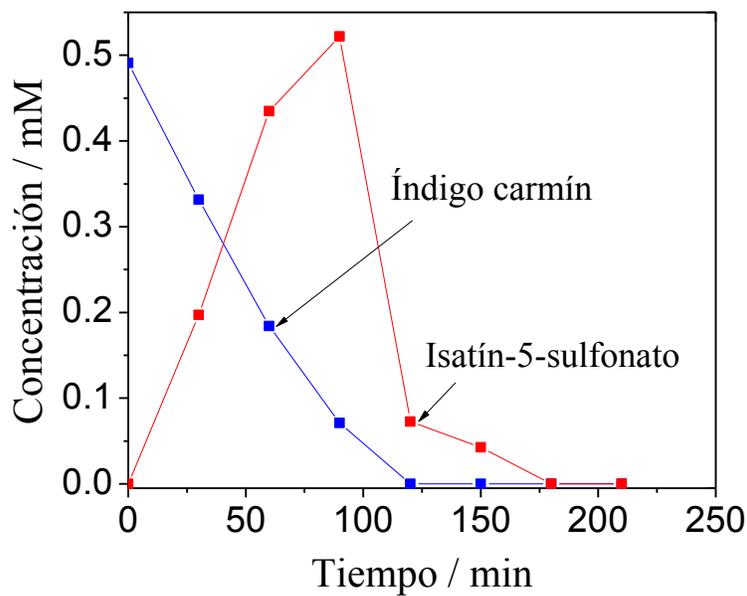


Figura 3.18 Perfil de concentración de índigo carmín e isatín-5-sulfonato, durante la degradación de una disolución 0.5 mM IC en 0.05 M NaCl en una celda de laboratorio con agitación magnética.

Se llevó a cabo la cuantificación de IC y de isatín-5-sulfonato. En la figura 3.18 se muestran las concentraciones de IC e isatín-5-sulfonato obtenidas a partir de los electroferogramas de la figura 3.16. Se observa que conforme pasa el tiempo de electrólisis, el IC va disminuyendo su concentración hasta desaparecer a las dos horas de electrólisis, mientras que el isatín-5-sulfonato incrementa su concentración hasta 0.52 mM a 90 min de electrólisis y después disminuye rápidamente hasta desaparecer a las 3 horas y formar otros productos de degradación, como por ejemplo el 2-nitrobenzaldehído. Con base a lo anterior, se sugiere que durante la electro-oxidación el rompimiento del enlace $-C=C-$ genera el isatín-5-sulfonato (figura 3.19 b), y posteriormente podría formar el 2-nitrobenzaldehído (figura 3.19 c). En las reacciones de la figura 3.19, se presenta el índigo carmín más dos moléculas de hipoclorito para dar dos moléculas de isatín-5-sulfonato y dos de cloruro. Después el isatín-5-sulfonato reacciona con dos moléculas de ion hipoclorito, pierde una molécula de CO y SO_3^- para dar el 2-nitrobenzaldehído (figura 3.19 c).

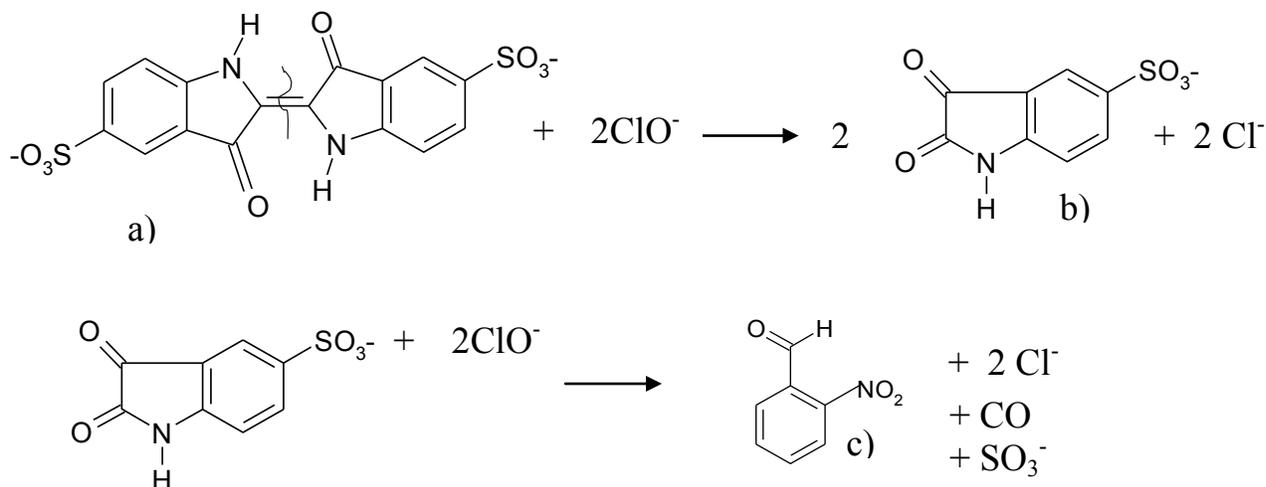


Figura 3.19. Esquema de la molécula de IC durante la oxidación mediante cloro activo usando el DSA de mezcla ternaria. a) índigo carmín, b) isatín-5-sulfonato, c) 2-nitrobenzaldehído.

Considerando que una de las etapas más importantes en la electro-oxidación de IC es el rompimiento del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ para formar el isatín-5-sulfonato, es importante llevar a cabo un estudio cinético del rompimiento $-\text{C}=\text{C}-$ y estimar la constante de velocidad.

3.5.5 Mecanismos de degradación de IC mediante cloro activo

Con los resultados de electroforesis capilar, se confirma la formación del compuesto isatín-5-sulfonato durante la degradación de IC. Sin embargo, falta confirmar el intermediario 2-nitrobenzaldehído y proponer un mecanismo de degradación de IC. Se llevó a cabo un análisis de espectrometría de masas a una muestra de 3 horas de electrólisis de una disolución de IC en 0.05 M NaCl. Se utilizó un equipo Bruker Compass Data Analysis mediante fuente de ionización por electrospray (ESI) en modo negativo.

El espectro de masas de una disolución de IC a 3 horas de electrólisis se muestra en la figura 3.20. Se aprecia que la relación $m/z = 150.88$, se puede relacionar con el 2-nitrobenzaldehído, el cual formará parte en el mecanismo de degradación propuesto en este trabajo. Por otra parte, se buscó compuestos organoclorados (marcas en círculos dentro de

la figura 3.20) en el espectro de masas mediante la relación de la abundancia isotópica del cloro; sin embargo, no se relacionaron compuestos organoclorados en las condiciones manejadas en la técnica de ESI. Es importante señalar que para poder confirmar la presencia de compuestos organoclorados es necesario utilizar una técnica especial en espectrometría de masas para su identificación.

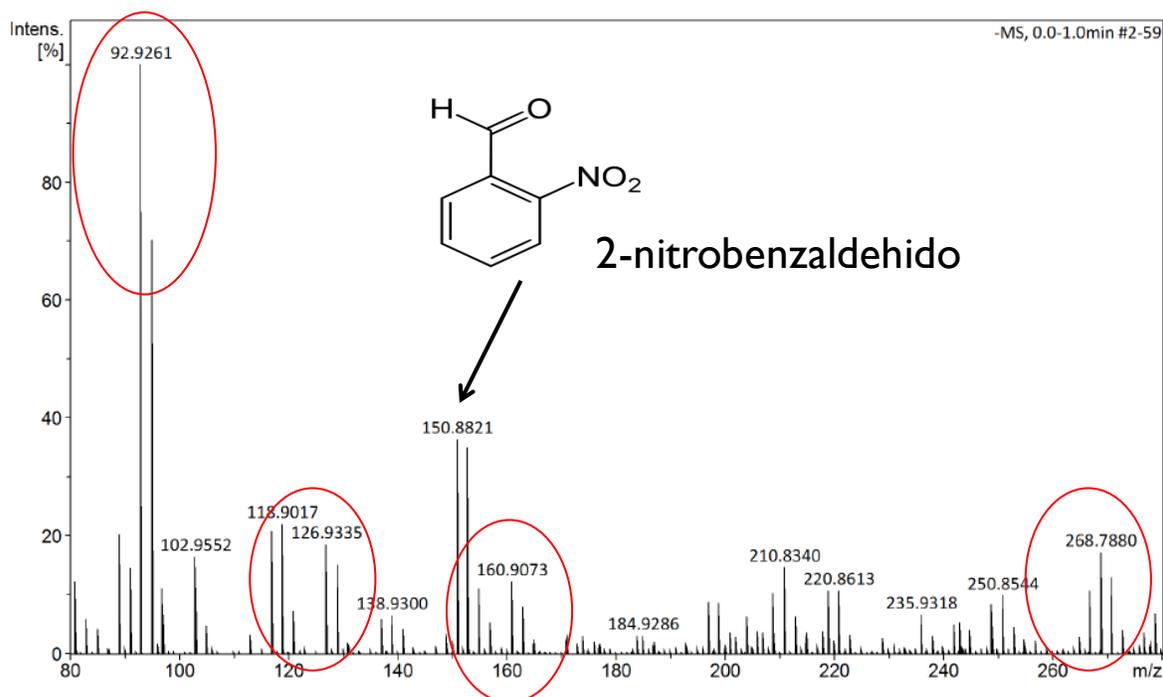


Figura 3.20 Espectro de masas de una disolución residual de IC a 3 horas de electrólisis. Se propone un mecanismo para la degradación de IC mediante cloro activo con ayuda de una revisión bibliográfica y los dos intermediarios que se detectaron, figura 3.21.

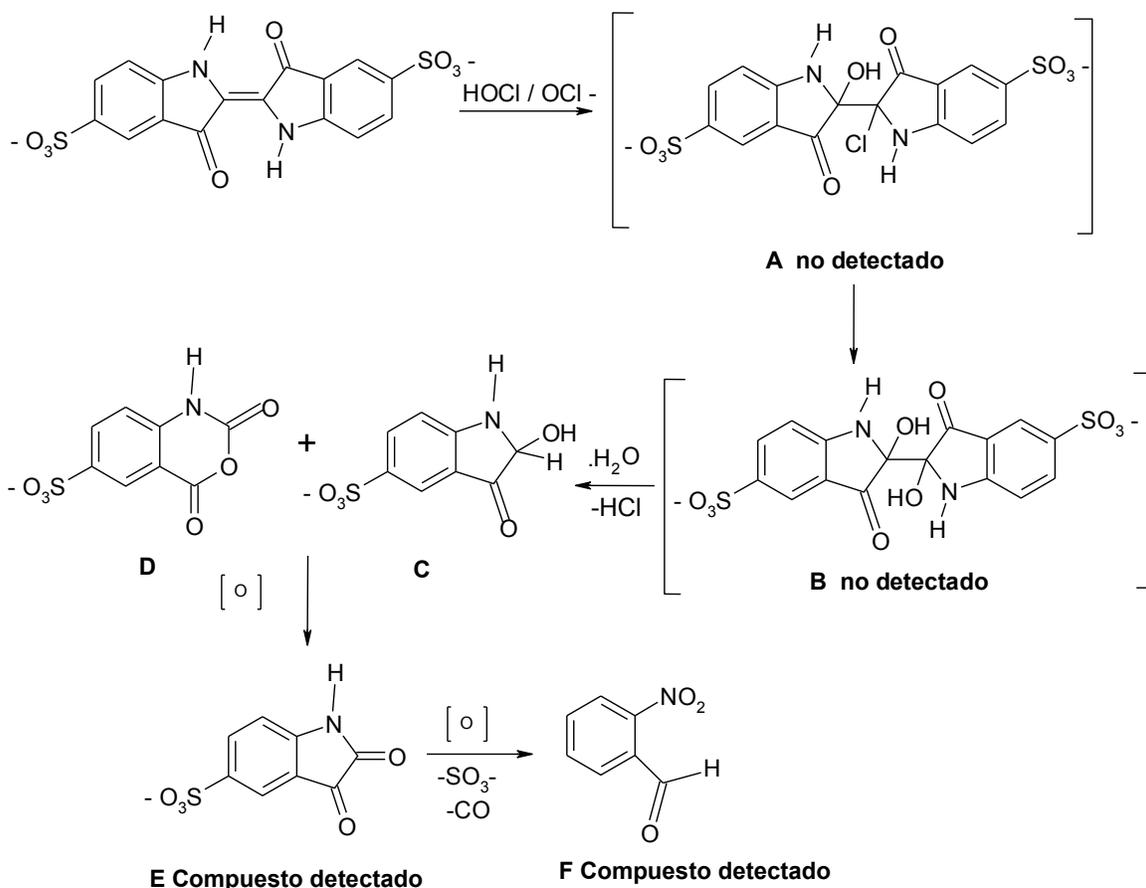


Figura 3.21 Mecanismo de electro-oxidación propuesto para el índigo carmín mediante cloro activo.

El primer intermediario formado es A, el cual se encuentra publicado en la literatura [16], pero desafortunadamente no se pudo detectar en este trabajo, es probable que su tiempo de vida no sea lo suficiente para ser detectado mediante electroforesis capilar y/o espectrometría de masas. El compuesto A en presencia de H₂O pierde HCl para formar la especie B, la cual también es informada en la literatura [16], pero tampoco se pudo detectar en este estudio. Después, la especie B se descompone para formar 2 moléculas, la especie C y D (divulgadas en la literatura pero no detectadas en este trabajo), las cuales en presencia de especies oxidantes forman el isatín-5-sulfonato (compuesto E) [16, 17]. El isatín-5-sulfonato fue detectado y cuantificado mediante electroforesis capilar durante la degradación de IC mediante cloro activo. Y finalmente se propone la oxidación del isatín-5-sulfonato, el cual pierde ion sulfonato, y una molécula de CO para formar el compuesto F (2-nitrobenzaldehído), el cual se identificó mediante espectrometría de masas.

3.6 Conclusiones

El cloro activo generado in situ en un nuevo electrodo DSA Ti/RuO₂- ZrO₂-Sb₂O₅ es capaz de romper los enlaces –C=C– del colorante IC. La disminución del pH durante la degradación de IC es debido a los productos de electro-oxidación de IC. Se mostró que a mayor densidad de corriente mayor disminución de color, cloruros y DQO. No se obtuvo una evidencia clara del efecto del flujo volumétrico a las condiciones trabajadas en el reactor electroquímico tipo filtro prensa. También se obtuvo el consumo energético de las degradaciones en el reactor electroquímico de flujo continuo, el cual es el único reactivo necesario para tratar este tipo de aguas residuales. Se obtuvo la cinética de pseudo-primer orden para la decoloración de disoluciones con colorantes índigo carmín. Mediante electroforesis capilar se confirmó la formación del isatin-5-sulfonato y se cuantificó una concentración de 0.52 mM durante la degradación, también se encontró el 2-nitrobenzaldehído mediante espectrometría de masas con los dos compuestos detectados y una búsqueda en la literatura se propone un mecanismo de degradación de IC mediante cloro activo.

