



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE PERCARBONATO
DE SODIO POR MEDIO DE REACCIONES ANODICAS
Y CATODICAS ACOPLADAS”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en E.Q. EDGAR JOCSAN RUIZ RUIZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

AGOSTO, 2008

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en E.Q. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

DIRIGIDA POR

Dr. Yunny Meas Vong

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong,
Presidente

Firma

Dr. José Luis Jurado Baizabal,
Secretario

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges,
Vocal

Firma

Dr. Marco Antonio Quiroz Alfaro
Vocal

Firma

Dr. Francisco Javier Garfías Vázquez
Vocal

Firma

RESUMEN

El percarbonato de sodio (PCS) en las formulaciones $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ es un polvo cristalino de color blanco con propiedades oxidantes y que en años recientes ha tenido una creciente demanda en sus aplicaciones como agente blanqueador y desinfectante. El PCS no contamina, en virtud de que su descomposición en agua produce CO_3^{2-} , Na^+ y H_2O_2 de donde se deriva su poder oxidante.

En este trabajo de investigación se estudia la síntesis electroquímica de PCS en una solución acuosa de Na_2CO_3 a temperatura ambiente, mediante reacciones en el cátodo y en el ánodo de manera individual y mediante el acoplamiento de ambas reacciones. En el cátodo, el PCS es sintetizado como $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, a partir del H_2O_2 generado durante la reducción de O_2 vía 2 electrones sobre un electrodo carbonáceo. En tanto que en el ánodo se obtiene $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ como resultado de la oxidación del carbonato a percarbonato por los radicales libres $\cdot\text{OH}$ generados durante la electrolisis del agua sobre electrodos de diamante dopado con boro.

Durante el estudio de ambos procesos en forma separada, se evaluaron diferentes parámetros como la concentración del electrolito, la adición de diferentes cantidades de Na_2SiO_3 como agente estabilizador del percarbonato, la utilización de una membrana de intercambio catiónico en una celda de dos compartimentos aplicando diferentes intensidades de corriente.

Con el acoplamiento de las reacciones en el ánodo y en el cátodo fue posible la obtención simultánea de PCS. Mejorando con ello el rendimiento energético con respecto a cada proceso individual *per se*. Las mayores eficiencias de corriente anódica que se obtuvieron se encuentran entre 20-40% con una acumulación de 32 mM de PCS, y las catódicas alrededor de 64% con una acumulación de oxidante de 45 mM. Las condiciones optimizadas fueron 1M de Na_2CO_3 con la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 usando una celda de dos compartimentos, separados por una membrana de intercambio catiónico aplicando 0.1A.

ABSTRACT

Sodium percarbonate (SPC) in both $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ forms is a crystalline white powder with oxidizing properties, its applications as bleaching agent and disinfectant has increased in the last years. SPC does not contaminate, because it decomposes in water producing CO_3^{2-} , Na^+ y H_2O_2 , from where its oxidizing power comes.

This investigation work studies the electrochemical syntheses of SPC in a Na_2CO_3 solution at room temperature, through reactions in the cathode and the anode individually and simultaneously in both electrodes. SPC is synthesized on a carbonaceous cathode as $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, from the H_2O_2 generated during Oxygen reduction reaction by two electrons way. In the other side, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ is synthesized by carbonate oxidation caused by the free radicals $\cdot\text{OH}$ produced during water electrolysis on a BDD anode.

Different parameters were studied separately in each side of the cell. These parameters were electrolyte concentration, the addition of different amounts of Na_2SiO_3 as SPC stabilizer agent and the use of a cationic interchange membrane in two compartments cell, applying different current intensities.

The simultaneous syntheses (anodic and cathodic) improved the energetic efficiencies with respect to each individual process. The major cathodic current efficiencies obtained were 20-40% with an accumulation of 32mM SPC, and from anodic side best current efficiency was 60% and nearly with an SPC accumulation of 45 mM. The optimized conditions were Na_2CO_3 solution with addition of 4g/L of Na_2SiO_3 using a two compartments cell divided by cationic interchange membrane and applying 0.1A.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. Yunny Meas Vong**

ÍNDICE

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

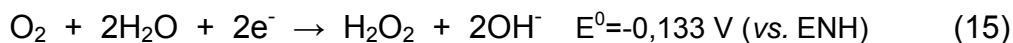
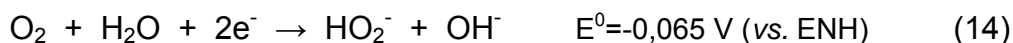
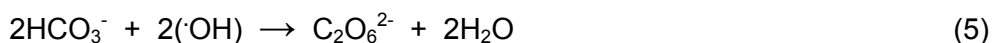
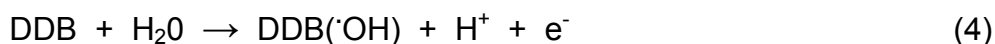
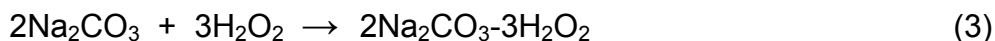
Introducción	1
Hipótesis	6
Justificación	6
Objetivos	8
Referencias bibliográficas	9

CAPITULO II: ANTECEDENTES

2.1 Oxidantes químicos usados en el tratamiento de agua	14
2.2 Peróxido de hidrógeno	16
2.2.1 Riesgos del peróxido de hidrógeno	17
2.2.2 Electrosíntesis de peróxido de hidrógeno	18
2.2.2.1 Química oxido-reducción del oxígeno	18
2.2.2.2 Síntesis de H ₂ O ₂ sobre materiales carbonáceos	20
2.2.3 Síntesis de oxidantes usando como base H ₂ O ₂ electrogenerado <i>in situ</i>	22
2.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro	23
2.3.1 Características de los Electrodo de Diamante Dopado	24
2.3.2 Aplicaciones Electroquímicas de los Electrodo de Diamante Dopado con Boro	27
2.3.2.1 Oxidación de moléculas inorgánicas sobre DDB	28
2.3.2.2 Electrosíntesis de oxidantes sobre DDB	29
2.3.2.3 Oxidación de moléculas orgánicas sobre DDB	32
2.4 Electrodo de óxidos metálicos	35
2.4.1 Mecanismo de oxidación del agua sobre ánodos de óxidos metálicos	35
2.4.2 Ánodos de TiO ₂	36
2.4.2.1 Propiedades del dióxido de titanio TiO ₂	36
2.4.2.2 TiO ₂ soportado sobre superficies conductoras	37

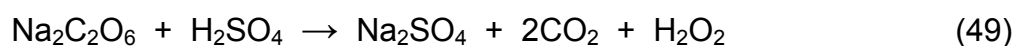
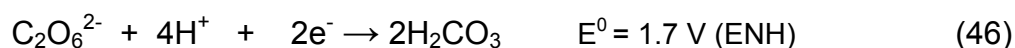
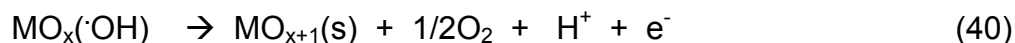
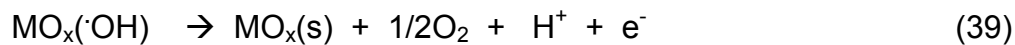
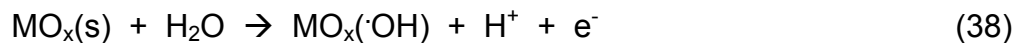
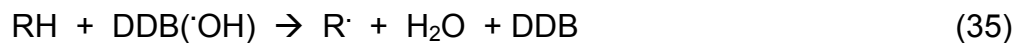
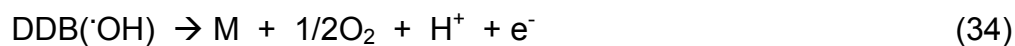
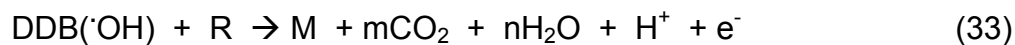
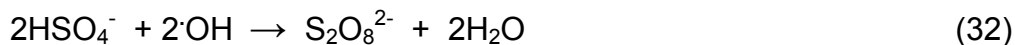
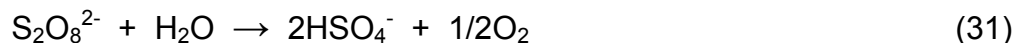
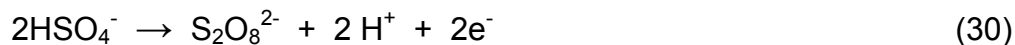
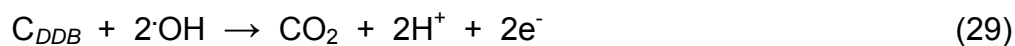
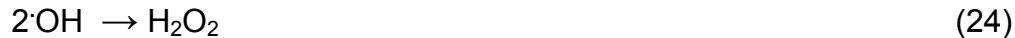
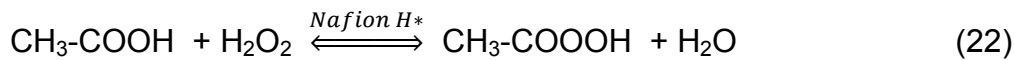
Anexo II: Coeficiente de colección	137
AII-1 Cálculo del coeficiente de colección del electrodo de Disco-Anillo Rotatorio	137
 Anexo III: Síntesis de Electroodos de TiO₂	 139
 Anexo IV: Degradación del Colorante Orange II	 141
AIV-1 Antecedentes	141
AIV-1.2 Colorantes Azo	141
AIV-1.2.1 Definición	141
AIV-1.2.2 Anaranjado II (Orange II)	142
AIV-1.2.1.1 Oxidación del colorante Azo anaranjado II	142
AIV-2 Metodología	143
AIV-2.1 Degradación del colorante orgánico anaranjado II (Orange II)	143
AIV-3 Resultados	145
AIV-3.1 Destrucción colorante OGII sobre DDB	145
AIV-3.1.1 Eliminación del color	146
AIV-3.1.2 Determinación del Carbono Orgánico Total	148
AIV-3.1.3 Determinación de Compuesto Orgánicos Volátiles (DCOV) procedentes de la incineración de OG II sobre DBB	149
Referencias Bibliográficas de anexos.....	152

