

---

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA  
DE COLORANTES TIPO FTALOCIANINA EN MATRICES ACUOSAS  
CONTAMINADAS CON AZUL LANASOL 8G”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q ABRAHAM LÓPEZ MIGUEL**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**JULIO, 2015**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: I.Q. Abraham López Miguel

DIRIGIDA POR: Dr. Raúl Ortega Borges

## SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Presidente.

---

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Secretario

---

Firma

Dra. Janet Ledesma García

Vocal

---

Firma

Dra. Julieta Torres Gonzalez

Suplente

---

Firma

## RESUMEN

---

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento electroquímico del colorante Azul Lanazol 8G (AL8G) en disolución acuosa a temperatura ambiente a diferentes valores de pH utilizando la 3,4,4',4''-sal tetrasódica de ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (CuTsPc) como referencia, dada la similitud química entre ambos compuestos. El objetivo es conocer las reacciones electroquímicas en las que interviene el AL8G, correlacionándolas con sus propiedades químicas (redox, ácido-base) y con base en ello contribuir al entendimiento de los procesos químicos involucrados de tratamiento de efluentes de la industria textil conteniendo AL8G. Los resultados permitirán entender la química redox y la electroquímica del AL8G y aportarán elementos para diseñar un tratamiento electroquímico que contemple la reutilización del agua en los distintos procesos textiles con la intención de solventar los problemas de escasez de agua.

## ABSTRACT

---

In this work we studied the electrochemical behavior of Lanazol Blue in aqueous solution at room temperature and different pH values, using the copper phthalocyanine-3,4,9,10-tetrasulfonic acid tetrasodium salt (CuTsPc) as a reference, given the chemical similarity between the two compounds. The goal is to understand the electrochemical reactions involving the AL8G correlating to their chemical properties (redox, acid-base) and based on it contribute to the understanding of the chemical processes involved in treating effluents containing textile AL8G. The results will allow understand the redox chemistry and electrochemistry AL8G and also provide elements to design an electrochemical treatment that includes water reuse in different textile processes with the intention of solving the problems of water scarcity.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo dirección del Dr. Raúl Ortega Borges y con financiamiento del proyecto CB 2011-168032 (Fondo de Investigación Científica Básica, SEP-CONACyT-Mexico).**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Primeramente agradezco a Dios por ser mi fuerza y esperanza de cada día, gracias por permitirme crecer personal y profesionalmente, gracias a Dios por la vida de los que menciono a continuación y de todos aquellos quienes contribuyeron directa o indirectamente para el logro de este objetivo.*

Agradezco a mis sinodales:

Dr. Gabriel Trejo Córdova

Dr. Luis Antonio Frade

Dra. Janet Ledesma García

Dra. Julieta Torres González

Por el tiempo dedicado para leer esta tesis, por sus muy puntuales comentarios y observaciones realizadas, gracias a sus aportaciones este trabajo de tesis fue enriquecido de manera significativa.

Un agradecimiento especial al Dr. Raúl Ortega Borges por permitirme trabajar en este proyecto de investigación, por su paciencia y actitud siempre disponible para transmitirme sus conocimientos, disponibilidad de los recursos para el desarrollo del proyecto así como para la difusión de este en diversos congresos y actividades de difusión. Gracias por todas las facilidades otorgadas y por su profesionalismo durante mi estancia en el desarrollo del proyecto y mi preparación personal.

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada durante la maestría, la cual contribuyo de manera importante para dedicarme de tiempo completo. De la misma forma agradezco a CIDETEQ por permitirme ser parte de este importante centro de investigación y por las herramientas brindadas para mi preparación profesional.

Agradezco infinitamente el apoyo de mis padres Aquilina Miguel Martínez y Ponciano López García y familia porque son los pilares en mi formación personal y profesional, agradezco sus oraciones, consejos, exhortaciones y recomendaciones, gracias por estar siempre de forma incondicional, gracias por darme la mejor parte de la herencia, mi preparación. Gracias a mis hermanos Eliseo, Areli y R. David por todo su apoyo brindado desde el momento que inicie mis estudios, por siempre

estar de forma incondicional, gracias por entenderme y animarme en los momentos difíciles. Gracias a todos.

Gracias a los amigos y compañeros con los que conviví durante este tiempo, gracias Casildo García Pablo, Raúl Cruz González, Noé Mestas, Dennys Fernández, J. Emmanuel Ambrosio, Iván Toledo y Coral Quetzally, así como a mis compañeros de laboratorio Gerardo Sánchez, Flor María, Néstor Chávez y Monserrat de nuevo ingreso de igual manera a mis compañeros de la maestría, a todos gracias por las palabras de ánimo, por escucharme y animarme en muchas ocasiones, por la experiencias compartidas durante estos dos años. Gracias a Dios por sus vidas.

Esta tesis está dedicada a mis padres

Aquilina Miguel Martínez y Ponciano López García.

*.....For he Lord gives wisdom; from his mouth come knowledge and understanding...*  
*Proverbs 2:6*

*.....But by the grace of God I am what I am, and his grace to me was not without effect. No, I worked harder than all of them—yet not I, but the grace of God that was with me.*  
*1 Corinthians 15:10*

## CONTENIDO

Introducción.....	11
Justificación.....	13
Hipótesis .....	15
Objetivos .....	16
Capítulo 1 Antecedentes .....	17
1.1 Problemática ambiental.....	17
1.1.1 El agua y su distribución .....	18
1.1.2 El agua como recurso natural .....	18
1.1.3 Promoviendo una industria más limpia .....	18
1.1.4 Optimización de recursos y eficiencia de procesos .....	20
1.2 La industria textil .....	20
1.2.1 Colorantes de efluentes industriales.....	20
1.2.2 Características de los efluentes.....	21
1.2.3 Clasificación de colorantes .....	23
1.3 Tratamientos para la degradación de colorantes en efluentes.....	25
1.3.1 Métodos químicos .....	26
1.3.2 Métodos fisicoquímicos .....	27
1.3.3 Métodos de oxidación avanzada .....	28
1.3.4 Métodos biológicos.....	28
1.3.5 Tratamientos con metales de valencia cero .....	29
1.3.6 Método electroquímico .....	29
1.3.6.1 Reacciones electroquímicas.....	31
1.3.6.2 Reacciones electroquímica de Oxidación-Reducción.....	32
1.3.6.3 Reacciones de la celda electroquímica .....	32
1.3.7 Interface electrodo/electrolito.....	33
1.3.7.1 Fase electrodo.....	34
1.3.7.2 Fase electrolito .....	35
1.4 Ventajas y desventajas de los tratamientos .....	35
1.5 Técnicas electroquímicas de análisis.....	37
1.5.1 Voltamperometría cíclica .....	37



1.6	Antecedentes de aplicación de procesos electroquímicos.....	38
1.7	Colorante tipo ftalocianina.....	40
1.7.1	Características y propiedades .....	41
1.7.2	Aplicaciones de las ftalocianinas .....	45
1.8	Azul Lanazol 8g (AL8G) .....	46
1.9	Propiedades electroquímicas de las ftalocianinas.....	47
CAPITULO 2 Metodología Experimental.....		49
2.1	Reactivos .....	49
2.2	Caracterización química.....	49
2.2.1	Caracterización con Espectroscopia Infrarroja .....	499
2.2.2	Caracterización con Espectroscopia Ultravioleta Visible .....	50
2.2.3	Caracterización con Espectroscopia RAMAN.....	51
2.3	Caracterización Electroquímica.....	52
2.3.1	Caracterización con Voltamperometría cíclica (VC). .....	52
2.3.1.1	Descripción de celda y electrodos .....	53
CAPÍTULO 3 Resultados .....		55
3.1	Caracterización química del AL8G y CuPc.....	55
3.1.1	Análisis por Espectroscopia Infrarroja.....	55
3.1.2	Análisis por Espectroscopia RAMAN.....	57
3.1.3	Análisis de ultravioleta visible en disolución.....	57
3.2	voltamperometría cíclica .....	61
CAPÍTULO 4. Conclusiones.....		84
Perspectivas.....		85
Anexos.....		86
Referencias.....		88

## Indicé de Figuras

Figura 1.-	Colorante Reactivo Azul turquesa 15.....	38
Figura 2.-	Azul de metileno.....	39
Figura 3.-	Molécula de ftalocianina.....	40
Figura 4.-	Derivados de la oxidación de una ftalocianina .....	44
Figura 5.-	Complejo hexacordinado de ftalocianina de manganeso.....	44
Figura 6.-	Hexadecahidroftalocianina.....	44
Figura 7.-	Productos de oxidación y reducción de la Pc en presencia de oxidantes y reductores.....	45
Figura 8.-	VC para Co(II)[TNPc(-2)] (1x10-4M) en diclorobenceno.....	48
Figura 9.-	Espectrómetro FT-IR Nicolet.....	50
Figura 10.-	Espectro de absorción UV-Vis del ligante libre.....	50
Figura 11.-	Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 201.....	51
Figura 12.-	Espectrofotómetro RAMAN.....	52
Figura 13.-	Potenciostato/Galvanostato. Modelo Autolab.....	52
Figura 14.-	Electrodo de Carbono Vítreo (6.1204.300 GC).....	53
Figura 15.-	Electrodo de Ag/AgCl.....	53
Figura 16.-	Electrodo Auxiliar (Pt).....	54
Figura 17.-	Celda Electroquímica.....	54
Figura 18.-	Kit de pulido (Alúmina 0.5µm).....	54
Figura 19.-	Montaje de la celda.....	54
Figura 20.-	Espectro IR de la CuTsPc y AL8G (análisis en pastilla de KBr).....	56
Figura 21.-	Espectro RAMAN de la CuTsPc y AL8G (análisis en polvo).....	57
Figura 22.-	Espectro de la CuTsPc pH 7 en disolución buffer, 15 ppm.....	59
Figura 23.-	Espectro UV del AL8G pH 7 en disolución buffer, 15 ppm.....	59
Figura 24.-	Espectro de absorción UV-vis de la CuTsPc en disoluciones buffer (15ppm).....	60
Figura 25.-	Espectro UV del AL8G en disoluciones.....	61
Figura 26.-	VC B. catódico de la CuTsPc, pH 0, v = 50mVs-1, 5g/L.....	62
Figura 27.-	VC. B. catódico del AL8G, pH 0, v =50mVs-1, 5g/L.....	62
Figura 28.-	VC B. Anódico de la CuTsPc, pH 0, v =50 mVs-1, 5g/L.....	63
Figura 29.-	VC. B. Anódico del AL8G, pH 0, v = 50mVs-1, 5g/L.....	64
Figura 30.-	VC. B. catódico de la CuTsPc, pH 2, v =50mVs-1, 5g/L.....	64
Figura 31.-	VC. B. Catódico del AL8G, pH 2, v = 50mVs-1, 5g/L.....	65
Figura 32.-	VC.B. Anódico de la CuTsPc, pH 2, v = 50mVs-1, 5g/L.....	65
Figura 33.-	VC.B. Anódico del AL8G, pH 2, v = 50mVs-1, 5g/L.....	66
Figura 34.-	VC. B. Catódico de la CuTsPc, pH 7, v = 50mVs-1, 5g/L.....	66
Figura 35.-	VC. B. catódico del AL8G, pH 7, v = 50mVs-1, 5g/L.....	67

Figura 36.-	VC.B. Anódico de la CuTsPc, pH 7, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	67
Figura 37.-	VC. B. Anódico del AL8G, pH 7, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	68
Figura 38.-	VC.B. Catódico de la CuTsPc, pH 11, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	68
Figura 39.-	VC. B. Catódico del AL8G, pH 11, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	69
Figura 40.-	VC. B. Anódico de la CuTsPc, pH 11, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	69
Figura 41.-	VC. B. anódico del AL8G, pH 11, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	70
Figura 42.-	VC.B. Catódico de la CuTsPc, pH 13, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	70
Figura 43.-	VC.B. Catódico del AL8G, pH 13, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	71
Figura 44.-	VC. B. Anódico de la CuTsPc, pH 13, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	71
Figura 45.-	VC. B. Anódico del AL8G, pH 13, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	72
Figura 46.-	Epc de R1 y R2 para la CuTsPc Vs AL8G.....	73
Figura 47.-	VC. B. Catódico de la CuTsPc, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	74
Figura 48.-	VC. B. Catódico del AL8G, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.....	75
Figura 49.-	Influencia de la concentración del AL8G pH 13 en la identificación de picos..	76
Figura 50.-	VC de la CuTsPc pH 0, $v = 100\text{mV}$ , 30g/L (B. catódico).....	77
Figura 51.-	VC del AL8G pH 0, $v = 100\text{mV}$ , 30g/L (B. catódico).....	77
Figura 52.-	Correspondencia de picos para la CuTsPc, pH 0.....	78
Figura 53.-	Correspondencia de procesos de picos para el AL8G pH 0.....	78
Figura 54.-	Correspondencia de picos para el AL8G pH 0.....	78
Figura 55.-	VC. B. catódico de la CuTsPc, pH 7, $v = 100\text{mVs}^{-1}$ , 30g/L.....	79
Figura 56.-	VC. B. catódico del AL8G, pH 7, $V = 100\text{ mV/s}^{-1}$ , 30 g/L .....	79
Figura 57.-	VC. B. anódico de la CuTsPc, pH 7. $V = 100\text{ mV/s}^{-1}$ , 30g/L .....	79
Figura 58.-	VC. B. catódico del AL8G, pH 7, $v = 100\text{ mV/s}^{-1}$ , 30g/L .....	79
Figura 59.-	Correspondencia de picos de la CuTsPc pH 7 (B. anódico).....	80
Figura 60.-	Correspondencia de picos del AL8G pH 7 (B. anódico).....	80
Figura 61.-	VC. B. catódico de la CuTsPc, pH 13, $v = 100\text{mV/s}^{-1}$ , 30 g/L .....	81
Figura 62.-	VC. B. catódico del AL8G, pH 13, $v = 100\text{ mV/s}^{-1}$ , 30g/L .....	81
Figura 63.-	Correspondencia de picos para la CuTsPc pH 13 (B. catódico).....	81
Figura 64.-	Correspondencia de picos para el AL8G pH 13 (B. anódico).....	82
Figura 65.-	VC. B. anódico de la CuTsPc, pH 13, $v = 100\text{mV/s}^{-1}$ , 30 g/L .....	82
Figura 66.-	VC. B. anódico del AL8G, pH 13, $v = 100\text{mV/s}^{-1}$ , 30 g/L .....	83
Figura 67.-	VC. B. catódico del AL8G, Ph 13, $v = 100\text{ mV/s}^{-1}$ , 30 g/L.....	83

## Indicé de tablas

Tabla 1.- Grado de fijación y perdida estimado a los efluentes.....	22
Tabla 2.- Ventajas y desventajas de métodos para eliminación de colorantes .....	36
Tabla 3.- Densidades de diferentes tipos de ftalocianinas .....	42
Tabla 4.- Información técnica del AL8G .....	46
Tabla 5.- Lista de reactivos utilizados en este proyecto. ....	49
Tabla 6.- Características del electrodo y celda Electroquímica.....	53
Tabla 7.- Principales bandas de absorción IR del AL8G vS CuTsPc. ....	56
Tabla 8.- Frecuencia de la CuTsPc y el AL8G. ....	58
Tabla 9.- Epc y Epa de la CuTsPc Vs AL8G .....	73
Tabla 10.-Reacciones electroquímicas involucradas pH 0 (E V(Ag/Ag <sup>+</sup> )) .....	77
Tabla 11.-Reacciones electroquímicas involucradas pH 7 (E V(Ag/Ag <sup>+</sup> )) .....	79
Tabla 12.-Reacciones electroquímicas involucradas pH 13 (E V(Ag/Ag <sup>+</sup> )) .....	81

## INTRODUCCIÓN

La industria es esencial en el crecimiento económico y social, pero requiere recursos suficientes por ejemplo agua de buena calidad como materia básica. Se estima que su uso anual global de agua por parte de la industria aumente de una cantidad aproximada de 725 km<sup>3</sup> en 1995 a unos 1170 km<sup>3</sup> en 2025 [1]. El uso industrial representará entonces un 24% del consumo total del agua y gran parte de este aumento se llevará a cabo en países que se encuentran actualmente en fase de crecimiento industrial acelerado. Un 70% de estas aguas residuales se vierten como efluentes sin ningún tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.

La industria textil vierte grandes cantidades de agua procedentes de las diferentes etapas de manufactura, los cuales son potencialmente tóxicos y con elevado contenido de contaminantes orgánicos principalmente colorantes no fijados a las fibras. La producción es estimada en 7x10<sup>5</sup> toneladas de colorantes al año, de este un 10% aproximado es perdido durante el proceso industrial de coloración de fibras [2] y [3].

Existen diferentes técnicas de tratamientos para este tipo de efluentes contaminados con colorantes, desde los físicos, los químicos y biológicos, tales como ozonización, procesos oxidativos, procesos fotoquímicos, oxidación con hipoclorito de sodio, adsorción, tratamiento con carbón activado, etc. Estos procesos tienen una buena eficiencia, pero sus altos costos de operación y generación de residuos a otra fase (lodos) presentan una significativa desventaja para la aplicación de estos tratamientos.

Los procesos electroquímicos de tratamiento de efluentes permiten degradar una gran cantidad de compuestos orgánicos tóxicos, aun en bajas concentraciones, y presentan la ventaja de que no generan residuos que requieran un tratamiento adicional; además permiten trabajar en condiciones moderadas de temperatura y presión atmosférica, un alto aprovechamiento energético, un costo relativamente bajo y además permite degradar una amplia variedad de contaminantes. Es así los procesos electroquímicos presentan un alto potencial en el tratamiento de compuestos tipo ftalocianina [4-6].

En este trabajo se estudia el comportamiento electroquímico del AL8G mediante la técnica de voltamperometría cíclica para conocer las reacciones de reducción y oxidación involucradas. Con estos resultados conoceremos los procesos que se favorecen al realizar uno u otro tipo de proceso y sus respectivos potenciales electroquímicos de reducción u oxidación, así como las reacciones electroquímicas que se ven involucradas en el proceso. La información obtenida nos permitirá identificar las condiciones necesarias y apropiadas para implementar un sistema de tratamiento electroquímico para este colorante en específico.

## JUSTIFICACIÓN

El surgimiento y crecimiento de diversos tipos de industrias después de la revolución industrial trajo beneficios y comodidad en la vida de la humanidad y estas crecieron desde la producción a manufactura a completamente automatizada hoy en día. Dentro de las industrias que crecieron se encuentra la industria textilera, minerías, automotrices, químicas, aeronáuticas, etc.

Estos avances, trajeron comodidad y confort para la humanidad, pero de la misma forma la producción de sustancias o desechos fueron aumentando conforme las actividades industriales se incrementaban; éstos inicialmente no eran controlados por ninguna autoridad, por lo cual eran arrojados a los efluentes sin tratamiento previo. Una vez conociendo la magnitud del problema surgieron legislaciones ambientales internacionales como el convenio de Estocolmo, en donde se establecen las medidas de producción y eliminación de desperdicios industriales y contaminantes orgánicos persistentes.

Uno de los contaminantes de las aguas y con mayor impacto en el ambiente, son los colorantes producidos por diversas industrias, principalmente las textileras y alimenticias. Se estima que entre el 10-15% de los colorantes usados en estas industrias son vertidos en las aguas residuales [7].

Las sustancias químicas presentes en estas aguas, son muy variadas y cuando se trata de colorantes generalmente relacionadas con la presencia de compuestos tóxicos con grupos cromóforos de alto peso molecular, los cuales al acumularse en lagos y ríos, provocan disminución en la luminosidad de las aguas y en consecuencia inducen a la disminución de la actividad fotosintética; esto produce a su vez una disminución en el contenido de oxígeno disponible en el agua, favoreciendo procesos de eutrofización por el aumento de carga orgánica en el medio [4].

Al identificar que la contaminación de los efluentes naturales genera disminución en la disponibilidad y principalmente calidad del agua, se están investigando diversas técnicas y métodos para tratar estas aguas residuales para así aprovecharlas al máximo ya sea para el mismo proceso o para otros procesos no relacionados directamente con el proceso de producción. Los métodos y mecanismos empleados

hoy en día van desde los mecánicos de separación, biológicos, químicos, microbiológicos, etc. Estos tratamientos son efectivos bajo ciertas condiciones de operación, las desventajas van desde un mayor costo de implementación hasta un tratamiento adicional para las fases que se generan después del primer tratamiento, o también en varios casos los productos que se generan son más dañinos que los inicialmente presentes.

Desde el punto de vista económico existe la necesidad de impulsar procesos amigables con el ambiente que permitan utilizar y reutilizar la materia prima al máximo (optimizando los procesos industriales) generando así volúmenes menores de aguas residuales o inclusive sin la generación de estas. De ahí que en este trabajo se investigan las propiedades electroquímicas del AL8G (colorante ampliamente utilizado en el teñido de fibras naturales) para así proponer la degradación mediante técnicas electroquímicas, ya que estas nos permite trabajar a condiciones ambientales utilizando menos recursos para su degradación. La implementación de esta presenta como ventaja que no se genera otra fase que requiera un tratamiento adicional.



## **HIPÓTESIS**

El AL8G presenta un comportamiento electroquímico similar a la ftalocianina sulfonada de cobre por lo cual es posible conocer las etapas del proceso de degradación del AL8G mediante el comportamiento electroquímico observado en la CuTsPc, estos productos de reducción y oxidación involucran directamente el macrociclo del colorante.

Así es posible optimizar el proceso de degradación del AL8G mediante el conocimiento detallado de sus características químicas y electroquímicas con el fin de diferenciar si su degradación es más viable por reducción u oxidación.

## OBJETIVOS

### ➤ **General**

Estudiar el comportamiento electroquímico del AL8G vs CuTsPc en los procesos de reducción y oxidación involucrados, para conocer y establecer las condiciones de operación para el tratamiento de efluentes contaminados con AL8G.

### ➤ **Específicos**

Identificar grupos funcionales y estructura del AL8G vs CuTsPc mediante Espectroscopia de Infrarroja y Raman.

Conocer los procesos de reducción y oxidación involucrados en las reacciones electroquímicas del colorante AL8G tipo ftalocianina mediante el comportamiento observado en la CuTsPc.

Conocer la influencia del pH en la formación de compuestos y los potenciales de reducción y oxidación de los procesos con la influencia del pH.

## **CAPÍTULO 1 Antecedentes**

### **1.1 Problemática ambiental**

El ser humano constantemente ha buscado satisfacer sus necesidades con los recursos naturales ocasionando un gran impacto en el planeta, tanto a nivel tecnológico como ambiental, dando como resultado el abuso en los recursos naturales considerándolos interminables y provocando la contaminación o desgaste de los mismos. Por esta razón la contaminación al ambiente siempre ha estado presente y ha sido un tema controversial y polémico en los últimos años, ya que los daños producidos a los ecosistemas debido a la tala excesiva de bosques y selvas, la pérdida de especies animales y la reducción de áreas verdes así como los efectos de la contaminación del agua aire y suelo, tomando en cuenta también el calentamiento global y el daño a la capa de ozono han hecho que las personas, instituciones gubernamentales y organizaciones privadas busquen soluciones a estos hechos [8]. Así lo largo de las últimas décadas, la sociedad se ha demostrado cada vez más consciente de la necesidad de proteger al ambiente. Aunque se han empleado una gran cantidad de recursos para resolver este tipo de problemas, acciones que van desde una actividad cotidiana hasta trabajos de investigación para minimizar el impacto de estos contaminantes. Un ejemplo de contaminación claramente palpable es la gran cantidad de aguas residuales que se generan en las ciudades y parques industriales principalmente, esto ha generado interés a nivel mundial, buscando que los procesos industriales sean más eficientes y que forjen uso óptimo de los recursos naturales, para así generar menor cantidad de aguas residuales e incluso procesos en los que no se generan. En los procesos que no generan aguas residuales están aquellos que después de darle un uso apropiado a sus aguas, tienen una planta de tratamiento en la cual el agua obtenida finalmente está libre de compuestos químicos y orgánicos, y así esta puede ser reutilizada en el proceso o para otras áreas que requieran de este tipo de agua. De acuerdo al Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) 2004, los depósitos naturales de agua dulce como lagos, lagunas y pantanos representa el 4% del territorio continental y el 8% representan depósitos de agua salobre [8, 9].

### **1.1.1 El agua y su distribución**

Los principales problemas relacionados con el agua en el ambiente están directamente relacionados con su cantidad y calidad. La escasez de este importante recurso afecta directamente a todas las áreas que proveen recursos para la sobrevivencia del ser humano, áreas que van desde la agrícola, pesqueras, ganaderas, industriales, etc.

Del total de agua, 1386 millones de kilómetros cúbicos, aproximadamente el, 97.5% del agua es salada [10]. El agua dulce representa, por lo tanto, solo el 3% del total. De esta agua dulce el 69% se encuentra en forma de hielo en las regiones polares y los glaciares y el 30 % está constituido por aguas subterráneas. Únicamente el 1% del agua dulce se encuentra en lagos, pantanos y en ríos superficiales con se indica en el Instituto Nacional de Estadística (INE) [9].