3.7 Referencias

- [1] APHA, AWWA, and WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *American Public Health Association*, (1995), New York, NY.
- [2] C.J. Patton, S.R. Crouch, *Anal Chem*, (1977), **49**, 4464-469.
- [3] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, L. Lartundo-Rojas, I. González, *J Solid State Electrochem*, (2014), **18**, 3153-3162.
- [4] A. Hassan Ali, *Iraqi Nat J Chem*, (2013), **51**, 288-300.
- [5] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J Photoch Photobio A*, (2001), **141**, 47-56.
- [6] D.Ž. Mijin, M.L. Avramov Ivić, A.E. Onjia, B.N. Grgur, *Chem Eng J*, (2012), **204–206**, 151-157.
- [7] E. Butrón, M.E. Juárez, M. Solís, M. Teutli, I. González, J.L Nava, *Electrochim Acta*, (2007), **52**, 6888-6894.
- [8] F.A. Rodríguez, M.N. Mateo, J.M. Aceves, E.P. Rivero, I. González, *Environ Technol*, (2013), **34**, 573-83.
- [9] R. Qu, B. Xu, L. Meng, L. Wang, Z. Wang, *Water Res*, (2015), **68**, 316-327.
- [10] D. Rajkumar, J. Guk Kim, *J Hazard Mater*, (2006), **B136**, 203-212.
- [11] S. Vajnhandl, A.M. Le Marechal, *J Hazard Mater*, (2007), **141**, 329-335.

- [12] M.S. Secula, I. Crețescu, S. Petrescu, *Desalination*, (2011), **277**, 227-235.
- [13] C. Gómez-Solís, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezumaa, L.M. Torres-Martínez, *J Hazard Mater*, (2012), **217–218**, 194-199.
- [14] G. Fischer-Colbrie, J. Maier, K.H. Robra, G.M. Guebitz, *Environ Chem*, (2005), 289-294.
- [15] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *J Catal*, (2001), **201**, 46-59.
- [16] A.P.F.M. De Urzedo, C.C. Nascentes, M.E.R. Diniz, R.R. Catharino, M.N.Eberlin, R. Augusti, *Rapid Commun Mass Sp*, (2007), **21**, 1893-1899.
- [17] A. Kandelbauer, W. Kessler, R.W. Kessler, *Anal Bioanal Chem*, (2008), **390**, 1303-1315.

CAPÍTULO IV

ELECTRO-OXIDACIÓN DE UN COLORANTE AZO,
NEGRO REACTIVO 5

Se ha estudiado la capacidad del nuevo electrodo DSA para la degradación de colorante índigo carmín mediante cloro activo, en este capítulo se pretende llevar a cabo la degradación de un colorante muy utilizado en la industria textil que posee una estructura química más compleja: el negro reactivo 5 (NR5), un colorante tipo azo, figura 4.1. En la literatura se ha informado sobre la fotodegradación del colorante NR5; sin embargo, este tratamiento se lleva a cabo mediante una reducción, y debido a la estructura química de la molécula se pueden formar aminas aromáticas, que son compuestos muy contaminantes. Por otro lado en la oxidación avanzada mediante cloro activo, evita la formación de aminas y/o cloroaminas durante el tratamiento.

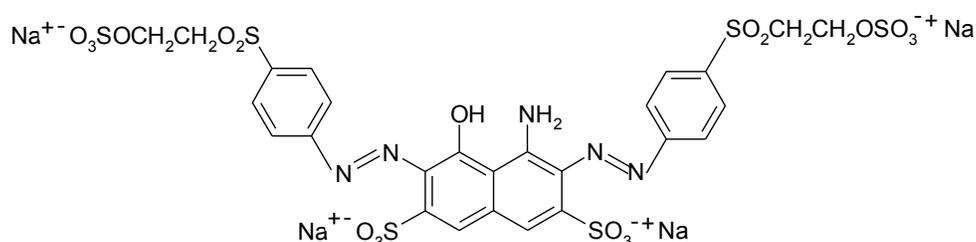


Figura 4.1 Estructura química del colorante azo, negro reactivo 5.

4.1 Espectros de absorción de UV-Visible durante la degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Se llevaron a cabo decoloraciones de las disoluciones modelo en un reactor electroquímico de flujo continuo, instalado con un sistema de recirculación, descrito en la sección 3.1. Se utilizó 1.5 L de disolución modelo con una concentración 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl. Se obtuvieron los espectros de absorción de radiación UV-Visible durante la degradación de los colorantes utilizando un espectrofotómetro de ultravioleta visible Genesys 10S UV-Vis.

4.2 Degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Estudios de macro-electrólisis fueron realizados en el reactor electroquímico de flujo continuo, descrito en la sección 3.1. Se utilizó 1.5 L de disolución modelo 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl. Se manejaron dos flujos volumétricos: 0.8 y 1.6 L min⁻¹ y dos densidades de

corriente: 10 y 20 mA cm⁻². Se tomaron muestras para medir: color, pH, concentración de cloruros y DQO. La concentración de cloruros fue determinada mediante el método argentométrico de Mhor [1]. La demanda química de oxígeno fue obtenida mediante el método colorimétrico a reflujo cerrado [2], modificado con una concentración alta de dicromato de potasio con el objetivo de minimizar el efecto de la presencia de cloruros (por esta razón los tubos Hach no fueron usados), los detalles del método se muestran en el anexo B.

Por otra parte se llevó a cabo un análisis de espectrometría de masas a una muestra residual al final de 6 horas de electrólisis. Se utilizó un equipo Bruker Compass Data Analysis mediante fuente de ionización por electrospray (ESI) en modo negativo.

4.3 Cinética de decoloración de NR5 mediante cloro activo

Se utilizó el sistema de tres electrodos descrito en el apartado 2.1. Se prepararon disoluciones modelo, de 100 mL cada una, de 0.05 M NaCl y negro reactivo 5 con las siguientes concentraciones: 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 mM. Las electrólisis de cada una de las disoluciones preparadas se llevaron a cabo con una densidad de corriente de 15 mA cm⁻².

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Estudio de los espectros de absorción de UV-Vis de degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa

Los espectros de absorción del colorante NR5 durante la degradación mediante cloro activo se muestran en la figura 4.2. Se muestran tres bandas de absorción con máximos significativos en $\lambda = 311, 325$ y 599 nm. Las bandas de absorción a $\lambda = 311$ y 325 nm corresponden a la zona aromática (naftaleno) y $\lambda = 599$ nm a los grupos azo que conforman la molécula del colorante NR5 [3]. Se observa que los máximos de las

bandas de absorción disminuyen desde el inicio del experimento, por lo que el cloro activo formado puede romper los enlaces tipo azo y los grupos aromáticos que conforman la molécula del colorante NR5. Por otro lado, el máximo de la banda de absorción a $\lambda=325$ nm disminuye durante los primeros 50 min de electrólisis y después se incrementa continuamente hasta finalizar el experimento a las 6 horas. Este incremento puede ser debido a la formación de nuevos compuestos durante la degradación de NR5.

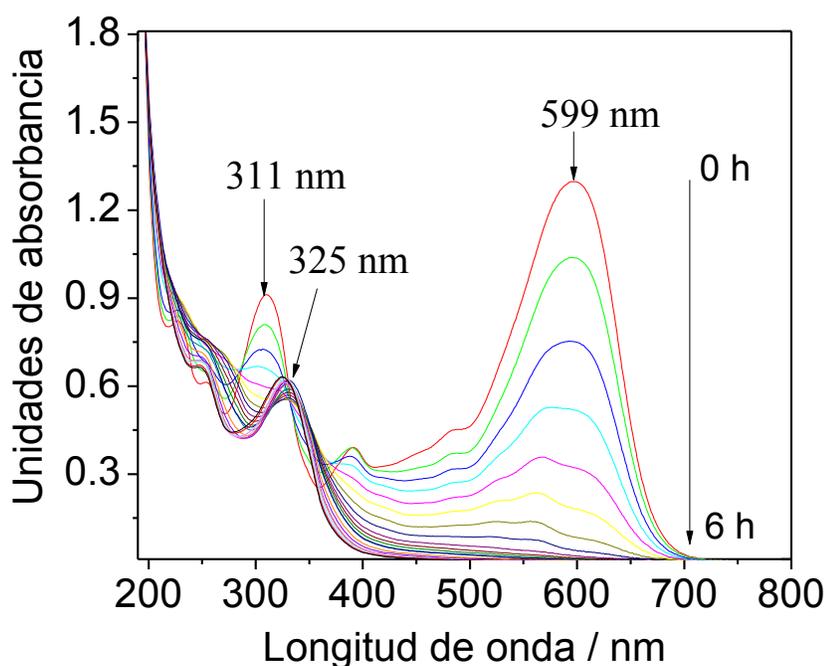


Figura 4.2 Espectros de absorción durante la degradación de 1.5 L de disolución 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl a $j=10$ mA cm^{-2} en un reactor electroquímico tipo filtro prensa.

Con el fin de analizar mejor el comportamiento de los máximos de las bandas de absorción se graficó la variación de los máximos de las bandas de absorción durante la degradación del NR5 en un reactor, figura 4.3, donde se muestra que a $\lambda=599$ nm (zona visible) la disminución de la absorbancia es rápida comparada con las de otras longitudes de onda (zona UV). Por lo tanto un paso importante en la degradación del NR5 es el rompimiento de los dos grupos azo que contiene la molécula (-N=N-); los rompimientos de estos grupos son más fáciles de llevar cabo que el rompimiento de la zona aromática (benceno y

naftalenos) [4]. Es importante notar, en este caso de la degradación del NR5, no se observa una banda de absorción atribuida al hipoclorito como en el caso del colorante IC; sin embargo, la banda de absorción del hipoclorito puede estar cubierta por la banda de absorción a $\lambda=325$ nm, la cual como ya se mencionó puede estar asociada a la formación de nuevos compuestos durante la degradación; sin embargo se necesitan hacer otros análisis para identificar estos compuestos.

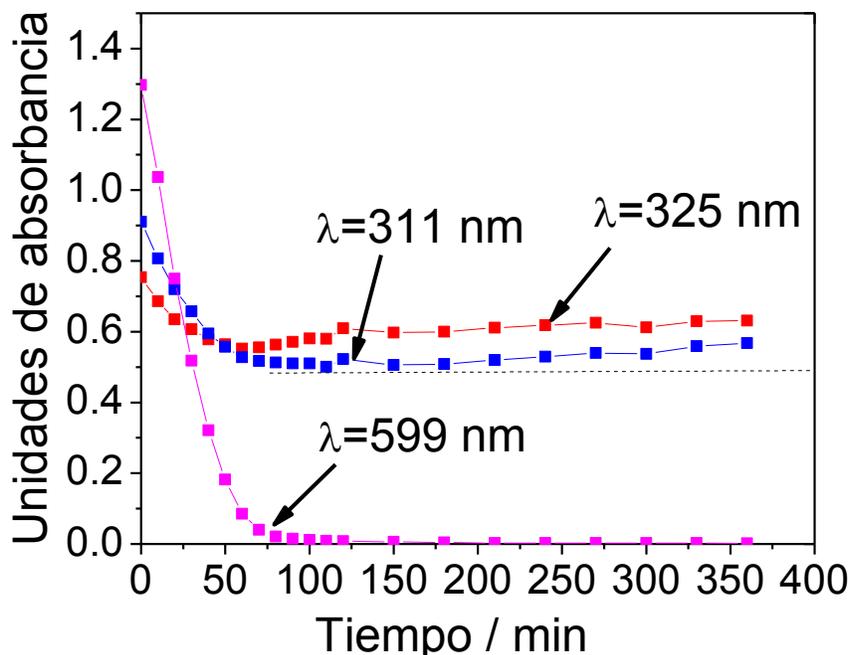


Figura 4.3 Variación de la absorbancia a las longitudes de onda de los máximos de cada banda de absorción durante la degradación de una disolución 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl en un reactor electroquímico tipo filtro prensa.

4.4.2 Degradación de NR5 en un reactor electroquímico tipo filtro prensa de flujo continuo

Con el objetivo de analizar el proceso de degradación bajo condiciones de flujo, en un dispositivo de geometría bien definido que permita su posterior escalamiento, se llevaron a cabo experimentos de degradación de NR5 en un reactor electroquímico de flujo continuo a diferentes densidades de corriente y flujos volumétricos. En la figura 4.4 se muestra el comportamiento de pH y la absorbancia normalizada durante la degradación del NR5. A una $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, figura 4.4 a), el pH disminuye hasta 6.2 y 6.5 a 1.6 y 0.8 L min^{-1} ,

respectivamente, después ambos valores incrementan hasta llegar a un valor cercano a 7.6. Este incremento de pH empieza cuando la absorbancia a 599 nm disminuye a un valor cercano a cero, es decir, cuando se terminan de romper los grupos azo en la molécula del NR5. Un comportamiento similar se obtuvo a una $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, figura 4.4 b), donde a 0.8 y 1.6 L min^{-1} el pH disminuye a valores de 6.5 y 6.6 respectivamente. Después el pH incrementa hasta un valor cercano a 8 para ambos flujos volumétricos. El incremento, empieza cuando la absorbancia es prácticamente cero. La disminución de pH es debido a la formación de productos durante la degradación de NR5. Estos resultados son similares a los obtenidos en el estudio de IC.