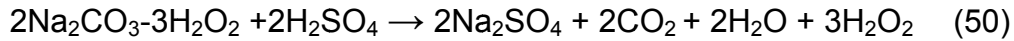
ÍNDICE DE REACCIONES Y ECUACIONES



$$n = \frac{4i_{l,d}}{(i_{l,d} + i_{l,a} / N)} \quad (18)$$

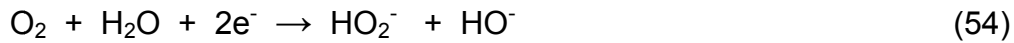
$$N = \frac{i_{l,d}}{i_{l,a}} \quad (19)$$





$$Q_t = \int_0^t I dt \quad (52)$$

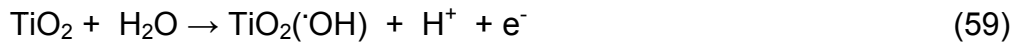
$$Ec = \frac{Q_a}{NQ_d} \times 100 \quad (53)$$



$$Q_{ef} = \eta F C V \quad (56)$$

$$\eta = \frac{n F C V}{\int_0^t I dt} \times 100 \quad (57)$$

$$O\% = \left[\left(V - B \right) N A x \frac{0.008}{W} \right] \times 100 \quad (58)$$



$$\eta_p = \frac{\eta_c + \eta_a}{2} \quad (61)$$

$$\frac{ia}{Sa} = \frac{ic}{Sc} \quad \frac{ia}{Sa} = \frac{Sc}{ic} \quad \frac{0.275/8 = 0.03437}{0.1/54 = 0.001851} = 18.57 \quad (62)$$

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Tablas

Tabla 2.1. Potenciales de oxidación de oxidantes fuertes vs (ENH).....	15
Tabla 2.2. Número de electrones intercambiados en la reducción de oxígeno en solución de NaOH, calculada mediante wall jet- disco-anillo.....	21
Tabla 2.3. Generación de H ₂ O ₂ sobre materiales gráficos y metálicos mediante reducción de O ₂ en solución de NaOH 1M.....	22
Tabla 2.4. Principales oxidantes inorgánicos y sus potenciales de oxidación.....	32
Tabla 2.5. Resumen de algunos procesos publicados en patentes para la obtención química de percarbonato de sodio.....	43
Tabla 2.6. Resumen de generación de percarbonato de sodio por medios electroquímicos.....	47
Tabla 4.1. Coeficientes de colección (N) para electrodo de disco-anillo rotatorio.....	75
Tabla 4.2. Valores de n y eficiencias de corriente para reducción de O ₂ en solución Na ₂ CO ₃ 0.5M pH=10.8.....	77
Tabla 4.3. Producción catódica de percarbonato de sodio celda de dos compartimentos.....	82
Tabla 4.4. Carga eléctrica total transferida durante la síntesis a 1.5 y 2 V (ECS) y concentraciones de percarbonato después de 6 horas a 25°C.....	87
Tabla 4.5. Concentración de PCS, contenido de oxígeno activo y eficiencia de corriente después de 3 horas de polarización sobre DDB.....	98
Tabla 4.6. Concentraciones de PCS en solución después de 2 horas de polarización a 0.25 A en una celda de dos compartimentos usando diferentes soluciones electrolíticas de Na ₂ CO ₃ + Na ₂ SiO ₃	99
Tabla 4.7. Contenido de oxígeno activo (O ₂ %) a partir del polvo obtenido después de secar diferentes muestras con diferentes concentraciones de percarbonato de sodio.....	123

Figuras

Figura 2.1. Imagen SEM de diamante dopado con boro sobre p-Si (100) depositado por CVD.....	24
Figura 2.2. Ventana de potencial para los electrodos de diamante dopados en solución de H ₂ SO ₄ 0.5 M.....	26
Figura 2.3. Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación del agua sobre electrodos de DDB en solución acida conteniendo electrolito soporte no electroactivo.....	29
Figura 2.4. Esquema de la oxidación de compuestos orgánicos simultanea a la producción electroquímica de oxígeno sobre ánodos de DDB.....	34
Figura 2.5. Representación esquemática de un electrodo nanocristalino de TiO ₂	37

Figura 2.6. Esquematación del mecanismo de salto de iones H^+ para la conducción electrónica en las películas de TiO_2 sobre vidrio conductor.....	38
Figura 2.7. Descomposición del percarbonato de sodio en agua.....	39
Figura 2.8. Estructuras propuestas para percarbonato de sodio a) forma “electroquímica” b) forma “química”.....	40
Figura 2.9. Métodos industriales para la síntesis química del percarbonato de sodio $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$	42
Figura 2. 10.- Esquema de la celda empleada en la patente US 5,766,44 (1998).....	44
Figura 3.1. Diagrama de flujo de la estrategia experimental.....	59
Figura 3.2. Celdas electroquímicas usadas A) Celda convencional de tres electrodos B) Celda con montaje de disco-anillo rotatorio.....	60
Figura 3.3. Arreglo de celdas de dos electrodos para generación catódica de percarbonato de sodio en modo galvanostático. Celda A) consiste en un solo compartimento; celda B) consta de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico (Asahi®).....	61
Figura 3.4. Arreglo de celdas de dos electrodos para generación anódica de percarbonato de sodio en modo potencioestático. Celda A) consiste en un solo compartimento; celda B) consta de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico (Asahi®).....	64
Figura 3.5. Disposición de electrodos de DDB para detección in situ de PCS.....	66
Figura 3.6. Arreglo de celda para la síntesis anódica de PCS usando ánodos de TiO_2	67
Figura 3.7. Arreglo de celda empleada en la generación de PCS por reacciones acopladas de reducción de O_2 en el cátodo y oxidación del agua en el ánodo.....	68
Figura 4.1. Diagramas de distribución de especies para el sistema carbonatos y peróxidos en medio acuoso.....	72
Figura 4.2. Curva de titulación potenciométrica y cambio de pH para solución Na_2CO_3 0.01 M.....	74
Figura 4.3. Curva de titulación potenciométrica y cambio de pH para solución Na_2CO_3 0.5 M.....	74
Figura 4.4. Volametrías lineales sobre CV en a) NaOH 0.5 M en ausencia de O_2 ; b) NaOH 0.5 M saturada con O_2 ; c) Na_2CO_3 0.5 M saturada con O_2 . Velocidad de barrido 50 mV/s.....	75
Figura 4.5. Curvas de polarización para reducción de O_2 disuelto en solución Na_2CO_3 0.5 M pH 10.8 a diferentes velocidades de rotación en EDAR. Disco CV; anillo Au. Velocidad de barrido disco 2.5 mV/s. Potencial anillo 0.1 V (ECS).....	76
Figura 4.6. Imagen SEM del electrodo de grafito empleado para reducción de O_2	79
Figura 4.7. Concentraciones y eficiencias para la producción de H_2O_2 en solución de Na_2CO_3 0.5 M saturada con O_2 sobre electrodo de grafito. $E = -450$ mV (ECS).....	82
Figura 4.8. Imagen SEM de la superficie del electrodo de diamante dopado con Boro (DDB) X 7500.....	84
Figura 4.9. Imagen SEM del uno de los los bordes del recubrimiento. X 2000.....	84
Figura 4.10. Ventana de potencial del EDDB en solución de H_2SO_4 0.5M pH 2 y en solución de Na_2CO_3 0.5 M pH 10.8, ambas en ausencia de O_2 . Velocidad de barrido 50 mV/s.....	85

Figura 4.11. Curva de polarización anódica sobre EDDB en 1M Na ₂ CO ₃ a 25°C. Velocidad de barrido 2.5 mV/s.	85
Figura 4.12. Cronoamperometrias sobre EDDB en solución Na ₂ CO ₃ 1M a 25°C. a) 1.5V (ECS) b) 2.0 V (ECS).....	87
Figura 4.13. Efecto de la intensidad de corriente de polarización en la concentración de SPC y en la eficiencia de corriente para la generación del mismo. Celda de un solo compartimento en 0.5M Na ₂ CO ₃ sin estabilizador. Tiempo de polarización 2 horas para cada intensidad de corriente.....	89
Figura 4.14. Potenciales de celda registrados durante la polarización de DDB con diferentes intensidades de corriente en solución Na ₂ CO ₃ 0.5M. Distancia entre electrodos 2 cm.....	90
Figura 4.15. Voltamogramas cíclicos sobre DDB en solución Na ₂ CO ₃ 0.5 M en usencia de O ₂ , con y sin la adición de 4 g/L de Na ₂ SiO ₃ . Velocidad de barrido 50 mV/s.....	92
Figura 4.16.- Comportamiento de la concentración de percarbonato de sodio Na ₂ C ₂ O ₆ y de las eficiencias de corriente (líneas rojas) con respecto al tiempo durante la polarización anódica a 0.25 A sobre DDB (8cm ²).....	93
Figura 4.17. Comparación de diferentes condiciones experimentales para síntesis anódica de PCS en solución 1M Na ₂ CO ₃ sobre DDB a 0.25A.....	95
Figura 4.18. Eficiencias de corriente para obtención de PCS en diferentes condiciones en solución 1M Na ₂ CO ₃ ...	95
Figura 4.19. Concentraciones de PCS anódico en función de la concentración de Na ₂ CO ₃ . Intensidad de corriente 0.25 A sobre DDB en celda con membrana.....	97
Figura 4.20. Eficiencias de corriente para síntesis de PCS en diferentes concentraciones de Na ₂ CO ₃ . Intensidad de corriente 0.25 A sobre DDB en celda con membrana.....	97
Figura 4.21. Efecto de la cantidad de Na ₂ SiO ₃ , en el tiempo de vida del percarbonato en solución acuosa y el respectivo tiempo de vida media.....	99
Figura 4.22. Comparativo entre la estabilidad de PCS en solución 0.5 M y 1M en ausencia y con 4 g/L de estabilizador. En el recuadro se muestra el tiempo de vida media del oxidante.....	101
Figura 4.23. Voltamogramas lineales sobre CV en solución 1M de Na ₂ CO ₃ ; A) con diferentes concentraciones de PCS Na ₂ C ₂ O ₆ . Velocidad de barrido 10 mV/s. B) Corrientes limite con 33 mM de PCS a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido 10 mV/s.....	103
Figura 4.24. Reducción de percarbonato de sodio: 2Na ₂ CO ₃ -3H ₂ O ₂ (Aldrich ®), Na ₂ C ₂ O ₆ sintetizado anódicamente y peróxido de hidrógeno H ₂ O ₂ en solución 1M Na ₂ CO ₃ sobre electrodo de DDB.....	104
Figura 4.25. Voltametrias lineales con W1 y W2, DDB vs DDB en solución acuosa de Na ₂ CO ₃ 1M con la adición de 4 g/L de Na ₂ SiO ₃ . Velocidad de barrido W1 10 mV/s, el potencial se fijó en W2 a -1.45 V vs ECS.....	105
Figura 4.26. Micrografía SEM electrodo de TiO ₂ 10,000 X.....	106
Figura 4.27. Micrografía SEM electrodo de TiO ₂ 15,000 X.....	106
Figura 4.28. Microanálisis EDS de electrodo de TiO ₂ , hecho mediante deposición electroforética de partículas de TiO ₂ sobre vidrio conductor.....	107
Figura 4.29. Espectro IR de electrodos de TiO ₂ obtenidos mediante deposición electroforética.....	107