Diversa cantidad de sustancias son usadas para colorear materiales, dentro de estas están los tintes, los cuales se pueden dividir en dos principales grupos, los colorantes solubles en agua y los pigmentos insolubles. Los colorantes se pueden definir como sustancias que tienen la capacidad de impartir color a una fibra, sin que esta se vea afectada por factores como la luz, el agua, o diversos fosfatos [11].

### **1.1.2 El agua un recurso natural**

Los principales problemas relacionados con el agua en el ambiente están directamente relacionados con su cantidad y calidad. La escasez de este importante recurso afecta directamente a todas las áreas que proveen recursos para la sobrevivencia del ser humano, áreas que van desde la agrícola, pesqueras, ganaderas, industriales, etc [9, 10, 12].

De acuerdo a lo reportado en bibliografía el 97 % del agua en nuestro planeta en salada y solo el 3% del total es agua dulce y de este porcentaje más de dos tercios están congeladas en glaciares, casquete y en las altas montañas, representando un 30.1% de este disponible en el subsuelo de los cuales el 87% de esta está en lagos y el 11% en pantanos [13].

### **1.1.3 Industrias más limpias**

La industria que es un motor esencial en el crecimiento económico y elemento crítico para la consecución de las Metas de Desarrollo del Milenio de las Naciones

Unidas, requiere recursos suficientes de agua de buena calidad como materia prima básica. Se estima que el uso anual global de agua por parte de la industria aumente de una cantidad aproximadamente de 725km<sup>3</sup> en 1995 a unos 1170 km<sup>3</sup> en 2025 [1]. El uso industrial representara entonces un 24% del consumo total de agua. Gran parte de este aumento se llevara a cabo en aquellos países en desarrollo que se encuentran actualmente en fase de crecimiento industrial acelerado [8].

El aumento previsto de la demanda industrial de agua podrá ser atendido solamente si se articulan dos elementos: una oferta correctamente analizada y una gestión racional de la demanda, tanto en el sector público como en el privado. La demanda juega un importante papel en cuanto a la eficiencia del agua de la carga contaminante de efluentes vertidos en la industria. La utilización del agua en los procesos industriales, a menudo son en grandes cantidades, es muy común (para lavar, cocinar, enfriar, etc.). El agua vertida por las industrias puede ser de mala calidad y a no ser que se la trate de forma adecuada, es una amenaza para las aguas superficiales y subterráneas en las que se vierte. La industria puede constituir una amenaza crónica debido al vertido constante de efluentes, o bien una amenaza critica si, por un fallo accidental, se genera una contaminación intensa en un periodo corto [14].

En vista de estos problemas y a fin de hacer frente a ellos, muchos países han adoptado el principio por el cual “el que contamina paga” o de precaución, pero por otro lado suelen ser renuentes a obstaculizar el rendimiento industrial o económico o simplemente carecen de recursos para controlar y hacer cumplir los reglamentos. Esto va unido, en muchos países de ingresos medios y bajos, a una falta de conocimiento por parte de los gerentes de cómo se utiliza el agua en sus empresas y al uso de tecnología obsoleta, ineficiente o poco apropiada. Estos factores constituyen serios obstáculos para una gestión eficiente del uso del agua en las empresas.

La mayor parte de los efluentes vertidos de muchas industrias son de materias primas en exceso, que podrían ser captado y reutilizados, reduciendo así los insumos y los costos, y de esta manera también darle el tratamiento adecuado a los efluentes que emiten para de esta misma manera tener un ahorro significativo en el consumo de agua [12].

#### **1.1.4 Optimización de recursos y eficiencia de procesos**

La optimización de los recursos (materia prima) y la vanguardia en los diversos procesos o sistemas de tratamientos en los residuos de los efluentes generados, es la mejor manera de contribuir al desarrollo de la economía en las industrias y de estar en convivencia con el ambiente que nos rodea.

### **1.2 La industria textil**

#### **1.2.1 Colorantes de efluentes industriales**

Se han fabricado más de 10000 tipos de colorantes desde 1856 que se sintetizó el primer colorante, estos son sustancias orgánicas de color intenso que imparten a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una adsorción selectiva de luz [15]. La molécula de los colorantes está constituida principalmente por tres principales grupos funcionales, el cromóforo responsable de la absorción de la luz, dándole la propiedad de color a la molécula; los auxocromos, que le dan afinidad e intensifican el color; y por último el solubilizados, que la afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones como  $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ,  $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ,  $-\text{SO}_2^-\text{NH}_2^+$ .  $-\text{O}^-\text{Na}^+$  [16].

De los colorantes utilizados en las textileras, un 2% es descartado directamente a los efluentes de agua, y el 10 % de los colorantes es perdido durante el proceso de coloración textil [17]. Un indicador de este problema es el consumo de colorantes anuales mundialmente, el cual es de  $7 \times 10^5$  ton [18]. Los colorantes de mayor uso en las textileras, con un 30% sobre el total, son colorantes tipo azo, los cuales son usados para la coloración de las fibras de celulosa.

De acuerdo al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), la producción total de colorantes mundial durante 1997 fue de 129, 916 toneladas; 18, 133 los pigmentos y 102, 093 al dióxido de titanio. El consumo total fue de 76 286 toneladas, de las cuales 20,406 correspondieron a colorantes; 18, 552 a pigmentos y 37, 328 a bióxido de titanio. Las principales empresas con mayor producción de pigmentos y colorantes en el país son Bayer de México, Clariant y Ciba Specialty [19].

Los colorantes usados en la industria poseen una compleja estructura química encontrando así que aquellos que contienen grupos azo, diazo, antraquinonas y

complejos metálicos, los cuales generalmente se aplican como mezclas. Según sus propiedades pueden ser clasificados como ácidos, básicos, dispersos, reactivos y directos [15, 20].

### **1.2.2 Características de los efluentes**

Diferentes tipos de materiales son utilizados actualmente, por lo cual estos son una mezcla de variabilidad en características químicas y son seleccionados de acuerdo al material a ser teñido. Por lo tanto la composición del color del efluente varía con el textil producido. Existe una presión a las industrias manufactureras en desarrollar colorantes que puedan ser exitosamente aplicados usando menos componentes auxiliares químicos, especialmente sales, para reducir los problemas ambientales relacionados con las industrias textiles. Una sola operación de teñido puede usar un número de colorantes de diferentes sustancias químicas, resultando un agua residual muy mezclada. En 1978 esto fue estimado que el 2%, o 9,000 toneladas de 450, 000 toneladas de colorante producido alrededor del mundo fueron dados de alta en efluentes de operaciones manufactureras mientras que cerca del 40, 000 toneladas, o 9% fueron descargadas en efluentes de industrias de teñido, dando un total de casi 50, 000 toneladas [7, 21].

La moda juega un papel importante en la determinación de la naturaleza del efluente textil con esto afecta la fabricación, los colores usados y por lo tanto los tipos de colorantes usados en la industria [22].

Desde 1856, que se reportó el primer colorante sintético, se han producido más de 10000 tipos de colorantes.

El grado de fijación y pérdida de colorantes para diferentes colorantes y combinaciones de fibra pueden verse en la tabla 1. Algunas de las cifras de pérdida de colorante para los efluentes difieren ligeramente de los estimados, de los colorantes básicos como del 2 al 3%, directos 5-20%, dispersos 1-20%, complejos con metal 2-5% [16]. De esto puede verse que los colorantes reactivos tienen una tasa baja de fijación mientras las fijaciones altas son logradas con colorantes básicos. Después del teñido con colorantes reactivos el proceso en completado hasta 800mg/cm<sup>3</sup> de colorante hidrolizado podría mantenerse en el baño. La fijación de los colorantes reactivos tiende a estar en el rango del 60-70% aunque la tasa de

fijación tiende a ser alta en colorantes que contienen dos grupos reactivos. Por lo tanto más del 40% del color es descargado en los efluentes, resultando un efluente altamente colorido de operaciones con colorantes reactivos. La industria del algodón esta por lo tanto fuertemente asociada con el color del efluente. El efluente de algodón se compara pobremente en términos del color del efluente, por ejemplo, la industria de la lana, donde hasta el 98% del colorante aplicado es absorbido por la lana, lo que resulta que el efluente tenga mucho menos color [23].

Tabla 1.- Grado de fijación y perdida estimado a los efluentes

Clase de aplicación de tinte	Tipo de fibra	Grado de fijación (%)	Perdida a efluentes (%)
Acido	Poliamida	85-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo metálico	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
Sulfuro	Celulosa	60-90	10-40
Tina	Celulosa	80-95	5-20

Muchas investigaciones han usado aguas residuales textiles artificiales en la investigación de tecnologías para el tratamiento de estas. Esto es útil en dos formas: primero esto permite que la investigación se lleve a cabo en ausencia de una fuente de efluente local; segundo, los efluentes simulados tienen una composición constante y por lo tanto el efecto del tratamiento es más real y fácil de entender. Estas concentraciones de colorante usado varia de 0.01g/cm<sup>3</sup> a 7g/cm<sup>3</sup> [22]. Esta variación puede ser atribuida a un número de factores; primero, esto es difícil encontrar una cifra relativa a concentraciones actuales de colorantes en aguas residuales como a muchos autores discuten el color en términos de absorbancia o valores ADMI. Segundo, la calidad del colorante en el efluente varia con el tipo debido a diferentes tasas de agotamiento [3].

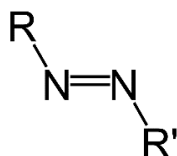


### 1.2.3 Clasificación de los colorantes [16].

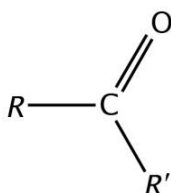
Los colorantes se pueden clasificar según su estructura química o según su método de aplicación. De acuerdo a su método de aplicación se puede decir que es la más interesante desde el punto de vista de la tintura de una determinada fibra debido a que el diseño de los colorantes se realiza específicamente para asegurar que sus propiedades sean las adecuadas para su aplicación en partículas

#### 1) De acuerdo a su constitución química de los colorantes

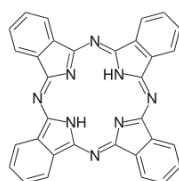
- Colorantes azo: es un grupo funcional del tipo  $R-N=N-R'$  en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble.



- Colorantes Carbonilo: Estos tienen dos o más grupos  $C=O$  que están unidos entre sí por medio de un sistema conjugado.



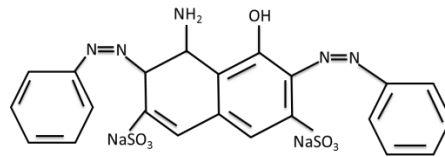
- Ftalocianina. Es un macrociclo aromático de estructura plana con cuatro grupos isoindol unidos por cuatro átomos de nitrógeno, estos pueden albergar más de 70 elementos metálicos de la tabla periódica.



- Polimetino. Estos en su estructura principal están compuestos de dos o más grupos metinos ( $-CH=$ ).
- Aril carbonio. Su estructura está compuesta por un átomo de carbonilo unido a dos o tres anillos aromáticos.
- Sulfurados. La constitución química de estos colorantes contiene principalmente porque contienen azufre.

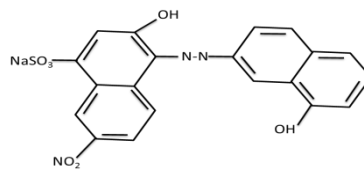
#### 2) Clasificación en base a su forma de aplicación.

- Ácidos. Principalmente se utilizan para la tinción de lana, seda y poliamida. Son característicos por la presencia de uno o más grupos sulfonados (-SO<sub>3</sub>) generalmente sales de sodio.



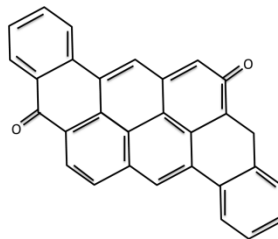
Estructura del colorante negro ácido 1

- Mordientes. Muy parecido a los colorantes ácidos, son tratados como fuente de cromo con el que forman un complejo estable.



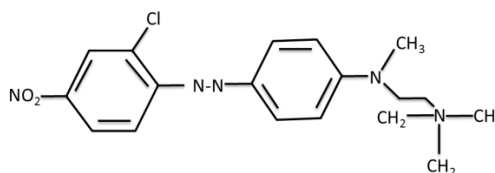
Estructura de un colorante mordiente

- Directos. Son sustancias que tienen gran afinidad por la fibra y generalmente son Aniónicos y solubles en agua, sin excepción, tintes azoicos.
- Tina. Son fácilmente solubles en agua, perteneciendo a la familia química de los carbonilos.



Estructura del naranja 9

- Dispersos. Descubiertos en 1920, estos son no iónicos, de baja solubilidad, generalmente soluble a altas temperaturas.
- Básicos. Son colorantes a base de sales, también denominados colorantes catiónicos, en las que la base aporta el color, mientras que la parte ácida es incolora.



Estructura del colorante rojo básico 18

- Reactivos. Son estructuralmente a los colorantes de complejo metálico estos forman enlaces covalentes entre el tinte y la fibra, debido a la formación de este son persistentes una vez aplicados a fibra.

### **1.3 Tratamientos para la degradación de colorantes en efluentes**

El principal problema ambiental relacionado con la industria textil se refiere a la cantidad de agua residual generada. Una vez que los tejidos han sido fabricados éstos son sometidos a diversos procesos como son la preparación, tintura y acabado donde tiene lugar la mayor producción de aguas residuales [20, 24, 25].

Estas aguas residuales presentan las siguientes características:

- Dependiendo del tiempo de exposición y de la concentración de colorante, estas aguas pueden tener efectos graves y/o crónicos en los organismos expuestos.
- Cualquier vertido de aguas residuales que contiene colorantes, por mínimo que sea, presenta una gran coloración lo que supone un gran problema estético para las aguas superficiales en las que se produce el vertido.
- Aparte del problema estético, el mayor problema ambiental de estas aguas residuales está relacionado con la absorción y reflexión de la luz solar por parte de los colorantes. Este hecho interfiere en el crecimiento de las bacterias encargadas de degradar biológicamente las impurezas presentes en el agua.
- Además, dichas aguas presentan una gran concentración de compuestos químicos como resultado de los procesos llevados a cabo en una industria textil [26].

La contaminación de los efluentes de agua es uno de los grandes problemas del siglo XXI, ya que el agua se está convirtiendo en un recurso natural escaso. Las plantas de tratamiento convencionales no son capaces de eliminar por completo todos los contaminantes, tales como los colorantes, antibióticos y pesticidas. Entre los efluentes contaminantes, los textiles se caracterizan por un intenso color y alta carga orgánica, así como pH y oscilaciones en temperatura. Estos contaminantes pueden causar problemas graves para la salud humana y la vida acuática. Por lo

tanto, se necesitan utilizar nuevas metodologías para tratar los contaminantes antes de su eliminación, con el fin de obedecer las regulaciones ambientales que cada día son más rígidas. Las formas más comunes de tratamiento de las aguas residuales que contiene colorante son: i) químico, ii) fisicoquímico, iii) electroquímico, y iv) procesos de oxidación avanzada [27].

En general las corrientes de descarga provienen principalmente del desengomado (15%), descrude y mercerizado (20%) y del blanqueo, teñido y lavado (65%). El mayor aporte de la carga orgánica proviene de la etapa del desengomado que aporta alrededor de 50% del total de la DBO.

La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable, dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. Por ejemplo, en el teñido con colorantes dispersos, se utilizan entre 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto. En la tinción con colorantes reactivos, las cifras varían entre 125 y 170 litros por kilogramo de producto [28].

Los procesos de la industria textil no liberan grandes cantidades de metales; sin embargo, aun las pequeñas concentraciones involucradas pueden producir acumulación en los tejidos de animales acuáticos. Muchas veces los efectos se observan a largo plazo, y en la mayoría de los casos son difíciles y costos de tratar. Las descargas tienen diversos efectos sobre el ecosistema al que es desechado.

Existen diferentes métodos de tratamientos para este tipo de contaminantes, desde los químicos y biológicos, tales como ozonización, procesos oxidativos, procesos fotoquímicos, oxidación por hipoclorito de sodio, absorción, tratamiento con carbón activado, etc. Estos procesos tienen un buen porcentaje de eficiencia con respecto a la remoción de color (problema estético), pero sus altos costos de operación y generación de residuos a otra fase (lodos) presentan una significativa desventaja para la aplicación de estos tratamientos [28].

### **1.3.1 Métodos químicos**

El tratamiento químico en el caso de la oxidación a los colorantes con grupos amino son bastantes susceptibles del ataque por parte de este agente oxidante.

La selección de los métodos de tratamiento químico a utilizar depende de las características que deba tener el efluente; habitualmente se incluye una fase de precipitación química que permite eliminar el fósforo y regular el pH. También se puede añadir una fuente de carbono externa en aquellos casos en los que la disponibilidad de carbono sea un factor limitante para la transformación biológica del nitrato en nitrógeno.

Es frecuente encontrar que muchas empresas utilicen este tipo de método, debido a su simplicidad en la aplicación. El oxidante químico comúnmente utilizado es peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), este primeramente se activa por ejemplo con la luz UV, y así los métodos de decoloración varían de acuerdo al método por el cual sea activado el peróxido. En el caso de los aromáticos después de la oxidación da como resultado un anillo aromático clivado de la estructura molecular del colorante [18].

### **1.3.2 Métodos fisicoquímicos**

Este tratamiento involucra características físicas y químicas como su nombre lo indica, en un proceso químico, los contaminantes se transforman en otros productos completamente diferentes; y los físicos solo son de forma parcial, y no necesariamente se transforman a otros productos como en el caso químico. En los tratamientos fisicoquímicos las transformaciones químicas pueden ocurrir, pero no necesariamente ocurren [29]. Los tratamientos físicos y químicos son costosos, tiene limitantes en cuanto a su versatilidad e interfieren con otros componentes del agua residual [30]. Entre los tratamientos fisicoquímicos más utilizados para tratar este tipo de aguas se encuentran la precipitación, coagulación, floculación y procesos de oxidación avanzada [5], estos en la mayoría de los casos causan mayor contaminación por la gran cantidad de agentes químicos usados [6].

En los procesos fisicoquímicos como floculación y coagulación la eliminación de color se realiza mediante reactivos químicos, los cuales cambian las propiedades físicas y químicas de los contaminantes presentes en el agua residual [31]. Se ha determinado su alta eficiencia al tener altos porcentajes de eliminación de color, algunos inconvenientes de este procesos es su alto costo y la producción de solidos al final del tratamiento [6]. En algunos casos para una mejor eficiencia del proceso se combinan algunos procesos fisicoquímicos, como es la aplicación de ozono y coagulación a aguas residuales de la industria textil, aunque la aplicación por si sola

del ozono es un tratamiento efectivo para la remoción de compuestos tipos azo. En la aplicación de ambos procesos se obtienen buenos resultados más su aplicación da como resultados la formación de anilinas y otros subproductos no deseados [32].

### **1.3.3 Métodos de oxidación avanzada**

Estos procesos poseen varias ventajas sobre otros procesos, específicamente hablando en el tratamiento de efluentes con colorante ya que en este proceso los compuestos orgánicos presentes en el agua residual son oxidados para ser transformados a compuestos finales o intermedios que son degradados mediante un proceso biológico [33].

El uso del ozono como agente oxidante data de a principios de los años 70, este debido a su alto poder oxidante ( $E^\circ = 2.07V$ ) es capaz de oxidar selectivamente instauración y estructuras aromáticas [24] debido a su alto valor de potencial con respecto al potencial de oxidación de estructuras aromáticas. Como en los demás métodos mencionados anteriormente, este presenta de igual manera una desventaja que es su corto tiempo de vida útil para las reacciones.

Se han utilizado diferentes procesos avanzados de oxidación para la degradación química de los colorantes: hidracina, ozono, ozono combinado con radiación UV, peróxido de hidrogeno/UV y fotocatalisis heterogénea [24]. También se han estudiado tratamientos combinados de fotocatalisis y oxidación electrolítica [28].

### **1.3.4 Métodos biológicos**

Este método consiste en la transformación de compuestos tóxicos a compuestos distintos los cuales son considerados no tóxicos o sus niveles son disminuidos [34]. Estos tratamientos han presentado una alta eficiencia en el tratamiento de diversos contaminantes en aguas residuales con presencia de colorantes, el inconveniente es la generación de lodos, que estos requieren de una fase de tratamiento adicional, aunque también es considerado competitivo en cuanto a costos [35]. En la actualidad se utilizan sistemas aerobios, anaerobios, con hongos y bacterias para la decoloración y/o mineralización de los colorantes presentes en dichas aguas [36]. Durante estos tratamientos bióticos, los contaminantes pueden ser metabolizados por los microorganismos por reacciones bioquímicas Redox, aunque también

pueden realizar reacciones de hidroxilación, hidrólisis, des-halogenación y desalquilación. Las desventajas de la aplicación de este tipo de procesos, son sus condiciones de operación, esto debido al tipo de microorganismo utilizado se requieren condiciones controladas (temperatura, pH, composición química, etc.) para favorecer su eficiencia de estos en la degradación de contaminantes

### **1.3.5 Tratamientos con metales de valencia cero (ZVM)**

En este tipo de procesos se utiliza el potencial (fuerza electromotriz) de los metales de transición que se caracterizan por su elevado poder reductor; esta propiedad ha sido aprovechada en diversas tecnologías (Tang, Lei et al [37]) para la eliminación de contaminantes principalmente inorgánicos en matrices tanto sólidas (suelos) como semisólidas (lodos) y líquidas (aguas y efluentes). Estudios previos han revelado que diversos contaminantes ambientales, tanto orgánicos como inorgánicos, pueden ser reducidos con hierro de valencia cero (ZVI) a compuestos menos tóxicos o productos ambientalmente inocuos [38]. De igual manera, tanto el ZVI como el zinc de valencia cero (ZVZ) han sido utilizados para eliminar contaminantes diversos, tales como solventes y pesticidas, metales tóxicos (As, Pb, Cu, Ni, Cr) y colorantes textiles [39]. Actualmente, muchos de los esfuerzos en el desarrollo de tecnologías de descontaminación altamente eficientes se basan en el uso de ZVM nanoestructurados (nZVM) y en los últimos años se han investigado varios métodos de síntesis para producir nanopartículas de ZVI controlando sus propiedades de superficie y eficiencia de reacción. En los procesos de reducción en un sistema de nanopartículas ZVI, el metal sirve como donador de electrones para la reducción de especies oxidantes con la ventaja de que su capacidad reductora se incrementa por los cambios en reactividad asociados al hecho de trabajar a escala nanométrica, además del incremento en efectividad de reacción asociado al incremento en área activa al disminuir las dimensiones.

### **1.3.6 Método electroquímico**

El método electroquímico ha estado adquiriendo mayor importancia en el tratamiento de diversos contaminantes, esto debido a muchas ventajas que presenta con respecto a otros métodos, algunas son su alta eficiencia en la eliminación de colorantes, su fácil operación, su nulo consumo de reactivos

químicos, entre otros, etc. La de energía eléctrica en este método se utilizó por primera vez en Inglaterra en 1889 [21]. Los procesos electrolíticos fue empleado por primera vez en 1904 este para la recuperación de metales pesados, el cual se patentó en el mismo año por Elmore y el proceso de electrocoagulación (EC) con aluminio y hierro se patentó en Estados Unidos en 1909. La primera aplicación de la electrocoagulación fue para el tratamiento de agua potable en 1946, pero debido a su alto costo de instalación, operación insumos estos métodos no tuvieron una buena aceptación, pero en países como Estados Unidos y la Union Sovietica continuaron con las investigaciones posterior a este tiempo, lo que les permitió reunir experiencia e información sobre estos procesos [40]. La promulgación de diversas norma ambientales son más estrictas con respecto a diversos contaminantes que se desechan en el ambiente, así como exigen que la calidad de agua empleada en diversas actividades del ser humano sea de mayor calidad, y esto favorece la investigación de nuevos métodos y aplicación de estos para el tratamiento de contaminantes, tanto que hoy en día hay compañías que suministran sistemas electroquímicos para la recuperación de metales, tratamiento de aguas provenientes de procesos textiles, curtidurías, papeleras, tratamiento de aguas residuales con alto contenido en aceite o emulsiones aceite-agua. Actualmente los procesos electroquímicos no solo se comparan económicamente con otros métodos sino que también son más eficientes, compactos, fáciles de utilizar y automatizados [4, 27, 41]. Los procesos electroquímicos utilizados en el tratamiento de aguas utilizan electricidad para favorecer reacciones químicas de interés, las cuales son transformaciones de los contaminantes a diversos productos, generando así la eliminación o destrucción del contaminante presente en el agua. El sistema electroquímico está formado por un ánodo, donde ocurre la oxidación, un cátodo, donde tiene lugar la reducción y una fuente de corriente continua encargada de proveer los electrones. Algunos parámetros importantes a la hora de aplicar un proceso electrolítico son el diseño del reactor, la naturaleza de los electrodos y la diferencia de potencial y/o corriente de trabajo [42].