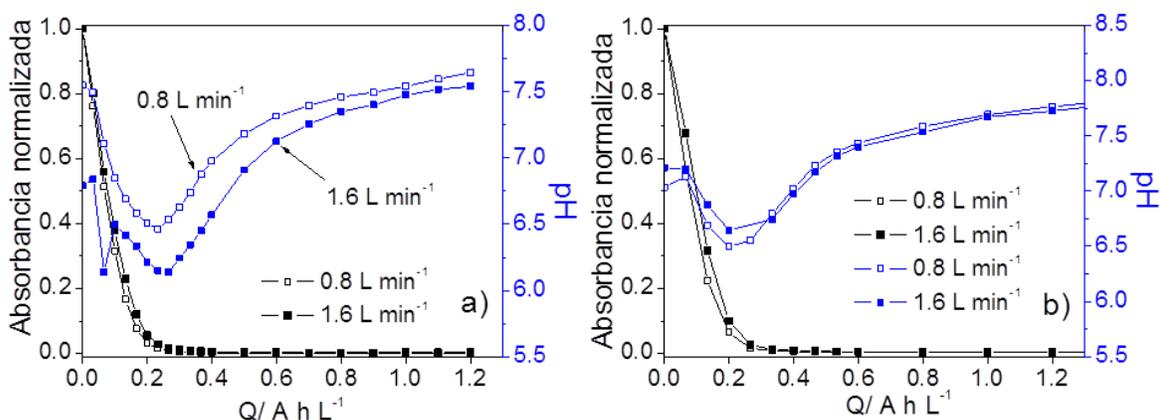


Figura 4.4 Comportamiento del pH y decaimiento normalizado de la absorbancia ($\lambda=599 \text{ nm}$) de 1.5 L de disolución 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, usando un DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. a) $j= 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y b) $j= 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

La eliminación de color en la disolución durante la electrólisis, no significa que la materia orgánica se haya degradado por completo, por lo que se determinó la demanda química de oxígeno (DQO). En la figura 4.5 se muestra la disminución de DQO normalizada a las dos densidades de corriente que se trabajaron. Se muestra que a $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ se obtiene una disminución del 25% aproximadamente, mientras que a una $j= 20 \text{ mA cm}^{-2}$ la disminución es de casi el 80% . Después de una carga de 0.9 A h L^{-1} la disminución de la DQO es más rápida hasta llegar a 2 A h L^{-1} , después la velocidad de decaimiento es más lenta hasta llegar a 2.4 A h L^{-1} . Sin embargo, en estas condiciones son necesarios más experimentos

para estudiar el efecto anterior y determinar si a mayor carga aparecen reacciones que ayudan a degradar la materia orgánica. En ambos casos no se observa un efecto del flujo volumétrico en la velocidad de decaimiento de la DQO.

Adicionalmente, se determinó la disminución normalizada de cloruros durante la electrólisis. La figura 4.5 muestra los resultados, donde a una densidad de corriente $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ se obtiene una disminución del 20 % y a $j=20 \text{ mA cm}^{-2}$ se tiene una disminución del 25 %. En ambos casos, la disminución no se ve afectada por las velocidades de flujo volumétrico empleadas. La disminución de cloruros es debida a las reacciones de oxidación que se llevan a cabo en el electrodo DSA para la formación de cloro activo de acuerdo al mecanismo planteado en el capítulo 3.

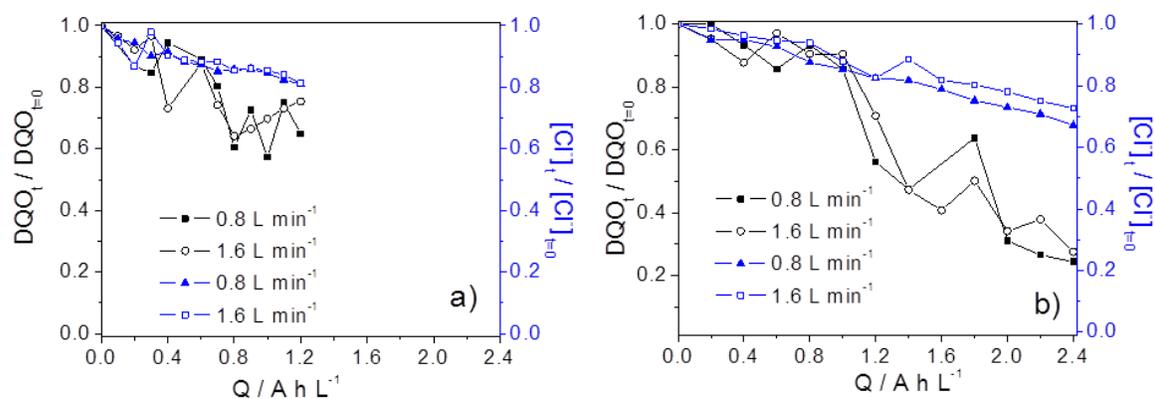


Figura 4.5 Decaimiento normalizado de DQO y concentración de cloruros durante la degradación de NR5, en un reactor electroquímico tipo filtro prensa a) $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ y b) 20 mA cm^{-2} .

Adicionalmente, se determinó la eficiencia de corriente en los experimentos en un reactor electroquímico de flujo continuo. La figura 4.6 muestra los resultados, donde se aprecia que para ambas densidades de corriente (10 y 20 mA cm^{-2}), el flujo volumétrico no afecta significativamente la tendencia de la eficiencia de corriente durante la degradación. Por otra parte se obtienen eficiencias más bajas a la densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} que a 10 mA cm^{-2} ; sin embargo, la eficiencia alcanzada al final es mayor a la densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} . Cabe señalar que los experimentos se llevaron a cabo en un reactor sin división entre el ánodo y el cátodo, por lo tanto, las reacciones de degradación pueden

implicar reacciones en el cátodo. Los bajos valores de eficiencia de corriente son debido a que la corriente no sólo se utiliza en la degradación de la materia orgánica, sino también en reacciones parásitas. Por otro lado, el potencial anódico en experimentos con altas densidades de corriente es mayor por lo que modifica el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno, impactando en la eficiencia de corriente [8].

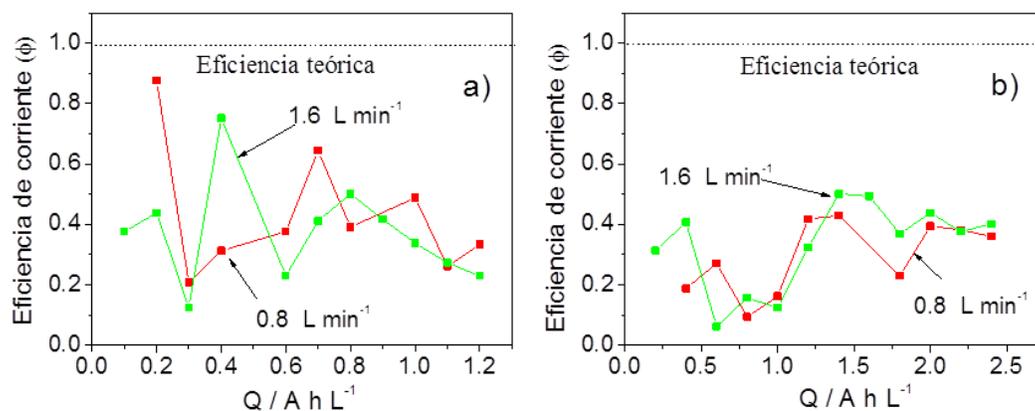


Figura 4.6 Eficiencia de corriente durante la electro-oxidación de disoluciones 0.5 mM NR5 en 0.05 M NaCl en un reactor electroquímico tipo filtro prensa, usando un DSA Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. a) 10 mA cm⁻² y b) 20 mA cm⁻².

La energía consumida durante la degradación de NR5, se determinó utilizando las ecuaciones del capítulo 3. En la tabla 4.2 se muestran los consumos de energía para el decaimiento de color y la electro-oxidación de negro reactivo 5 a diferentes flujos volumétricos y densidades de corriente, donde se aprecia que el consumo de energía casi se duplica al incrementarse la densidad de corriente para el decaimiento de color. Para la electro-oxidación de NR5 el consumo de energía, a un flujo de 0.8 L min⁻¹, aumenta al aumentar la densidad de corriente y, a un flujo de 1.6 L min⁻¹, ocurre lo contrario, estas variaciones, estas variaciones pueden ser debido a fluctuaciones del potencial durante la experimentación. Por otro lado, los valores obtenidos en este trabajo se encuentran en el orden de los informados en la literatura sobre las degradaciones mediante electro-oxidación avanzada [8,9].

Tabla 4.2 Consumo de energía para el decaimiento de color del negro reactivo 5 y electro-oxidación electroquímica.

Flujo volumétrico	Decaimiento de color kW h m ⁻³		Electro-oxidación de negro reactivo 5 kW h kg DQO ⁻¹	
	10 mA cm ⁻²	20 mA cm ⁻²	10 mA cm ⁻²	20 mA cm ⁻²
0.8 L min ⁻¹	1.46	2.82	55.48	80.3
1.6 L min ⁻¹	1.63	2.88	80	72.93

4.4.3 Cinética de decoloración de NR5

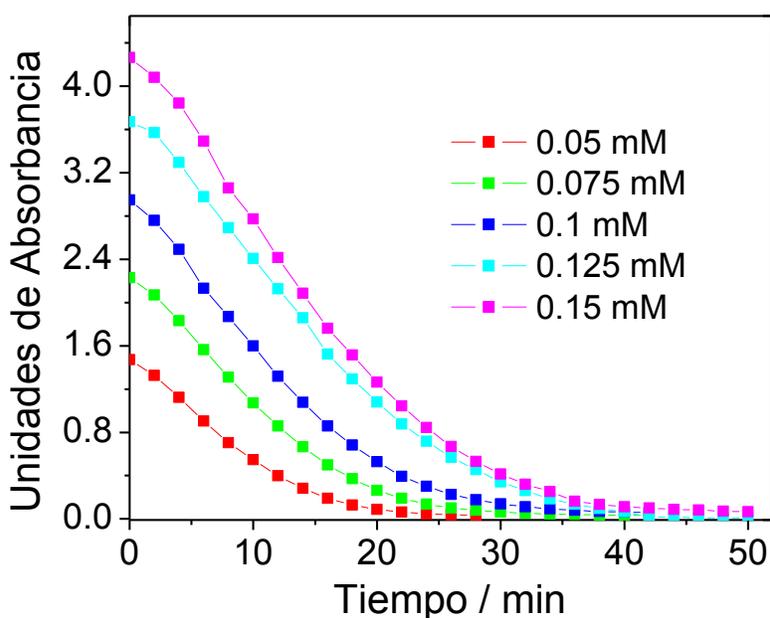


Figura 4.7 Curvas de decoloración de 100 mL durante la electrólisis en una celda de laboratorio, a diferentes concentraciones iniciales de NR5 en 0.05 M NaCl. Densidad de corriente utilizada: 15 mA cm⁻². Los valores de absorbancia se tomaron a $\lambda=599$ nm.

Para el NR5 también es importante hacer un estudio de la cinética de decoloración en la zona visible ($\lambda =599$ nm), correspondientes a los grupos cromóforos (2 grupos azo en la molécula del NR5), en la figura 4.7 se muestra el decaimiento de la absorbancia a $\lambda =599$ nm, durante las degradaciones a diferentes concentraciones iniciales de NR5 en 0.05 M

NaCl. Lo que se observa de la gráfica es que la velocidad de decoloración, relacionada con la pendiente de la línea formada con los datos experimentales, es casi independiente de la concentración del colorante NR5 durante una buena parte de la electrólisis igual que el IC.

Al realizar el tratamiento de los datos, como en el caso del colorante IC, se encontraron dos pendientes en la gráfica de primer orden $-\ln(A_t/A_0)$ contra tiempo (figura 4.8), las que corresponden a dos procesos. Tomando en cuenta que la molécula del NR5 tiene dos grupos tipo azo (responsables de la absorbancia a $\lambda = 599$ nm), es difícil considerar que el rompimiento de los dos grupos tipo azo mediante cloro activo ocurra al mismo tiempo. Para llevar a cabo el rompimiento de los enlaces tipo azo, primero se lleva a cabo uno y después el otro. En este caso se relaciona la primer pendiente mostrada en la figura 4.8 con un primer rompimiento de un grupo azo y la segunda pendiente con la última fragmentación del grupo azo.

Teniendo en cuenta que se obtuvo la absorbancia a una sola $\lambda = 599$ nm, se consideraron las dos pendientes para obtener las constantes aparentes de decoloración, tabla 4.1.

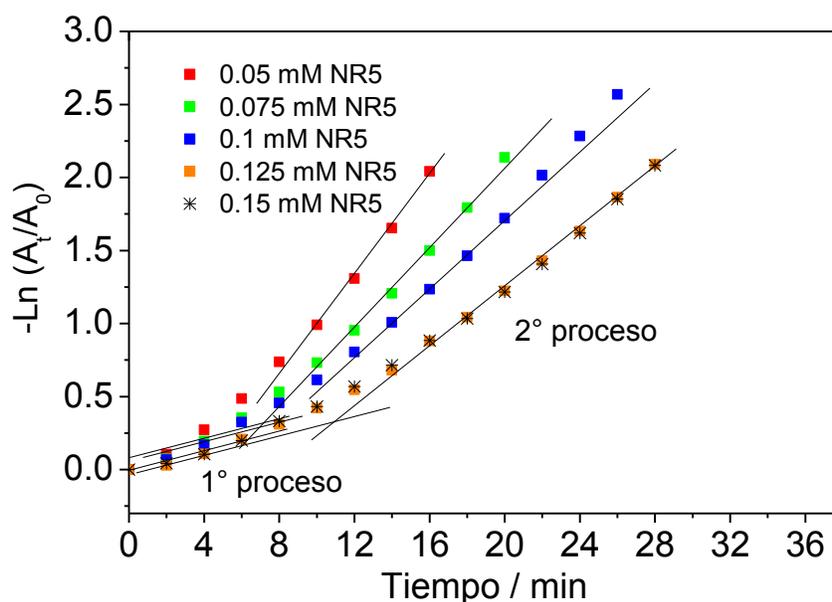


Figura 4.8 Cinética de la decoloración de NR5. Datos experimentales obtenidos con 100 mL de disolución a diferentes concentraciones iniciales de NR5 en 0.05 M NaCl, densidad de corriente 15 mA cm⁻². Los valores de absorbancia se tomaron a $\lambda = 599$ nm.

En estudios previos sobre la decoloración de colorantes, ya se ha mostrado que la cinética es de pseudo-primer orden [5, 6]. Rajkumar y colaboradores [7] muestran la degradación de varios colorantes por medio de la oxidación electroquímica mediada con cloro. Entre los colorantes estudiados por estos autores se encuentra el NR5, para lo cual determinaron la constante de velocidad de decoloración o degradación a partir de una cinética de pseudo-primer orden. Por otra parte Vajnhandl y colaboradores [5], llevaron a cabo experimentos de decoloración utilizando ultrasonido en disoluciones de NR5 y encontraron que la cinética es de pseudo-primer orden. Estudiaron disoluciones del NR5 en un intervalo de concentraciones iniciales de 0.005 a 0.302 mM, y obtuvieron las constantes aparentes de decoloración entre 0.0323 y 0.0043 min⁻¹. Estos valores están en el orden de magnitud de las constantes obtenidas en este trabajo, tabla 4.1, donde las constantes de decoloración aparente disminuyen con el incremento de la concentración inicial del colorante NR5.