Figura 4.30. Voltamograma cíclico en H_2SO_4 0.5 M de electrodos de TiO_2 obtenidos por deposición electroforética.....	108
Figura 4.31. Voltametría cíclica en Na_2CO_3 1 M + 4 g/L de Na_2SiO_3 , en ausencia de oxígeno sobre TiO_2 montado sobre vidrio conductor. Velocidad de barrido 50 mV7/s.....	108
Figura 4.32. Concentraciones de PCS y eficiencias de corriente de polarización durante 2 horas a diferentes intensidades de corriente.....	110
Figura 4.33. Esquematización del proceso de desprendimiento de la película de TiO_2 durante la descarga del agua.....	111
Figura 4.34. Imagen SEM de fieltro de grafito (GF-S6 Electrolytica, Inc) X 500.....	113
Figura 4.35. Microanálisis EDS del fieltro de carbón (GF-S6 Electrolytica, Inc) empleado como cátodo.....	114
Figura 4.36.- Efecto de la intensidad de corriente en la síntesis anódica y catódica simultanea de PCS en celda de dos compartimentos. A) $[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6]$, B) $[\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3]$, C) Voltaje de la celda.....	115
Figura 4.37. Efecto del tiempo de electrolisis en la producción catódica de SPC y la eficiencia de corriente catódica a 0.1A.....	117
Figura 4.38. Efecto del tiempo de electrolisis en la producción catódica de SPC y la eficiencia de corriente anódica a 0.0.275A.....	117
Figura 4.39. Concentración global de oxidante en la celda y eficiencia de corriente promedio [(valores anódicos + catódicos) / 2] para diferentes intensidades de corrientes de polarización en solución Na_2CO_3 1M + 4g/L Na_2SiO_3 . Ánodo DDB (8 cm^2), cátodo fieltro de carbón (54 cm^2).....	119
Figura 4.40. Esquema de las reacciones propuestas para la síntesis simultanea por medio de reacciones simultaneasen el ánodo y cátodo.....	120
Figura 4.41. Imágenes SEM de los electrodos de DDB α) Al inicio de la fase experimental (Ago-2004), Ω) Al final de la fase experimental (Julio-2008).....	124

Capítulo I

Introducción

Con el rápido crecimiento de la población mundial y el incremento en los niveles de contaminación, la protección del ambiente y la preservación de recursos naturales se han convertido en uno de los mayores retos del progreso tecnológico.

Las estrategias para la protección ecológica generalmente incluyen el desarrollo de nuevos procesos industriales que tengan efectos nulos o muy pequeños sobre la naturaleza, así como también el tratamiento de los desechos que los mismos procesos de producción generan^[1].

El agua es un recurso limitado y vital, y si bien el 70% de la superficie del planeta está cubierta por agua, de este porcentaje sólo el 2.5% corresponde a agua dulce. Sin embargo, la disponibilidad y los niveles de calidad del agua dulce apta para consumo humano representan un verdadero reto, ya que más del 40% de la población mundial carece de este líquido y en caso de tenerla, no cumple con los requerimientos necesarios para su consumo, pues se tiene el conocimiento de que en países en vías de desarrollo el 80% de las enfermedades en la población son causadas por agua que no recibe un tratamiento adecuado^[2].

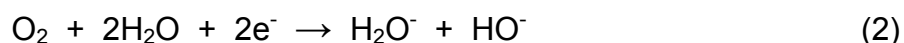
Por otro lado, el apropiado uso del agua, así como un tratamiento adecuado para ser usada posteriormente son prácticas muy valiosas hoy en día. Esperado que se extiendan aún más en los próximos años, en la medida en que decrezca la disponibilidad y se incremente la necesidad del agua, como ha sucedido en muchos países. En México por ejemplo, en el año 2007 se reusaron 150 m³/s, de los cuales el 70% correspondieron a agua de origen municipal y el resto provinieron de orígenes no municipales, agricultura e industria^[3].

La contaminación de todo tipo de agua con microorganismos, constituye una cuestión fundamental de sanidad. Hasta la fecha, las técnicas más comunes para la desinfección de agua son: tratamiento con luz UV, filtración con membranas, tratamiento con oxidantes, entre los que destacan ozono, hipoclorito de sodio, yodo, peróxido de hidrógeno y más recientemente el percarbonato de sodio (PCS). El PCS, puede encontrarse como percarbonato químico $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ó electroquímico $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ^[4], es un polvo cristalino de color blanco que tiene la capacidad de disolverse rápidamente en el agua liberando, sodio (Na^+), carbonato (CO_3^{2-}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), de donde proviene su poder oxidante, lo que lo convierte en un poderoso blanqueador, removedor de manchas y desodorante^[5-7]. Los productos de la descomposición del percarbonato comúnmente se encuentran de manera natural en los efluentes acuosos, por lo que el percarbonato de sodio no contamina el agua^[6,8].

Sin embargo, estos tratamientos tienen al menos una de las características siguientes: alto costo de insumos, mantenimiento caro, tratamiento instantáneo, o manejo de productos químicos potencialmente peligrosos. Por lo tanto, su aplicación con base en la generación *in situ* a partir de reacciones químicas conlleva ciertas contraposiciones, citando el caso del percarbonato en donde son necesarias soluciones con altas concentraciones de H₂O₂, cuyo transporte y almacenamiento son factores de riesgo ^[6].

La manera de abordar esos inconvenientes es mediante una constante actualización, búsqueda e implementación de nuevos materiales y métodos que reditúen en procesos limpios para la síntesis de productos, usados directamente en la eliminación de contaminantes, o indirectamente en la síntesis de insumos. Es en este contexto en donde la electroquímica ha demostrado ser una alternativa viable para coadyuvar en la resolución de la problemática de la contaminación del agua ^[9,10].

El peróxido de hidrógeno H₂O₂, materia prima para la formulación del 2Na₂CO₃-3H₂O₂, puede ser electrogenerado a través de la reducción de oxígeno vía 2 electrones ^[11]. La síntesis del H₂O₂ ha sido estudiada ampliamente sobre materiales carbonáceos, como el carbón vítreo ^[12-14], grafito ^[15] y tela de carbón ^[16] entre otros; ya que estos materiales permiten que el oxígeno sea reducido con el intercambio de 2e⁻, tanto en solución ácida (reacción (1)), como en solución alcalina (reacción (2)) ^[12].

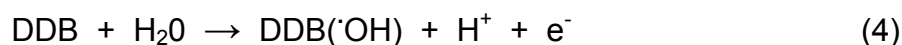


Han sido reportados diversos métodos para la síntesis química de percarbonatos, principalmente percarbonato de sodio, los cuales se encuentran referidos en algunas patentes como procesos para obtener soluciones alcalinas que contienen peróxido y/o percarbonato ^[17-20]. También, se han patentado procesos electroquímicos para la obtención de percarbonato de sodio, basados en la generación electrolítica de H₂O₂ a partir de la reducción de oxígeno en solución acuosa de Na₂CO₃ ^[21]. Todos estos procesos están basados en la reacción 3.



Por otro lado, los electrodos de diamante dopados con boro (DDB) han estado en boga en años recientes para aplicaciones electroanalíticas, electrólisis, electrosíntesis de

compuestos ^[22,23], en procesos avanzados de oxidación ^[24], y en el tratamiento de agua^[22, 24,25], gracias a que mantienen las propiedades del diamante como son: alta dureza mecánica, estabilidad química y térmica. Además de que como electrodos poseen propiedades electroquímicas muy importantes entre las que destacan el gran sobrepotencial que presentan para la evolución de hidrógeno y oxígeno ^[26,27], resultando en una ventana de potencial superior a 3V. Estos electrodos tienen la capacidad de generar ozono O₃ ^[26,28] y otros oxidantes ^[32,33]. Pero la característica que los ha hecho muy atractivos para diversas aplicaciones, es la capacidad que tienen para generar radicales libres (·OH) sobre su superficie de acuerdo al mecanismo propuesto por Comninellis y colaboradores ^[29] mostrada de manera general en la ecuación (4):



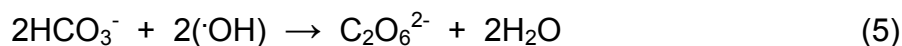
La oxidación del agua con formación de ·OH sobre DDB es el primer paso, seguida por 4 reacciones paralelas: **i)** Oxidación del electrolito soporte **ii)** Formación de peróxido de hidrógeno H₂O₂ **iii)** Producción de ozono O₃ **iv)** Corrosión del DDB por los radicales libres.