Algunos procesos electroquímicos empleados en el tratamiento de agua son electrodeposición, el cual es empleado en la recuperación de metales presentes en el agua proveniente de procesos industriales, electrocoagulación es un proceso que implica la generación del coagulante disolviendo electrolíticamente ánodos de



aluminio o hierro para formar los respectivos cationes, electroflotación, en este los contaminantes flotan en la superficie del agua adsorbidos sobre las pequeñas burbujas de hidrogeno y oxigeno generadas en el cátodo y en el ánodo respectivamente, en el proceso de descomposición electrolítica del agua y electrooxidación la oxidación es total (mineralización) o parcial (conversión de la materia orgánica a compuestos más sencillos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica utilizando la corriente eléctrica. Estos procesos están íntimamente relacionados con procesos anódicos [21]. Este método ha sido aplicado en colorantes y encontrado una alta eficiencia del mismo y el tiempo en que el colorante es degradado es muy inferior al alcanzado mediante otros métodos [7, 21].

#### **1.3.6.1 Reacciones electroquímicas**

Estas son reacciones químicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interface entre un electrodo y un electrolito. Los componentes mínimos requeridos para una celda electroquímica (y por lo tanto una reacción de celda) son un ánodo, un cátodo, contacto iónico entre los electrodos (vía un electrolito), y un contacto electrónico entre ellos, es decir, un circuito eléctrico externo [42].

Los electrodos son buenos conductores electrónicos, y estos generalmente son metales sólidos o carbón, aunque también es posible utilizar un amplio rango de otros materiales, incluyendo polímeros conductores y cerámicas conductoras. El electrolito es un conductor iónico efectivo tal como una disolución acuosa de una sal, de un ácido o de una base; otras posibilidades incluyen disolventes no acuosos tales como acetonitrilo o metanol, junto con sales fundidas, polímero iónicamente conductor y cerámicas conductoras [43]. El circuito en una celda electroquímica se puede dividir en dos partes. En el circuito eléctrico externo, la corriente ( $I$ ), fluye en una dirección, desde el ánodo hacia el cátodo como un flujo de electrones. Dentro de la celda, la corriente fluye electrónicamente dentro de la estructura del electrodo e iónicamente a través del electrolito situado entre ellos. En el electrolito, la corriente fluye mediante los dos caminos de migración de los iones, los aniones moviéndose hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo [44].

### 1.3.6.2 Reacciones electroquímica de Oxidación-Reducción

Las reacciones de reducción-oxidación son las reacciones de transferencia de electrones. Esta transferencia se produce entre un conjunto de elementos químicos, uno oxidante y uno reductor. En dichas reacciones la energía liberada de una reacción espontánea se convierte en electricidad o bien se puede aprovechar para inducir una reacción química no espontánea.

### 1.3.6.3 Reacciones de la celda electroquímica

La fuerza motriz para una reacción de una celda espontánea es un valor negativo de la variación de energía de Gibbs,  $\Delta G_{CEL}$  que se define por la expresión

$$\Delta G_{CEL} = \Delta H_{CEL} - T\Delta S_{CEL}$$

Donde  $\Delta H_{CEL}$  y  $T\Delta S_{CEL}$  son la variación de entalpía y variación de entropía asociadas a la celda y T es la temperatura. Para reacciones de celdas espontáneas  $T\Delta S_{CEL} > \Delta H_{CEL}$  y  $\Delta G_{CEL}$  es por lo tanto negativa.

La variación de energía de Gibbs para una reacción de celda electroquímica está directamente relacionada con el potencial de la celda (de equilibrio) reversible,  $E^e_{CEL}$ , por la expresión

$$\Delta G_{CEL} = -nFE^e_{CEL}$$

Donde F es la constante de Faraday (= 96485 C mol<sup>-1</sup>). Una celda espontánea tendrá un valor de  $\Delta G_{CEL}$  negativo y, por lo tanto, un valor  $E^e_{CEL}$  positivo.

Por convenio, el potencial de la celda reversible está definido como la diferencia entre los potenciales de los electrodos de la parte derecha y de la parte izquierda.

$$E^e_{CEL} = E^D_e - E^I_e$$

Si la corriente fluye en la celda y se coloca el cátodo en la parte derecha, entonces

$$E_{CEL} = E_C - E_A$$

es decir, el potencial de la celda es la diferencia entre el potencial del cátodo y el ánodo.  $E^C_e$  y  $E^A_e$  se puede calcular a partir de las ecuaciones de Nernst [44].

En contraste con las celdas espontaneas, las celdas electrolíticas requieren una entrada de energía eléctrica (a través de una fuente de corriente continua o una batería) para producir transformaciones químicas. Tales celdas tienen un potencial de celda de equilibrio negativo y un valor positivo para la variación de la energía de Gibbs. Se fuerza al cátodo a tener un potencial negativo respecto al ánodo conectando el cátodo a la terminal negativa de la fuente de poder.

### 1.3.7 Interface electrodo/electrolito

Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, es decir, tienen lugar en el límite entre la fase electródica (a menudo un metal sólido carbón), y la fase electrolito (a menudo una disolución de una sal en agua). La región “interface”, discontinua, experimenta diferencias en la velocidad del electrolito, las concentraciones de las especies electroactivas y el potencial eléctrico con la distancia desde el electrodo. Cada uno de los gradientes da lugar a una capa límite diferente cerca de la superficie del electrodo y a consecuencias físicas diferentes. Es muy importante apreciar la naturaleza del fenómeno que resulta de los gradientes y la extensión típica de cada capa límite. Las capas límite de concentración e hidrodinámica lleva al transporte de materia de reactivos y productos dentro de la disolución [43].

La doble capa está localizada sobre dimensiones moleculares en la interface electrodo/electrolito. Se obtiene debido a la separación de cargas entre un electrodo y el electrolito en contacto con él. La capa interna o “compacta” consiste en cationes que son electrostáticamente mantenidos en la superficie del electrodo y moléculas de disolvente adsorbidas. Fuera de esta capa altamente estructurada se extiende la capa “difusa” donde los iones retienen un grado de estructura que es mayor que el del electrolito en el seno [45]. El potencial cae linealmente en la capa compacta y exponencialmente en la capa difusa. El sistema se comporta como dos condensadores en serie, uno para la capa compacta y otro para la capa difusa.

Hay varias consecuencias importantes de la existencia de la doble capa.

- i. La diferencia de potenciales entre la fase electrodo y fase disolución,  $\Phi_M - \Phi_s$  proporciona la fuerza conductora para una reacción de transferencia electrónica a lo largo de la interface.

- ii. Esta fuerza conductora puede ser significativamente afectada por adsorción de especies (reactivo, producto, disolvente, iones, o contaminante) sobre la superficie del electrodo.
- iii. Las diferencias locales  $\Phi_M - \Phi_S$  alterarán la fuerza conductora para la reacción y por lo tanto la velocidad, la eficiencia en corriente o la selectividad de un proceso electroquímico.
- iv. La diferencia de potencial en la interface está localizada a distancias moleculares. Por lo tanto, el gradiente de potencial es extremadamente grande. Si  $\Phi_M - \Phi_S$  es 2V en 0.2nm, el gradiente de potencial es  $10^{10} \text{ V m}^{-1}$ . Una fuerza conductora tal, alta y localizada, permite llevar a cabo electroquímicamente procesos energéticamente difíciles.
- v. La capacidad de la doble capa puede proporcionar una medida útil en estudios fundamentales de adsorción en los electrodos. De todas formas, tiende a crear problemas en estudios cinéticos, particularmente en grandes electrodos o áreas superficiales electroquímicas altas, y en el caso de cambios rápidos de potencial con el tiempo debido a la existencia de corrientes de carga. En el caso de los electrodos grandes dentro de los reactores industriales, las fuentes de potencia se deben diseñar y controlar para manejar arranques, paros, y otras condiciones donde el potencial del electrodo cambie abruptamente [44].

#### 1.3.7.1 Fase electrodo

Los dos electrodos en una celda deben tener una consistencia mecánica adecuada y ser resistentes a la erosión y otros tipos de ataques físicos por parte del electrolito, los reactivos y los productos. En el caso de los electrodos inertes, la resistencia al ataque químico es también importante y se deben evitar la corrosión, óxidos indeseados, hidruros o películas orgánicas inhibitorias tanto para las condiciones de operación como durante los periodos de parada. La forma u condición de la superficie de un electrodo debe tener en cuenta la necesidad de separación del producto tal como el desprendimiento de gases o sólidos [41]. El material electroquímico activo en algunos casos puede ser un recubrimiento fino más que la superficie de un material en bloque. La superficie electroquímica debe alcanzar y mantener la reacción deseada y, en algunos casos, debe tener propiedades electrocatalíticas específicas

esenciales con el objetivo, (a) de alcanzar una alta velocidad de reacción para el producto de interés a un bajo sobrepotencial mientras, que (b) inhibe todos los cambios químicos competitivos. A continuación se presentan las propiedades que deben tener los materiales electródicos [44]. 1. Alta estabilidad física, 2. Alta estabilidad química, 3. Alta conductividad química, 4. Facilidad de fabricación en una forma física apropiada, 5. Propiedades electrocatalíticas apropiadas, 6. Tiempo de vida largo, 7. No contaminante, 8. Bajo coste, 9. Seguro, 10. Rápidamente disponible/reparable.

### **1.3.7.2 Fase electrolito**

El electrolito puede desempeñar muchos papeles [46].

- i. Proporciona un medio para el transporte iónico a través de la migración.
- ii. Proporciona un medio de baja resistencia entre los electrodos.
- iii. Un exceso de electrolito (soporte) inerte ayuda a asegurar que los coeficientes de actividad para el reactivo y los productos sean a próximamente iguales (y por lo tanto tiendan a cancelarse en la ecuación de Nernst).
- iv. Estable la estructura de la doble capa electrificada y su influencia sobre la cinética electródica.
- v. Proporciona una matriz adecuada y estable para las especies electroactivas, bien como un disolvente o como una dispersión.
- vi. Puede proporcionar estabilización de la temperatura.
- vii. Puede facilitar estabilidad de la composición y pH.
- viii. El movimiento del electrolito se puede utilizar para aumentar el transporte de materia de especies hacia (o desde) el electrodo.

La fase de disolución contienen al menos tres componentes esenciales: un disolvente, una alta concentración de un electrolito (soporte) inerte y la especie electroactiva (reactivo) [44].

## **1.4 Ventajas y desventajas de los tratamientos**

Las ventajas de los tratamientos antes mencionado son muy conocidas, pero también sus limitaciones para altos valores de demanda química de oxígeno (DQO) en presencia de compuestos altamente tóxicos, la generación de compuestos

intermedios que requieran un tratamiento adicional, formación de compuestos mayormente tóxicos que los inicialmente, condiciones extremas de cuidado experimental [47]. A continuación en la tabla 2 se presenta una lista de las desventajas de los métodos de eliminación de tinte en efluentes industriales.

Tabla 2.- Ventajas y desventajas de los métodos para eliminación de colorantes tipo azo [18].

Métodos físicos/químicos	Ventajas	Desventajas
Reactivo Fenton	Decoloración efectiva de ambos colorantes, solubles e insolubles	Generación de lodos.
Ozonización	Aplicado en estado gaseoso: no hay alteración de volumen.	Tiempo de vida corto (20 min).
Fotoquímica	No hay producción de lodo.	Formación de subproductos.
Carbón activado	Buena remoción de una amplia variedad de colorantes.	Alto costo de implementación.
Silica gel	Eficaz para la eliminación de tinte en medio ácido.	Reacciones laterales impiden la aplicación comercial.
Membranas de filtración	Remoción de todo tipo de colorante.	Producción de lodos concentrados.
Intercambio iónico	Regeneración: sin pérdida de adsorbente.	No efectivo para todo tipo de colorantes.
Coagulación electrocinética.	Económicamente viable.	Gran producción de lodos.
Irradiación.	Oxidación efectiva a escala de laboratorio.	Requiere mucho oxígeno disuelto.

El tratamiento electroquímico permite degradar una gran cantidad de compuestos orgánicos tóxicos, aun en bajas concentración, y con las ventajas de ser un método que no genera residuos que requieran un tratamiento extra, permite trabajar en condiciones moderadas (temperatura y presión atmosférica), un alto aprovechamiento energético, un costo relativamente bajo y además permite trabajar con una amplia variedad de contaminantes. Es así como este método es comprometedor en el tratamiento de compuesto tipo azo [4].

Ventajas de los tratamientos electroquímicos [41].

- El tratamiento electroquímico se puede utilizar en el tratamiento de residuos altamente tóxicos.
- El proceso puede funcionar a temperatura y presión ambiental.
- Es una tecnología respetuosa con el ambiente porque solamente usa electricidad.
- El consumo energético depende de la DQO.
- El tratamiento electroquímico se puede parar simplemente apagando la fuente de energía.
- Bajo costo
- Tecnología segura y eficiente.

### **1.5 Técnicas electroquímicas de análisis**

Antes de hablar de las técnicas electroquímicas es necesario tener presente las variables de las que dependen las reacciones electroquímicas, resultado de la interacción de la energía (Intensidad o potencial) con la materia (especie electroactiva). Las variables son cuatro E (potencial), I (intensidad de corriente), C (concentración) y t (tiempo) [45].

#### **1.5.1 Voltamperometría cíclica**

Esta técnica es muy común en electroquímica porque permite probar las propiedades redox y de transporte de un sistema en disolución. Esta se logra con un arreglo de tres electrodos por donde la relación de potencial de un electrodo de referencia se analiza en un electrodo de trabajo, mientras que la corriente resultante fluye a través de un contraelectrodo. Esta técnica es ideal para una búsqueda rápida de los pares redox presentes en un sistema; una vez localizado una reacción, esta puede ser analizado más detalladamente [48].

La voltamperometría cíclica es una técnica que consiste en la aplicación de una variación de potencial lineal y periódico sobre un electrodo de trabajo [42]. El proceso involucra la electrolisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de

especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrolisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura [49].

### 1.6 Antecedentes de aplicación de procesos electroquímicos para el tratamiento de efluentes.

Los métodos electroquímicos de tratamiento para aguas residuales como la electroflotación, electrodecantación y la electrocoagulación, involucran el uso de una celda electrolítica y un par de electrodos metálicos a través de los cuales se hace pasar una corriente eléctrica. Los sistemas electroquímicos pequeños son viables y en vez de usar reactivos químicos y microorganismos, el sistema emplea electrones para realizar el tratamiento, lo cual es más sencillo y accesible. Estos métodos utilizan una instrumentación robusta y compacta, fácil de conseguir que ofrezcan la posibilidad de una distribución y potencialmente pueden reemplazar procesos sofisticados, ya que requieren contenedores de poca capacidad. Entre otras ventajas de las mencionadas anteriormente, se encuentran los beneficios ambientales, de compatibilidad, versatilidad, eficiencia de energía, seguridad, selectividad, facilidad de automatización del proceso y bajos costos [50]. A continuación se presentan antecedentes de tratamiento electroquímico en la degradación de diversos colorantes.

El azul turquesa 15 (Fig. 1) es un colorante reactivo ampliamente usado en la industria textil para teñir fibras naturales. La presencia de este colorante en efluentes fue investigado mediante técnicas electroquímicas por Marly E. [4] en disolución acuosa de mercurio, encontrando que la reducción del azul turquesa es a través de una

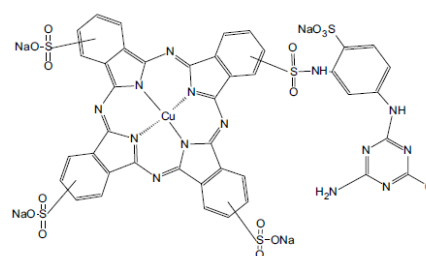


Figura 1.- Colorante Reactivo Azul turquesa 15

transferencia de cuatro electrones a los anillos pirrol, generando un radical anión estable lo suficientemente estable para ser detectado solo en medio alcalino y que



la decoloración total una disolución de colorante de  $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  es solo después de 5 horas de electrolisis en disolución buffer, pero la posible pérdida de cobre hace que el método no sea adecuado para el tratamiento de efluentes. Tomando en consideración que los colorantes necesitan ser determinados al menos en el nivel de muestras de agua de  $10\text{-}50 \mu\text{g mL}^{-1}$  (ppb), el método propuesto puede ser utilizado en este tipo de muestras.

Por otra parte la degradación del colorante azul de metileno (Fig.2) fue investigado por Luciano Bautista Suárez [51] electroquímicamente, encontrando que la electrolisis del colorante alcanza un alto porcentaje de degradación, el promedio en las pruebas fue de un

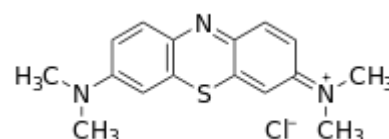


Figura 2.- Azul de metileno

93%, en un tiempo de 3 horas, para esto encontró que las condiciones adecuadas fueron con un electrodo de cobre, con un potencial de 1.5 V, un valor de pH 7, una agitación de 2 rpm y una adición de 0.1 gramo de sal por cada 100 ml a degradar, la sal agregada fue con la intención de mejorar la conductividad de la disolución. De igual forma Ana Isabel del Rio García [52] estudio la evaluación y optimización de las condiciones experimentales en las que el tratamiento electroquímico es viable y eficaz para la reducción, oxidación y oxidación-reducción electroquímica aplicada a la decoloración/degradación de aguas de tinte textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromóforo (C.I. Reactive Orange 4, C.I. Reactive Black5 y C.I. Reactive Yellow 139:1). Observando que la concentración de colorante empleada se encuentra directamente relacionada con los procesos de reducción observados, Cuando la concentración es mayor, además de la propia reducción del colorante y/o intermedios se observa un nuevo proceso de reducción y cuando la concentración es menor está gobernado por difusión y a concentraciones altas el proceso está gobernado por adsorción. Al estudiar por separado la reducción y la combinación de reducción-oxidación, encontró que la mejor degradación/decoloración es por combinación (reducción-oxidación), debido a que la reducción sola para este tipo de aguas no es viable porque no demostró una decoloración significativa. Por último Andrea Nathaly Maldonado Rogel y Renato Miguel Molina Ayala [50] estudiaron la reducción del colorante Negro sulfuroso de las aguas residuales de la industria textil a través de procesos electroquímicos y demuestra que el tratamiento es estadísticamente significativo, al registrar

decoloración de 70%, encontrando que el pH y el tipo de color influye significativamente en la degradación y que la degradación es más viable a valores de pH 12.

### 1.7 Colorante tipo ftalocianina

El colorante tipo ftalocianina es un compuesto de coordinación descubierto a principios del siglo XX, este inicialmente se utilizó para impresión y para tenido en la industria textil [11]. Estos son el segundo colorante más importante y la ftalocianina de cobre es el colorante más vendido en volumen. Debido a que presentan diversas propiedades como semiconductividad, fotoconductividad y actividad química [53], estas son candidatas prometedoras para muchas aplicaciones prácticas

Este tipo de colorantes posee moléculas orgánicas, planares y simétricas con un sistema conjugado de electrones  $\pi$  (figura 3) que posibilita el eficiente transporte de electrones y energía [54], las cuales las hace atractivas para el sector industrial debido a sus propiedades físicas, como por ejemplo, sus tonalidades varían desde el azul oscuro al bronce metálico dependiendo del proceso de manufactura la forma química y cristalina.

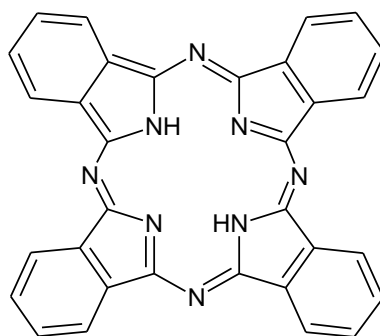


Figura 3.-Molécula de ftalocianina

Estos macrociclos aromáticos son análogos de las porfirinas, son cromóforos con propiedades muy estables con propiedades fisicoquímicas únicas que las hacen ideales para la construcción y diseño de materiales moleculares, teniendo propiedades electrónicas y ópticas especiales [55].

### 1.7.1 Características y propiedades

Es un compuesto de color verde azulado formado por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno, dando lugar a un anillo de 16 átomos: ocho de nitrógeno y ocho de carbono, alternados con dobles enlaces conjugados. Estas exhiben transiciones electrónicas fuertes generalmente dos bandas de absorción se encuentran presentes en el aspecto de absorción de las ftalocianinas monómericas (región de espectro visible).

La banda intensa "Q" absorbe en la region visible e infrarrojo cercano a aproximadamente 600-800 y la banda "B" en el cercano ultravioleta (también llamada banda Soret) un poco menos intensa que se localiza aproximadamente a 300-400 nm. Los monómeros de ftalocianina en disolución generalmente muestran un pico de absorción muy fuerte (banda Q) alrededor de 650-700 nm [56], y otra banda mas débil aproximadamente a 600 nm. Otras cualidades de esta molécula y de sus diversos productos derivados de este colorante son su versatilidad, flexibilidad de arquitectura, y una alta estabilidad a las condiciones del medio, que son requerimientos muy importantes para implementar aplicaciones como fotoelectrónicas [57].

Los enlaces N=C en la molécula de ftalocianina se puede conocer mediante FTIR, ya que se tiene dicha absorción aproximadamente [58] a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de los dímeros, la cercana proximidad de dos o más anillos puede dirigir al acoplamiento entre los dipolos de dos transiciones idénticas [57].

Uno de los problemas de las ftalocianinas es que manifiestan una tendencia intrínseca hacia la aglomeración. Este problema es particularmente serio en medios polares como lo es el agua, la cual tiende a autoasociarse y rechazar los sistemas hidrofóbicos  $\pi$  para formar agregados en solución [55]. Por tanto las ftalocianinas hidrofílicas y no agregadas son de gran importancia y han recibido mucha atención al respecto [59]. Sin embargo, la formación de agregados de ftalocianina (Pc) ordenados de gran tamaño no se realiza fácilmente y requiere características estructurales adicionales dentro del anillo de Pc tal como la presencia de cadenas hidrocarbonadas flexibles de gran tamaño o ftalocianinas en forma de corona [55].

Propiedades Físicas.

El peso molecular de la ftalocianina ácida ( $C_{32}H_{18}N_8$ ) es de 514.55, sus densidades están influenciadas fuertemente por su composición química (tabla 3). La mayoría de las ftalocianinas no funden, pero subliman arriba de  $200^{\circ}C$ , lo que se aprovecha para su purificación[11].

Tabla 3.- Densidades de diferentes tipos de ftalocianinas [11].

Ftalocianina	Densidad ( $g/cm^3$ )
$\beta$ -H <sub>2</sub> Pc	1.43
$\beta$ -CuPc	1.61
Policloro CuPc	2.14
$\beta$ -CoPc	1.50
$\beta$ -NiPc	1.59

Las ftalocianinas y sus derivados no-sustituídos pueden disolverse en medios altamente ácidos, como: ácido sulfúrico concentrado, ácido cloro sulfúrico o ácido fluorhídrico anhidro; presumiblemente debido a la protonación de los átomos de nitrógeno, en presencia de bases fuertes la deprotonación reversible de los grupos centrales imino se lleva a cabo y la ftalocianina precipita [60].

La solubilidad de las ftalocianinas se puede mejorar en algunos casos mediante la oxidación reversible con peróxidos o hipocloritos orgánicos. Las ftalocianinas ácidas y sus derivados exhiben elevada estabilidad térmica, por ejemplo la ftalocianina de cobre puede sublimarse sin descomposición a  $500-580^{\circ}C$  a presión normal y atmósfera inerte [61]. Al vacío, la estabilidad se ve incrementada por encima de los  $900^{\circ}C$ , bajo las mismas condiciones la ftalocianina de cobre policlorada es estable térmicamente por encima de los  $600^{\circ}C$ . La ftalocianina de cobre (CuPc) se descompone claramente a  $405-420^{\circ}C$  en presencia de aire, en cambio en atmósfera pura de nitrógeno simultáneamente ocurren la sublimación y descomposición a unos  $460-630^{\circ}C$ . En general todas las ftalocianinas son más estables en atmósfera de nitrógeno que en oxígeno [62].

### Color

Debido a su absorción hay colores que van del azul-verde [53, 60, 63], su color de los colorantes está influenciado por las modificaciones de la estructura cristalina. En

la serie H<sub>2</sub>Pc , NiPc, CuPc, CoPc con la misma modificación del cristal, el color cambia desde azul verdoso intenso a azul rojizo intenso. La única metaloftalocianina con un color brillante que satisface el tono azul verdoso indispensable para la impresión es CuPc. La intensidad del color decrece con el tamaño de partícula del cristal, material floculado y aglomerado. Las diversas modificaciones en la estructura de las Pc's por ejemplo H<sub>2</sub>Pc, CuPc y otros derivados difieren en color y propiedades físicas, por ejemplo, se conocen 5 modificaciones polimórficas de CuPc, las cuales se denominan como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , y  $\epsilon$ , se han descrito dos modificaciones más en la literatura, de acuerdo a sus solubilidades en benceno (buenas solubilidades implican inestabilidad) la serie de estabildades termodinámicas para las 5 polimorfos de la CuPc en consecuencia de incremento es  $\alpha < \gamma < \delta < \epsilon < \beta$  [64].