Tabla 4.1 Constantes de decoloración del colorante negro reactivo 5.

Concentración de NR5 / mM	Constante de decoloración aparente de NR5, k / min ⁻¹
0.05	0.1282
0.075	0.1073
0.1	0.1003
0.125	0.0759
0.15	0.075

4.4.4 Mecanismos de degradación de NR5 mediante cloro activo

Como se ha mostrado en los espectros de absorción, el primer rompimiento de la molécula del NR5 es en los grupos azo, por lo que se propone el mecanismo de la figura 4.9, donde el rompimiento del NR5 que corresponde a los dos grupos azo que tiene la molécula [10] produce los compuestos A y B indicados en la figura. Posteriormente el compuesto A pierde un OH para dar el producto C; éste último pierde un CH₃ para dar el compuesto E.

Por otra parte, el compuesto B pierde amoníaco para dar el compuesto D. Estos compuestos han sido reportados en la literatura [11]

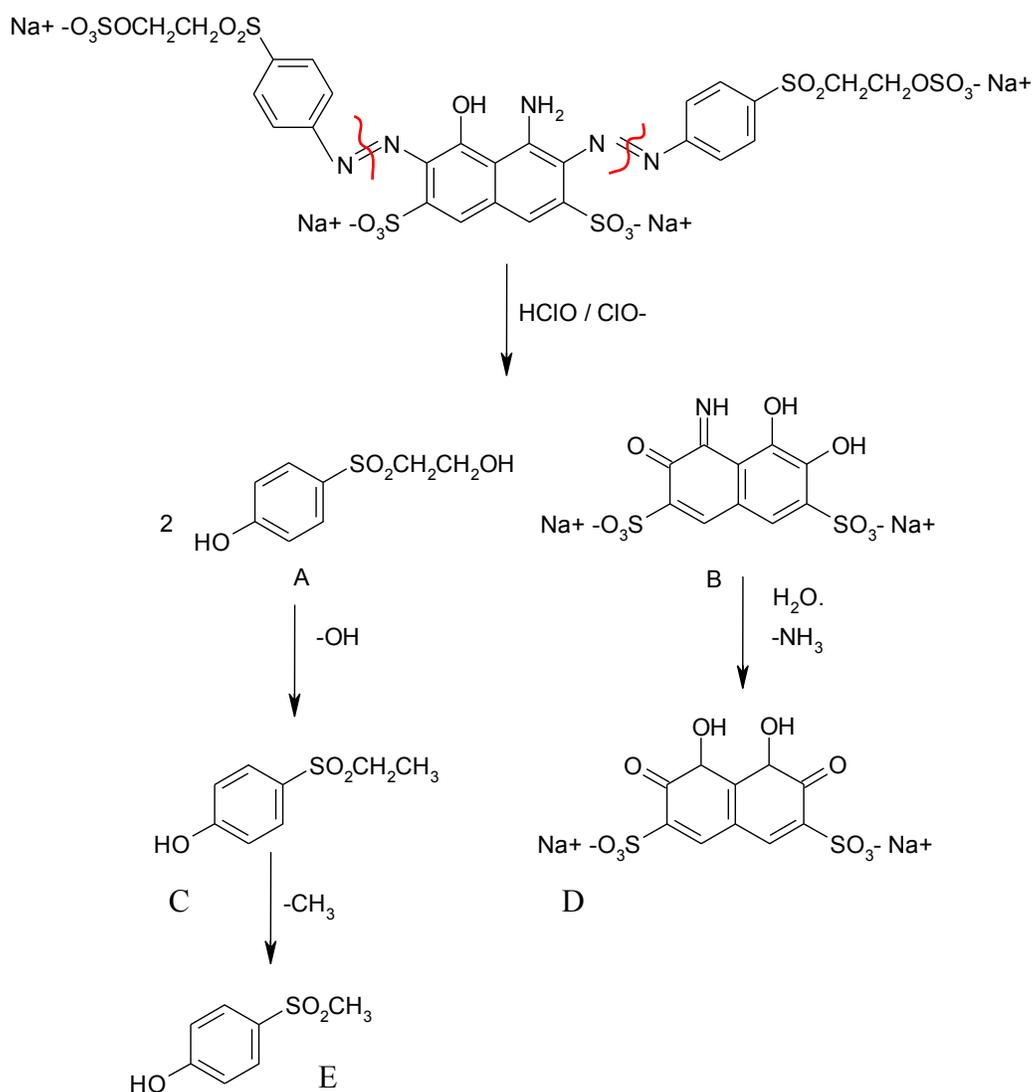


Figura 4.9 Mecanismo de degradación de NR5, mediante cloro activo.

Con el objetivo de descartar la formación de compuestos organoclorados durante la degradación del NR5 mediante cloro activo, se realizó un análisis de espectrometría de masas. En la figura 4.10 se muestra el espectro de masas a 9 horas de electrólisis de una disolución de NR5, donde con base a la abundancia isotópica del cloro, se buscó la presencia de picos característicos de compuestos organoclorados (círculos dentro de la

figura 4.10). Sin embargo, con los estudios obtenidos de espectrometría de masas ESI, no se identificaron picos característicos de compuestos organolcorados. Es importante señalar que al igual que en el caso del IC, es necesario un estudio especial para la identificación de este tipo de compuestos tóxicos. Por otro lado, en un trabajo previo publicado [8], donde se utilizó un DSA Ti/IrO₂-SnO₂ dopado con Sb₂O₅ para degradar IC en medio de cloruros, no se encontraron compuestos organoclorados, lo cual coincide con otro trabajo publicado [12].

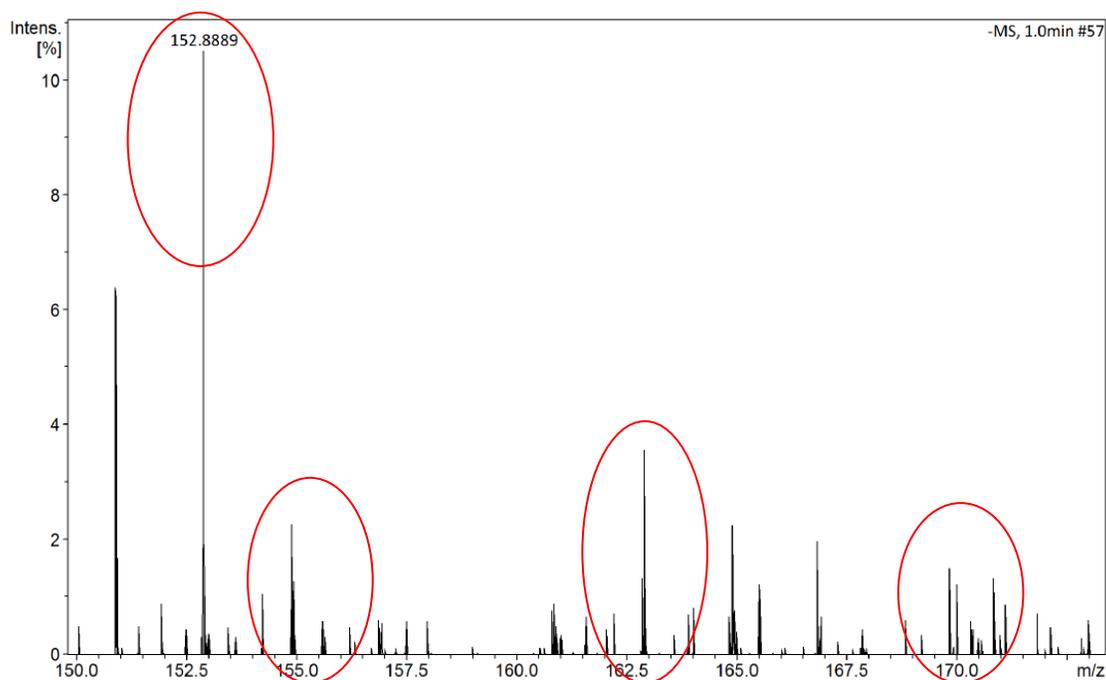


Figura 4.10 Espectro de masas de una disolución residual de NR5 de 9 horas de electrólisis.

4.5 Conclusiones

El cloro activo generado in situ en el nuevo DSA Ti/ RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅ puede romper grupos azo en la molécula del colorante negro reactivo 5. Se encontró que la cinética de decoloración es de pseudo-primer orden en un intervalo de concentración inicial de 0.05 a 0.15 mM NR5. Los resultados en el reactor electroquímico de flujo continuo muestran que a mayor densidad de corriente ($j=20 \text{ mA cm}^{-2}$) se obtiene menor DQO, mayor eficiencia de corriente final (6 h de electrólisis) y un consumo de energía que depende del flujo. Mediante espectrometría de masas se mostró que los residuos de las aguas tratadas no

forman compuestos organoclorados mediante la electro-oxidación con cloro activo formado con el nuevo electrodo DSA Ti/ RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅.

4.6 Referencias

- [1] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, *J Phys Chem*, (2001), **105 B**, 4623-4628.
- [2] M.T. León, G.G. Pomposo, G.J. Suárez, S.S. Vega, *Portugaliae Electrochim Acta* (2009), **27**, 227-236.
- [3] N.H. Ince, G. Tezcanlı, *Dyes Pigments*, (2001), **49**, 145-153.
- [4] M.S. Lucas, C. Amaral, A. Sampaio, J. Peres, A. Dias, *Enzyme Microb Tech*, (2006), **39**, 51-55.
- [5] S. Vajnhandl, A. M. Le Marechal, *J Hazard Mater*, (2007), **141**, 329-335.
- [6] N. Ghows, M.H. Entezari, *Ultrason Sonochem*, (2013), **20**, 386-394.
- [7] D. Rajkumar, J. Guk Kim, *J Hazard Mater*, (2006), **B136**, 203-212.
- [8] F.A. Rodríguez, M.N. Mateo, J.M. Aceves, E.P. Rivero, I. González, *Environ Technol*, (2013), **34**, 573-83.
- [9] E. Butrón, M.E. Juárez, M. Solís, M. Teutli, I. González, J.L Nava, *Electrochim Acta*, (2007), **52**, 6888-6894.
- [10] X. Wang, X. Cheng, D. Sun, *Appl Microbiol Biotechnol*, (2008), **80**, 907-915.
- [11] A.J. Méndez-Martínez, M.M. Dávila-Jiménez, O. Ornelas-Dávila, M.P. Elizalde-González, U. Arroyo-Abad, I. Sirés, E. Brillas, *Electrochim Acta* (2012), **59**, 140-149.
- [12] C.R. Costa, F. Montilla, E. Morallón, P. Olivi, *Electrochim. Acta*, (2009), **54**, 7048-7055.

CONCLUSIONES GENERALES

Uno de los problemas de contaminación de agua, particularmente grave, es el ocasionado por los efluentes de la industria textil y unos de los colorantes más utilizados en esta industria son el índigo carmín y el negro reactivo 5, los cuales son considerados compuestos contaminantes refractarios a la degradación por medios biotecnológicos. Con la investigación realizada se puede afirmar que la degradación de estos colorantes mediante electro oxidación avanzada presenta ventajas con respecto a otras tecnologías de tratamiento, debido a que no necesita la adición de nuevas sustancias ni genera lodos de desecho, sólo requiere energía eléctrica. En particular, la degradación de los colorantes vía cloro activo generado *in situ* con electrodos DSA es una alternativa que utiliza ventajosamente las sales de cloruro de sodio presentes en los efluentes textiles. Otros electrodos, como los de diamante dopado con boro (BDD), que trabajan a potenciales más altos, generan especies oxidantes fuertes que propician la formación de compuestos organoclorados y experimentan corrosión en estos medios con cloruros.

La caracterización por SEM-EDS, XRD y XPS de los electrodos DSA preparados en este trabajo permitió determinar el tipo de material de un nuevo electrodo DSA, estableciéndose la siguiente fórmula: Ti/RuO₂-ZrO₂ dopado con Sb₂O₅. Una de las principales conclusiones del trabajo es que este electrodo ternario formado con el electrocatalizador RuO₂, el dispersante ZrO₂ y el dopante Sb₂O₅ permite generar cloro y posteriormente cloro activo, el cual es capaz de degradar los colorante índigo carmín y negro reactivo 5. Más aun, el cloro activo se genera en una proporción mayor a la proporción de electrocatalizador presente en el recubrimiento del electrodo por lo que la combinación de los componentes RuO₂-ZrO₂-Sb₂O₅ produce un efecto electrocatalítico adicional al del RuO₂ solo. Este efecto se produce independientemente de que el electrodo ternario exhibe una mayor área electroactiva a la de un electrodo preparado únicamente con RuO₂, ocasionada porque la presencia del dispersante ZrO₂ promueve la formación de una superficie rugosa y agrietada. Adicionalmente, la presencia del ZrO₂ mejora significativamente la durabilidad de electrodos basados en RuO₂, estimándose un tiempo de vida de 18 años a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻².

La degradación de los colorantes es un proceso mediado por cloro activo e involucra el transporte de los iones cloruro hacia la superficie del ánodo donde se oxidan para formar cloro (y posteriormente cloro activo) en una reacción en competencia con la oxidación de agua. El uso de un reactor de flujo continuo tipo filtro prensa con bajas desviaciones de flujo permite mantener un control sobre el transporte de masa de tal manera que es posible estudiar la degradación de los colorantes bajo condiciones (velocidad del electrolito, concentración, pH y potencial) homogéneas sobre el electrodo. La aplicación del nuevo electrodo DSA de mezcla ternaria para la generación de cloro activo y la degradación de índigo carmín y negro reactivo 5 en el reactor de flujo continuo tipo filtro prensa resultó ser una opción efectiva para el tratamiento de esta clase de efluentes que además puede ser escalada a versiones piloto e industriales del proceso. La efectividad del reactor, equipado con el electrodo ternario, se estableció con base en los resultados del estudio experimental de la degradación: se logró la decoloración total de disoluciones que simulan efluentes de la industria textil y se encontró una disminución de hasta el 80 % de DQO a una $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ para el IC; el consumo energético fue de 6.64 y 20.72 kW h m^{-3} para $j = 10$ y 20 mA cm^{-2} para NR5, los cuales son competitivos para su aplicación a nivel industrial.

De acuerdo a lo anterior se observa que el objetivo general y los objetivos específicos se cumplieron completamente, sin embargo, es importante mencionar que el proceso de degradación con cloro activo utilizando electrodos DSA, y en particular el electrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado con Sb_2O_5 , requiere investigaciones posteriores para identificar el mecanismo de degradación y llevar a cabo un estudio más amplio de las variables de operación del reactor y su efecto en los parámetros de desempeño tales como: eficiencia de carga, consumo de energía, rendimiento espacio-tiempo y las características del agua producida, entre otras.