Los radicales libres generados sobre DDB en presencia de compuestos orgánicos son aprovechados para la degradación de este tipo de compuestos ^[30-35]. O bien, en presencia de un electrolito inorgánico susceptible de ser oxidado, los radicales libres ·OH oxidan al electrolito, generándose así compuestos con un poder oxidante menor, pero con un tiempo de vida más prolongado o con alguna aplicación en la industria^[32,3336].

Tomando en consideración la oxidación del electrolito a través de los radicales libres, Comninellis y colaboradores ^[37] también han reportado la preparación electroquímica de ácido peroxodisulfúrico H₂S₂O₈, un oxidante usado entre otras aplicaciones en tratamiento de agua y en oxidación de pigmentos en la industria textil.

De la misma manera, la producción anódica de percarbonato de sodio Na₂C₂O₆ en solución acuosa también ha sido reportada por otros autores utilizando ánodos de platino en soluciones de carbonatos ^[4,38,39]. Sobre Pt, la formación del PCS se lleva a cabo por oxidación directa del ion carbonato a percarbonato al no tener la capacidad de formar radicales libres (·OH). Por otro lado, el PCS también puede ser sintetizado a partir de CO₂ con electrodos de DDB en solución alcalina ^[40]. Se puede sintetizar

percarbonato de sodio en solución Na_2CO_3 sobre electrodos de diamante, usando los radicales libres generados, en la oxidación de los carbonatos a percarbonatos de acuerdo al mecanismo propuesto en la reacción 5 ^[41].



Sin embargo, estos procesos requieren la aplicación de densidades de corriente altas y temperaturas menores a 15 °C y no se contempla la formación de oxidante en el cátodo.

No obstante, el percarbonato de sodio independientemente de su origen (químico o electroquímico), posee una pobre estabilidad y un tiempo de vida muy corto. Pequeños niveles de humedad causan su descomposición y los iones metálicos aún en pequeñas cantidades pueden acelerar su descomposición ^[42]. Por ello, algunos autores han sugerido su estabilización con algunas moléculas inorgánicas ^[39,42].

De manera particular, el CIDETEQ S.C. se ha preocupado por desarrollar procesos innovadores para el control de la contaminación y mejora de la calidad del agua, por lo que en sus instalaciones se han realizado diversos trabajos enfocados al tratamiento de aguas residuales utilizando métodos electroquímicos. Se ha aplicado la electrocoagulación para la remoción de sólidos suspendidos y materia orgánica; también se han desarrollado trabajos para la generación electroquímica *in situ* de oxidantes como el hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno en medio ácido ^[16] y alcalino ^[43]. Así mismo, se han desarrollado proyectos enfocados a la implementación de técnicas de oxidación avanzada, para la degradación de compuestos orgánicos ^[44].

El trabajo de investigación que aquí se presenta, tiene como objetivo contribuir a la resolución de la problemática de la contaminación del agua, promoviendo un proceso limpio y seguro para la obtención de percarbonato de sodio en solución acuosa, que pueda usarse en el tratamiento de las aguas residuales.

En el siguiente capítulo se presenta el fundamento teórico producto de una extensa revisión bibliográfica sobre el percarbonato de sodio, las reacciones involucradas en su síntesis, electrodos de diamante y sus aplicaciones. Posteriormente, en el tercer capítulo se detalla la metodología seguida durante la experimentación en el laboratorio, así como la descripción de los reactivos, materiales y equipos utilizados. Los

resultados obtenidos a partir de ésta metodología se presentan, explican y analizan en el cuarto capítulo de esta tesis, para finalmente presentar con base en estos resultados, las conclusiones a las que se ha llegado así como las perspectivas que este proyecto pueda tener a futuro.

Hipótesis:

Es posible la obtención de percarbonato de sodio en solución acuosa de Na_2CO_3 , simultáneamente en el cátodo y en el ánodo, mediante el acoplamiento de las reacciones de reducción de oxígeno y de la oxidación del carbonato de sodio por los radicales libres $\cdot\text{OH}$ generados durante la electrolisis anódica del agua.

Justificación:

El percarbonato de sodio (PCS) es un compuesto oxidante que ha tenido gran auge a nivel mundial en los últimos 20 años, debido a que se le han encontrado diversas aplicaciones tanto industriales como en uso domestico. El PCS se utiliza como agente blanqueador y decolorante^[45], como desinfectante y en el tratamiento de agua residual, también se utiliza en formulaciones de detergentes para el hogar, como blanqueador en pastas dentales, y como sanitizante entre otras. Debido a que su descomposición en al agua produce CO_3^{2-} , Na^+ y O_2 , puede verterse directamente en el drenaje sin provocar problemas de contaminación. La cantidad estimada de percarbonato de sodio usado para productos de limpieza en Europa fue entre las 100,000 y 150,000 toneladas en el año 2001. Aunado a esto, la demanda se ha mantenido en aumento hasta hoy en día, situándose más del 50% de los centros de fabricación en Europa^[6].

Sin embargo, ya que industrialmente el PCS se fabrica a partir de soluciones de H_2O_2 y Na_2CO_3 ^[6], el principal problema es inherente a la naturaleza tóxica, corrosiva y explosiva que posee el peróxido de hidrógeno en las concentraciones requeridas en este proceso. Por otro lado, debido a su gran número de posibles aplicaciones resulta atractiva la síntesis de oxidantes *in situ*, evitando así el costo y riesgo del transporte y almacenamiento.

Adicionalmente, conscientes de la problemática ambiental, se consideran dos vertientes importantes dentro de este contexto: la primera es referente a la obtención de un producto seguro, con un alto potencial de aplicación industrial y para el tratamiento de efluentes residuales. La segunda es el desarrollo de un proceso para sintetizar PCS que sea limpio y amigable con el medio ambiente.

En cuestión de mejoras a los procesos electroquímicos anteriores para la generación de percarbonato de sodio, se acoplarán reacciones de síntesis que generalmente se usan independientemente, es decir, únicamente se sintetiza anódica o catódicamente, pero no de manera simultánea en ambos electrodos en una celda electroquímica. Con el acoplamiento de ambas reacciones se garantiza una mayor eficiencia del proceso. Tomando como ventaja principal en este proyecto, la posibilidad que el PCS tiene para ser sintetizado a partir de reacciones en el cátodo como $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ y por reacciones en el ánodo como $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ con características oxidantes similares.

Objetivos:

Objetivo general

Desarrollar un proceso que permita la síntesis de percarbonato de sodio en solución acuosa, mediante el acoplamiento de reacciones catódicas y anódicas de manera eficiente.

Objetivos particulares

- ✓ Corroborar la factibilidad para producir peróxido de hidrógeno H_2O_2 en medio alcalino.
- ✓ Generar percarbonato de sodio independientemente sobre cátodo y ánodo, es decir sin el acoplamiento de las reacciones.
- ✓ Optimizar la producción de PCS en cada una de las reacciones independientes, mediante la evaluación del uso de un agente estabilizador, arreglos de celda y diferentes materiales de electrodos.
- ✓ Acoplar las reacciones anódicas y catódicas en un mismo proceso para la obtención de percarbonato de sodio en solución acuosa.

Referencias Bibliograficas

- 1] M. Fryda, A. Dietz, D. Herrmann, A. Hampel, L. Schafer, C.-P. Klages; *Electrochem. Soc. Proc.* 99-32 (2000) 473-483.
- 2] D. Robert and S. Malato. *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 85-97.
- 3] CNA, Estadísticas del agua en México 2007. Comisión Nacional del Agua, México, (2003) 105.
- 4] JiuJun Zhang and Colin W.Oloman; 945-953, *J. Appl. Electrochem.* 35: (2005) 945-953.
- 5] P.A. Carson, C.S. Fairlough, C. Mauduit, M. Colsell; *J. Hazard. Mater.* 136 3 (2006) 446-454.
- 6] HERA, Report on Sodium Percarbonate (CAS No. 15630-89-4(2002)) disponible en: <http://www.heraproject.com>. Consultado ago-2008
- 7] www.chem-world.com/sodium_percarbonate. Consultado ago-2008
- 8] R. G. Buran and R. J. Zasocki "Soil and water Chemistry" Course notes and graphical materials 2002. University of California, Davis (2002). Pp 5-1 disponible en www.ucdavis.edu/classes/sec102/Section5.pdf
- 9] M.I. Kerwick, S.M. Reddy, A. H. L. Chamberlain, D.M. Holt; *Electrochim. Acta.* **50** (2003) 5270-5277.
- 10] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias., P-L Cabot, Ch. Comninellis; *Electrochim. Acta.* **49** (2004) 4487-4496.
- 11] K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Techonlogy" J. Wiley & Sons, New York, 1992. pp. 14-22
- 12] P. Ilea, S. Dorneanu and I.C. Popescu; *J. Appl. Electrochem.* **30**: (2000) 187-192.
- 13] J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G.W. Reade, F.C Walsh. *J. Electroanal. Chem.* **561** (2004) 203-217.
- 14] Hsuch-Hui Yang, Richard L. McCreery. *J. Electrochem. Soc.* **147** 9 (2000) 3420-3428.
- 15] J.C. Forti, R.S. Rocha, M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli. *J. Electroanal. Chem.* **601** (2007) 63-67.
- 16] J.M. Peralta-Hernandez, Y.Meas, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.L. Maldonado and L.Godinez. *Water Res.* **40** (2006) 1754-1762.
- 17] Mollard et al. "Process fot the production of sodium percarbonate" US Patent 4,022,874 (1977).
- 18] Hong et al, "Process for preparing a sodium percarbonate product" Us Patent 6,054,066; (2000).
- 19] Doetch et al, "Method for producing sodium percarbonate" US patent 6,248,707; (2001).