### Propiedades Químicas

El comportamiento químico y electroquímico de las ftalocianinas, referente tanto a la oxidación y reducción es de gran importancia para la determinación mediante voltametría cíclica o fotopolarografía de los potenciales redox, con la finalidad de emplear las ftalocianinas en aplicaciones como fotoreducción. Comparadas con las porfirinas las ftalocianinas son fácilmente oxidadas o reducidas, la oxidación puede ser reversible o irreversible dependiendo de las condiciones. Estas son estables en aire hasta cerca de 100°C, su estabilidad depende del átomo metálico central [62]. En presencia de agentes oxidantes fuertes en disolución acuosa se destruye completamente el sistema de anillo de la ftalocianina, los agentes oxidantes empleados para la oxidación son sulfato cérico en ácido sulfúrico, vanadato de sodio, ácido nítrico o dicromato de potasio en ácido sulfúrico. El ozono oxida solo ligeramente su estructura [11].

La oxidación del macrociclo en presencia de oxidantes (puede ocurrir en el átomo metálico central) y en disoluciones no-acuosas, puede presentarse en el anillo o en el átomo metálico central, mientras la oxidación del anillo genera derivados tetracicloindoleninos (Fig. 4)

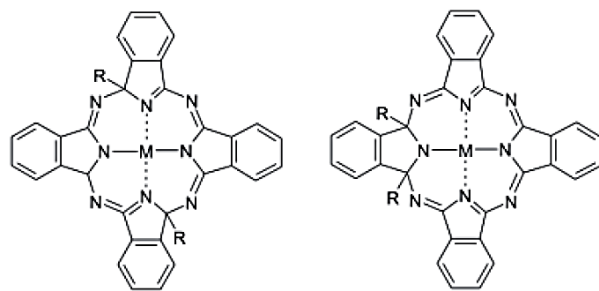


Figura 4.- Derivados de la oxidación de una ftalocianina [11].

Los metales de transición que exhiben varios estados de oxidación son los más propensos a sufrir oxidación. Generalmente forman complejos hexacordinados una vez oxidados (Fig. 5).

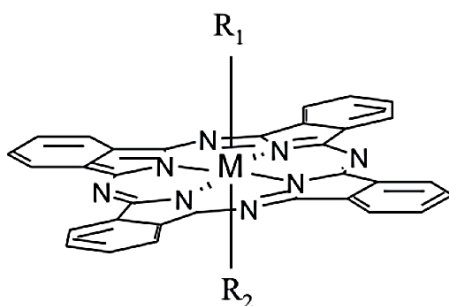


Figura 5.- Complejo hexacordinado de ftalocianina de manganeso.

Tanto la reducción del sistema de anillo o el átomo metálico central son posibles. La forma totalmente reducida del sistema de anillo de la ftalocianina empleando 3,4,5,6-tetrahidrotalonitrilo como material precursor primordial que produce hexadecahidroftalocianina (Fig. 6).

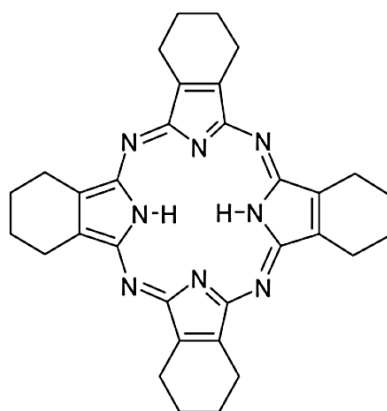


Figura 6.- Hexadecahidroftalocianina

En reacciones que involucran reducciones reversibles, los electrones son removidos del sistema de anillo interno o del átomo metálico central, Figura 7.

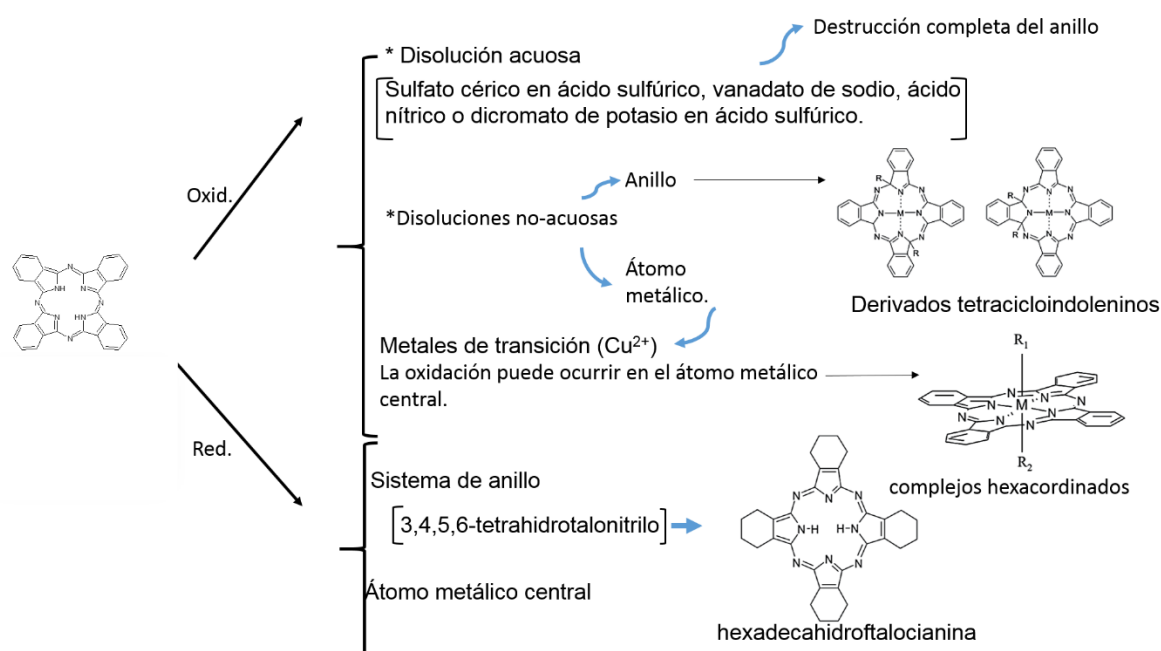


Figura 7.- Productos de oxidación y reducción de la ftalocianina en presencia de oxidantes y reductores.

### 1.7.2 Aplicaciones de las ftalocianinas

La parte central de la molécula de ftalocianina puede coordinarse con un átomo metálico, dando lugar a sus diversos derivados que se emplean como colorantes y pigmentos. El más importante es la ftalocianina de cobre, que se obtiene por condensación de cuatro moléculas de ftalonitrilo con cobre; la reacción que se lleva a cabo a una temperatura de 200°C. Los átomos de hidrogeno pueden ser sustituidos por más de 70 elementos de las tabla periódica “M” por ejemplo, Na, K, Li, Mg, Ca, Fe, Cu, Hf, Ni [11].

Las ftalocianinas son usadas actualmente como catalizador en el proceso Mercox y como fotoconductor en películas dobles xerográficas de impresoras láser y máquinas copadoras. También algunas ftalocianinas que absorben en el infrarrojo cubren varias aplicaciones de alta tecnología [58]. Son de particular interés en muchos campos concernientes a la conversión de energía (celdas solares y fotovoltaicas), electrofotografía, limitadores ópticos, fotosensibilizadores, sensores de gas, así como en almacenamiento óptico de datos [65]. También se ha

investigado su participación al incorporarse en células humanas para el tratamiento de leucemia aprovechando que estas moléculas manifiestan fluorescencia y da oportunidad a establecer su localización en los tejidos, por lo que puede aplicarse en la terapia fotodinámica y el diagnóstico fotodinámico [65].

Estos compuestos han llamado la atención debido a su susceptibilidad óptica no lineal de tercer orden, ya que al formar compuestos se muestran como materiales potenciales para la aplicación en óptica no lineal [66]. Estos han sido encontrados usados como catálisis para procesos de desulfuración en la industria del petróleo. Muy recientemente, estas macromoléculas han sido aplicadas como agentes en fotocopiadoras, impresoras láser y lectura/escritura de discos ópticos. Se espera que estos juegan un papel más importante en materiales químicos, porque sus aplicaciones potenciales en electrónica molecular y fotónica, pantallas electrocrómicas, ópticas no lineales, y reagentes electrocatalíticos [67].

### 1.8 Azul Lanazol 8G (AL8G)

El AL8G es un colorante tipo ftalocianina ampliamente utilizado en la industria textil para colorear fibras naturales. La presencia de estos colorantes en las aguas residuales y efluentes industriales es de interés considerable debido a problemas ecotoxicológicos y del medio ambiente.

El colorante AL8G (Tabla 4) utilizado en este proyecto fue adquirido en Ciba Speciality Chemicals a continuación se presenta una tabla con la información de la hoja de seguridad.

Tabla 4.- Información técnica del AL8G [68].

Nombre	Azul de Lanazol 8G-01 150%
Otro nombre	Colorante ftalocianina
Densidad	0.62 (g/cc a 20 deg.C)
Solubilidad en agua	100 g/l a 30°C
pH	8.0-9.5 (1g/l de agua)
Descomposición térmica	>300 °C
Temperatura de ignición	500 °C
COD	755 mgO <sub>2</sub> /g
TOC	26.5 %
Contenido de metales pesados	3.8% de cobre como complejo órga-metálico



El colorante AL8G se puede degradar mediante el empleo de Hierro metálico 98% con porcentajes de remoción del 60%. Se evidencia que el proceso de degradación es eficiente para un tiempo de tratamiento de 5 horas [39]. La implementación de degradación (reducción) utilizando Hierro Metálico demuestra poseer un amplio número de aplicaciones ambientales, debido a que el Hierro es un efectivo agente reductor metálico con mucha abundancia, baja toxicidad, y bajo costo [69].

El colorante AL8G es muy estable, resistente a la degradación por exposición a la luz, su caracterización demostró que se trata de un compuesto con grupos tipos azo, bastante conjugado y con posibles grupos funcionales hidroxilo.

### **1.9 Propiedades electroquímicas de las ftalocianinas**

La Pc es un sistema aromático con  $18\pi$  electrones, su estado común de oxidación lleva dos cargas negativas. Esto podría ser asignado como Pc(-2). Esta unidad es capaz de oxidarse o reducirse; por lo tanto la oxidación por uno o dos electrones produce Pc(-1) y Pc(0), mientras la reducción por uno a cuatro electrones forma Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) y Pc(-6). El ion metálico central puede ser incapaz de un proceso redox en el usual régimen electroquímico (la mayoría de especies de grupos principales y ciertos metales de transición así como Ni(II), Cu(II), etc.) o pueden ser un elemento de transición que sufre oxidación o reducción a potenciales comparables a los procesos del anillo Pc.

Muchas ftalocianinas agregadas en mayor o menor medida son influenciadas, ambas en agua y fase orgánica. Cada agregación es influenciada por el pH, la fuerza iónica, temperatura, la cantidad de electrolito en la disolución, etc. La agregación es también influenciada por la carga neta en la unidad MPc, siendo más importante las especies con carga positiva que las especies con cargas negativas.

Las propiedades redox pueden ser influenciadas por diferentes ligantes axiales adjuntos al metal central. Esto puede ser un factor muy importante en la química de metales de transición MPc, ya que muchos iones de metales de transición preferirán una coordinación de seis y se unirán a un solvente donante si no están otros ligantes compitiendo [60]. En general, los procesos de reducción del anillo son comúnmente reversibles electroquímicamente, mientras los procesos de oxidación del anillo, especialmente aquellos asociados con Pc(0)/Pc(-1), son comúnmente

irreversibles. Cuando se presenta un voltamperograma cíclico, como el que se muestra en la Fig. 8 los pares de picos (Ia y Ib, IIa y IIb, ..., Va y Vb) son fácilmente asignados a las sucesivas reducciones y oxidaciones del anillo de la mayoría de especies.

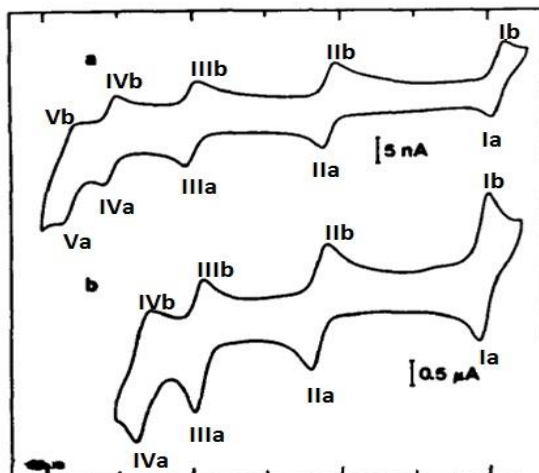


Figura 8.- Voltamperograma cíclica para  $\text{Co(II)[TNPc(-2)]}$  ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) en diclorobenceno. La ftalocianina de cobre presenta un buen comportamiento de los procesos redox centrados en el ligante, de  $[\text{Cu(II)Pc(-1)}]^+$  a  $[\text{Cu(II)Pc(-5)}]^{3-}$  a potenciales muy similares a estos de la NiPc [60].

## CAPITULO 2 Metodología Experimental

### 2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en este proyecto se especifican en la tabla 5. Estos fueron utilizados como se recibieron del proveedor.

Tabla 5.- Lista de reactivos utilizados en este proyecto.

Reactivos	Proveedor	Pureza
Hidróxido de Sodio	J.T. Baker	97%
Ácido sulfúrico	J.T. Baker	97.8%
Acetona	J.T. Baker	99.5%
Sulfato de potasio monobásico	J.T. Baker	99%
Sulfato de potasio dibásico	J.T. Baker	98%
Azul Lanazol 8G 150%	CIBA	-----
Ftalocianina de cobre	Sigma-Aldrich	85%
Ácido nítrico	J.T Baker	69-70 %

Debido a que el colorante AL8G es un colorante utilizado industrialmente, no posee una identificación puntual de la molécula, solo se conoce que es un colorante tipo ftalocianina de cobre por lo tanto se realizó primeramente una caracterización del colorante para conocer la similitud entre este colorante y la ftalocianina de cobre la cual se utilizara como molécula de referencia al monitorear el comportamiento electroquímico del AL8G, en base al comportamiento observado y reportado de la CuTsPc.

### 2.2 Caracterización química

#### 2.2.1 Caracterización con Espectroscopia Infrarroja

Los espectros que se presentan en esta tesis se realizaron con la ayuda del espectrofotómetro de Infrarrojo marca Thermo Nicolet modelo Nexus 570 (Fig. 9), acoplado a una unidad de cómputo con el software OMNIC 8.0. Los espectros se realizaron mediante la técnica de prensado de pastilla (Bromuro de Potasio KBr).



Figura 9 .-Espectrómetro FT-IR Nicolet

## 2.2.2 Caracterización con Espectroscopia Ultravioleta Visible

El espectro ultravioleta y visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de las moléculas y no caracterizan a la molécula como entidad [70].

El espectro UV visible de una ftalocianina presenta dos bandas bien diferenciadas de absorción en la región visible, la banda Q y la banda B o Soret. La banda Q esta asociada a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO-LUMO) entre orbitales de simetría  $a_u$  y  $b_g$  respectivamente generalmente entre 620-700nm.

En el caso de las ftalocianinas metaladas (simetría  $D_{4h}$  del sistema), la generación de los orbitales componentes del LUMO es total, conduciendo a única banda Q de absorción visible. En el caso de las ftalocianinas libres la banda Q aparece desdoblada, debido a la existencia de un LUMO con dos orbitales moleculares no generados (Simetría  $D_{2h}$  del compuesto) (Fig. 10).

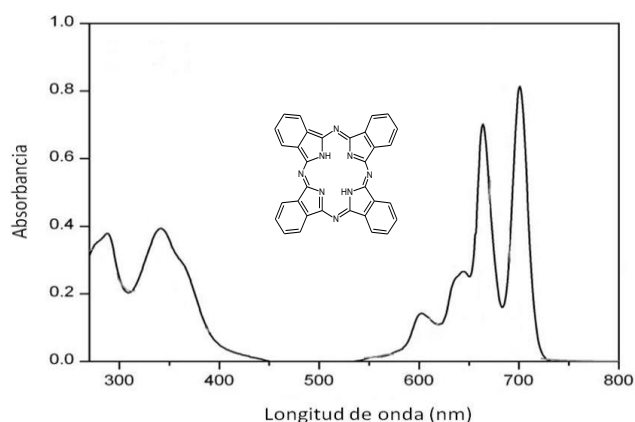


Figura 10.- Espectro de absorción UV-Vis del ligante libre [39, 71]

Para la realización de las pruebas de ultravioleta visible en esta tesis se utilizó el Espectrofotómetro UV-Visible de barrido marca Thermo Scientific evolution 201 con el software INSIGHT de última generación para control directo y por ordenador (Fig. 11).



Figura 11.- Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 201.

Se tomaron en cuenta diversos factores que influyen en el comportamiento electroquímico del AL8G como son, la influencia del pH, la concentración de la especie electroactiva, la dirección de los barridos, etc. Las disoluciones de pH se prepararon a base fosfatos y ajustadas con HCl y KOH para ácidos y alcalinos, respectivamente.

### **2.2.3 Caracterización con Espectroscopia RAMAN**

Esta representación permite visualizar unas bandas espectrales (Bandas Raman) centradas a las frecuencias Raman características de cada material. En un espectro Raman la información se encuentra principalmente en la posición de cada de las bandas que permiten identificar de manera inequívoca el material analizado [72].

Para la caracterización de las muestras de colorantes mediante RAMAN se contó con ayuda del equipo Microespectrofotometro (microscopio  $\frac{3}{4}$  optico acoplado a un espectrofotómetro raman disperso DXR) en un intervalo de 200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 12).



Figura 12.- Espectrofotómetro RAMAN

## 2.3 Caracterización Electroquímica

### 2.3.1 Caracterización con Voltamperometría cíclica (VC).

Para la caracterización de la solución mediante esta técnica se realizó experimentos cualitativos con la finalidad de conocer el comportamiento de la disolución del colorante y las condiciones de operación para esta técnica, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros de interés. Esto con la ayuda del potenciostato/galvanostato marca Autolab modelo PSTAT204 compacto (Fig.13).



Figura 13.- Potenciostato/Galvanostato. Modelo Autolab.

Para voltamperometría, primeramente se establecieron la condiciones de trabajo como son: Volumen de disolución, tiempo de burbujeo con nitrógeno para desplazamiento de oxígeno el cual fue de 15 min para un volumen de disolución de 45 ml. Los valores de pH para la realización de estas pruebas fueron 0, 2, 7, 11 y 13. Para la caracterización mediante esta técnica se escogió la ventana de potenciales que nos permitieran trabajar dentro de la barrera catódica y anódica.

Primeramente para estudiar el comportamiento electroquímico en el electrodo de carbono vítreo se realizó la caracterización en el medio libre de la especie

electroactiva (colorante), esta se realizó para los diferentes valores de pH a estudiar y en barrido de potencial catódicos y anódicos de manera separada.

### 2.3.1.1 Descripción de celda y electrodos

Durante la caracterización con VC se trabajó con una celda de tres electrodos en el cual se utilizó como electrodo de trabajo carbón vítreo (Fig. 14) del proveedor Metrohm, como electrodo Auxiliar un electro de Ag/AgCl (Fig. 15), como electrodo auxiliar una malla de platino (Fig.16), y como celda se utilizó una de vidrio transparente de 50 ml (Fig. 17). A continuación se presenta una tabla (Tabla 6) con las características de los electrodos y de la celda empleada.

Tabla 6.- Características del electrodo y celda Electroquímica.

Electrodo	Características	Proveedor
Carbón Vítreo (GC)	3 mm de diámetro	Metrohm
Ag/AgCl	3 M de KCl disolución	Metrohm
Malla de Pt	3 cm <sup>2</sup> de área	-----
Celda de 50 ml	Vidrio claro	Metrohm

Para la limpieza del electrodo después de cada prueba, se utilizó un kit para pulido de electrodos solidos del mismo proveedor, (Fig. 18). En la figura 19 se puede apreciar el montaje de la celda.



Figura 14.- Electrodo de Carbono Vítreo (6.1204.300 GC)

Figura 15.- Electrodo de Ag/AgCl



Figura 16.- Electrodo Auxiliar (Pt)



Figura 17.- Celda Electroquímica



Figura 18.- Kit de pulido (Alúmina 0.5 $\mu$ m)

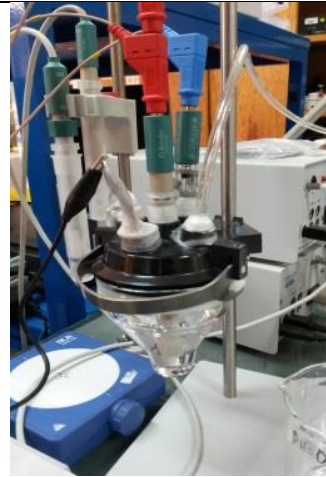


Figura 19.- Montaje de la celda.



## **CAPÍTULO 3 Resultados**

El colorante AL8G es un complejo a base de una ftalocianina de cobre [68], por lo que para monitorear su comportamiento electroquímico se utilizara una CuTsPc [73] como molécula de referencia, debido a su similitud química y a la amplia información bibliográfica que existe sobre esta molécula.

### **3.1.-Caracterización química de la CuTsPc y AL8G.**

#### **3.1.1 Análisis por Espectroscopia Infrarroja (IR)**

La figura 20 muestra el espectro de la CuTsPc y del AL8G en el rango de 250-4000 $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo a la bibliografía reportada [74], la señal en el espectro de la CuTsPc en 3551  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a un enlace O-H debido a que es una banda ancha la relacionamos con humedad en el polvo analizado y es probable que esta banda este cubriendo un enlace N-H de los enlaces en el macrociclo. El resto de las señales corresponden a los grupos funcionales de la molécula del ligante libre tetraiminoisoindolino, pues los enlaces identificados por las bandas de absorción son C=C (1634), C-H (1443) y C-N (1314 y 1110) enlaces pertenecientes a los aromáticos de las iminoisoindolinas que lo conforman [63], es decir a las vibraciones esqueléticas de la ftalocianina [75].

Como se aprecia en la figura 20 las señales aparecen a números de onda muy próximos de la CuTsPc vs AL8G es muy cercano, con base en esto podremos decir que la molécula del AL8G es una ftalocianica tetrasulfonada debido a que en ambos espectros presentan bandas muy similares, entre ellas las más representativas corresponden a los enlaces N-H, C-H, C=C y  $\text{SO}_3^-$ .

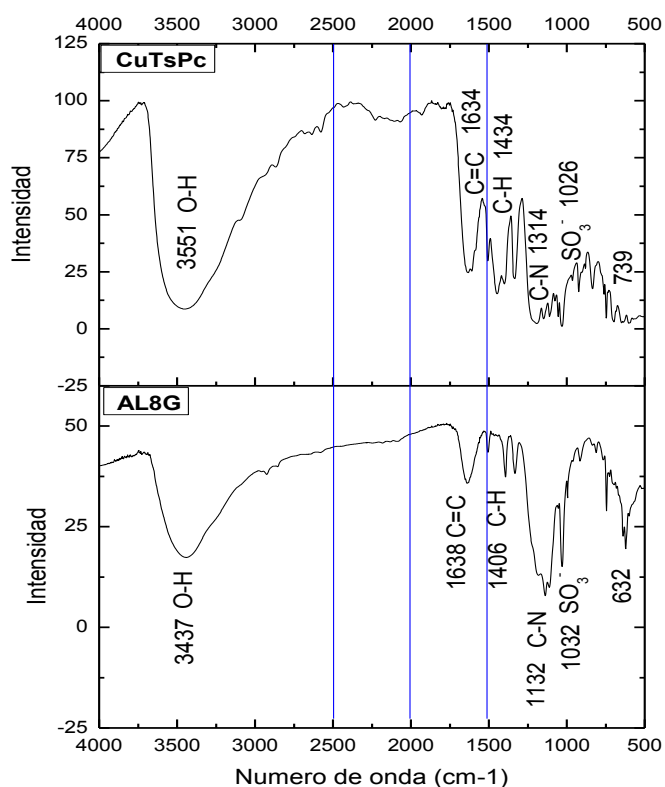


Figura 20.- Espectro IR de la CuTsPc y AL8G (análisis en pastilla de KBr).

La identificación de los principales picos en la CuTsPc nos permite atribuir este tipo de enlace al AL8G debido a la cercanía en la que se presenta el número de onda entre ambas moléculas así como su forma e intensidad relativa (Tabla 7). Existe un desplazamiento con respecto al número de onda entre ambas moléculas, este al igual que en la ftalocianina acida H<sub>2</sub>Pc reportada es atribuida al modo de vibración y el cambio de simetría entre las moléculas [74].