Anexo A Compensación Óhmica

Se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica con y sin compensación de la caída óhmica. Se utilizó un sistema de tres electrodos, como: ánodo carbón vítreo, como cátodo una barra de grafito, como referencia un electrodo de calomel saturado (0.241 V vs. SHE). Se utilizaron 50 mL de solución 4 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 1 M $NaNO_3$. Los voltamperogramas cíclicos se realizaron a partir del OCP con dirección catódica en un intervalo de 0.091 a 1.041 V vs. SHE. Se utilizaron diferentes velocidades de barrido: 20, 50, 80, 110, 140, 170 y 200 mV/s sin agitación. Se utilizó un potenciostato BioLogic Scienc Instrument SP-150, en donde se logró compensar una caída óhmica del 85 % (recomendado por el equipo con el objetivo de evitar oscilaciones en el instrumento).

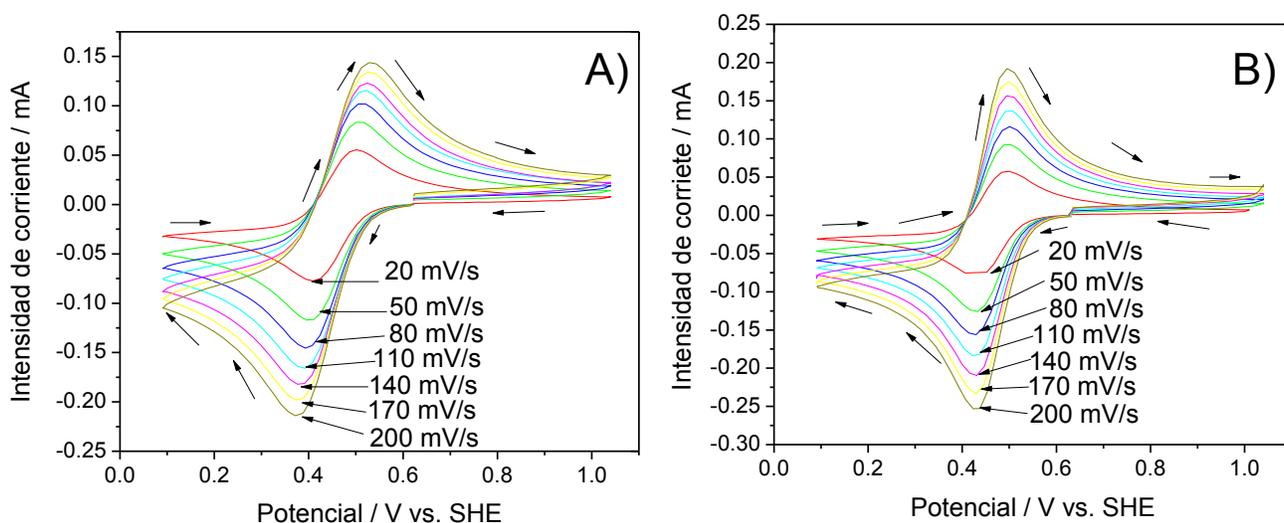


Figura 1 Voltamperogramas cíclicos, A) sin compensación y B) con compensación. Ánodo de carbón vítreo, en un medio 4 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 1 M $NaNO_3$, a diferentes velocidades de barrido.

En la figura 1 A) y B) se muestran los voltamperogramas cíclicos sin compensación y con compensación de la caída óhmica respectivamente. En los voltamperogramas cíclicos sin compensación, figura 1 A), los potenciales de los picos de oxidación y reducción van aumentando y disminuyendo respectivamente conforme la velocidad de barrido aumenta,

mientras que cuando se compensa la caída óhmica los potenciales de los picos de oxidación y reducción no cambian mucho conforme la velocidad de barrido aumenta.

En la figura 2 se muestra el logaritmo de la velocidad de barrido contra el potencial de pico (anódico y catódico) obtenido de los voltamperogramas cíclicos de la figura 1 A) y B). Donde se muestra lo antes mencionado pero ahora con valores numéricos. Cuando se compensa la caída óhmica (líneas azules), los valores de potencial prácticamente no varían (valores cerca de 0.5 V vs. SHE) conforme va cambiando la velocidad de barrido. A diferencia cuando no se compensa la caída óhmica los valores de potencial van variando conforme se aumenta la velocidad de barrido (líneas rojas), para el caso anódico el potencial se hace más positivo y para el catódico se hace menos positivo conforme va aumentándose la velocidad de barrido.

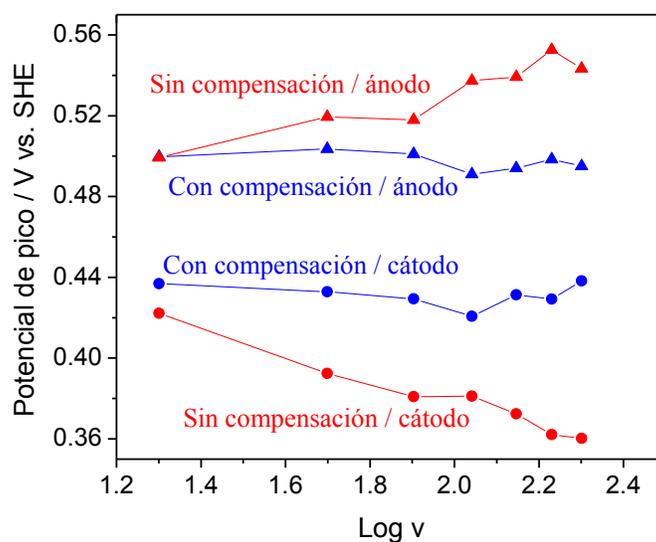


Figura 2 Logaritmo de la velocidad de barrido (v) contra el potencial de pico anódico y catódico, con y sin compensación óhmica. Datos tomados de los voltamperogramas cíclicos de la figura 1.

En la figura 3 A) se muestra las tendencias con y sin compensación de la caída óhmica del logaritmo de la velocidad de barrido contra la diferencia de potencial (ΔE), en un sistema ideal todos los valores de ΔE deberían ser 0.059 V. Sin embargo, valores entre 0.06 y 0.07 se obtuvieron cuando se compensa la caída óhmica, (compensación del 85%), prácticamente independiente de la velocidad de barrido, mientras que cuando no se

compensa los valores de ΔE va aumentando conforme se aumenta la velocidad de barrido. En la figura 3 B) se muestra las tendencias del logaritmo de la velocidad de barrido contra la razón del pico anódico y el catódico, que en un sistema ideal debería ser 1 a las diferentes velocidades de barrido. Sin embargo cuando se compensa la caída óhmica se obtienen valores cercanos a la unidad que cuando no se compensa.

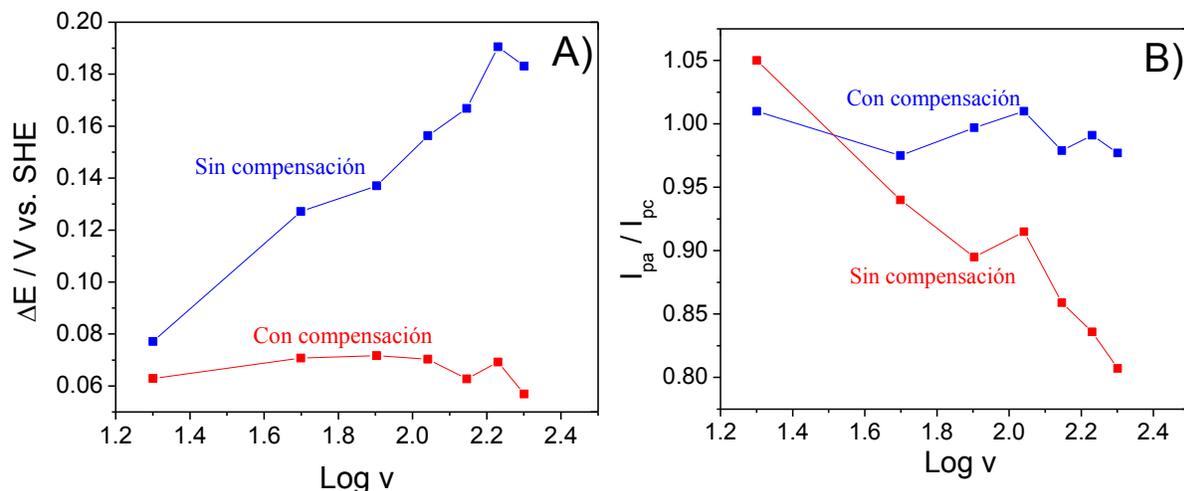


Figura 3 A) Logaritmo de la velocidad de barrido (v) contra la diferencia de potencial (ΔE). B) Logaritmo de la velocidad de barrido (v) contra la razón de intensidad de corriente de pico anódico y el pico catódico, tomando en cuenta la línea base. Datos tomados de los voltamperogramas cíclicos de la figura 1 de este apéndice.

En conclusión los resultados obtenidos en las cuatro figuras mostradas en este apéndice muestran cuando un sistema se compensa y cuando no se compensa la caída óhmica. El sistema compensado mostró desviaciones, las cuales pueden ser debido a que el sistema sólo compensó un 85 % de la caída óhmica y otro factor que puede afectar es el error experimental.

Anexo B
Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Preparación de la disolución digestora.

1. En una estufa secar un recipiente con 50 g de $K_2Cr_2O_7$ durante 2 h a 103 °C; posteriormente, se deja enfriar en un desecador a vacío por 3 horas.
2. Pesar 42.256 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente secado y frío.
3. En un matraz erlenmeyer de 1000 mL, envuelto en papel aluminio, adicionar 500 mL de agua destilada, posteriormente, con agitación agregar poco a poco los 42.256 g de $K_2Cr_2O_7$ hasta que se disuelva totalmente, a 40°C máximo.
4. Una vez disuelto, pesar 33.3 g de $HgSO_4$ y se adiciona poco a poco a la disolución y agitar el sistema hasta que se disuelva en su totalidad.
5. El sistema se coloca en un baño de hielo dentro de una campana de extracción, agregar poco a poco 167 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, con agitación suave.
6. Enfriar la disolución y se aforar a 1 L con agua desionizada. Envolver el matraz aforado on papel aluminio y si todavía presenta precipitado, dejar con agitación hasta que se disuelva todo el precipitado. (Se etiqueta con fecha de elaboración y nombre de la disolución, “disolución digestora”, la caducidad es de tres meses después de la fecha de elaboración).

Preparación de la disolución catalizadora.

En otro matraz erlenmeyer de 1000 mL, envuelto en papel aluminio, agregar 400 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, posteriormente se agrega poco a poco y con agitación sulfato de plata (Ag_2SO_4), hasta que se disuelva completamente.

Dejar agitando a velocidad mínima durante 1 ó 2 días para que se disuelva totalmente, luego se afora con H_2SO_4 concentrado a 1 L en un matraz aforado con papel aluminio. Se

etiqueta con fecha de elaboración y nombre de la disolución, “disolución catalizadora”, (tiene una caducidad de tres meses después de la fecha de elaboración).

Nota. Se recomienda usar guantes en todos los experimentos para evitar quemaduras, ya que se trabaja con ácido concentrado.

Preparación de la muestra.

1. Homogenizar la muestra a la cual se le va a determinar la DQO.
2. Tomar 2 mL de la muestra y se coloca en un tubo con tapa roscada.
3. Adicionar 1 mL de la disolución digestora y 2 mL de la disolución catalizadora. Se tapa perfectamente y se agita con suavidad, posteriormente se abre para dejar salir los gases generados, lo anterior se repite tres veces.

Nota 1: Primero se debe de adicionar los 2 mL de la muestra, posteriormente 1 mL de disolución digestora y finalmente 2 mL de la disolución catalizadora.

5. Preparar un blanco para calibrar el espectrofotómetro. El blanco consiste en 2 mL de agua desionizada, 1 ml de disolución digestora y 2 mL de disolución catalizadora.
6. Colocar los tubos de las y el blanco en una estufa para tubos de ensayo previamente calentada a 150 °C, se deja la digestión durante 2 h.
7. Posteriormente, retirar las muestras y el blanco de la estufa y se dejan enfriar a temperatura ambiente.
8. Una vez que las muestras están a temperatura ambiente, medir la absorbancia de cada muestra en un espectrofotómetro calibrado con un “blanco” a una longitud de onda máxima de $\lambda=600$ nm.

Nota 2: Si algunas muestras que se les va a leer la absorbancia después de enfriarse o manipularse presentan turbidez o un precipitado blanco se recomienda centrifugar y posteriormente hacer las lecturas

9. Tomar las lecturas, y realizar los cálculos necesarios para la determinación de la DQO en $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de disolución.

Preparation and characterization of Sb_2O_5 -doped $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ for dye decolorization by means of active chlorine

E. A. Rodríguez · E. P. Rivera · L. Larrondo-Rojas ·
I. González

Received: 4 March 2014 / Revised: 20 June 2014 / Accepted: 23 June 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Textile industry is one of the major generators of wastewaters containing recalcitrant compounds such as dyes that jeopardize public health and environment. Electro-oxidation is an alternative method for treating recalcitrant compounds, and the key element for efficient degradation is the adequate use of dimensionally stable anode (DSA) electrodes to efficiently generate active chlorine, which degrades dyes contained in effluents into more environment-friendly compounds. This work is thereby aimed at preparing a novel DSA electrode for efficient generation of active chlorine. Two different dimensionally stable anodes (Ti/RuO_2 and Sb_2O_5 -doped $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$) were prepared and then characterized by grazing incidence X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy, which corroborated the presence of RuO_2 , ZrO_2 , and Sb_2O_5 . The comparison of electroactive areas, assessed by chronoamperometry, showed that Zr helps increase the area of the porous electrode facilitating the formation of active chlorine. Active chlorine formation was further studied by cyclic voltammetry that revealed a reduction peak attributed to chlorine (product of chlorine oxidation). Additionally, decolorization of model solutions that simulate textile effluents containing indigo carmine and reactive black 5 in media with and without chlorides was performed. In the chloride-

containing medium, decolorization occurred at a faster rate than in the presence of sulfate. Decolorization of carmine indigo and reactive black 5 in the chloride-containing medium took 10 min and 2 h, respectively. In conclusion, the DSA electrode made of Sb_2O_5 -doped $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ can efficiently generate the active chlorine for degradation of recalcitrant compounds.