- 20] James et al, "Sodium percarbonate and process for producing sodium percarbonate" US Patent 6,482,385; (2002).
- 21] Hillrich,"Process of preparing solutions of alkali peroxide and percarbonate". US Patent 5,766,44;(1998).
- 22] M. Panizza, G. Cerisola; *Electrochim. Acta.* **51** (2005) 191-199.
- 23] F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn; *Electrochim. Acta.* **45** (2000) 4691-4695.
- 24] T. Tröster, M. Fryda, D. Hermann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelman. *Diamond Relat. Mater.* **11** (2002) 640-645.
- 25] S. Palmas, A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascía, F. Ferrara; *J. Appl Electrochem.* **37** (2007) 1357-1365.
- 26] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Tayoda, T.Kurusu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki and T. Shimamune, *J. Electrochem Soc.* **145** (1998) 2358-2362.
- 27] Mário H.P. Santana, Luiz A. De Faria, Julien F.C. Boodts; *Electrochim. Acta.* **50** (2005) 2017-2027.
- 28] Kraft A., Stadelman M., Wünsche M., Manfred B. *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 883-886.
- 29] P-A Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem.* **33**: (2003)151-154.
- 30] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X-M. Tang, D Gandini, C. Comninellis, B. Correa, G. Foti; *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 820-823.
- 31] D. Gandini, E.Mahé, P.A. Michaud, A. Perret and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem.* **30**; (2000) 1345-1350.
- 32] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz. Ch.Comninellis; *Electrochim. Acta.* **46** (2001) 3573-3578.
- 33] G. Foti, D Gandini, Ch Comninellis. *Curr. Top. Electrochem.* **5** (1997) 71-91.
- 34] B. Marselli, J. García-Gomez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis; *J. Electrochem Soc*; **150** (3) (2003) D79-D83.
- 35] A. Kapałka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Fóti, Ch. Comninellis. *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 1101–1104.
- 36] A. Kraft. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2** (2007) 355-385.
- 37] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis; *Electrochem Commun.* **3** (2001) 336-339.
- 38] N.V. Osetrova, V.S. Bagottzky, S.F Guizhevsky, Yu.M. Serov; *J. Electroanal. Chem.* **453** (1998) 239-241.

- 39] G. Manoharan, M. Muthu Mohamed, N.S. Raghavendran and K.C. Narasimhan; *Trans. SAEST.* (35) 2 (2000) 69-72.
- 40] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 201-204.
- 41] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (7) (2003) D5-D7.
- 42] Liu Yun. Sun Bauguo. *Chemical Journal on Internet.* (6) 12 (2004) 99. Disponible en www.chemistrymag.org
- 43] Mejía Gomez Salvador. “*Tratamiento de efluentes a través de procesos combinados de electrofloculación y generación in situ de H₂O₂/reactivo de fenton*”. Tesis de Maestría. CIDETEQ, Querétaro México (2005) 20-150
- 44] J.M. Peralta-Hernandez, Y.Meas, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.L. Maldonado and L.Godinez; *Dyes Pigm.* 76 (2008) 656-662.
- 45] R. Ohura, A. Katayama, T. Takagishi, *Text. Res. J.* 61 (4) (1991) 242-246.

Capítulo II

Antecedentes

En este capítulo se hace un pequeño compendio de los conocimientos sobre los cuales se ha basado esta tesis. Conocimientos que otros han obtenido y que de alguna manera u otra son el sustento de la ciencia de cada día.

2.1 Oxidantes químicos usados en el tratamiento de agua

La creciente contaminación global del ambiente, producto del constante incremento de la población mundial, ha despertado un especial interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para la preservación, protección, y mejor uso y/o reuso de los recursos naturales ^[1,2]. Particularmente, en el caso del agua se han establecido límites permisibles para la descarga de agua residual a los ambientes acuáticos, como una medida para prevenir su contaminación ^[3].

Las técnicas aplicadas para el tratamiento del agua residual consisten en una combinación de diferentes métodos, para lograr los niveles de purificación que el agua necesita ^[4]. En particular, los tratamientos biológicos para remoción de la carga orgánica del agua han tenido buena aceptación ya que además son relativamente baratos. Sin embargo, el tratamiento biológico es por lo general lento y no se puede aplicar con buenos resultados en todo tipo de contaminantes.

Para aguas con alto grado de contaminación, las cuales son difíciles de tratar mediante tratamientos biológicos, se han desarrollado diferentes métodos de tratamientos adicionales. Los tratamientos químicos han sido diseñados especialmente para la oxidación de los contaminantes hasta su mineralización, o al menos su degradación a compuestos más simples, fáciles de manejar o que sean biodegradables.

Entre los oxidantes de uso más generalizado se encuentran los compuestos clorados, Cl_2 , hipoclorito de sodio NaOCl , hipoclorito de calcio Ca(OCl)_2 y dióxido de cloro $\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$ ^[5,6], además, peróxido de hidrógeno H_2O_2 , yodo I y ozono O_3 . Todos estos oxidantes han tenido gran aceptación en el tratamiento de agua, debido a su gran poder de oxidación. En la tabla 2.1 se muestra el potencial de oxidación de los oxidantes más fuertes que se conocen actualmente.

Las aplicaciones de estos compuestos oxidantes pueden variar, desde la potabilización de agua, limpieza de piscinas, control de algas en lagunas, agua en torres de enfriamiento, circuitos cerrados de agua ultrapura, desinfección de membranas de ósmosis inversa, agua para la industria farmacéutica o microelectrónica, desinfección de resinas de intercambio iónico, etc ^[7].

Tabla 2.1. Potenciales de oxidación de oxidantes fuertes vs (ENH).

Oxidante	E° / V
Flúor	3.0
Radicales libres (H ₂ O/OH [·])	2.8
Ozono (O ₂ /O ₃)	2.07- 2.1
Peroxodisulfato (SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻)	2.01
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O/H ₂ O ₂)	1.77
Ion Permanganato (MnO ₂ /MnO ₄ ⁻)	1.67-1.7
Acido Hipocloroso	1.5
Dioxido de cloro (Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻)	1.57- 1.5
Cloro (Cl ⁻ /Cl ₂)	1.36 -1.4
Dicromato (Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻)	1.23
Acido Bromoso	1.3
Oxígeno (H ₂ O/O ₂)	1.23-1.2
Acido Yodoso	1

La capacidad de aplicación de un oxidante determinado, esta definida por su potencial de oxidación. A partir de los valores presentados en la tabla se puede observar que los radicales libres (·OH) son una de las especies más oxidantes debido a su alto potencial de oxidación (2.8V), únicamente superado por el flúor. Por esta razón, los radicales libres han sido atractivos para ciertos procesos de tratamiento de agua en donde son utilizados para degradar compuestos orgánicos presentes en ella. Estos métodos reciben el nombre de procesos de oxidación avanzada.

Los cuales se definen como “los procesos de oxidación en los cuales se generan radicales libres hidroxilo (·OH) en cantidad suficiente, haciendo uso de diferentes sistemas de reacción para efectuar la destrucción de compuestos tóxicos presentes en efluentes acuosos” [8]. La electroquímica tiene un papel fundamental en estos procesos, debido a su capacidad para la formación de oxidantes tanto en el cátodo mediante la generación peróxido de hidrógeno involucrado en las reacciones de Fenton, como en el ánodo por medio de la generación de radicales libres ·OH [9-12].

Es en este contexto en donde la electroquímica ha demostrado ser una alternativa viable para la prevención y resolución de la problemática de la contaminación del agua [13,14]. La manera de contribuir a la mejora del medio ambiente, es mediante una constante actualización, búsqueda e implementación de nuevos materiales y métodos que permitan contar con procesos limpios para la síntesis de productos o bien, directamente en la eliminación de contaminantes, o indirectamente mediante la síntesis

de productos y reactivos necesarios para el tratamiento del agua. Bajo esta premisa, se presentan dos casos de considerable interés: el peróxido de hidrógeno y el percarbonato de sodio, cuyas características serán descritas a continuación.

2.2 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno y que además tiene un alto potencial redox (1.77 V vs ENH), lo que le confiere características químicas únicas^[15]. Como agente oxidante, sus aplicaciones varían desde manufactura de productos químicos (38% v/v) en donde se requiere una alta selectividad de oxidación, hasta el blanqueado de la pulpa de papel (48% v/v) y la oxidación de compuesto orgánicos hasta CO₂. En el campo ambiental, el peróxido de hidrógeno ha estado en boga debido a que los productos de su descomposición no representan riesgos a la vida en ambientes acuáticos. Una de las aplicaciones más comunes en este ámbito es en las reacciones de Fenton. Estas características oxidantes se deben a la química de óxido reducción que el H₂O₂ presenta en solución acuosa y que se resume en las siguientes reacciones^[16]:



Lo anterior, le confiere al peróxido de hidrógeno propiedades oxidantes tanto en soluciones ácidas o básicas. En solución ácida, las oxidaciones son frecuentemente lentas, mientras que en solución alcalina son por lo común rápidas^[17]. Ante oxidantes muy fuertes como el permanganato MnO₄⁻ generalmente se comporta como un agente reductor.

Sin embargo, si la temperatura se incrementa por encima de los 40-50°C la eficiencia en la utilización del H₂O₂ declina. Esto es debido a que se acelera la autodescomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno:



El proceso es muy favorable, ya que tiene una entalpia $\Delta H = 98.2$ kJ/mol con una energía libre de Gibbs $\Delta G = -119.2$ kJ/mol ^[18]. La autodescomposición del H₂O₂ es afectada simultáneamente por el pH, la temperatura y la concentración del peróxido en la solución. Se ha demostrado que el H₂O₂ es relativamente estable a pH < 9. Por encima de este valor, el peróxido de hidrógeno sufre descomposición con el incremento en el pH y la temperatura ^[19]. A valores de pH de 13 y temperaturas de 50°C, se favorece la completa descomposición del H₂O₂. Cuando la temperatura es baja (p.e. ~10 °C) la reacción (9) se inhibe incluso con altos valores de pH.