Tabla 7.- Principales bandas de absorción IR del AL8G vS CuTsPc.

Enlace CuTsPc	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Enlace AL8G	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )
<b>O-H</b>	3551	<b>O-H</b>	3437.79
<b>C=C</b>	1634	<b>C=C</b>	1638.42
<b>C-H</b>	1443	<b>C-H</b>	1406.09
<b>C-H</b>	1332	<b>C-H</b>	1331.92
<b>C-N</b>	1190	<b>C-N</b>	1182.30
<b>C-N</b>	1110	<b>C-N</b>	1138.85
<b>SO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	1054	<b>C-N</b>	1112.21
<b>S=O</b>	1031	<b>S=O</b>	1030.40
<b>S=O</b>	834	<b>C-S</b>	744.45

Como es bien conocido todas las ftalocianinas metálicas son muy similares en su espectro electrónico de absorción [76]. Solo pequeñas diferencias son observadas en el espectro de absorción IR y como es de esperarse se ve reflejado en el espectro Raman

### 3.1.2 Análisis por espectroscopia RAMAN

La región comprendida de 200 a 2000 $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de la estructura de las ftalocianinas [77], esto se puede observar en la figura 21 y tabla 8, al observar el mismo comportamiento para el espectro del AL8G se atribuye a vibraciones de la estructura de la molécula. De acuerdo a la bibliografía en las regiones de 1509-1558, 1448-1471 y 950-969  $\text{cm}^{-1}$  se observa la influencia del metal central [76], al observar la misma intensidad y longitud de onda de ambos espectros comprobamos que se trata de mismo núcleo metálico (Cu).

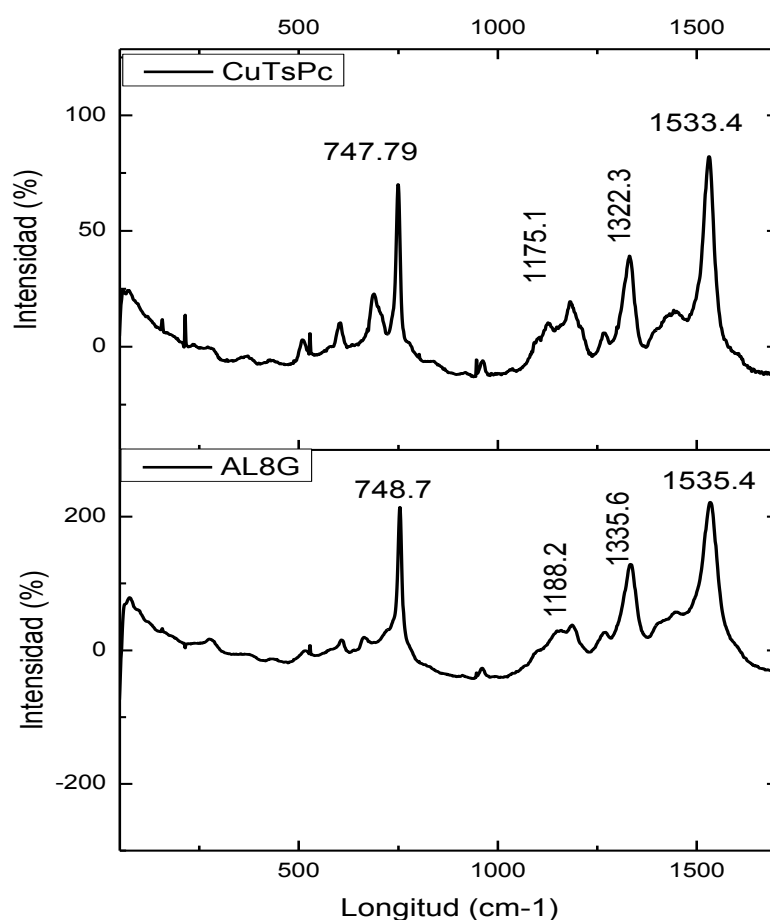


Figura 21.- Espectro RAMAN de la CuTsPc y AL8G (análisis en polvo)

Tabla 8.- Frecuencia de la CuTsPc y el AL8G.

CuTsPc (cm <sup>-1</sup> )	AL8G (cm <sup>-1</sup> )
1533.4	1535.4
1322.3	1335.6
1175.1	1188.2
745.7	748.7
689.65	665.2
599.2	605.9
508.7	512.2

Por otra parte con los resultados en la tabla 8, podemos concluir que la naturaleza de la distribución de carga entre el átomo metálico (Cu) y el sistema de ligando isoindol conjugado puede ser la responsable de la respuesta espectroscópica en la CuTsPc<sup>2</sup>. Estas consideraciones generales nos permiten asumir que la mayor carga en el ligante está concentrada en los ocho átomos de N y tienen una alta densidad electrónica con la estructura del ligante. Tal situación podrá debilitar la conjugación entre los cuatro fragmentos isoindol de la molécula CuTsPc. Esta podría ser la explicación de la aparición en los espectros Raman de los aniones en las mismas líneas de altas frecuencias y se puede atribuir a las vibraciones de los grupos isoindol con enlace débil. La transición electrónica observada en 1533 y 1535 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo vibracional  $\nu_3$  de la ftalocianina que confirma la existencia de un dímero de la ftalocianina [77], la cual se puede apreciar mediante UV-vis.

### 3.1.3 Espectroscopia de Ultravioleta visible en disolución

En la figura 22 tenemos el espectro de la CuTsPc a pH 7 en disolución buffer de fosfato como se indicó anteriormente. Los máximos picos de absorción se observan en tres zonas la primera en 258-260 nm aproximadamente, esta es atribuida al macrociclo aromático de la molécula [78], la segunda en la zona comprendida de 300-450 nm corresponde a la transición electrónica directa desde los orbitales  $d \rightarrow \pi$ , también llamada banda "B" o de Soret [37, 57, 67, 79], y en la zona comprendida de 600-750nm (banda Q) es atribuido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO-LUMO) responsables del color [80].

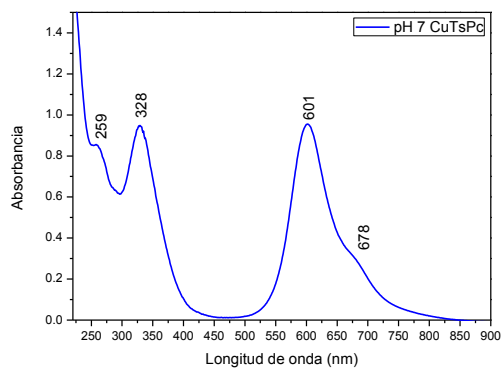


Figura 22.- Espectro UV de la CuTsPc pH 7 en disolución buffer, 15 ppm.

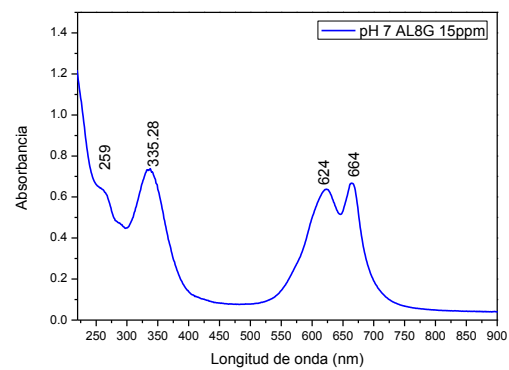


Figura 23.-Espectro UV del AL8G pH 7 en disolución buffer, 15 ppm.

En la figura 23 tenemos el espectro UV del AL8G en disolución buffer pH7 en donde observamos picos de absorción en las mismas longitudes de onda que se observan en la CuTsPc, por lo que con base en esto atribuimos que estas absorciones se deben a las transiciones de orbitales  $d \rightarrow \pi$  para 335 nm y la absorción de la banda es atribuido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (HOMO-LUMO). Cabe destacar que en la banda Q del AL8G la absorción a 624 es atribuida a la formación de dímeros y la de 664 es atribuido a los monómeros de ftalocianina [81-83], al presentar una absorbancia casi igual se podrá decir que este pH favorece el equilibrio entre la formación de monómeros y dímeros de la ftalocianina.

En la figura 24 tenemos el espectro de la CuTsPc a diferentes valores de pH (0, 3, 7, 11 y 13), como se puede apreciar la aparición de las bandas B (330 nm) y Q (624 nm) es dependiente del pH, debido que al incrementar el pH incrementa la absorción y favorece la formación de dímeros (624 nm) en la banda Q y la banda a 678 nm no incrementa su absorbancia. La disminución en la intensidad y el incremento en la anchura de los picos de absorción en la banda Q podría ser indicativo de la formación de agregados de ftalocianinas de orden superior [82]. En la zona de 475 a 500nm pareciera presentarse un punto isobéptico el cual nos indicaría un equilibrio o que la molécula se presentara en dos formas de color distinto, pero este no es el caso, y coincide con lo bibliografía, que en agua no se presentan puntos isobéptico [83].

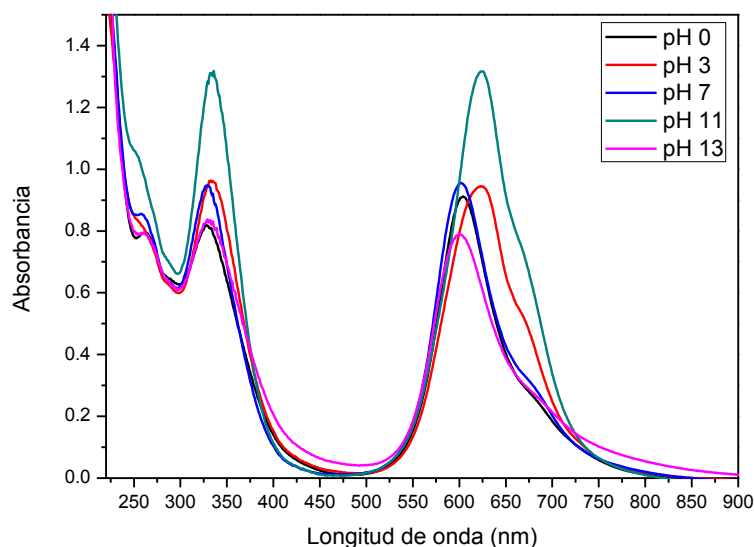


Figura 24.- Espectro UV-vis de la CuTsPc en disoluciones buffer (15ppm).

Continuando con el análisis por espectroscopia ultravioleta tenemos en la figura 25 el espectro del azul lanasol, el cual al igual que la CuTsPc presenta las mismas principales bandas de absorción (banda B y banda Q). Las absorciones en 260 nm son correspondientes al macrociclo de la molécula como se observó en la CuTsPc, en la banda B el incremento de pH favorece el incremento de absorción. Como se puede apreciar en la banda Q aparece una banda que no aparece en la CuTsPc a 664 nm está, de acuerdo a la literatura esta atribuida a la formación de monómeros del colorante y este se ve favorecido con el incremento del pH, a pH 0 se observa una absorción menor esto es debido a la baja solubilidad del colorante en este pH [80], la división de la banda Q también es atribuida a que ocurre una protonación trans (de simetría  $D_{2h}$ ) desde la protonación *cis*/*di*-protonación es de simetría  $C_{2v}$  en donde se observaba una sola banda (Q) [80]. La altura de la banda Q sugiere que existen moléculas individuales (monómeros) y la disminución observada está asociada a la agregación de la TsPc (dímeros) estos están formados de dos o más unidades acoplados electrónicamente a través de un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  [82] lo cual conlleva a un cambio de simetría de la molécula dependiendo del número de protones presentes en la disolución [84]. Aunque la constante de equilibrio ácido-base para sustituyentes sulfónicos ácidos en la TsPc no son conocidos, se espera que los grupos sulfonados se mantienen ionizados excepto en disoluciones muy acidas (pH 0). El pKa para la disociación para el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  en TsPc en HCl es

aproximadamente 1.1, si tomamos en cuenta que el pKa para la disociación del benceno sulfónico ácido es 0.7 [85]. Esto nos indica que los grupos sulfonados del AL8G en TsPc están protonados de forma parcial y explica la menor absorbancia determinada a este valor de pH. El seguimiento de las bandas B y Q permite evaluar la pérdida de aromaticidad como resultado de la degradación.

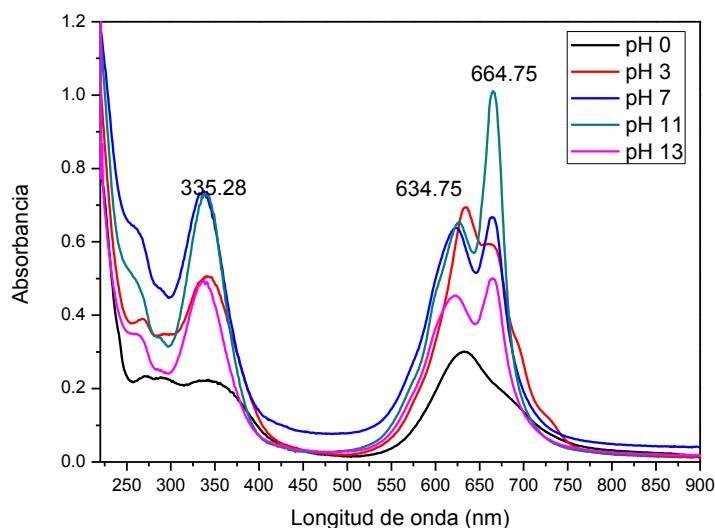


Figura 25.- Espectro UV del AL8G en disoluciones buffer (15ppm)

Como se mencionó anteriormente, el seguimiento o monitoreo de estas bandas máximas de absorción en la molécula de CuPc, nos permitirá conocer el comportamiento de la molécula del AL8G durante su degradación. El proceso de desmetalización induce a la disminución de la señal de absorbancia en 340, 626 y 664 nm debidas al grupo metaloftacianina; y en 260 nm relacionada a los sitios aromáticos de la molécula.

### 3.2.- Voltamperometría cíclica

#### Influencia del pH en el comportamiento electroquímico de los procesos de reducción y oxidación.

##### Voltamperometría cíclica a pH 0

En la figura 26 se observan dos procesos de reducción ( $R_1$  y  $R_2$ ) y de oxidación ( $O_1$  y  $O_2$ ) a -0.096, -0.330, 0.654 y 1.059 V (Ag/AgCl) respectivamente, los cuales son atribuidos a la reducción y oxidación del anillo aromático de la ftalocianina [60, 67]. La separación entre la primera y segunda reducción del anillo (0.234V) y la

separación entre la primera reducción y oxidación (0.558V) indica la brecha entre la transición HOMO -LUMO de acuerdo a literatura consultada [86]. Los procesos de oxidación  $O_1$  y  $O_2$  corresponden a la oxidación del macrociclo de la CuTsPc debido y sus respectivos procesos de reducción no se alcanzan apreciar, los cuales se deben a sus propiedades redox A.B.P. Lever [60]. Los procesos de reducción  $R_1$  y  $R_2$  son atribuidos a la reducción del macrociclo [60, 67].

**Nota:** Los voltamperogramas se presentan en  $\mu\text{A}$  debido a que se utilizó el mismo electrodo en todas las pruebas realizadas y presentadas en esta tesis.

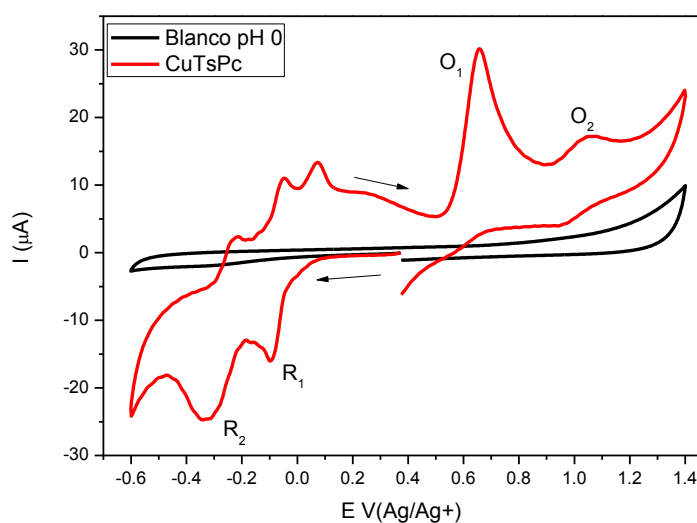


Figura 26.- VC B. catódico de la CuTsPc,  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L

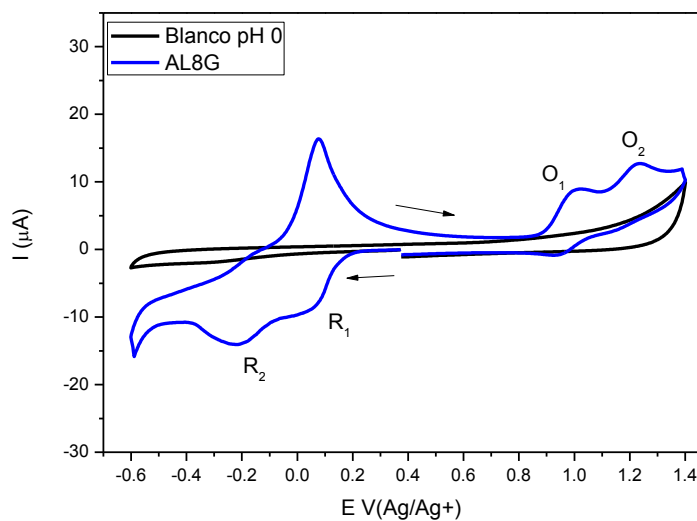
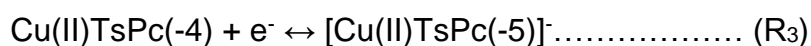
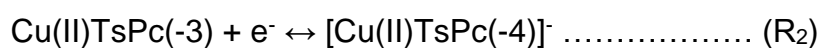
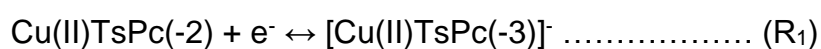


Figura 27.-VC. B. catódico del AL8G,  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.



Con base en los potenciales observados en la CuTsPc (Fig. 27) y la similitud de los potenciales obtenidos en el AL8G atribuimos que presenta los mismos procesos de reducción y oxidación del macrociclo, sugiriendo así las reacciones que se presentan a continuación. Aunque algunos autores como Marly E. Osugi y M.J Samide ambos en medio acuoso pero distintas disoluciones atribuyen el primer pico anódico a la reducción del Cu(II)/Cu(I), esto se podría atribuir en algunos casos pero por la similitud en los valores de Epc estos son atribuidos como se menciona en este trabajo y reacciones.

Para la reducción:



Y para los procesos de oxidación:



En la figura 28 y 29 se presentan los voltamperogramas de la CuTsPc y del AL8G con barrido de potencial en sentido anódico, en donde se confirma un tercer proceso de reducción R<sub>3</sub> el cual le corresponde a la ec. (R<sub>3</sub>).

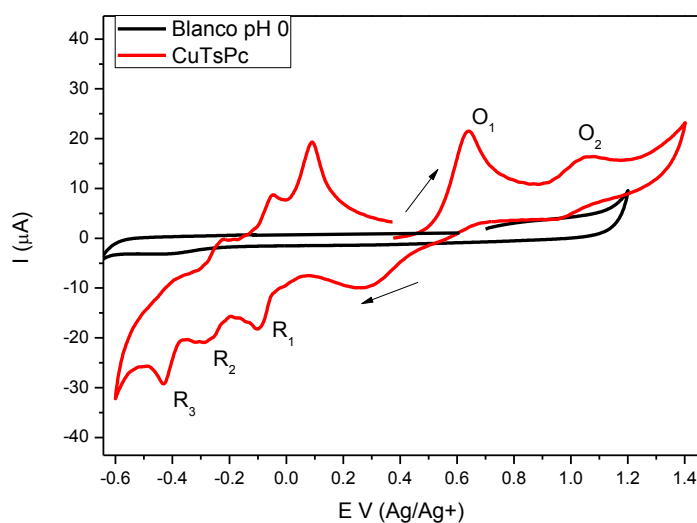


Figura 28.- VC B. Anódico de la CuTsPc,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , 5g/L

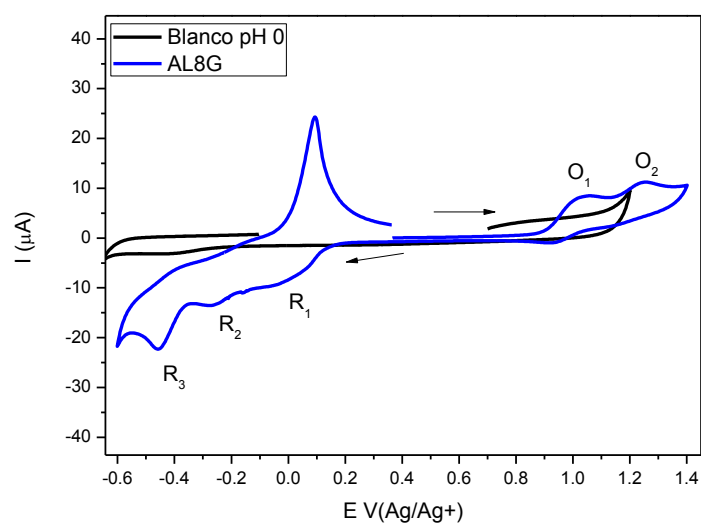


Figura 29.- VC. B. Anódico del AL8G,  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

A continuación se presenta el comportamiento de estos procesos redox, variando el pH. Debido a que el pH es un factor que favorece la formación de complejos protonados, procesos de reducción u oxidación variando el potencial en el que se presentan Fig. 30 y 31.

### Voltamperometría cíclica a pH 2

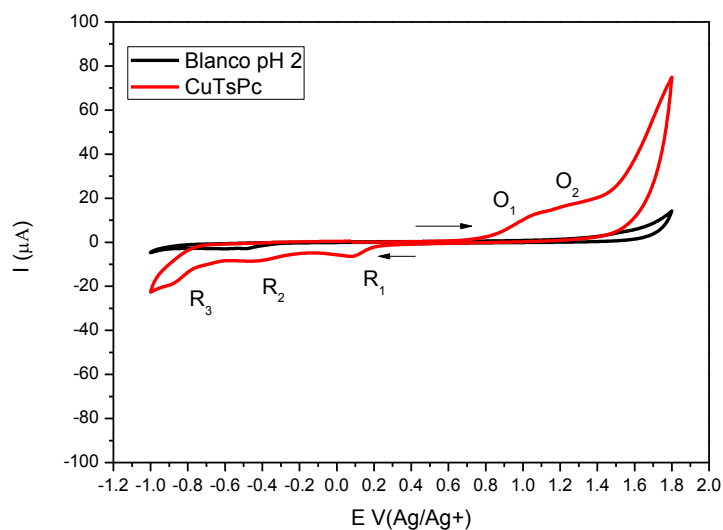


Figura 30.- VC. B. catódico de la CuTsPc,  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

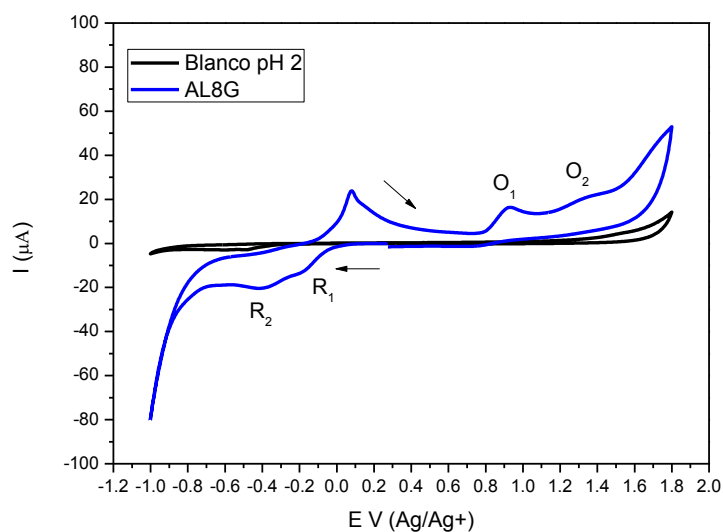


Figura 31.- VC. B. Catódico del AL8G,  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

En las figura 32 y 33 se presentan los voltamperogramas en barridos de potencial en sentido anódico, en donde se aprecian claramente los mismos procesos de reducción ( $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ ) y los de oxidación  $O_1$  y  $O_2$ , los cuales son atribuidos a la oxidación del anillo aromático de la molécula como se indica en las ecuaciones anteriores.