Keywords Active chlorine · DSA · Indigo carmine · Reactive black 5 · Electrooxidation

Introduction

The large amount of industrial wastewaters contaminated with dyes used in textile processes is a very serious environmental problem owing to the toxicity and biorefractory properties of these organic pollutants. There are several methods for remediation of wastewaters polluted by recalcitrant compounds, such as biological treatment, coagulation-flocculation, ozonation, and electrochemical oxidation. Among the treatments that have been analyzed, electrochemical oxidation is one of the most promising methods because it does not require additional reagents nor it generates secondary residues. A great deal of studies has been reported on different organic compounds such as surfactants, dyes, herbicides, pesticides, phenols, formaldehyde, formic acid, antibiotics, and p-cresol [1]. Also, electrodes made of different materials have been studied among which the boron-doped diamond (BDD) electrodes stand out due to their excellent properties and capacity to form $\cdot\text{OH}$ radicals. However, in the case of textile effluents, it is important to note that during the process of dyeing, textile industry uses salts like sodium sulfate (Na_2SO_4) and sodium chloride (NaCl), the latter being the most commonly used for economic reasons. The salts contained in the effluents can be used as supporting electrolyte [2] for electrochemical

E. A. Rodríguez · E. P. Rivera (✉)
Departamento de Ingeniería y Tecnología, Facultad de Estudios
Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México,
Edif. México 54740, México
e-mail: privera@egymex.com

L. Larrondo-Rojas
Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias y Micro y
Nanotecnologías, UPALM, Zacatenco, México D.F., México

I. González
Departamento de Química, Universidad Autónoma de México
04510, México

treatment, or, as in the case of NaCl, to produce "active chlorine." In this last case, the presence of chlorides in the medium can be advantageously used to produce active chlorine (hypochlorite ion, ClO^- , and chlorine, Cl_2), which is a strong oxidizing agent, able to oxidize organic matter [3]. When chloride-containing dye effluents are treated by electro-oxidation, the HDD electrodes have shown some inconveniences such as shorter duration of electrodes [4], lower efficiency (compared to a saline medium) and formation of chlorates [5], and organochloride compounds [6–8]. On the other hand, dimensionally stable anodes (DSAs) have been studied for degradation of (oxidation) compounds, because they consume less energy than HDDs due to their lower potential. Likewise, it has been reported that DSAs may generate active chlorine much more efficiently than HDDs [9]. Muñoz et al. [4] reported an organic matter degradation in a real sample using a filter press reactor, and a $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$ DSA as anode. The study shows that an increasing amount of NaCl in the solution, a higher rate of decolorization is achieved. Da Silva et al. [10] showed the degradation of several dyes by means of three different electrodes: $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, and $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$. Among them, $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ was found to be the most effective in degrading organic matter. The experiment was carried out in a laboratory cell in the presence and absence of NaCl, and degradation in a chloride medium was found to be the fastest. It has been reported that oxidation of the active blue 19 (azo dye) by means of active chlorine in a lab reactor occurred when a DSA mesh ($\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$) was used as the anode [11]. It was also found that the higher current density and NaCl concentration, the higher the degradation rate of organic matter; however, no organochloride compounds were found in this study. Other studies in which $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3$ and $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ electrodes were used for indirect oxidation of acid orange 7 dye by means of active chlorine showed that no chlorinated compounds were generated [12]. However, there are studies such as that of Punzani et al. [13], who have reported electrochemical oxidation of 2-nitrophenol using a Ti-Ru-Sn ternary oxide DSA, where the analysis of oxidation products showed the formation of organochloride compounds, which were completely oxidized by the end of the experiment.

The DSAs are prepared generally by using a titanium substrate coated with metal oxides. In most DSA electrodes, RuO_2 and/or IrO_2 oxides are used because of their electrocatalytic properties for active chlorine formation and good conductivity. It has also been found that IrO_2 is an excellent electrocatalyst for oxygen evolution in sulfate-containing medium [14], whereas RuO_2 is a good electrocatalyst for chlorine evolution in chloride containing medium [15]. Moreover, among active oxides, IrO_2 has been reported to present a lower electrocatalytic activity for active chlorine formation than RuO_2 [15, 17]. However, when used alone, neither RuO_2

nor IrO_2 has good mechanical properties, thus making it necessary to combine them with other stabilizer oxides such as TiO_2 , Ti_2O_3 , ZrO_2 , and SnO_2 [18].

Most stabilizers have crystalline structure similar to that of active oxides (RuO_2 , IrO_2), whose purpose is to form a solid solution and thus provide a compact structure with good mechanical properties. However, even though a stabilizer does not have the same crystalline structure as the active oxide, it can be well incorporated into the active matrix, such as in the case of the $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ system which has a remarkable useful life [18]. On the other hand, mixtures of binary oxides such as $\text{RuO}_2\text{-NiO}$, $\text{RuO}_2\text{-PbO}_2$, and $\text{RuO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ lack stability, whereas the $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ has low conductivity for industrial application [19]. Therefore, the addition of a third component is useful to improve the mechanical and electrocatalytic properties of such mixtures. Among the researches carried out on ternary electrodes, Chen et al. [20] have investigated the $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-SnO}_2$, which has good electrocatalytic properties and where IrO_2 operates as an electrocatalyst, SnO_2 as a dispersing agent or stabilizer and Sn_2O_3 as a dopant. Also, the ternary $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-SnO}_2$ DSA electrode has been reported to show a solid structure of titanium-supported oxides [19]. The same electrode in chloride media exhibits good electrocatalytic properties for active chlorine evolution as well as good stability, proving to be appropriate for the treatment of chloride containing effluents [13].

Studies carried out by De Faria et al. [21] show that a ternary DSA ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$) is much more active for Cl_2 evolution than a binary electrode ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$), because CeO_2 increases the electrode surface. Another report on chlorine evolution has been made by Luthollazi et al. [22] whose study on chlorine evolution with two different electrodes ($\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ and $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$) shows that the replacement of 50 % of TiO_2 with IrO_2 in $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3$ turns the electrode more active and, consequently, the ternary electrode more efficient for active chlorine generation processes.

Ternary electrodes allow a better balance of desired properties of DSA electrodes and open up the possibility of using dispersing materials of excellent mechanical properties and chemical resistance necessary for electro-oxidation. However, more research is needed to develop novel DSA electrodes, efficient in the generation of active chlorine. Therefore, this paper presents a study of a $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$ electrode doped with SnO_2 . The ZrO_2 is a very little studied compound for DSA electrodes, and there have been no reports on its application in dye degradation. Its properties, such as mechanical resistance, low thermal conductivity, an excellent thermal stability, chemical durability, and high resistance to oxidation [23], make it a very good candidate for the preparation of DSA electrodes. This work thus seeks to characterize the electrode made of RuO_2 and ZrO_2 doped with SnO_2 , investigate the

chlorine formation on its surface, and test its dye decolorization capacity.

Experimental methodology

Electrode preparation

Two types of DSA electrodes (Ti/RuO₂ and Sb₂O₃-doped Ti/RuO₂-ZrO₂) were prepared by Pechini method. The electrodes were made of polymeric mixtures prepared in molar ratio as shown in Table 1, using metal precursors corresponding to each of the electrodes, i.e., RuCl₃ for Ti/RuO₂ and RuCl₃, ZrO(NO₃)₂·H₂O and SbCl₅ for ternary electrode (Ti/RuO₂-ZrO₂ coped with Sb₂O₃).

The pretreatment of titanium plates (1 × 1 cm) consisted of their sonication for 10 min in a Cole-Parmer 8392 ultrasonic cleaner and subsequent immersion into concentrated HCl at 75 °C for 5 min; afterward, they were immersed into concentrated citric acid during 7 min at room temperature to remove chlorides from their surfaces, and finally, they were sonicated for 10 min. The titanium plates were coated with the polymeric mixture and left in a Thermolyne T2-a 1500 muffle furnace at 100 °C for 5 min. After repeating this procedure eight times, titanium plates were finally activated in the muffle furnace at 550 °C during 1 h. This coating process was performed eight times.

Characterization of electrodes

The electrodes were characterized by several techniques. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using an ultra-high resolution field emission microscopy equipment JSM-7600 F, with an accelerating voltage of 5.0 kV. The low-incidence X-ray diffraction (XRD) was carried using a BRUKER D8 ADVANCE diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) and nickel filter, at 40 kV, 40 mA, low beam from 10° to 70° 2 θ , in 40 min. Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer provided with a monochromatized AlK α X-ray source (1,387 eV).

Table 1 Precursors and molar percentage employed (all reagents were reagent grade)

Metal precursor	Molar percentage of metals	Polymeric precursor	Molar percentage of polymeric precursor
RuCl ₃	0.9968	Ethylene glycol (EG)	0.9925
ZrO(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	0.4968	Citric acid (CA)	0.0074
SbCl ₅	0.0067		

Microelectrolysis experiments

A conventional three electrode cell with nitrogen inlet was used for all experiments. A DSA (Ti/RuO₂ and Sb₂O₃-doped Ti/RuO₂-ZrO₂) with 1-cm² surface area was used as the working electrode and a graphite rod as the counter electrode, whereas the reference electrode was a saturated calomel electrode equipped with a Luggin capillary. The equipment also included a VoltLab 5P potentiostat/galvanostat, DP5-512 model from Radiometer.

The electroactive area of the DSA electrodes was estimated using a solution of 50 mL 4 mM K₃Fe(CN)₆ in 1 M NaNO₃. The diffusion coefficient was obtained from Torres et al. [24]. For the electrochemical study of active chlorine formation, cyclic voltammograms were made using NaCl and NaClO₄ as supporting electrolytes. In experiments, of molar ratio was compensated.

Accelerated life testing

In order to establish the useful life of ternary DSA electrode, the accelerated life testing was performed on the three-electrode cell (see "Microelectrolysis experiments" section), where the working electrode was the DSA made of Sb₂O₃ coped Ti/RuO₂-ZrO₂. The testing included the use of the BK Precision 1672 power supply and the 34410A Digital Multimeter, 5½ Digit High Performance, as well as 50-mL solution of 1 M NaCl, at 0.5 A cm⁻² and 25 °C; the solution was renewed every 24 h.

Decolorization of solutions simulating textile industry effluents

Indigo carmine (technical reagent) was obtained from "HYCEL reactivos químicos" and reactive black 5 (technical reagent) was supplied by DyStar Group. The decolorization of solutions simulating textile industry effluents was carried out in the three-electrode cell and potentiostat/galvanostat described in the "Microelectrolysis experiments" section. The experiments were performed with 100 mL of a model solution of 0.3 mM indigo carmine or reactive black 5 in 0.05 M NaCl or Na₂SO₄. The geometric area of the working electrode was 1 cm² and the current density used was $j = 1.0 \text{ mA cm}^{-2}$. The duration of electrolys experiments was 55 min (indigo carmine) and 7 h (reactive black 5). Samples of 1 mL were taken from electrolysis solutions for the color removal determination (indigo carmine, $\lambda = 611 \text{ nm}$, and reactive black 5, $\lambda = 359 \text{ nm}$), using a Thermo Scientific Genesys 10 UV-Vis spectrophotometer.

Results and discussion

The characteristics of the novel Sn_2O_3 -doped Ti/RuO_2 - ZrO_2 electrode for active chlorine preparation were analyzed in a comparative study with a common Ti/RuO_2 electrode.

SEM results

One of the important aspects in active chlorine generation is the surface morphology which has influence on the analysis of chlorine gas evolution [25]. Figure 1a shows that Ti/RuO_2 DSA electrode has uniformly distributed “small cracks” throughout its surface. This type of morphology may be attributed to thermal shocks produced at high temperatures [26, 27]. However, the ternary electrode exhibits greater cracking and porosity (Fig. 1b), which increases the active electrode surface; this has been attributed to the participation of ZrO_2 as dispersing agent and to Sn_2O_3 as copant in the oxide mixture. The electrodes with such morphology have two types of surfaces, the inner (pores and cracks) and the outer (direct exposure to electrolyte) [15]. Chlorine evolution reaction, whose kinetics is fast, takes place on the outer surface. On the other hand, bubble generation is not much affected by the inner surface because this latter is blocked by gas bubbles adhered and becomes partially inactive during chlorine detachment. Both types of surface contribute in a different way to chlorine evolution. The benefits of increasing the outer surface area of the electrodes include taking

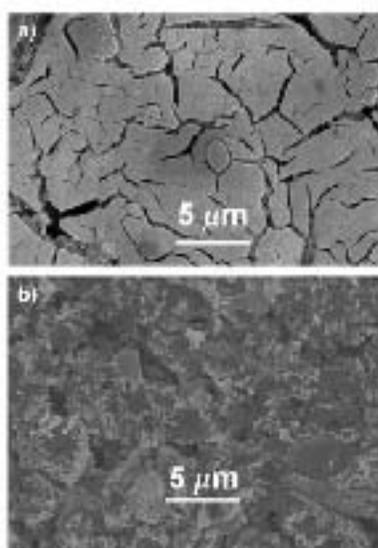


Fig. 1 SEM images of electrode a) Ti/RuO_2 and b) Sn_2O_3 -doped Ti/RuO_2 - ZrO_2

advantage of the electrocatalytic material and removing bubbles during the chlorine gas formation, because the elimination of reaction products is the key step in chlorine evolution rate in highly active electrocatalysts [28, 29].

X-ray diffraction

In order to establish metal oxides contained in DSA electrodes, patterns of grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) were obtained (Fig. 2). Figure 2a reveals the characteristic RuO_2 -related peaks corresponding to tetragonal rutile phase [30], in the Ti/RuO_2 electrode. There are no peaks related to TiO_2 and/or metal Ti, which proves that the titanium substrate is completely covered by RuO_2 layer. On the other hand, ternary DSA exhibited peaks typical of RuO_2 corresponding to tetragonal rutile phase [30] as well as the peaks related to ZrO_2 compound (Fig. 2b). For this latter oxide, both monoclinical and tetragonal phases were detected, corresponding to those reported in the literature [31]. Moreover, the peaks typical of Sn_2O_3 were detected as well [32]. All the compounds were found with experimental values of 2 θ in JCPDS-ICDD database [33]. Namely, it has been reported that RuO_2 and ZrO_2 cannot form solid solutions, but they can be mixed [33, 34].