2.2.1 Riesgos del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno de uso domestico al 3% tiene algunos usos generalizados como antiséptico y desinfectante. No obstante, las soluciones más concentradas (50-70% v/v) de peróxido de hidrógeno pueden descomponerse violentamente en presencia de trazas de impurezas. En contacto con sustancias oxidables puede producir combustión espontánea y su combinación con compuestos orgánicos puede causar explosiones violentas. También pueden detonar si son expuestas a altas temperaturas y/o en contacto con metales como el sodio, potasio, magnesio, cobre, níquel, hierro, cromo, etc; o con aleaciones como el latón y el bronce.

El almacenamiento de las soluciones concentradas de H₂O₂ en depósitos sin ventilación puede provocar la explosión de éste, debido a la presión del oxígeno liberado durante su descomposición (reacción (9)). En tanto que sus efectos a la salud también son considerables, ya que se ha reportado que en humanos las soluciones en el intervalo del 5 al 10%, además de causar irritación de ojos también causan efectos adversos de mayor consideración. En animales como conejos, una solución al 8% es suficiente para causar daños irreversibles en los ojos. En concentraciones al 10% causa irritación ligera en la piel, y con una concentración del 35% causa irritación moderada provocando posteriormente una necrosis, en tanto que en soluciones con concentraciones al 50% o más, son severamente irritantes y corrosivas. Se ha encontrado que la dosis mínima letal LD₅₀ en ratas es de 800 mg/kg para soluciones al 70% en tanto que en soluciones al 10% es de 5000 mg/kg ^[20].

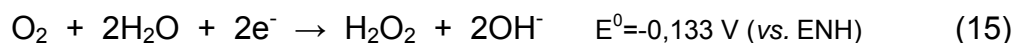
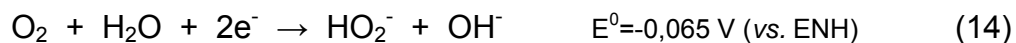
Teniendo en consideración los riesgos ambientales y humanos que implica el manejo, transporte y almacenamiento de las soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno se puede pensar en las ventajas de la generación *in situ* de este oxidante; para su uso directo como oxidante o como intermediario en la síntesis de otros oxidantes como el percarbonato de sodio.

2.2.2 Electrosíntesis de peróxido de hidrógeno

La síntesis electroquímica del peróxido del hidrógeno está íntimamente relacionada con la química del oxígeno. Por tal motivo, en esta sección se presenta de manera previa la química del oxígeno.

2.2.2.1 Química oxido-reducción del oxígeno

La electroquímica del oxígeno está descrita por varias reacciones electroquímicas que dependen del electrolito y del catalizador. Las siguientes reacciones selectas del oxígeno muestran los potenciales estándar reversibles en electrolitos acuosos a 25°C^[16].



Estos potenciales de electrodo reversibles son difíciles de obtener por mediciones electroquímicas en electrolitos acuosos debido a la naturaleza irreversible de la electroquímica del oxígeno (por ejemplo, las bajas densidades de corriente de intercambio) y reacciones simultáneas que ocurren sobre la superficie del electrodo.

Al potencial reversible del oxígeno de 1,229 V muchos metales reaccionan en electrolitos acuosos; así, los estudios de las reacciones del oxígeno generalmente se limitan al empleo de metales nobles y sus aleaciones, en ocasiones cubiertos con películas de óxidos^[21].

El peróxido de hidrógeno puede ser electrogenerado a través de la reacción de reducción de oxígeno (RRO)^[22]. La reducción de oxígeno en soluciones acuosas puede seguir dos mecanismos o vías globales. El primer mecanismo es la vía directa de 4 electrones e implica una secuencia de pasos en los cuales el O₂ es reducido a OH⁻ o a agua. Pudiendo involucrar peróxido adsorbido como intermediario, pero estas especies no conducen a peróxido en la solución:

A. Ruta directa de cuatro electrones

Soluciones alcalinas:

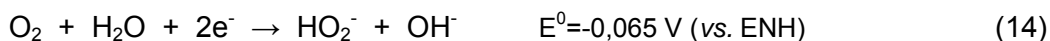


Soluciones ácidas:



B. Ruta del peróxido (dos electrones)

Soluciones alcalinas:



seguida por la reducción del peróxido de hidrógeno



o por su descomposición química



Soluciones ácidas:



seguida por la reducción del peróxido de hidrógeno



o por su descomposición química



En el mecanismo **B**, que representa la reducción de oxígeno vía 2 electrones y que conduce a la formación de H_2O_2 , incluye su acumulación en el seno del electrolito. Si éste se descompone en la disolución, el O_2 resultante es reciclado vía reacciones (11) y (14) dependiendo del pH, con lo que la ruta global será la de transferencia de cuatro electrones ^[22]. Si las reacciones (11) y (14) proceden a velocidades más elevadas que las reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno, entonces se favorece la acumulación de H_2O_2 con concentraciones útiles.

Por otro lado, el material del electrodo también es importante para que la reacción siga uno u otro camino. Para que predomine la reacción del primer mecanismo, se necesitan cátodos de metales nobles (Pt, Pd, Ag), óxidos metálicos (perovskitas) y algunos metales de transición microcristalinos. En tanto que, sobre electrodos de mercurio, grafito y la mayoría de los tipos de carbón, el mecanismo de reacción que prevalece es la vía de 2 electrones, es decir, por medio del peróxido de hidrógeno^[22].

2.2.2.2 Síntesis de H_2O_2 sobre materiales carbonáceos

La síntesis electroquímica del peróxido de hidrógeno ha sido estudiada ampliamente sobre materiales carbonáceos como el carbón vítreo ^[23-25], grafito ^[26] y tela de carbón^[27] entre otros; ya que permiten que el oxígeno sea reducido con el intercambio de 2e^- , tanto en solución ácida vía H_2O_2 , como en solución alcalina siguiendo la reducción parcial de oxígeno disuelto (*PERDO Partial electroreduction of dissolved oxygen*)^[23].

Los materiales basados en carbón son seleccionados como materiales de electrodo con frecuencia, debido a sus propiedades electrocatalíticas para llevar a cabo esta reacción, así como también, por las propiedades físico-químicas de su superficie como sustrato para electrodos modificados. El mecanismo de reacción, así como la eficiencia de corriente para la reducción parcial de oxígeno en medio alcalino pueden obtenerse con la técnica de Wall-Jet disco-anillo ^[23], la cual es muy similar a la de disco-anillo rotatorio, mas comúnmente usada, en la cual se utiliza una relación entre las corrientes límite del disco y del anillo ^[28]. A partir de esta relación se puede obtener el número de electrones intercambiados en la reacción ^[21,29] por medio de la ecuación propuesta por Claude y colaboradores ^[30]:

$$n = \frac{4i_{l,d}}{(i_{l,d} + i_{l,a} / N)} \quad (18)$$

En donde **n** es el numero de electrones intercambiados en la reacción, $i_{l,d}$ es la corriente límite del disco, $i_{l,a}$ es la corriente límite correspondiente al anillo y N es el coeficiente de colección del electrodo dado por la ecuación:

$$N = \frac{i_{l,d}}{i_{l,a}} \quad (19)$$

En la tabla 2.2 se muestran algunos valores obtenidos con estas ecuaciones en solución de hidróxido de sodio NaOH, y que demuestra la efectividad del método para el cálculo de electrones intercambiados en reacciones redox y particularmente en la reducción de oxígeno ^[23].

Tabla 2.2. Número de electrones intercambiados en la reducción de oxígeno en solución de NaOH, calculada mediante wall jet- disco-anillo. Ref⁽²³⁾

[NaOH] / M	Número promedio de electrones intercambiados	
	Carbón vítreo	grafito espectral
1	2.17 ± 0.03	2.00 ± 0.01
0.1	1.92 ± 0.10	2.10 ± 0.03

Por su parte, Sudoh y colaboradores ^[31] han empleado electrodo de grafito para la reducción de oxígeno en NaOH 1M, en donde la acumulación de H₂O₂ ha demostrado que los materiales carbonáceos son ideales para la generación de peróxido con una eficiencia de corriente mayor al 75%. En la tabla 2.3 se resumen los resultados obtenidos para la generación de H₂O₂ en medio alcalino usando cátodos de grafito aplicando un potencial de -0.438 V vs (ECS). Haciéndose notoria la capacidad de

formación de H₂O₂ que tienen los materiales carbonáceos en comparación con los materiales metálicos.

Tabla 2.3. Generación de H₂O₂ sobre materiales grafiticos y metálicos mediante reducción de O₂ en solución de NaOH 1M. Ref. ⁽³¹⁾

cátodo	ánodo	T° K	[H₂O₂] / mM	Efic de corr. /%
Grafito	cobre	288	6.80	88.1
Grafito	Acero inoxidable	288	9.45	91.3
Grafito	Níquel	288	10.25	77.5
Cobre	Níquel	288	0	0
Plomo	Níquel	288	1.09	11.3

Por otro lado, se ha reportado la generación de H₂O₂ sobre tela de carbón conductor en medio ácido para su aplicación con las reacciones de Fenton ^[27]. En este caso, se reportan eficiencias de corriente máximas de 63% para la producción catódica de peróxido de hidrógeno aplicando un potencial de -700 mV vs Hg/HgSO₄. La concentración alcanzada es de alrededor 70 ppm, sin embargo se observa una acumulación máxima de H₂O₂ después de 25 minutos ^[27]. Esto implica, según el mismo autor, que el peróxido se sigue generando durante todo el proceso, sin embargo la velocidad con la que se genera es igual a la velocidad con la que se descompone ^[10].