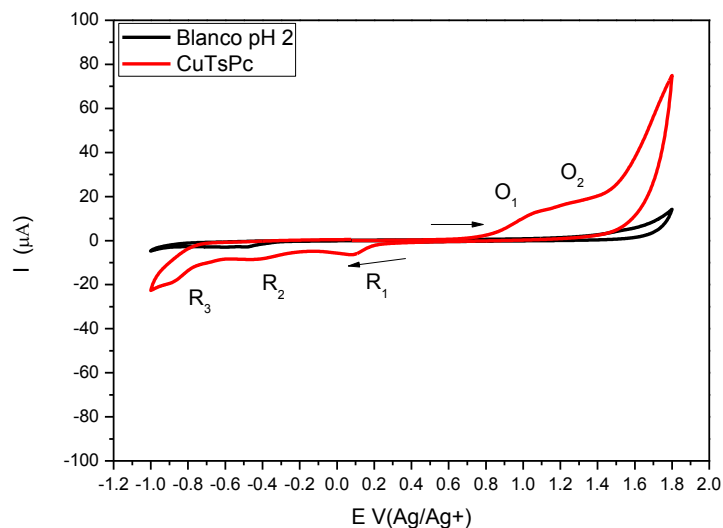


Figura 32.- VC.B. Anódico de la CuTsPc  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

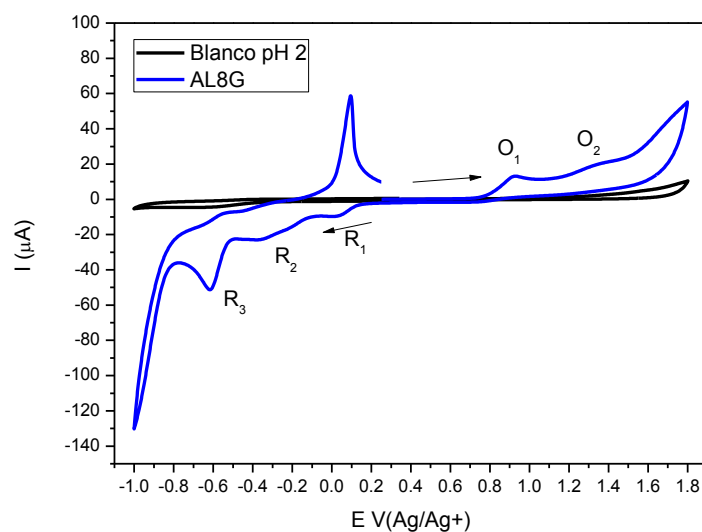


Figura 33.- VC.B. Anódico del AL8G  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

### Voltamperometría cíclica a pH 7

En la figura 34 se presenta el voltamperograma de la CuTsPc en barrido catódico, observando que con el incremento de pH, la barrera catódica incremento desde el pH 2, esto debido a la disminución de protones en la disolución, caso contrario para la barrera anódica en donde incremento de 1.4 a 1.8 V Ag/AgCl. La corriente en la que se presentan estos procesos ( $R_1$  y  $R_2$ ) disminuyó de manera significativa, pero se observan los mismos procesos observados a pH 0 y 2.

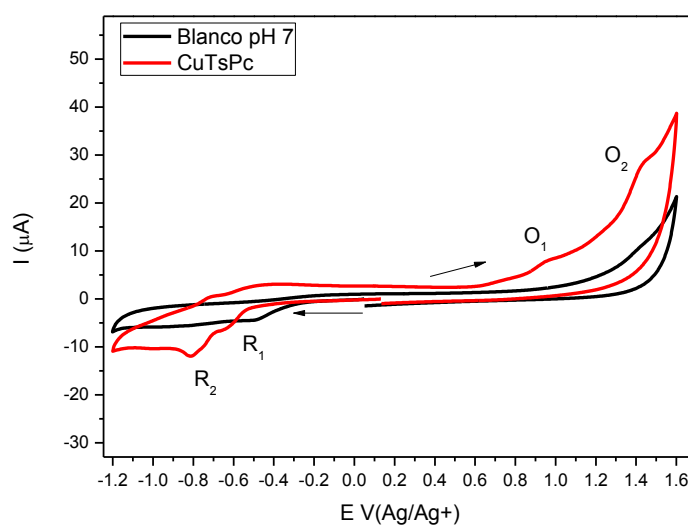


Figura 34.- VC. B. Catódico de la CuTsPc  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

En la figura 35 se presenta el barrido de potencial del AL8G en sentido catódico, el proceso de reducción  $R_1$  se ve favorecido con este pH, pero al igual que la CuTsPc de la figura 34 presenta dos procesos de reducción que muy probable por la corriente no se aprecia, pero los procesos de  $O_1$  y  $O_2$  se aprecian bien, aunque el potencial sufre un pequeño desplazamiento hacia la barrera anódica.

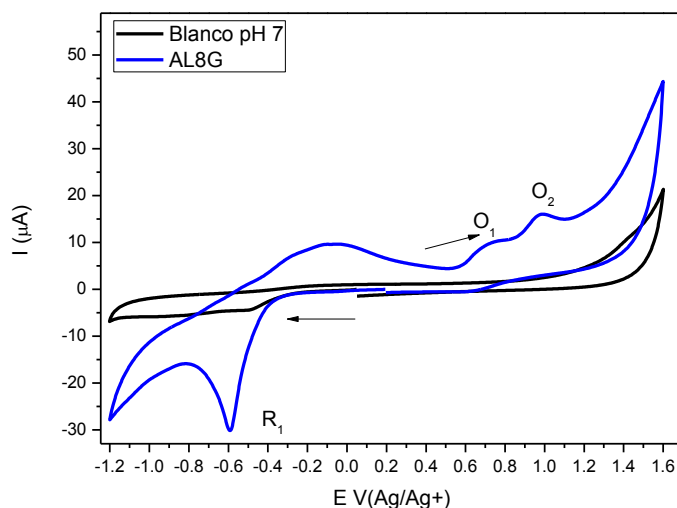


Figura 35.- VC. B. catódico del AL8G Vs  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

En figuras siguientes 36 y 37 se presenta el barrido anódico para la CuTsPc y el AL8G a pH 7, en donde se corroboran los procesos observados anteriormente, con una diferencia de la corriente que es ligeramente inferior a los valores de pH presentados anteriormente.

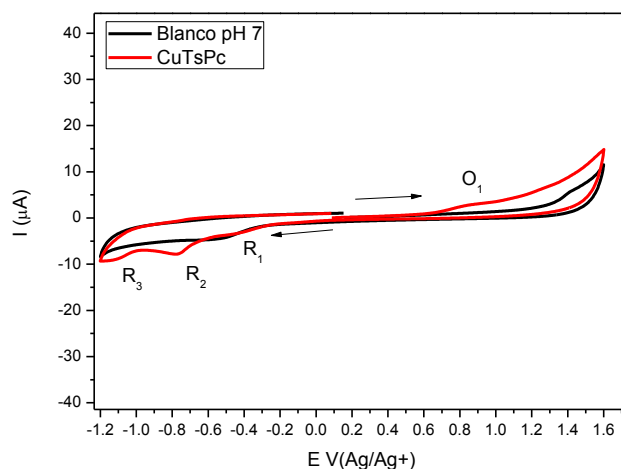


Figura 36.- VC.B. Anódico de la CuTsPc  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

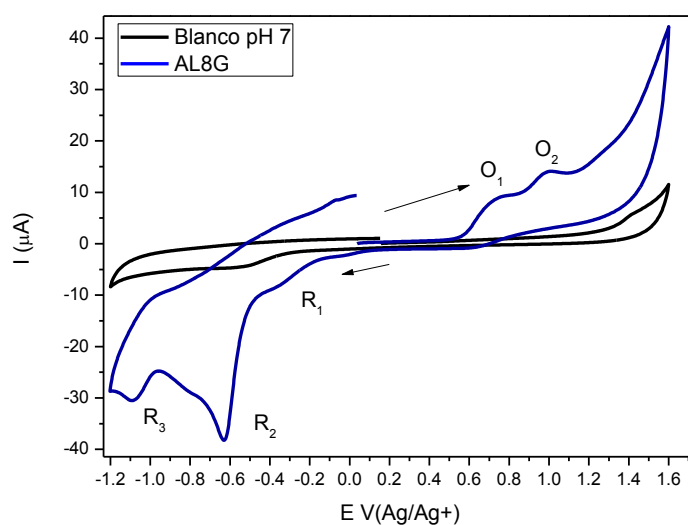


Figura 37.- VC. B. Anódico del AL8G  $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

### Voltamperometría cíclica a pH 11

En las figuras 38 y 39 se presentan los voltamperogramas correspondientes al barrido catódico de la CuTsPc y del AL8G, en donde se puede apreciar los procesos de reducción  $R_1$  y  $R_2$  y como se aprecia los procesos de oxidación a este pH no ven muy favorecidos en ambos colorantes, observándose el desplazamiento en el potencial del proceso, lo cual es atribuido al cambio en la disolución.

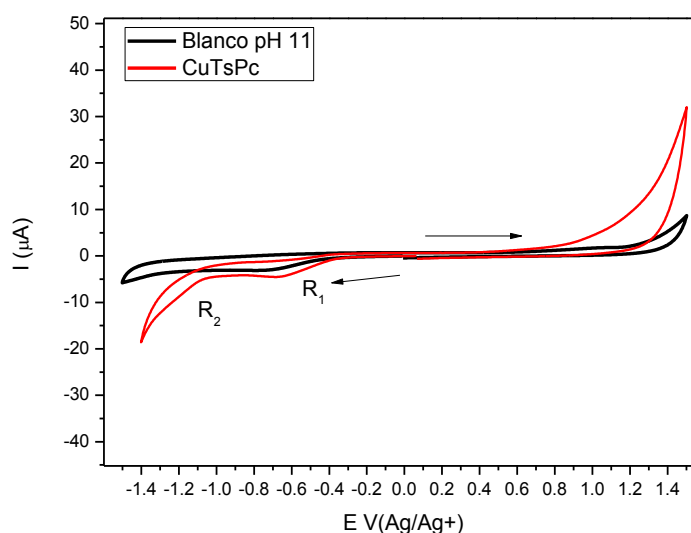


Figura 38.- VC.B. Catódico de la CuTsPc  $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

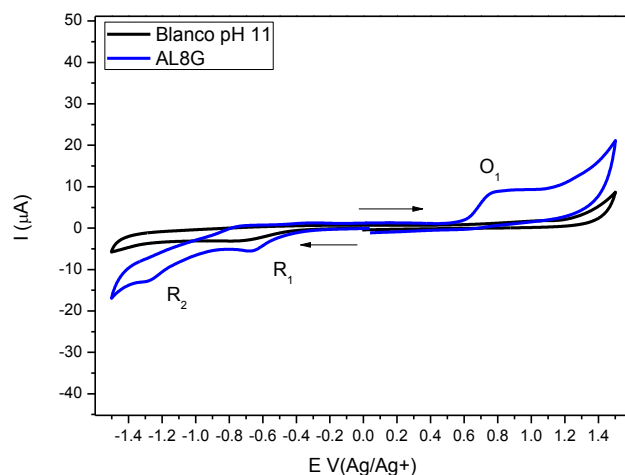


Figura 39.- VC. B. Catódico del AL8G  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

Las figuras 40 y 41 presentan el barrido de potencial en sentido anódico para el mismo valor de pH, observándose que para el caso de la CuTsPc los procesos de reducción como de oxidación se aprecian débilmente, caso contrario para el AL8G en donde se aprecian de manera más notoria.

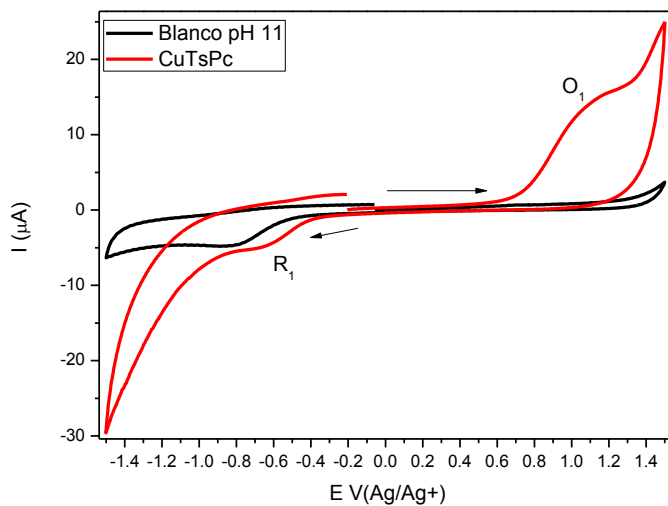


Figura 40.- VC. B. Anódico de la CuTsPc  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

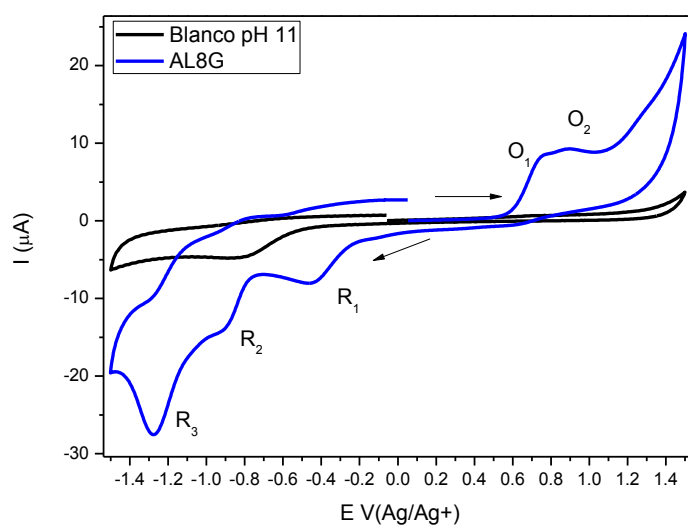


Figura 41.- VC. B. anódico del AL8G  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

### Voltamperometría cíclica a pH 13

Las figuras 42 y 43 presentan barridos en dirección anódica de la CuTsPc y del AL8G respectivamente en donde para la CuTsPc los procesos de reducción se aprecian de manera significativa, caso contrario para sus procesos de oxidación. Para el AL8G los procesos de reducción se aprecian significativamente al igual que la oxidación del macrociclo  $O_1$  y  $O_2$ .

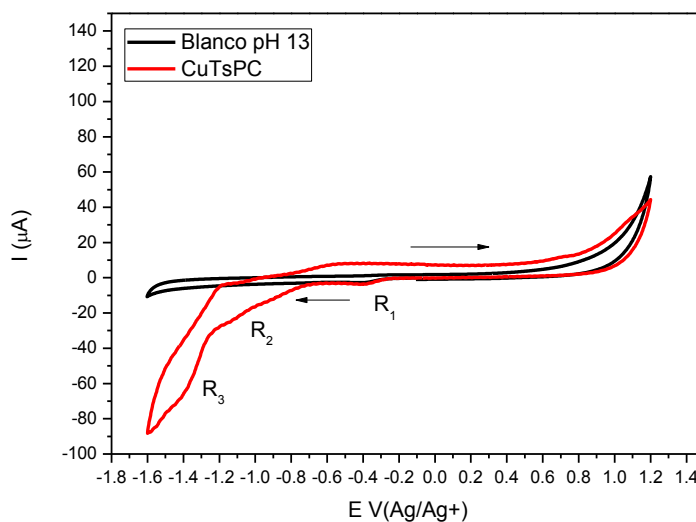


Figura 42.- VC.B. Catódico de la CuTsPc  $v = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L



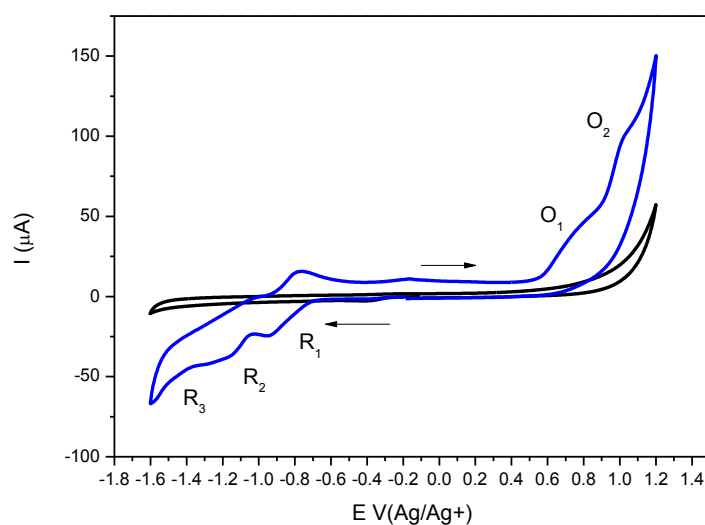


Figura 43.- VC.B. Catódico del AL8G,  $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L

En las figuras 44 y 45 se presentan los voltamperogramas correspondientes al barrido anódico de la CuTsPc y del AL8G respectivamente, observándose los mismos procesos de reducción y Oxidación al realizar el barrido en sentido catódico.

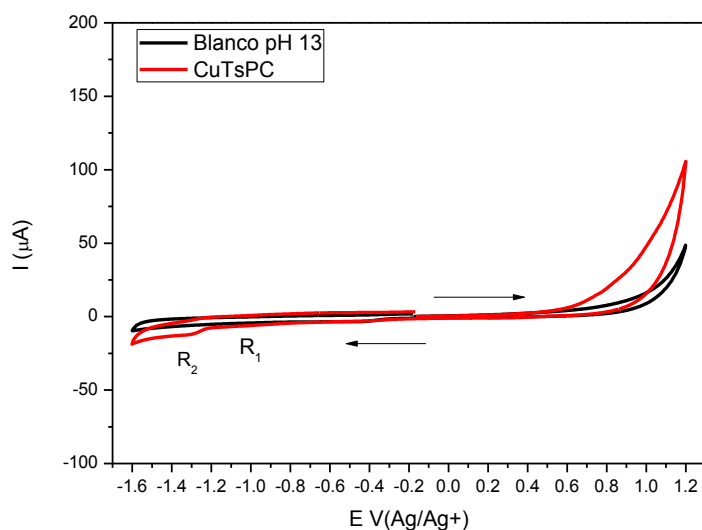


Figura 44.- VC. B. Anódico de la CuTsPc  $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

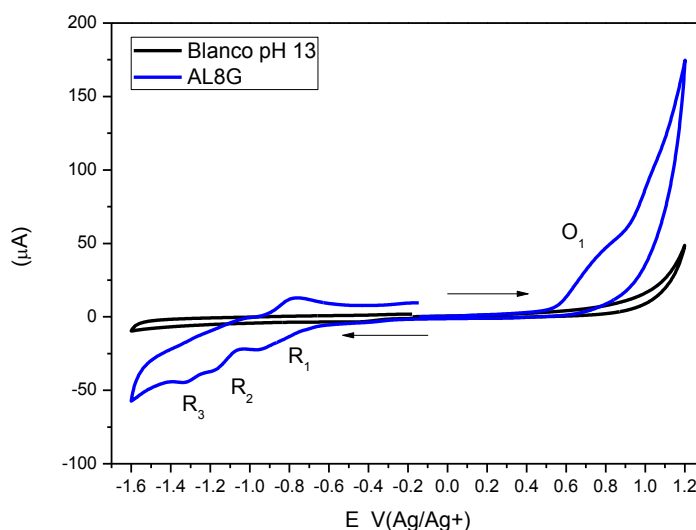


Figura 45.- VC. B. Anódico del AL8G  $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ , 5g/L.

En resumen:

El AL8G presenta tres procesos de reducción y dos de oxidación atribuidos a la reducción y oxidación del anillo aromático de la ftalocianina, los cuales sufren un incremento de potencial catódico para la reducción y una disminución de potencial para los procesos de oxidación, estos desplazamientos con el incremento del pH son atribuidos a protonación de la molécula de la ftalocianina [84, 86]. Con base en esto podremos concluir que los procesos de reducción son más viables a pH ácidos (valor de potencial de reducción menor) y los procesos de oxidación son más viables en condiciones alcalinas, Fig. 47 y 48 (valor de potencial inferior que en condiciones ácidas). En la tabla 9 se presentan los valores de potencial en los cuales se presentan los procesos de reducción ( $R_x$ ) y oxidación ( $O_x$ ), la asignación de las ecuaciones presentadas anteriormente ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $O_1$  y  $O_2$ ) se realizaron de acuerdo a la literatura reportada y a la similitud de potencial entre la CuTsPc y el AL8G obtenidos en este trabajo.

Tabla 9.- Epc y Epa de la CuTsPc Vs AL8G

Molécula	E	Proceso \ PH	0	2	7	11	13
CuTsPc	Ep,c	R <sub>1</sub>	0.056	0.08	-0.623	-0.677	-0.89
		R <sub>2</sub>	-0.226	-0.469	-0.808	-1.219	-1.156
		R <sub>3</sub>	1.165	-0.865	-1.11	-	-1.399
		R <sub>4</sub>	0.963	-	-	-	-
AL8G	Ep,a	O <sub>1</sub>	-0.168	1.04	0.953	1.164	-1.153
		O <sub>2</sub>	0.07	1.26	1.422	-	-1.317
		O <sub>3</sub>	1.004	-	-	-	-
		O <sub>4</sub>	1.229	-	-	-0.459	-
	Ep,c	R <sub>1</sub>	-0.096	-0.181	-0.592	-0.665	-0.929
		R <sub>2</sub>	-0.33	-0.415	-0.636	-1.279	-1.186
		R <sub>3</sub>	0.958	-0.618	-1.094	-	-1.317
		R <sub>4</sub>	0.544	-	-	-	-
	Ep,a	O <sub>1</sub>	-0.222	0.926	0.699	0.781	0.778
		O <sub>2</sub>	-0.0514	1.35	0.977	0.873	-
		O <sub>3</sub>	0.075	-	-	-	-
		O <sub>4</sub>	0.654	-	-	-	-

Los potenciales de pico catódico (Epc) de la CuTsPc Vs AL8G presentan un comportamiento lineal (Ver figura 46), lo cual es indicativo del proceso de protonación de la molécula CuTsPc y del AL8G debido a la influencia del pH.

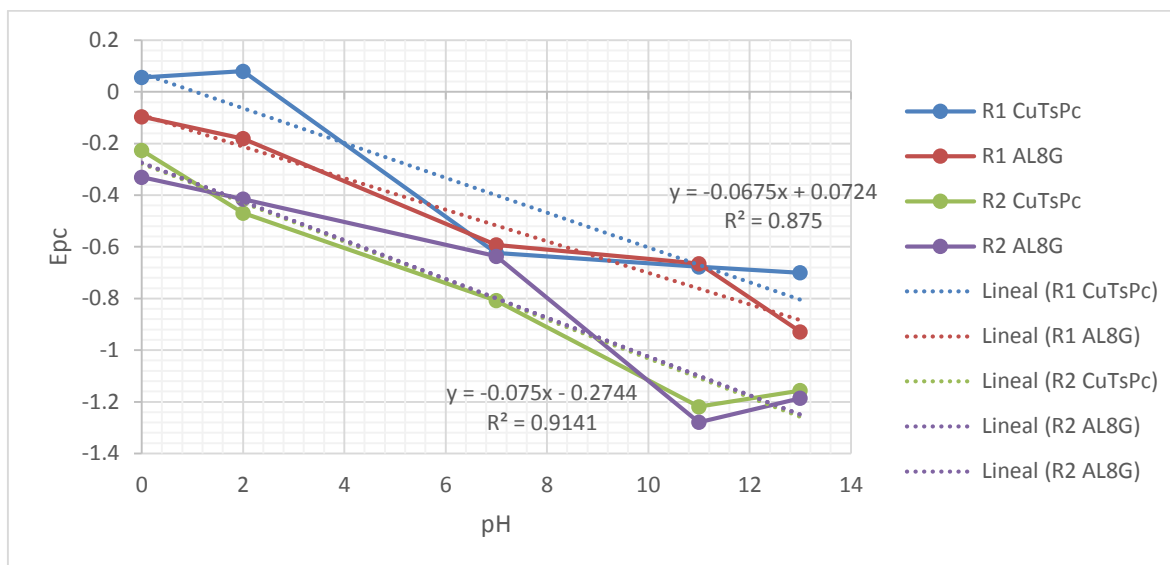


Figura 46.- Epc de R1 y R2 para la CuTsPc Vs AL8G.