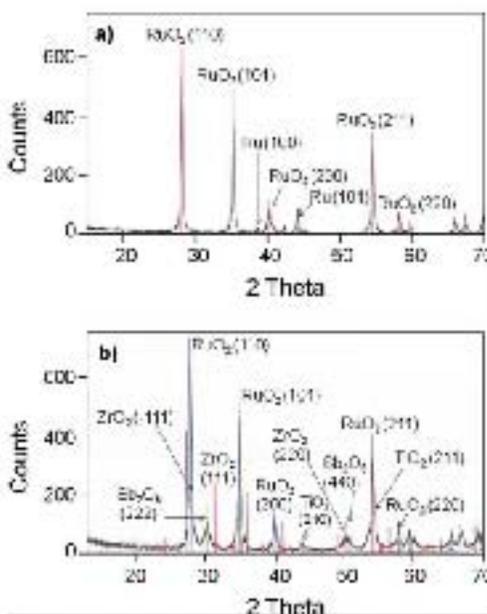


Fig. 2 Patterns of GIXRD of DSA electrode a) Ti/RuO_2 and b) Sn_2O_3 -doped Ti/RuO_2 - ZrO_2

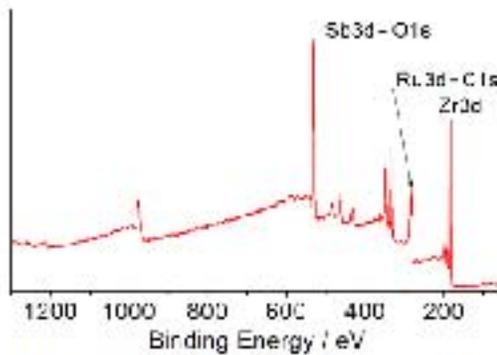
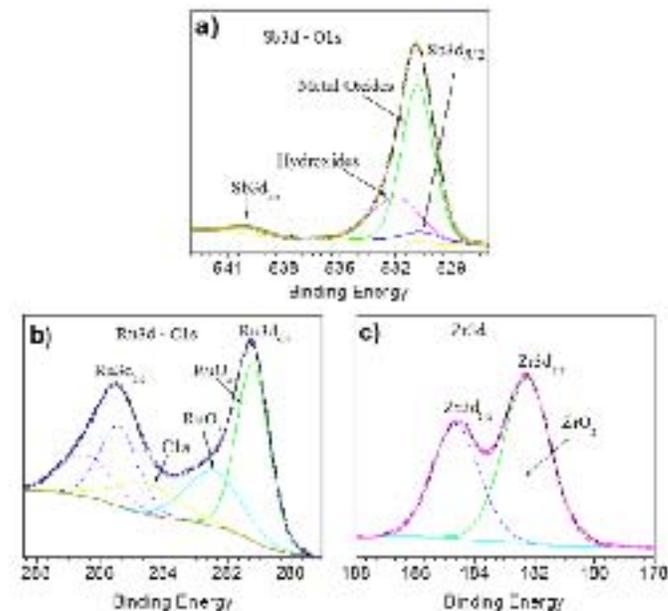


Fig. 3 XPS survey spectrum of Sb_2O_3 -coated Ti/TaO_x-ZrO_x substrate surface. The main XPS peaks are marked for $\text{Sb}3d$, $\text{Ru}3d$ - $\text{C}1s$, and $\text{Zr}3d$ - $\text{O}1s$

X-ray photoelectron spectroscopy

Another technique employed to identify elements and chemical species present in DSA electrodes, based on their state of oxidation, was XPS. To establish the homogeneity of the elements in the film composed of metal oxides, three $400\text{-}\mu\text{m}^2$ areas were analyzed. Figure 3 shows a general spectrum representative for ternary electrode with three peaks associated with the regions of $\text{Ru}3d$, $\text{Zr}3d$, $\text{O}1s$, $\text{Sb}3d$, and $\text{C}1s$.

Fig. 4 $\text{Ru}3d$, $\text{Zr}3d$ (a) and $\text{Sb}3d$ (b) XPS core-level spectra before ion beam etching of $\text{Sb}3d$ - $\text{O}1s$, $\text{Ru}3d$ - $\text{C}1s$, and $\text{Zr}3d$



As an additional result of superposition, the peaks $\text{C}1s$ and $\text{O}1s$ cannot be employed as internal reference to perform charge compensation; therefore, the $\text{Zr}3d$ signal at 182.0 eV is employed as external reference [35]. The constitutive peaks of $\text{Ru}3d$ - $\text{C}1s$ and $\text{Sb}3d$ - $\text{O}1s$ can be determined from the data reported in the literature [46] and the databases [37]; however, it is not possible to exactly determine all Ru- and Sb-associated chemical species, except to identify those present in the highest amounts. To be able to do this, the position of peaks $\text{Ru}3d_{5/2}$ and $\text{Sb}3d_{5/2}$ is used as references to assign oxidation states for Ru [58] and Sb (Fig. 4 (high-resolution spectra with deconvolution)). Thus, in the $\text{Ru}3d$ - $\text{C}1s$ region, the $\text{Ru}3d_{5/2}$ signal located at $280.7\pm 0.2\text{ eV}$ is assigned to Ru^{IV} (associated with RuO_2), and the signal $\text{C}1s$ appears at $284.5\pm 0.2\text{ eV}$ (Fig. 4b), assuming the presence of C-C species associated with the presence of polymeric mixture calcination and those associated with adventitious carbon. In addition to these species, the high resolution spectrum analysis allows establishing the presence of a third contribution located at $282.5\pm 0.2\text{ eV}$, which can be associated with Ru^{III} present in a smaller proportion (Fig. 4b). The $\text{Sb}3d$ - $\text{O}1s$ region (Fig. 4a) is dominated by the signal of $\text{O}1s$, and the analysis showed that it is composed by three contributions: the first associated with oxidized species, $530.8\pm 0.2\text{ eV}$, the second with hydroxides, $532.0\pm 0.2\text{ eV}$, and lastly, the peak of $\text{Sb}3d_{5/2}$ located at 540.5

0.2 eV associated with Sb_2O_3 . Finally, the presence of ZrO_2 is established from the high resolution spectrum analysis for $\text{Zr} 2p$ (Fig. 4c) which shows peaks corresponding to $\text{Zr} 2p_{1/2}$ and $\text{Zr} 2p_{3/2}$ at about 152.1 and 184.5±0.2 eV binding energy, respectively, corresponding to those reported in the literature and also to the oxide ZrO_2 [39, 40]. So, the major species identified by XPS coincide with crystallographic species identified by GEXRD.

The peak positions show that Ru^{IV} , Zr^{IV} , and Sb^{III} are the main oxidation states of Ru, Zr, and Sb species, respectively. These results together with X-ray diffraction patterns confirm that metal oxides present in ternary DSA are the following: RuO_2 , ZrO_2 , and Sb_2O_3 . The ternary DSA is hereby described as $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ doped with Sb_2O_3 .

Electroactive area estimation

To compare the electrochemical behavior of DSAs prepared in this work, it is necessary to determine the electroactive area, since the ternary DSA exhibits greater emcking and porosity than the Ti/RuO_2 DSA. We have performed an electrochemical study of the DSAs (Ti/RuO_2 and Sb_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) with 1-cm² geometric surface area in a solution 4 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 1 M NaCl . The area was estimated using Cottrell equation (Eq. 1) [41], for potentiostatic pulse, where the process of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reduction is limited by diffusion

(results not shown). The use of this technique minimizes the contribution of capacitive currents associated with the commonly used determination by cyclic voltammetry [42]

$$i = \frac{nFA C_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \tag{1}$$

where i is the current intensity (A), n is the number of electrons, F is the Faraday constant (96,485 C mol⁻¹), A is the electrode area (cm²), C_0 is the electroactive species concentration (mol cm⁻³), D is the diffusion coefficient (cm² s⁻¹), obtained from Torres et al. [24], and t is the time (s).

The estimated electrode areas, obtained from chronoamperometric curves for the reduction of ferricyanide ion, are 1.57 and 2.04 cm² for Ti/RuO_2 and Sb_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ DSA, respectively. The Sb_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ DSA exhibits larger electroactive area than the Ti/RuO_2 DSA due to the presence of zirconium oxide. These results confirm those observed in SEM images (Fig. 1) and show the participation of zirconium in the increased roughness of ternary electrode.

Electrochemical study of active chlorine formation

The active chlorine formation has also been studied by cyclic voltammetry in a solution with chlorides, and the results have

Fig. 2 Cyclic voltammograms (50 mV s⁻¹) obtained in 0.05 M NaCl solution, with potential scan counter from OCP to anodic direction and reversal at different potentials marked in the figure, obtained in: a) Ti/RuO_2 , b) Sb_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$, c) Sb_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ (0.05 M NaClO_4 without NaCl), and d) cyclic voltammograms obtained after 50 s of oxidation potential pulse marked in the figure

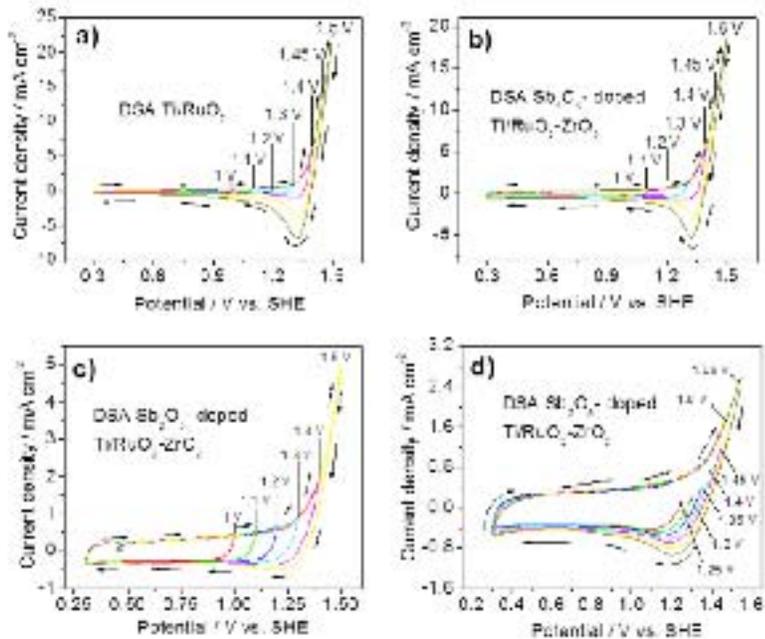


Table 2 Comparison of anodic conditions and measured life of DSA

DSA electrode	Electrolyte	Temperature (°C)	Catalytic density of accelerated test (A/cm^2)	Time in the accelerated test (s)	Reference
Ti/RuO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	74	0.75	15	[14]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₃ -ZrO ₂	1 M H ₂ SO ₄	25	0.5	907	[9]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₃ -ZrO ₂	0.5 M NaCl	25	1	266	[5]
Sb ₂ O ₃ -doped Ti/RuO ₂ -ZrO ₂	1 M NaCl	25	0.5	206	In this work

DSA dimensionally stable anode

been compared with those obtained in a chloride-free solution in order to consider any other oxidation or reduction process that might be taking place. The cyclic voltammograms were obtained for both DSAs in 0.05 M NaCl medium (Fig. 5a, b), and current density was calculated using the electroactive area estimated by Cottrell equation. Current densities obtained on Ti/RuO₂ DSA are greater than those obtained on Sb₂O₃-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ DSA, which indicates a lower catalytic efficiency of the ternary electrode, certainly caused by the presence of ZrO₂. The lower concentration of RuO₂ electrolyte in the ternary electrode diminishes the proportion of active sites, considering that ZrO₂ sites do not contribute to the electron exchange. However, it is interesting to note that the electroactive area-based current density (Fig. 5a, b) is greater than that proportionally expected according to 1:1 Ru-to-Zr ratio used in the electrode preparation. These results show that the anodic current density is not a simple function of the fraction of RuO₂ sites in the electrode. Apparently, the combination of ZrO₂, RuO₂, and the dopant produces an additional electrocatalytic effect. On the other hand, the presence of ZrO₂ increases considerably the electrochemically active area in such a way that even though the catalytic efficiency decreases, it results in a greater current per unit of geometric area at a given potential.

Figure 5a, b shows that upon reversing the potential scan, a reduction peak appears at about 1.31 V versus standard hydrogen electrode (SHE). This reduction peak is attributed to the reduction of species oxidized on the electrode surface during direct scan, i.e., chlorine (resulting from chloride oxidation) [13]. In the absence of chlorides in the electrolyte, this reduction peak does not appear for any of the electrodes. Fig. 5c shows this behavior for the case of Sb₂O₃-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ electrode in 0.05 M NaClO₄. To verify anodic chlorine formation, an experimental strategy was applied in a medium composed of 0.05 M NaClO₄ and 0.05 M NaCl; it consisted of imposing a potential pulse for 30 s in order to concentrate oxidized species on the electrode surface, then, a cyclic voltammogram was performed in cathodic direction to reduce oxidized species formed on the electrode surface. Figure 5d shows cyclic voltammograms obtained by this method. As the imposed potential increases, the reduction

peak current at 1.25 V versus SHE increases in chloride solution, thus confirming the relationship between the oxidation and reduction processes.

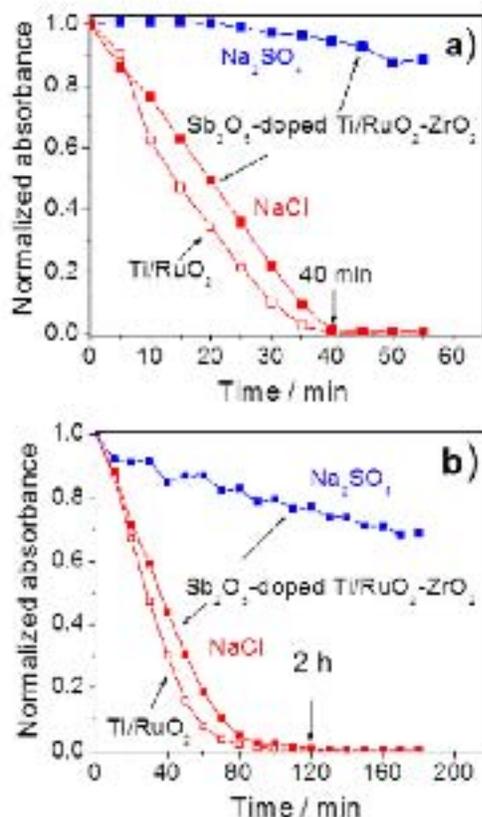
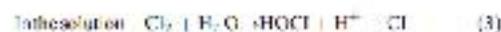


Fig. 6 Normalized absorbance decay during electrocatalysis on Sb₂O₃-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ and Ti/RuO₂ DSAs in 100 ml. solution of 0.05 M NaCl or Na₂SO₄ at 10 mA/cm² (a) and 0.5 mA/cm² (b) at 25 °C and pH 1.0 (area and b: 0.5 mA reactive black (A=299 μm²))

Based on the facts discussed above, the following chloride oxidation reaction is proposed [43]:



Chloride oxidation to chlorine (Cl_2) takes place on the anode (Eq. 2) then passes to the solution forming with water the hypochlorous acid, one proton, and one chloride (Eq. 3), and finally, the hypochlorous acid dissociates to yield a hypochlorite anion and one proton (Eq. 4).