2.2.3 Síntesis de oxidantes usando como base H₂O₂ electrogenerado *in situ*

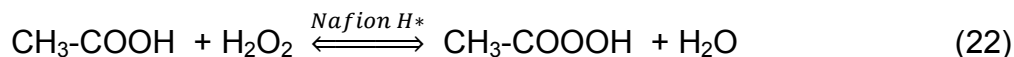
El peróxido de hidrógeno formado *in situ* puede ser utilizado para la síntesis de otros productos con cierto valor comercial e interés industrial, como el ácido peroxiacético ^[32]. Este producto es un importante reactivo industrial, agente blanqueador de uso domestico y desinfectante usado en alimentos y bebidas ^[33].

La generación electroquímica del ácido peroxiacético se lleva a cabo en una solución de ácido acético CH₃--COOH en una celda de dos electrodos dividida por una membrana de intercambio protónico *Nafion*® ^[32]. En este sistema se usa como cátodo un electrodo de carbón poroso, y como ánodo una malla de platino. El mecanismo de preparación del ácido peroxiacético está dado por las reacciones (20), (21) y (22):

Reacciones en el ánodo



Reacciones en el cátodo



El peróxido de hidrógeno es formado durante la reducción de oxígeno en el cátodo en tanto que, en el ánodo se generan oxígeno O_2 y protones H^+ . Los protones generados migran desde el ánodo a través de la membrana de intercambio protónico hacia el cátodo. A través de estas reacciones se obtiene una solución compuesta por una mezcla oxidante conformada por peróxido de hidrógeno y ácido peroxiacético.

En este proceso, pese a la presencia de una membrana de intercambio catiónico, el producto únicamente se obtiene en el lado catódico de la celda, usando únicamente el ánodo como un proveedor de oxígeno y de protones, necesarios para compensar los H^+ consumidos en la reacción catódica para la formación del H_2O_2 .

De manera análoga, puede ser posible la obtención de percarbonato de sodio en solución acuosa de Na_2CO_3 , como se explicará posteriormente en la sección 2.5.3.

2.3 Electrodo de Diamante Dopado con Boro

Investigaciones recientes han demostrado que la Electroquímica es una alternativa a los métodos tradicionales para el tratamiento de agua residual contaminada con compuestos orgánicos ^[9,34-36]. En este campo, se han investigado diversos materiales de electrodo, entre los cuales destacan los electrodos basados en carbón conductor (fibras de carbón, carbón vítreo, y grafito). El desarrollo de estos materiales se ha estudiado con detalle en las pasadas tres décadas. Sin embargo, el uso de los electrodos de diamante conductores y semiconductores sólo se ha reportado recientemente.

El diamante *per se*, posee algunas propiedades importantes, entre ellas alta dureza, alta resistencia eléctrica, es químicamente inerte y tiene una alta conductividad térmica^[37,38].

En el diamante, cada átomo de carbono está enlazado tetrahédricamente a otros cuatro carbonos usando orbitales híbridos sp^3 . El diamante es uno de los mejores materiales aislantes; pero cuando está dopado con boro, el material posee propiedades semimetálicas^[37].

2.3.1 Características de los Electroodos de Diamante Dopado

En la figura 2.1 se muestra la morfología típica de los electrodos de diamante dopados con boro (DDB), obtenida mediante Microscopia de Barrido Electrónico (SEM por sus siglas en inglés). Como se puede ver en la imagen, la superficie está compuesta por cristales orientados aleatoriamente, con caras planas y con tamaños de cristal entre 1-3 μm ^[39]. La superficie policristalina expuesta se compone principalmente por caras triangulares, con planos orientados $\{1\ 1\ 1\}$ ^[40].

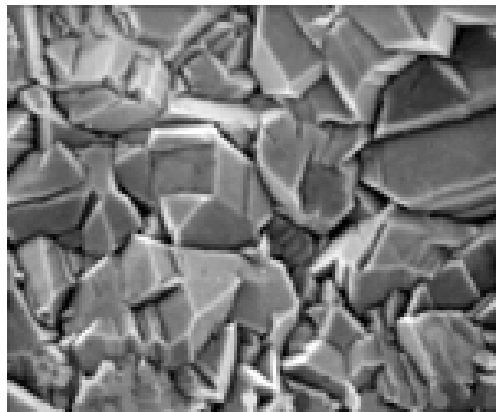


Figura 2.1. Imagen SEM de diamante dopado con boro sobre *p*-Si (100) depositado por CVD. Tomada de ref.^[37]

La técnica más común para formar las películas de diamante sintético sobre un sustrato determinado (Si, W, Mo, Ti Nb...) se denomina “*deposito químico en fase vapor asistido por un filamento caliente (HF-DQV)*”^[41-44]. En esta técnica el sustrato es calentado a temperaturas entre los 700 y 1200°C, y se le aplica una presión de 20 a 150 Torr (1 Torr = 133.3 kPa). Entonces se agrega el gas precursor, usualmente una mezcla de metano e hidrógeno, este último se descompone sobre el filamento de W o Ta cuya temperatura alcanza los 2000°C^[41,42].

Las especies producidas en esta parte del proceso, reaccionan con las moléculas orgánicas, en tanto que los radicales carbonosos se transfieren a la superficie del sustrato produciéndose de esta manera el depósito de diamante. Sin embargo, el diamante no tiene propiedades conductoras, por lo que es necesario doparlo. El dopante más utilizado es el boro, que le confiere a la película de diamante una conductividad tipo *p*.

Con esta técnica, se obtienen películas de diamante policristalino, que presentan mayoritariamente carbón tipo sp^3 (>95%) correspondiente al diamante^[43], el resto, que corresponde a carbón sp^2 (grafítico) se encuentra situado en los intersticios de los cristales de diamante, como se ha comprobado por medio de espectroscopia Raman^[36,45-48].

Debido a las impurezas inherentes al carbón grafítico sp^2 se recomienda hacer un pretratamiento en ácido nítrico 0.5 M, mediante voltametrías cíclicas a baja velocidad desde la evolución de hidrógeno hasta la oxidación del agua^[48]. Otra variante es mediante la aplicación de un pulso de potencial anódico de oxidación del agua, durante varios minutos en solución de H_2SO_4 ^[39]. Ambos pretratamientos tienen la finalidad de eliminar las impurezas del carbón sp^2 activando las superficies sp^3 del diamante.

Además de la morfología que presentan los materiales de DDB, se han identificado tres ventajas principales cuando se utilizan como electrodos que los han colocado en boga con respecto a otros materiales de electrodo^[49]:

La primera ventaja, es que tienen una amplia ventana de potencial en solución acuosa (> 3V), con corrientes de fondo muy pequeñas^[1,39,50,51]. En la figura 2.2 se muestra la ventana de potencial en solución acuosa, para electrodos de diamante dopados con boro y con boro-nitrógeno. Comparativamente en la misma figura se presenta la ventana de potencial del platino Pt, y el potencial termodinámico establecido por los límites de estabilidad oxidación reducción del agua^[52,45].

Las bajas corrientes de fondo exhibidas por el DDB se deben a dos factores: 1) a una reducida pseudo capacitancia por la ausencia de grupos funcionales carbón-oxígeno en la superficie y 2) a la ligera transferencia de carga debida a sus propiedades semimetálicas.

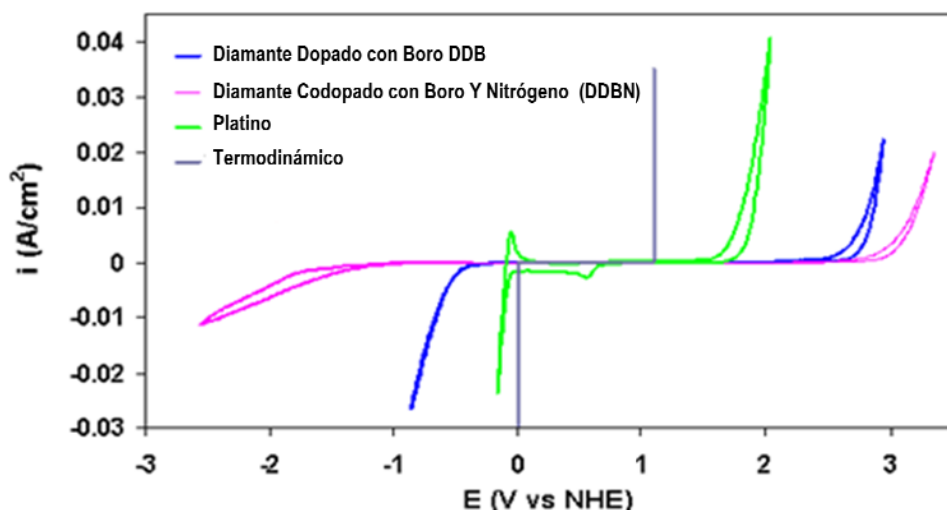


Figura 2.2. Ventana de potencial para los electrodos de diamante dopados en solución de H_2SO_4 0.5 M..

La segunda ventaja, se refiere a que los electrodos de diamante policristalino poseen características similares a las que tiene el diamante, incluyendo dureza, bajo impacto ambiental, alta conductividad térmica y resistencia a la radiación [50,52,53].

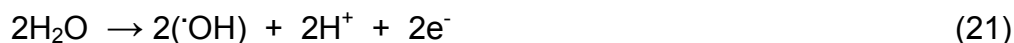
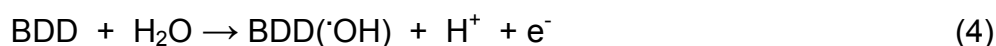
La tercera ventaja es que tienen alta resistencia a la degradación ocasionada por la actividad electroquímica [50].