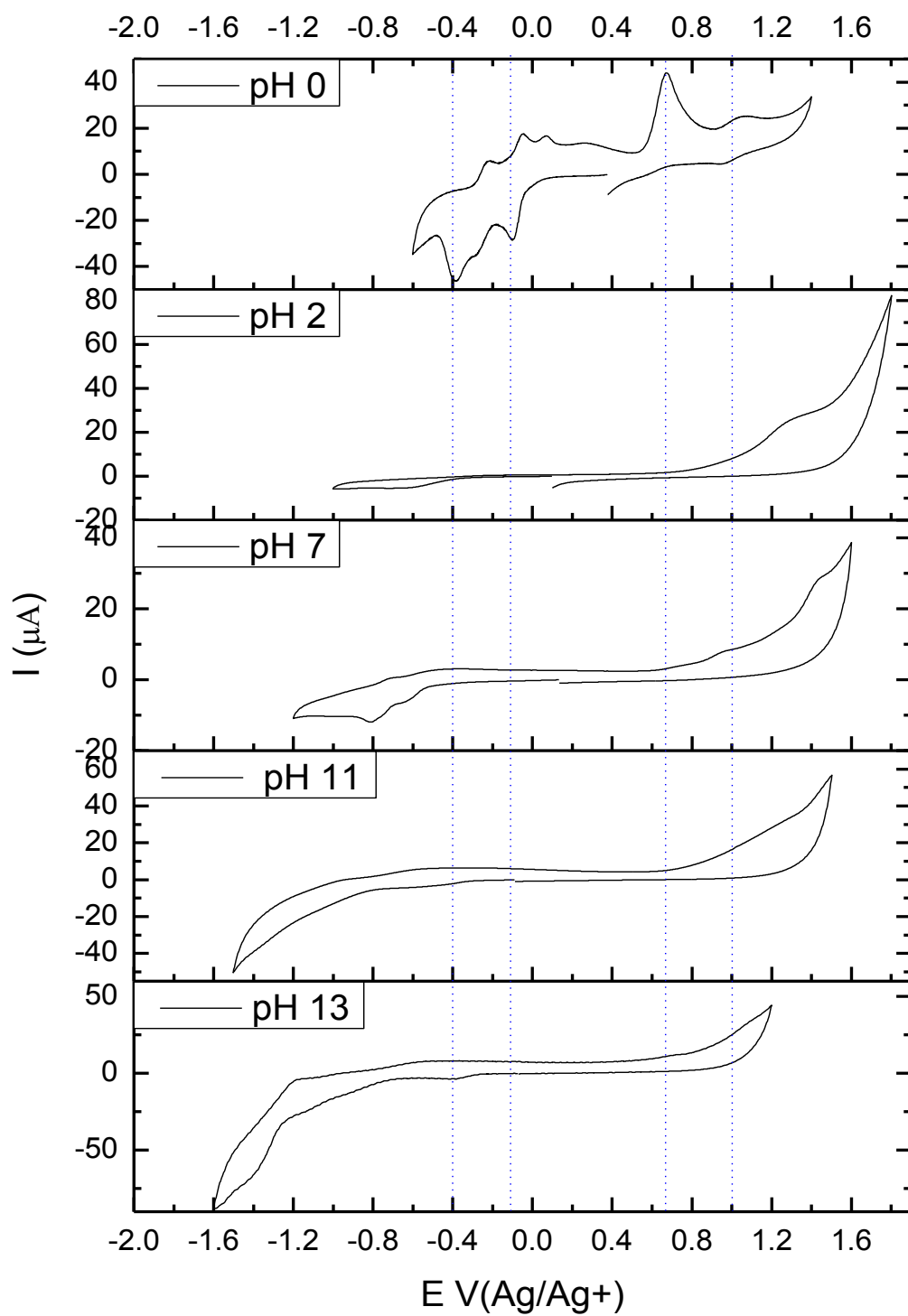


Figura 47.-VC. B. Catódico de la CuTsPc,  $v= 50mVs^{-1}$ , 5g/L

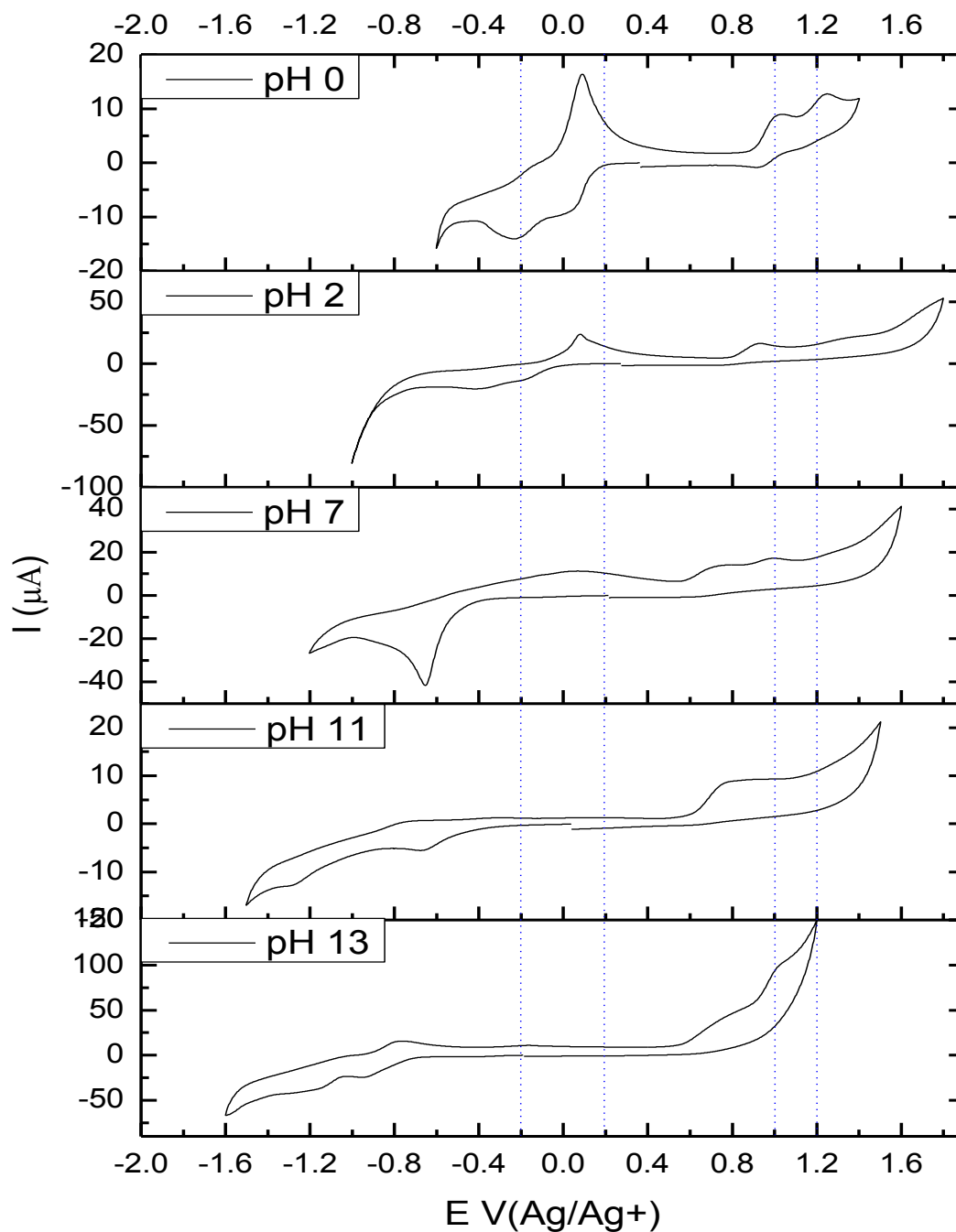


Figura 48.-.-VC. B. Catódico del AL8G,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $5 \text{ g/L}$ .

Los procesos que se presentan en el AL8G son irreversibles, con incremento en los potenciales de reducción al incrementar el valor de pH. Los potenciales de pico anódico son disminuidos al incrementar el valor de pH. Al no apreciar señal alguna de reducción para los procesos de  $\text{O}_1$  y  $\text{O}_2$  al cuando se invierte el barrido, nos indica que el proceso corresponde a un procesos irreversible.

### Influencia de la concentración en el comportamiento electroquímico de los procesos de reducción y oxidación.

A continuación se presentan de incremento de concentración para el valor de pH 13 debido que a este pH los procesos de reducción y de oxidación levemente fueron apreciables. Se observa que al incrementar la concentración del AL8G (1, 5, 9, 15 y 30 gL<sup>-1</sup>) la densidad de corriente incrementa esto es favorable para la identificación precisa de los procesos.

De lo obtenido en la figura 49 se seleccionó la concentración de 30 gL<sup>-1</sup> debido que a esta concentración los procesos se aprecian significativamente, por lo tanto se continuo con los valores de pH 0, 7 y 13 para realizar una exploración del comportamiento de los procesos con el incremento de la concentración.

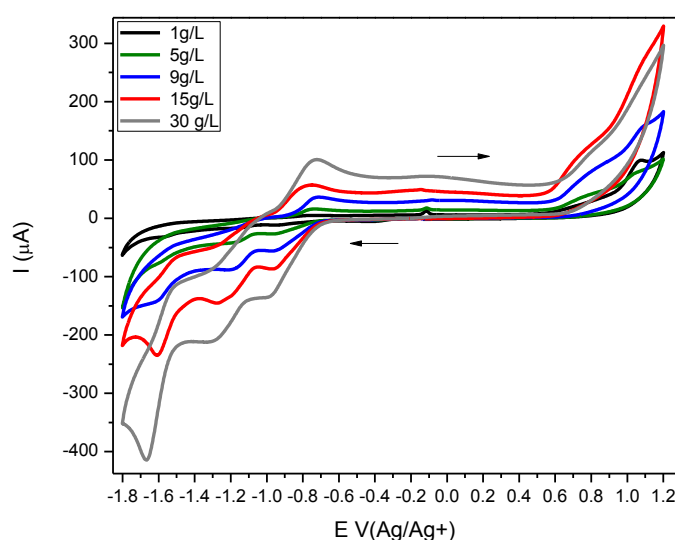


Figura 49.- Influencia de la concentración del AL8G pH 13 en la identificación de picos.

### Voltamperogramas a pH 0.

En la figura 50 y 51 se presentan los voltamperogramas de la CuTsPc y del AL8G en barridos catódicos, observando que para el AL8G se aprecian solo dos procesos de reducción, aunque no se descartaría un tercero que muy probablemente no es apre-

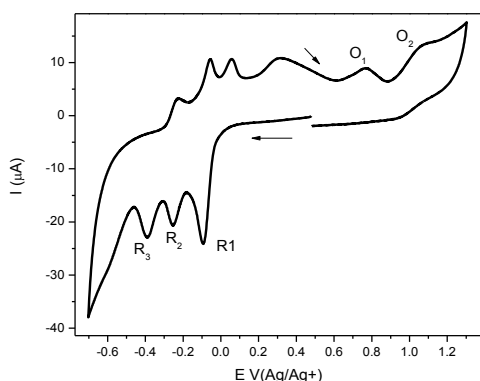


Figura 50.- VC de la CuTsPc pH 0 (B. catódico)

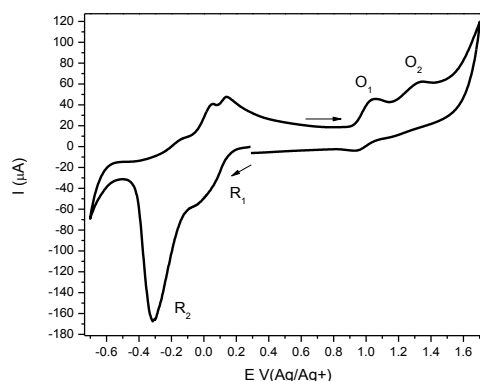


Figura 51.- VC del AL8G pH 0 (B. catódico)

ciado a esta corriente. Estos procesos si bien no presentan la misma corriente observada para los procesos de reducción de la CuTsPc, estos están atribuidos a la reducción mediante  $1e^-$  o  $4e^-$  [Pc(-3), Pc(-4), Pc(-5) y Pc(-6)] y puede ser reversible e irreversible dependiendo de las condiciones del medio, en dos pasos para pH ácidos y tres en pH alcalinos, la reducción se puede dar en los cuatro grupos pirroles en el macrociclo antes de un proceso redox en el metal central [60-67]. Y la oxidación del ligante mediante  $1e^-$  o  $2e^-$   $[Cu(II)TsPc^{2-} \leftrightarrow [Cu(II)TsPc^{3-} + e^-]$ , también puede degradarse a ftalamida o ácido ftálico en presencia de oxidantes fuertes. Los pares de los picos son asignados a la reducción y oxidación sucesiva del anillo del macrociclo como se indica en las gráficas siguientes y tabla 10 [60, 67, 86].

**Tabla 10.-** Principales reacciones electroquímicas involucradas pH 0 (E V(Ag/Ag<sup>+</sup>))

	E <sub>Bibliografía</sub>	E <sub>CuPc</sub>	E <sub>AL8G</sub>	Reacción
<b>R</b>	-----	-0.0943	-0.0160	Probable reducción del medio
<b>R<sub>1</sub></b>	-0.73	-0.2573	-0.3153	$Cu(II)TsPc(-2) + e^- \leftrightarrow [Cu(II)TsPc(-3)]^-$
<b>R<sub>2</sub></b>	-0.825	-0.389	-----	$Cu(II)TsPc(-3) + e^- \leftrightarrow [Cu(II)TsPc(-4)]^-$
<b>R<sub>3</sub></b>	-1.125	-0.6130	-----	$Cu(II)TsPc(-4) + e^- \leftrightarrow [Cu(II)TsPc(-5)]^-$
<b>O<sub>1</sub></b>	0.885	0.7672	1.0622	$Cu(II)TsPc(-2) \leftrightarrow [Cu(II)TsPc(-1)]^- + e^-$
<b>O<sub>2</sub></b>	-----	1.0562	1.333	$Cu(II)TsPc(-1) \leftrightarrow [Cu(II)TsPc(0)]^- + e^-$

En los voltamperogramas de las figuras 52 a 54 se presentan los barridos inversos de potencial para la asignación de los procesos observados anteriormente.

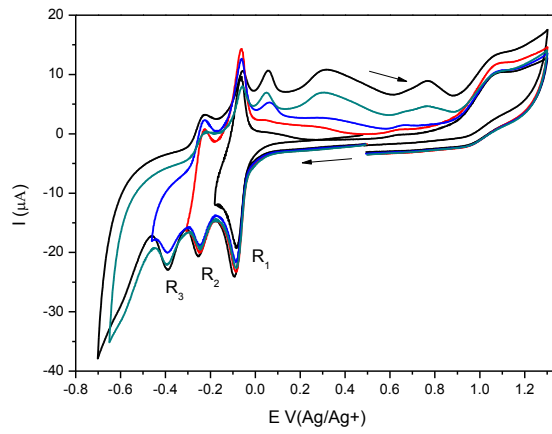


Figura 52.- Correspondencia de picos para la CuTsPc, pH 0.

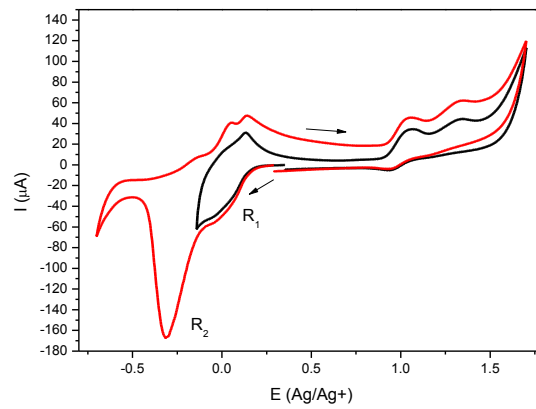


Figura 53.- Correspondencia de procesos de picos para el AL8G pH 0.

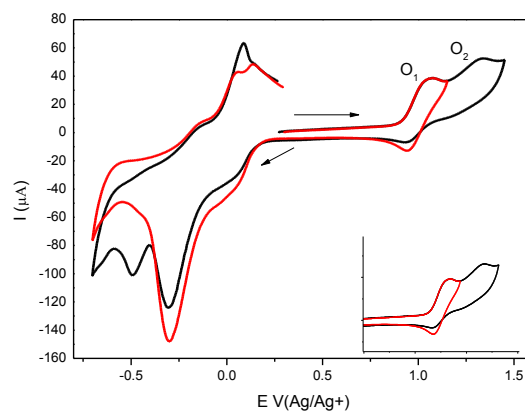


Figura 54.- Correspondencia de picos para el AL8G pH 0.



## Voltamperogramas a pH 7

En las figuras 55 y 56 se presenta el voltamperograma de la CuTsPc y del AL8G en barrido de potencial catódico observándose los mismos procesos de reducción y oxidación identificados anteriormente a una concentración menor.

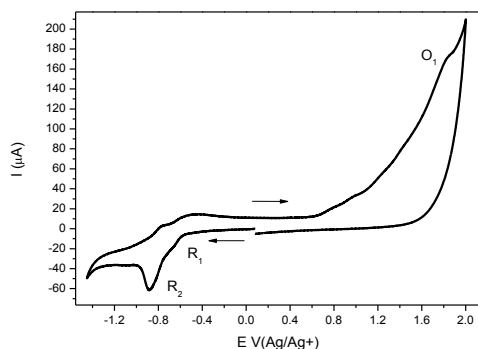


Figura 55.- VC de la CuTsPc pH 7 (B. catódico).

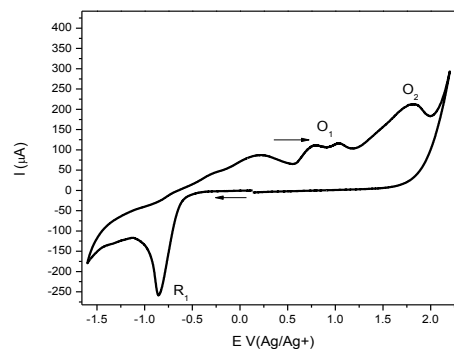


Figura 56.- VC del AL8G pH 7 (B. catódico)

En la tabla 11 se presentan las reacciones involucradas en los procesos de oxidación y reducción.

Tabla 11.-Principales reacciones electroquímicas involucradas pH 7 (E V(Ag/Ag+))

	E <sub>Bibliografía</sub>	E <sub>CuPc</sub>	E <sub>AL8G</sub>	Reacción
R <sub>1</sub>	-0.825	-0.667	-----	$\text{Cu(II)TsPc(-3)} + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc(-4)}]^-$
R <sub>2</sub>	-----	-0.883	-0.8558	$\text{Cu(II)TsPc(-3)} + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc(-4)}]^{*-}$
O <sub>1</sub> oxidación del macrociclo	-----	-----	0.792	$\text{Cu(II)TsPc(-2)} \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc(-1)}]^- + e^-$
O <sub>1</sub> oxidación del macrociclo	-----	1.825	1.814	$\text{Cu(II)TsPc(-1)} \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc(0)}]^- + e^-$

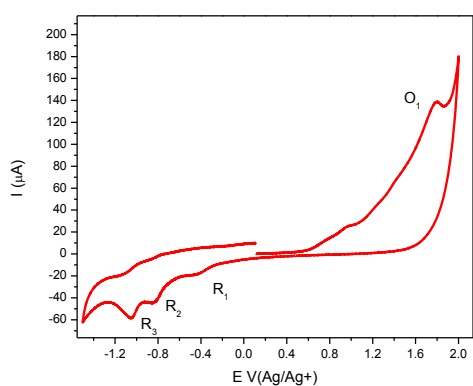


Figura 57.- VC de la CuTsPc pH 7 (B. anódico)

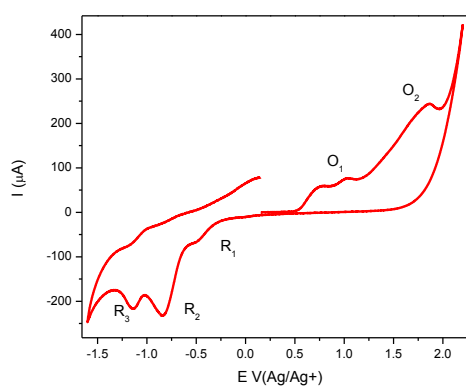


Figura 58.- VC del AL8G pH 7 (B. catódico)

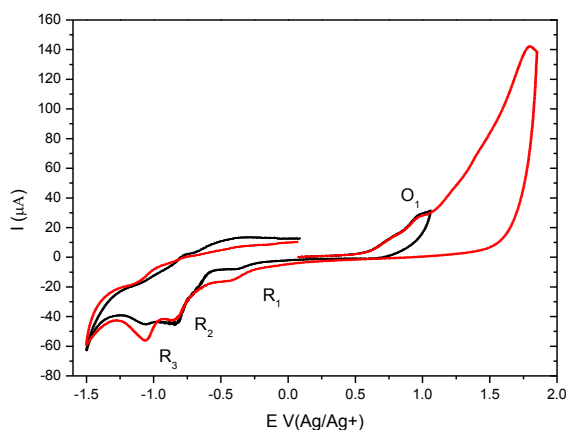


Figura 59.-Correspondencia de picos de la CuTsPc pH 7 (B. anódico).

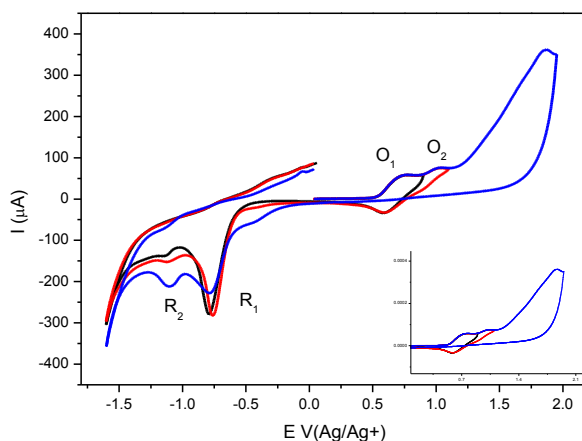


Figura 60.- Correspondencia de picos del AL8G pH 7 (B. anódico)

### Voltamperometrías de disoluciones a pH 13

En las figuras 61 y 62 se presentan los voltamperogramas para la CuPc y el AL8G en dirección de barrido catódico. Para la CuPc se observan dos picos catódicos estos picos y sus correspondiente son atribuidos al igual que a pH anteriores a la reducción del macrociclo  $[\text{Cu(II)TsPc}^{2-} + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}^{3-}]^-$  para el *Ia* y  $[\text{Cu(II)TsPc}^{3-} + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}^{4-}]^-$  para el pico *Ila* y para el pico *Illa* la reducción de  $[\text{Cu(II)TsPc}^{4-} + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}^{5-}]^-$ . Observando al comportamiento del AL8G observamos que se aprecian mejor definidos los picos catódicos (figura 67) y su correspondencia (figura 68 inciso a y b), por lo tanto de la misma manera que la CuPc únicamente se reduce el macrociclo de la molécula de Pc(-3)/Pc(-6), sin embargo para ambas moléculas no se observan procesos de oxidación apreciables.

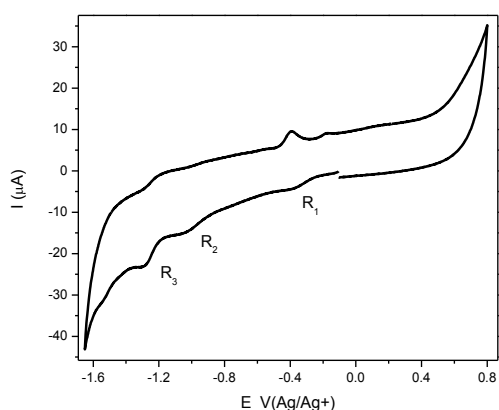


Figura 61.- VC de la CuTsPc pH 13 (B. catódico).

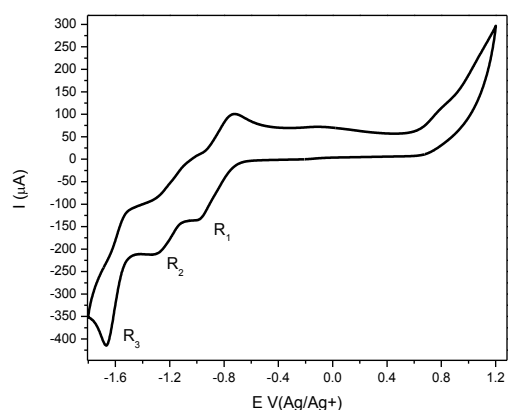


Figura 62.- VC del AL8G pH 13 (B. catódico)

**Tabla 12.**-Principales reacciones electroquímicas involucradas pH 13 (E V(Ag/Ag+))

	$E_{\text{Bibliografía}}$	$E_{\text{CuPc}}$	$E_{\text{AL8G}}$	Reacción
$R_1$	-0.73	-1.0322	-1.0239	$\text{Cu(II)TsPc}(-2) + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}(-3)]^-$
$R_2$	-0.825	-1.2927	-1.3593	$\text{Cu(II)TsPc}(-3) + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}(-4)]^-$
$R_3$	-1.125	-1.5401	-1.74215	$\text{Cu(II)TsPc}(-4) + e^- \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}(-5)]^-$
$O_1$ oxidación del macrociclo				$\text{Cu(II)TsPc}(-2) \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}(-1)]^- + e^-$
$O_2$ oxidación del macrociclo				$\text{Cu(II)TsPc}(-1) \leftrightarrow [\text{Cu(II)TsPc}(0)]^- + e^-$

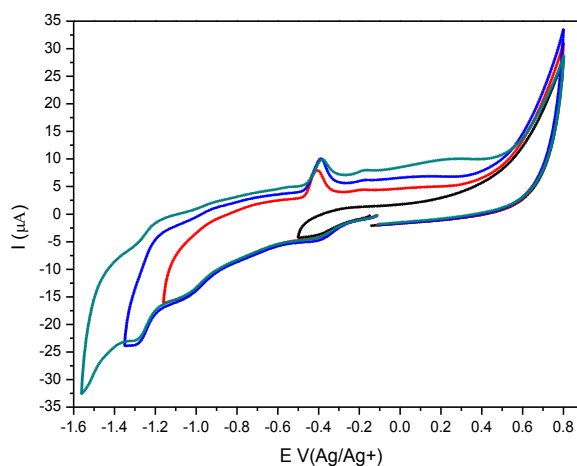


Figura 63.- Correspondencia de picos para la CuTsPc pH 13 (B. catódico).