The ternary Sn_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$ DSA electrode thus proved to be a good electrocatalyst for active chlorine formation, and it can be used for degradation of recalcitrant compounds in effluents containing large amounts of chlorides. In addition, the ternary electrode can give higher current intensity than for Ti/RuO_2 electrode at the same potential due to the higher electroactive area.

Electrode lifetime estimations

Table 2 presents the result of accelerated life test obtained in this work, compared to similar works reported in the literature. In a sulfuric acid medium, Ti/RuO_2 electrode is reported to have a very short lifetime of 15 h at 0.75 A cm^{-2} current density [44]. The addition of a dispersing agent, such as SnO_2 , to RuO_2 increases dramatically the electrode lifetime to 307 h [19], but to only 266 h when the test is performed in the presence of chlorides (NaCl) [15], because of a greater

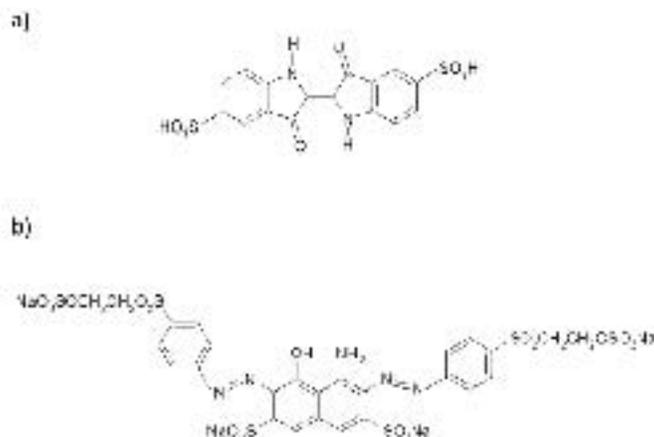
aggressiveness of the medium. The latter case is relatively close to that in our work for Sn_2O_3 -doped Ti/RuO_2 , ZrO_2 , DSA, in NaCl medium. These results show that ZrO_2 does not modify importantly the lifetime of DSA electrodes.

Decolorization of indigo carmine and reactive black 5 model solutions

The capability of the electrodes prepared in this study (Ti/RuO_2 and Sn_2O_3 -doped $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$) to decolorize solutions of indigo carmine and reactive black 5 dyes is shown in Fig. 6. In a sulfate medium, it is observed that no strong oxidizing species capable of efficiently decolorizing solutions are formed nor a direct oxidation of the dye on the electrode is seen. However, in the presence of chlorides, the efficacy of DSA electrodes increases drastically causing a fast decolorization of solutions, thus confirming that decolorization is carried out by means of the active chlorine formed. The rate of decolorization is clearly different for each of the dyes: for indigo carmine, decolorization occurs in 40 min, whereas for reactive black 5, it takes 2 h. The difference in the time of decolorization between synthetic solutions of indigo carmine and reactive black 5 is related to the amount of chromophore groups in each of the cases, since these are involved in oxidation reactions. In the case of reactive black 5, it has been reported [45] that the degradation starts by breaking two amide bonds of the molecule, thus requiring necessary the double amount of oxidizing agent as compared to indigo carmine (Fig. 7), whose decoloration starts by breaking a single amide bond [46]. Furthermore, a greater steric hindrance, exhibited by the reactive black 5 molecule, to make the first step of degradation is a factor that diminishes the rate of decolorization.

It has been reported in the literature that decolorization of 60 mg L^{-1} reactive black 5 dye takes 90 min, using

Fig. 7 Chemical structure of the dyes: a) indigo carmine and b) reactive black 5



electrocatalytic radiation in 0.01 M H_2O_2 and 0.25 g L^{-1} TiO_2 [47]; whereas, in this work, the electrochemical decolorization of 790 mg L^{-1} reactive black 5 dye is carried out in 120 min with no need for adding any other chemical reagent. Also, the decolorization of indigo carmine dye at a concentration of 0.2 mM has been reported to take more than 50 min [48], whereas here it took 40 min using active chlorine.

On comparing the decolorization curves in Fig. 6 obtained with each DSA electrode in NaCl, the rate of decolorization of indigo carmine and reactive black 5 solutions using Ti/RuO_2 DSA has been observed to be a little higher than that obtained using Sb_2O_3 -doped Ti/RuO_2 , ZrO_2 DSA. The lower capacity of the latter electrode to decolorize solutions is even greater than that expected, taking into account that the molar ratio of RuO₂ electrocatalyst is lower in this DSA. Namely, not only the sites occupied by RuO₂ may produce active chlorine necessary for decolorization, but there is also a catalytic effect on the ternary mineral film leads to the reduction of chloride to chlorine and subsequent formation of additional active chlorine. These results are in agreement with those obtained in the electrochemical study on active chlorine formation (see "Electrochemical study of active chlorine formation" section).

Conclusions

A novel ternary DSA electrode has been prepared by Pechini method (Sb_2O_3 -doped Ti/RuO_2 - ZrO_2) and later characterized by SEM, X-ray, and XPS. Its comparison with an electrode prepared only with oxide electrocatalyst (Ti/RuO_2) has shown that the presence of ZrO_2 in the mixture of oxides produces a larger electroactive area on DSA electrode and a longer lifetime. On the other hand, cyclic voltammetry studies have shown the presence of chlorine necessary for the formation of active chlorine. The active chlorine formed proved to be the oxidizing agent responsible for decolorization of indigo carmine and reactive black 5. The comparison of these results with those obtained with Ti/RuO_2 electrode shows that the presence of ZrO_2 and Sb_2O_3 dopant on the electrode allows generating active chlorine for dye degradation in a ratio greater than the electrocatalyst concentration (RuO_2). Thus, the ternary DSA electrode could be considered a good electrocatalyst for active chlorine formation. It can be advantageously used in the treatment of wastewaters containing chlorides and polluting compounds susceptible to oxidation with active chlorine.

Acknowledgments F. A. Rodriguez (grant holder number 22/008) is grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for the PhD fellowship grant.

References

1. Parize M, Cerisola G (2009) Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev* 109:6541–6589
2. Kapeller A, Petr G, Comoretto C (2008) Anodic oxidation of the electrochemical mineralization of organic pollutants in wastewater treatment. *J Appl Electrochem* 38:7–16
3. Malpass GRP, Motta DW, Mantal DA, Medeiros SAS, Medico AJ (2007) Decoloration of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration. *Water Res* 41: 2069–2077
4. Casan CB, Merello F, Morfitt E, Otti P (2004) Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH and chloride ions. *Electrochim Acta* 54:7048–7055
5. Agrimi JM, Pardo GF, Rodas-Fillio EC, Barilli S, Riquieiro SR (2013) Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron doped diamond or B_2O_3 anodes. *J Hazard Mater* 102: 1774–1782
6. Kroll A (2007) Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. *Int J Electrochem Soc* 2:165–186
7. Manojkumar M, Laha SS, Ray G, Sengupta S (2010) Anodic oxidation of ketoprofen as an anti-inflammatory drug using boron-doped diamond and platinum electrodes. *J Hazard Mater* 180:723–731
8. Goodwin J, Ryan D, Li S, Roper SI (2010) Generation based electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorite generation of antimicrobials at a boron coated diamond anode. *Ind Eng Chem Res* 49:7517–7527
9. Kroll A (2006) Electrochemical water disinfection: a short review. *Phys Meas Rev* 52:177–185
10. Da Silva RG, Neto SA, De Andrade AR (2011) Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA[®] compositions. *J Braz Chem Soc* 22:129–133
11. Martínez Jorda CA, Hinojosa E (2009) Characterization of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl Catal B Environ* 87:106–145
12. Scialoni O, Gali A, Sabino S (2014) Absorption of Acid Orange 7 in nano and micro reactors: Effect of the electrocatalytic route. *Appl Catal B Environ* 148:479–483
13. Fontana M, Cerisola G (2003) Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine. *Electrochim Acta* 48:1515–1519
14. Cheng J, Zhang H, Chen G, Zhang Y (2005) Degradation characteristics of tri- type DSA[®] in micro aqueous solutions. *Electrochim Acta* 50:3127–3138
15. Chen S, Zhang Y, Wang S, Chen X (2011) Ti/RuO_2 - Sb_2O_3 - SnO_2 electrodes for chlorine evolution from seawater. *Chem Eng J* 172:47–51
16. Chen X, Chen G, Yao H (2001) Synthesis of TiO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 mixed Fe-D₂ evolution with low Fe content. *J Phys Chem* 105:9623–9628
17. Dumitrescu C, Varadi GP (1991) Characterization of DSA[®]-type anodic oxidizing electrodes: choice of anodicity. *J Appl Electrochem* 21:335–345
18. Wang X, Hu J, Zhang J (2010) IrO_2 - SnO_2 binary oxide films: preparation, physicochemical characterization and their electrocatalytic properties. *Electrochim Acta* 55:4567–4570
19. Chen X, Chen G (2005) Stable Ti/SnO_2 , SnO_2 , SnO_2 electrodes for H_2 evolution. *Electrochim Acta* 50:4155–4159
20. Chen G, Chen X, Yao H (2003) Electrochemical behavior of novel Ti/SnO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 anodes. *J Phys Chem* 105:4364–4369
21. De Faria LA, Boodts J-J FC, Trazzi S (1997) Electrochemical properties of Ru/TiCl₄ mixed oxide electrodes for the Cl_2 evolution reaction. *Electrochim Acta* 42:3525–3530

22. Tachibana H, Iwamoto M, Nomura P, Gomi M (2011) Comparison of morphology, stability and electrocatalytic properties of $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ coated titanium anodes. *Rsc Adv Electrochem* 47:1211–1216
23. Al-Karadhi MF, Duman SMA (2011) Effect of annealing on pulsed laser deposited titanium oxide thin films. *J Appl Comput Sci* 95:94–9511
24. Torres JM, Gil A, Cebalá I, Compañ F (1996) Understanding the difference between inner- and outer-sphere mechanisms. *J Chem Educ* 73:808–810
25. Compañ F, Torreal S (1984) Surface electrochemical properties of Ti , TiO_2 , and ZrO_2 electrodes. *Electrochim Acta* 29:419–427
26. Mijang LRP, Motta RW, Machado SAS, Mouton AJ (2016) Self-healing materials for permeate degradation. *J Hazard Mater* 307:145–151
27. Costa CR, Bessa CMB, Espindola ELG, Odeh P (2008) Electrochemical treatment of binary wastewater using DSA® electrodes. *J Hazard Mater* 153:616–627
28. Tiza V, Scaevy B, Natar S, Kirkup J, Buzin A, Hrapchmann R (2017) RuO_2 based anodes with tailored surface morphology for improved chloro-chloroammonia. *Electrochim Acta* 231: 148–154
29. Si Z, Karymshin C, Wei W, Wang J, Lee S (2007) Effect of TiO_2 loading on $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ anodes: a study of microstructure and working life for the alkaline evolution reaction. *Chem Lett* 36: 1037–1039
30. Cheng J, Zhang H, Chen G, Zhang Y (2009) Study of Ru - SnO_2 oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolyzer. *Electrochim Acta* 54:3250–3256
31. Srinivasan R, Bullock D, Davis EB (1991) The effect of surface on the crystal structure of titanium. *Catal Lett* 5:1–3
32. Niong HM, Chen JS, Li DM (2003) Controlled growth of SnO_2 nanoparticles for their use as polymer electrolyte films. *J Mater Chem* 13:1856–1860
33. KPDS-RTD Database (2011) International Centre for Diffraction Data
34. Hrovat M, Barson A, Hoke J, Kozic M (2001) Suboxide phase equilibria in the $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ system. *J Mater Sci Lett* 20:2005–2008
35. Prasad C, Kondek D, Gnanu W, Vaysses XE (1999) XPS and FTIR study of RuO_4 and Ru^{VI} oxo-catalytic reaction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture. *J Phys Chem* 103:5223–5226
36. Abramo D, Stehle W, Sehn P, Krüger K (1992) Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota
37. National Institute of Standards and Technology, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <http://xrd.nist.gov/sps/>. Accessed 11 December 2017
38. Du Y, Xu H, Peng C, Wang L, Qian Y (2007) Facile preparation of $\text{RuO}_2\text{-CNT}$ composites by a heterogeneous co-precipitation method and its catalytic performance. *Appl Catal A Gen* 321:191–197
39. Lee J, Koo J, Sun HS, Jeon H (2006) Characteristic of ZrO_2 films deposited by using the atomic layer deposition method. *J Korean Phys Soc* 44:915–919
40. Andriankintan M, Tammeandras S, Gagny V, Viatte N, Serrano S, Immanuel A (2008) APs immobilization on $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ films modified with $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ nanoparticles. *Mater Sci* 14:8–14
41. Kauri S, Dowell BT (1996) Evaluation of diffusion coefficients of metal ions in aqueous solution. *Electroanal Chem* 42:307–313
42. Dumas Y, Daly P (1995) Diffusion toward Fractal Interfaces. *J Electrochem Soc* 142:3475–3480
43. Rodriguez PA, Motta MN, Azeiteiro JM, Ribeiro RP, Gonzalez I (2007) Electrochemical oxidation of bis-phenol a in a crosslinked matrix anode film using DSA electrodes in a fiber glass type PEMFC. *Electrochim Acta* 52:573–583
44. De Silva LM, De Peris LA, Roshdy DC (2007) Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the degradation mechanism, surface and electrocatalytic properties of $\text{Ti}/\text{RuO}_2(\text{a})\text{-TiO}_2(\text{a})$ electrodes. *J Electroanal Chem* 632:147–156
45. Nagesh W, Xiang C, Dechi S, Hong Q (2008) Decolorization and partial mineralization of Reactive Black 5 by a series of photoelectrochemical anodes. *J Environ Sci* 20:1198–1205
46. Vucko M, Gifford C, Hermann JM (2001) Photoelectrolytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. *J Opt* 20:186–199
47. Krikorian DE, Kocumogullari N, Bullock E, Mantzavinos D (2009) Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solution: Effect of operating conditions and coupling with ultrasonic irradiation. *Water Res* 43:2216–2246
48. Gosseler A, Unterwiesing D, Dosseneck O, Murr W, Hoyer P (2004) Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochim Acta* 49: 1285–1295