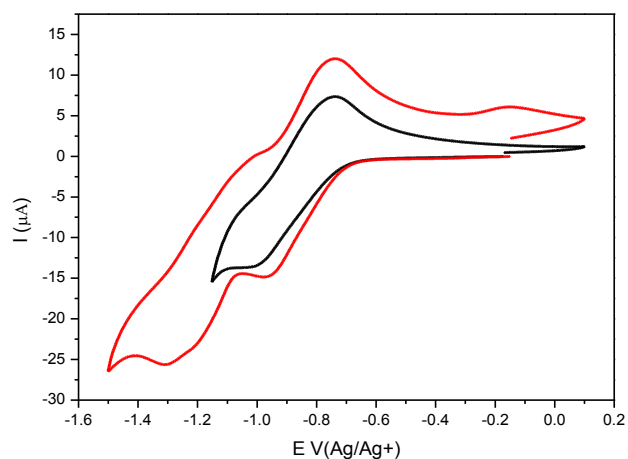


Figura 64.- Correspondencia de picos para el AL8G pH 13 (B. anódico).

Realizando del barrido de potencial en sentido anódico se observan los mismos procesos de reducción, sin embargo los procesos de oxidación no se aprecian para la CuTsPc y un solo proceso de oxidación para el AL8G.

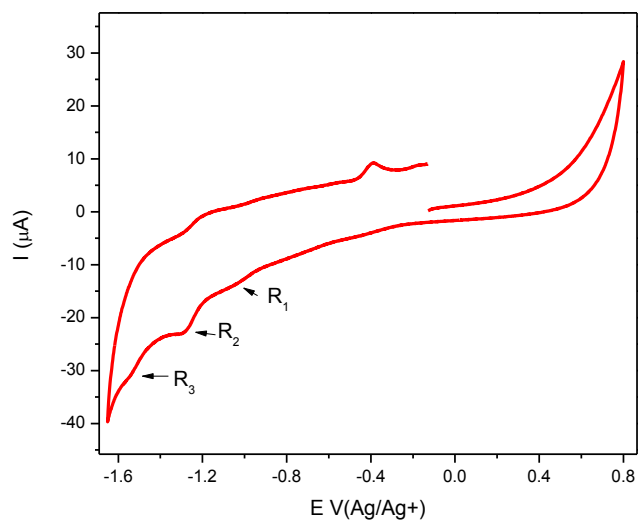


Figura 65.-VC de la CuTsPc pH 13 (B. anódico)

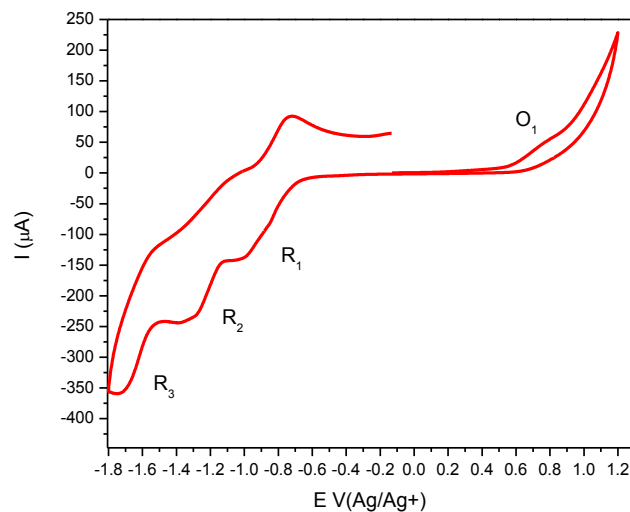


Figura 66.- VC del AL8G pH 13 (B. anódico)

De los voltamperogramas presentados se aprecia similitud en los potenciales de pico, en algunos casos los procesos son un poco diferentes, esto debido a grupos adicionales que pueda tener el AL8G ya que es un colorante utilizado industrialmente y no está completamente identificado. La diferencia de los potenciales de pico catódico y anódico, para los procesos exceden por mucho el valor teóricos de 60 mV para un proceso monoelectrónico, y al variar la velocidad de barrido este valor cambia mucho más (Fig. 67), lo cual lo confirma la irreversibilidad de los procesos, además por la relación de picos catódicos y anódicos.

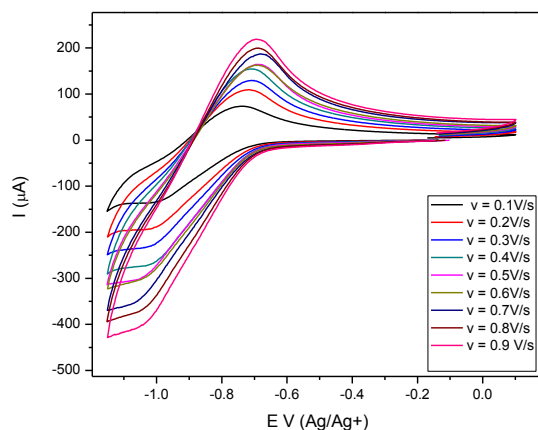


Figura 67.- VC del AL8G pH 13, 30g/L (B. Catódico), 100 mV/s.

## **CAPÍTULO 6. Conclusiones**

El Azul Lanazol 8G presenta un comportamiento electroquímico similar a una ftalocianina sulfonada de cobre, presentando dos procesos de oxidación y tres procesos de reducción en todos los valores de pH estudiados.

Dada la similitud entre el AL8G y la CuTsPc se puede asumir que la reducción y oxidación del AL8G involucra la reducción y oxidación del núcleo aromático, el desplazamiento en el potencial de pico observado es atribuido a cambios en la estructura molecular.

El Azul Lanazol presenta procesos de reducción en el anillo aromático al igual que la CuTsPc, solo presentando un ligero desplazamiento en el potencial de pico, el cual es atribuido a un cambio en la simetría de la estructura molecular.

Los procesos de reducción del AL8G son muy similares a los de la CuTsPc, en donde se observó que dichos procesos son a potenciales inferiores en condiciones ácidas y mayores en condiciones alcalinas. Los procesos observados presentan un comportamiento de procesos irreversibles.

Para el diseño de un proceso de tratamiento de aguas residuales que contenga específicamente el AL8G en mayor porcentaje convendría que para su reducción se considere operar en condiciones ácidas, en donde el consumo de energía es mínima, y para procesos de oxidación convendría ser considerado operar en condiciones alcalinas.

## PERSPECTIVAS

De los potenciales de reducción y oxidación es fácil distinguir los procesos de reducción, sin embargo el voltamperograma no proporciona fácilmente información sobre el sitio del proceso redox, centro metálico, o el anillo. Para resolver este dilema se recomienda llevar a cabo macroelectrólisis a potenciales controlados un poco antes y después del potencial de pico catódico y anódico, con el fin de generar disoluciones que contienen grandes cantidades de las distintas especies reducidas y oxidadas.

Posteriormente se recomienda realizar el siguiente análisis de Espectroscopia electrónica y ESR (resonancia de spin electrónico), de las disoluciones, las cuales nos permitirán determinar el sitio redox. Y si las especies reducidas u oxidadas pueden ser aisladas, emplear otros procesos de caracterización como FTIR, mediciones de susceptibilidad magnética y espectroscopia de fotoelectrones de rayos x. La combinación de espectros electrónicos y ESR será suficiente para determinar el sitio redox especialmente cuando se estudia un ion metálico para el cual existe ya una extensa base de datos para ser identificado.

## ANEXOS

### Anexo 1 Técnicas empleadas en las caracterizaciones realizadas en esta tesis.

- Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja ayuda a determinar los grupos funcionales que contiene el material a estudiar. Como cada grupo funcional absorbe únicamente unas determinadas frecuencias características de la radiación infrarroja, una representación de la intensidad de radiación frente al número de onda (conocido como espectro IR), permitirá identificar a los grupos funcionales químicos reconocibles en la muestra estudiada.

- Espectroscopia Ultravioleta Visible

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente. Para tener esta relación se emplea la Ley de Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

El espectro ultravioleta y visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de las moléculas y no caracterizan a la molécula como entidad [70].

Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos más comunes son los azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metilo (-CH<sub>3</sub>), nitro (NO<sub>2</sub>) y grupos quinoides (sistemas conjugados). Los colorantes también pueden contener otros grupos que incrementan la intensidad del color y que pueden ser de tipo reactivo, ácidos, directos, básicos, dispersos, Aniónicos, sulfuros entre otros.

- Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia RAMAN es una técnica fotónica que permite caracterizar unívocamente compuestos químicos a partir de la luz dispersada por éstos al incidir



sobre ellos un haz de luz monocromática (laser), conocida como Espectro Raman. De esta forma, un espectro Raman consiste en la representación gráfica de la radiación Raman (o intensidad, en unidades arbitrarias [u.a.]) en función del desplazamiento Raman (o número de onda, en  $\text{cm}^{-1}$ ) relativo a la frecuencia de la luz incidente.

Esta representación permite visualizar unas bandas espectrales (Bandas Raman) centradas a las frecuencias Raman características de cada material. En un espectro Raman la información se encuentra principalmente en la posición de cada de las bandas que permiten identificar de manera inequívoca el material analizado [72].

## REFERENCIAS

1. Water, W., Agua para todos, Agua para la vida in World Water. 2003, World Water.
2. Easton, R., The dye maker's view: P. Copper Society of Dyers and Colourists. 1995, Oxford. 9-21.
3. R.M.Chistie, Colour Chemistry, M.R. Science Park, Editor. 2001, The Royal Society of Chemistry: Cambridge Graham House.
4. Marly E. Osugi, P.A.C.a.M.V.B.Z., Determination of the Phthalocyanine Textile Dye, Reactive Turquoise Blue, by Electrochemical Techniques. Sociedade Brasileira de Química, 2003. **14**: p. 660-665.
5. dos Santos, A.B., F.J. Cervantes, and J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresour Technol, 2007. **98**(12): p. 2369-85.
6. Georgiou, D., et al., Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. Water Research, 2003. **37**(9): p. 2248-2250.
7. Daniela, Z.C.a.S., Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents, in Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update. 2012, Gheorghe Asachi Technical University Of Iasi Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection Romania.
8. Agua, C.N.d., Estadísticas del Agua en Mexico, in Estadísticas del Agua, C.N.d.A. (CONAGUA), Editor. 2014: Ciudad de Mexico
9. INE, Estadísticas e Indicadores del Agua. Boletín Informativo del Instituto Nacional de Estadística INE., in Boletín Informativo del Instituto de Estadística. 2008, Julio Casado: España.
10. Azul, P. Aprende más acerca del Agua. Distribución del agua en nuestro planeta azul. 2015; Available from: <http://comunidadplanetaazul.com/agua/aprende-mas-acerca-del-agua/distribucion-del-agua-en-nuestro-planeta-azul/>.
11. Luis Ángel Garza Rodríguez, B.I.K., Pigmentos tipo ftalocianina no sustituidas: Obtencio y propiedades. Ingenierias, 2008. **XI**: p. 43-51.

12. Ieee.es, 6a Edicion del Foro Mundial Agua in Ieee.es Instituto de Estudios Estratégicos. 2012, Daniel Pedro Sanz Gonzalez: Marsella.
13. Marcano. Recursos Naturales. 04/08/015; Available from: <http://www.jmarcano.com/recursos/agua.html>.
14. Agua, C.N.d., Programa Nacional Hidrico, in SEMARNAT. 2008: Ciudad de Mexico.
15. Garzón, G.E.M.y.M.A., Desarrollo de tecnologías No convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo Azo, in Anuario IMTA. 2003.
16. Marcano, D., Introducción a la Química de colorantes. Reverte Venezolana, 1990.
17. Pearce, C., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and Pigments*, 2003. **58**(3): p. 179-196.
18. Tim Robinson, G.M., Roger Marchant, Poonam Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 2000.
19. INEGI, Clasificación de actividades económicas de la encuesta nacional de empleo (CAE-ENE). 1995, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática: Aguascalientes, Ags.
20. Barragán-Huerta, B.E., et al., Biodegradation of organochlorine pesticides by bacteria grown in microniches of the porous structure of green bean coffee. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007. **59**(3): p. 239-244.
21. Alonso, J.A. Tratamiento Electroquímico de Aguas Residuales. 2010; <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/09/17/131491>].
22. Cliona O'Neill, F.R.H., □\* Dennis L Hawkes, □ Nidia D Lourenc and H.M.P.a.W. Delée, Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: *J Chem Technol Biotechnol*, 1999. **74**.
23. Instituto Nacional de Estadística, G.e.I., IMTA (Producción de colorantes). INEGI, 1995.
24. Soares, O.S., et al., Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. *J Hazard Mater*, 2006. **137**(3): p. 1664-73.

25. Alcaraz, d.g., degradación de colorantes tipo azo por medio de un proceso anaerobio/aerobio discontinuo secuencial, in Instituto de Ingenieria UNAM. 2007, UNAM: Ciudad Universitaria Mexico.
26. Marechal, Y.M.S.M.L., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. Dyes and Pigments, 1998. **37**: p. 335-356.
27. Aquino, J.M., et al., Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or beta-PbO<sub>2</sub> as anode. J Hazard Mater, 2011. **192**(3): p. 1275-82.
28. Héctor D. Mansilla, C.L., Abel Gutarra y Juan Rodríguez, Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Foncedyt (Chile), 2012.
29. Arcadio P. Sincero Sr., D.S., P.E. and Gregoria A. Sincero, M. Eng., P.E, Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater, ed. IWA. 2003, Alliance House, 12 Caxton Street, London. UK.
30. van der Zee, F.P. and S. Villaverde, Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes--a short review of bioreactor studies. Water Res, 2005. **39**(8): p. 1425-40.
31. Cárdenas., Y.A., Tratamiento de Agua - coagulación y floculación. SEDAPAL, 2000.
32. J.Sarasa, M.P.R., M.P.Ormad, E.Gimeno, A.Puig and J.L.Ovelleiro, Treatment of a Wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. Pergamon, 1998. **32**.
33. Oller, I., S. Malato, and J.A. Sanchez-Perez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. Sci Total Environ, 2011. **409**(20): p. 4141-66.
34. Cohen, R., L. Persky, and Y. Hadar, Biotechnological applications and potential of wood-degrading mushrooms of the genus Pleurotus. Appl Microbiol Biotechnol, 2002. **58**(5): p. 582-94.
35. Hong, G., et al., High Cloud Properties from Three Years of MODISTerraandAquaCollection-4 Data over the Tropics. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 2007. **46**(11): p. 1840-1856.
36. Pant, D. and A. Adholeya, Biological approaches for treatment of distillery wastewater: a review. Bioresour Technol, 2007. **98**(12): p. 2321-34.

37. A.R.Özkaya, I.Y.y.Ö.B., Electrochemical and Adsorption Properties of Novel Phthalocyanines with Four 16-Membered Diazadithia Macrocycles. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1998. **2**: p. 483–492.
38. FAN MingDe, Y.P., CHEN TianHu, HE HongPing, YUAN AiHua, CHEN KangMin, ZHU JianXi& LIU Dong, Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite *Chinese Sci Bull*, 2010. **55**: p. 10921099
39. Martínez, A.C.R., Estudio de la influencia del tamaño de partícula en procesos basados en el uso de zinc para la degradación de colorantes: caso del Azul Lanazol 8G., in Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Enero 2014, CIDETEQ: Queretaro, Queretaro. Mexico.
40. Ruiz, Á.A., La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de investigación*, 2005. **2**: p. 49-56.
41. Suárez, L.B., Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos, in *Ingeniería Química*. 2011, Universidad Veracruzana. Facultad de ciencias químicas.: Orizaba. Ver. p. 66.
42. Allen J. Bard, L.R.F., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, ed. N. John Wiley & Sons. Inc. New York. Vol. 2a Ed. 2001, New York.
43. S. Durand-Vidal, J.-P.S.a.P.T., *Electrolytes at Interfaces*. Vol. I. 1998: Kluwer Academic Publishers.
44. Walsh, F., *Un primer curso de ingeniería electroquímica*, ed. E.C. Universitario. 1993, Spain.
45. Jhon O'M.Bockris, A.K.N.R., and Maria Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrode Processes* ed. Vol. 2A. 2000, New York, Boston, Dordrecht, London, Mosco.
46. Jirí Koryta, J.D.a.L.K., *Principles of electrochemistry second Edition*. Institute of physiology, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague.
47. Szewzyk, A.H.M.B.U., Biodegradation of azo and phthalocyanine dyes by *Trametes versicolor* and *Bjerkandera adusta*. *Appl Microbiol Biotechnol* 1997. **48**: p. 261-266.
48. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, N. John Wiley & Sons. Inc. New York, Editor. 2000.

49. Reynaldo Ortiz R., Y.M., Ricardo Hernandez, Voltamperometria. Tecnicas Electroanalíticas. , 2006. **Parte II.**
50. Andrea Nathaly Maldonado Rogel, R.M.M.A., Estudio para la reduccion de colorantes de las aguas residuales de la industria textil traves de procesos electroquimicos., in Facultad de ciencias Agropecuarias y Ambientales. 2011, Universidad Politecnica Salesiana Sede Cuenca: Cuenca-Ecuador.
51. Suárez, L.B., Degradacion de colorantes (azul de metileno) por metodos electroquimicos in Ingenieria Quimica. 2011, Universidad Veracruzana: Veracruz. Mexico.
52. García, A.I.d.R., Estudio de la Reduccion, oxidacion y Oxido-Reducción electroquímica aplicado a la decoloracion/degradacion de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromóforo., in Departamento de Ingeniería textil y papelera. 2011, Universidad Politecnica de Valencia: Valencia.
53. Dyrda, R.S.a.G., UV Photostability of Metal Phthalocyanines in Organic Solvents. Inorganic Chemistry, 2002. **42**: p. 5743-5750.
54. Mutsumi Kimura, T.M., Hideaki Takimoto, Kazumi Wada, Kazuchika Ohta, Kenji Hanabusa, Hirofusa Shirai, and Nagao Kobayashi, Fibrous Assemblies Made of Amphiphilic Metallophthalocyanines. Langmuir, 2000. **16**.
55. Andre´s de la Escosura, M.V.M.D., Pall Thordarson, Alan E. Rowan, Roeland J. M. Nolte, and Toma´s Torres, Donor-Acceptor Phthalocyanine Nanoaggregates. JACS, 2003. **125**: p. 12300 - 12308.
56. Anthony S. Drager, R.A.P.Z., Neal R. Armstrong,\* and David F. O'Brien, One-Dimensional Polymers of Octasubstituted Phthalocyanines. J. Am. Chem. Soc, 2000. **123**: p. 3595 - 3596.
57. Hongbing, Z., et al., Dimerization of metallophthalocyanines in inorganic matrix. Materials Science and Engineering: B, 2003. **100**(2): p. 113-118.
58. García, A.I.d.R., Estudio de la reduccion, Oxidacion y oxido-reduccion electroquimica apliacado a la decoloracion/degradación de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromoforo., in Departamento de ingenieria textil y papelera. 2011, Universidad Politecnica de Valencia: Spain.

59. Jie Fu, Xi-you Li, Dennis K. P. Ng, and Chi Wu, Encapsulation of Phthalocyanines in Biodegradable Poly(sebacic anhydride) Nanoparticles. *Langmuir*, 2002. **18**: p. 3843-3847.
60. A.B.P. Lever, E.R.M.a.G.S., *The redox Chemistry of metallophthalocyanines in solution*. 1992.
61. Sakamoto, K. and E. Ohno-Okumura, Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. *Materials*, 2009. **2**(3): p. 1127-1180.
62. Kirk-Othmer, Phtalocyanine compounds. *Encyclopedia of chemical technology*, 1989. **18**: p. 241.
63. B. Stymne, F.X.S.a.G.W., A spectroscopic study of complexation of phthalocyanines with pyridine *Spectrochimica Acta*, 1979. **36A**: p. 397 to 402.
64. Giovannetti, R., The use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, Macro to Nano spectroscopy., in *Micro to Nano Spectroscopy*. 2012, In tech. p. 448.
65. Anderson O. Ribeiro, J.C.B., Osvaldo A. Serra, A phthalocyanine covalently bonded to a silica network by a sol-gel process. *Non-Crystalline Solids*, 2000. **273**: p. 198-202.
66. Guohong Xiong, Z.W., Guodong Qian, Xianping Fan and Minquan Wang, In-situ Synthesis of Copper Phthalocyanine in Silica Xerogel Matrix. *Sol-Gel Science and Technology*, 2000. **18**: p. 21-27.
67. Renjie Li, X.Z., Peihua Zhu, Dennis K. P. Ng, Nagao Kobayashi, and Jianzhuang Jiang, Electron-Donating or -Withdrawing Nature of Substituents Revealed by the Electrochemistry of Metal-Free Phthalocyanines. *InOrganic Chemistry* 2006. **45**: p. 2327-2334.
68. Huntsman, Lansol\_blue 8g-01\_150%, in *Hoja de Seguridad*, E.I.t. innovation, Editor. 2007: The Woodlands, Texas, U.S.
69. Li, X.-q., D.W. Elliott, and W.-x. Zhang, Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006. **31**(4): p. 111-122.
70. Skoog, D.A.L.J.J., Holler F. James, *Espectrometría Visible y Ultravioleta.*, in *Principios de análisis instrumental*, McGraw-Hill, Editor. 1998: Facultad de Ciencias Químicas, Chihuahua.

71. Martín, J.J.C., Materiales moleculares y polímeros basados en ftlocianinas para aplicaciones en células solares orgánicas in Química Orgánica. 2008, Universidad Autonoma de Madrid: Madrid.
72. Vidal, J.J.G., Tesis Identificación automática de Espectros Raman de pigmentos mediante Análisis por Componentes Principales, in Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones. 2011, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC): Barcelona.
73. Sigma-Aldrich, Ficha de datos de seguridad PcCu, Sigma-Aldrich, Editor. 2014: Toluca.
74. Birgitta Stymne, F.X.S.a.G.W., A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol. Spectrochimica Acta, 1979. **35A**: p. 1195 to 1201.
75. Kumar, T.M.M.A., B. N., Synthesis and characterization of lead phthalocyanine and its derivatives. Journal of Organometallic Chemistry, 2006. **691**(3): p. 331-336.
76. I.V. Aleksandrov, Y.S.B., V. G. Maslov, and A. N. Sidorov, Raman spectra of metal phthalocyanines and their negative ions. Opt. Spectrosc., 1974. **37**: p. 467-475.
77. Brożek-Płuska, B., I. Szymczyk, and H. Abramczyk, Raman spectroscopy of phthalocyanines and their sulfonated derivatives. Journal of Molecular Structure, 2005. **744-747**: p. 481-485.
78. Arslan, S. and I. Yilmaz, Preparation, electrochemical, and spectroelectrochemical characterization of a new water-soluble copper phthalocyanine. Inorganic Chemistry Communications, 2007. **10**(4): p. 385-388.
79. Arıcı, M., et al., Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of newly synthesized manganese, cobalt, iron and copper phthalocyanines. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 554-566.
80. Su, J., et al., Dissolution of copper phthalocyanine and fabrication of its nano-structure film. Science in China Series B: Chemistry, 2009. **52**(7): p. 911-915.
81. DUNN, P.D.F.A.B., Optical Properties and Dimer Formation in Copper Phthalocyanine-Doped Sol-Gel Matrices. Sol-Gel Science and Technology, 1997. **11**: p. 241-250.



82. Krista R. A. Nishida, B.W., K. W. Hipps,\* and Ursula Mazur, Structural and Electronic Properties of columnar supramolecular assemblies formed from Ionic Metal Free Pc on Au. *Phys. Chem C*, 2011. **115**.
83. Sook, B.R., I. Characterization of Sulfonated Phthalocyanines by Mass Spectrometry. II. Characterization of SIAA, a Streptococcal Heme-Binding Protein Associated with a Heme ABC Transport System, in *Chemistry Dissertations*. 2008: Georgia State University.
84. Lever, P.A.B.a.A.B.P., Protonation of Cobalt Tetraneopentoxypthalocyanine as a Function of Oxidation State. 1992: York University Department of Chemistry,.
85. Serjeant, E.P., and Dempsey, B., Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution., in *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. 1979.
86. Koca, A., Copper phthalocyanine complex as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 2009. **11(4)**: p. 838-841.