Por otro lado, además de las características ya citadas, Witek [54] ha agregado otras características o ventajas que tienen los electrodos de diamante:

- Respuesta para algunos analitos redox en medios acuosos y no acuosos sin ningún pretratamiento convencional debido a la excelente estabilidad que presenta el diamante. Por ejemplo, en sistemas redox como $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ [55], $Ru(NH_3)_6^{+2/+3}$, ácido ascórbico, dopamina, entre otros, analizados por métodos voltamperométricos; en donde en todos los casos la intensidad de corriente de oxidación varía con la velocidad de barrido^{1/2} ($r^2 > 0.99$).
- Los contaminantes no se adsorben sobre su superficie, ya que exhibe baja o nula adsorción de moléculas polares en medio acuoso. Esto se debe a la naturaleza hidrófoba y relativamente no polar de la superficie hidrogenada del diamante, haciendo de esta manera que los electrodos sean resistentes a la contaminación por adsorbatos polares comúnmente contenidos en el agua.

- Estabilidad de respuesta con el tiempo. La respuesta electroquímica permanece estable durante semanas o meses aunque el DDB este expuesto al aire.
- Transparencia óptica.

Sin embargo, la característica de los electrodos de diamante que ha sido más ampliamente atractiva y explotada, está relacionada con el potencial de oxidación del agua. Este tipo de electrodos tienen la capacidad de generar radicales libres ($\cdot\text{OH}$) durante la electrolisis anódica del agua por medio de las siguientes reacciones^[39,56,57].



Estas propiedades en conjunto han hecho que los electrodos de diamante dopados con boro se hayan convertido en una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales, por medio de la oxidación de moléculas orgánicas así como en la síntesis de productos oxidantes entre otras aplicaciones como se verá a continuación.

2.3.2 Aplicaciones Electroquímicas de los Electrodos de Diamante Dopado con Boro

Dependiendo de la composición del medio acuoso, se pueden producir diversos agentes oxidantes sobre ánodos de diamante. La presencia de cloruros, sulfatos y carbonatos, respectivamente induce a una muy eficiente generación de cloro libre^[58], peroxodisulfato^[59,60] y percarbonatos^[61,62]. O bien, en caso de estar presentes moléculas orgánicas en la solución, son oxidadas y degradadas incluso hasta CO_2 , proceso denominado incineración electroquímica.

También pueden producirse ozono O_3 ^[53], peróxido de hidrógeno H_2O_2 ^[56] y radicales libres $\cdot\text{OH}$ durante la electrólisis del agua sobre DDB^[63,64]. Estos oxidantes tienen a su vez la capacidad de oxidar a otros compuestos orgánicos o inorgánicos, obteniéndose así otra ruta para la síntesis de oxidantes o en su caso la incineración de la materia orgánica. La capacidad de generar radicales libres $\cdot\text{OH}$, potencializa su capacidad para

la síntesis de compuestos oxidantes, para la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua o para la electroreducción de metales pesados ^[45,65] según el electrolito presente en la solución.

2.3.2.1 Oxidación de moléculas inorgánicas sobre DDB

Como se vio con anterioridad en la sección 2.1, existen diversos compuestos químicos oxidantes que actualmente son utilizados en el tratamiento y desinfección del agua. Estos compuestos oxidantes (mostrados en la tabla 2.1) con potenciales de oxidación altos entre 1 y 3 V, pueden obtenerse por métodos electroquímicos. En los cuales, los electrodos de DDB tienen la capacidad de producir esos oxidantes por oxidación directa a excepción de flúor, debido a su amplia ventana de potencial y en particular al sobre potencial que presenta para la evolución de oxígeno O₂ (≈3V vs ENH).

Otra ruta para la síntesis de oxidantes, es mediante la generación de radicales libres durante la oxidación del agua. Comninellis y colaboradores ^[56] han propuesto un mecanismo para la electrólisis del agua sobre DDB en presencia de un electrolito no orgánico, que puede ser oxidable o no (figura 2.3). De acuerdo con el mecanismo mostrado en la figura, el primer paso es la oxidación del agua con la consecuente formación de radicales libres sobre la superficie del electrodo, la cual es seguida por 4 reacciones paralelas:

i) Oxidación del electrolito soporte, si se trata de una especie oxidable (ejemplo HSO₄⁻, HCO₃⁻), este mecanismo se explicará posteriormente en la sección 2.3.2 y 2.5.3 correspondiente a electrosíntesis.

ii) Formación de peróxido de hidrógeno H₂O₂, como consecuencia de la reacción entre radicales libres:



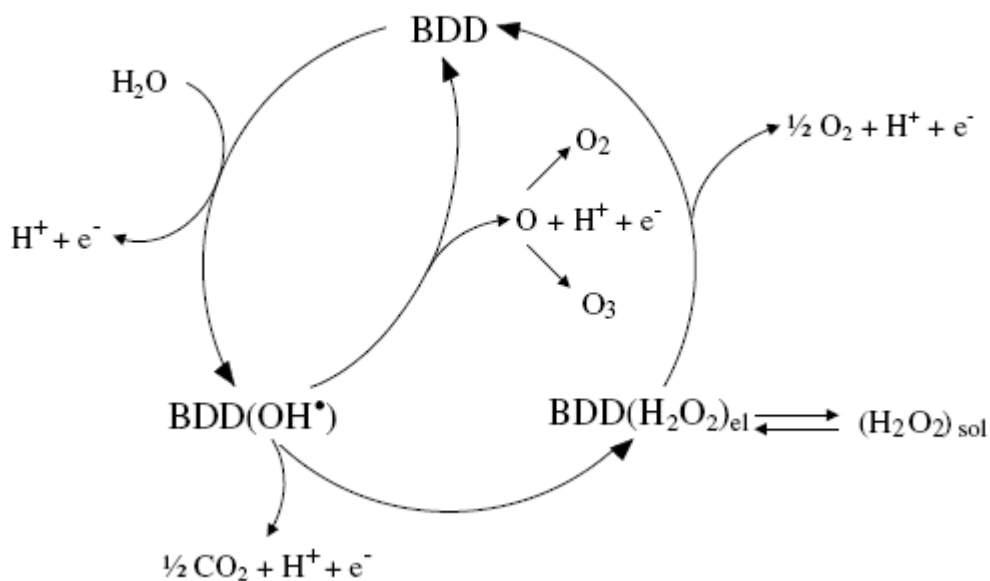
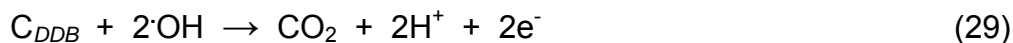


Figura 2.3. Esquema del mecanismo propuesto para la oxidación del agua sobre electrodos de DDB en solución ácida conteniendo electrolito soporte no electroactivo. El primer paso es la oxidación del agua con formación de $\cdot\text{OH}$ sobre DDB, seguido por 4 reacciones paralelas: **i)** Oxidación del electrolito soporte **ii)** formación de peróxido de hidrógeno H_2O_2 **iii)** Producción de ozono O_3 **iv)** Oxidación del DDB por los radicales libres.

iii) Producción de ozono ^[66], a partir de una posible reacción de $\cdot\text{OH}$ en la oxidación a oxígeno molecular.



iv) Corrosión del electrodo de DDB por los radicales libres $\cdot\text{OH}$ adsorbidos sobre su superficie.



2.3.2.2 Electrosíntesis de oxidantes sobre DDB

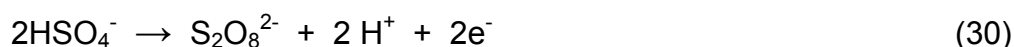
Los procesos de electrosíntesis en general, poseen algunas ventajas sobre las reacciones químicas^[67]:

- Usando la electricidad para conducir una reacción de interés ya sea por medio de la oxidación o reducción, se puede prescindir del uso de reactivos químicos; eliminando de esta manera los costos y riesgos que implican su manejo, transporte y almacenamiento.
- En los métodos electroquímicos se pueden controlar con precisión las condiciones de la reacción, reduciendo la cantidad de efluentes tóxicos, los cuales deberán ser tratados antes de ser descargados.
- Algunos reactivos redox implicados en una reacción pueden ser producidos electroquímicamente durante la electrosíntesis, con lo cual se podría reducir el número de pasos en el proceso.
- Se puede tener una selectividad de reacciones por medio del control del potencial, material de electrodos o grupos funcionales de los electrodos.

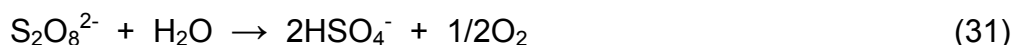
A pesar de estas ventajas, sólo algunos procesos electrosintéticos han sido escalados a procesos industriales debido a la falta de tecnología o rentabilidad para realizarlos al 100%. En particular, la disponibilidad, estabilidad y desempeño de los electrodos ha sido el factor limitante de la electrosíntesis.

Sin lugar a dudas, las características que poseen los electrodos de DDB (vistas en la sección 2.3.1), los convierte en una alternativa interesante para la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos^[53].

Un ejemplo de ello, es la generación del ácido peroxidisulfúrico, un importante oxidante. Comninellis y colaboradores^[59,60] han investigado la síntesis de este producto a partir de la oxidación directa del ácido sulfúrico sobre electrodos de diamante montados sobre silicio. La reacción de síntesis que prevalece es:

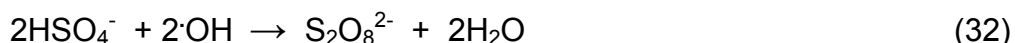


Con base en sus resultados, los autores demostraron que durante la electrolisis del agua con altos sobrepotenciales, además de la oxidación del H₂SO₄, la reacción principal es la evolución de oxígeno y que también se producen pequeñas cantidades de ácido peroxomosulfúrico (H₂SO₅). Además, observaron que la concentración del H₂S₂O₈ y la eficiencia de corriente se incrementaban con la concentración de H₂SO₄ en la solución. Reportaron igualmente, que la eficiencia de corriente decrece con el incremento de la temperatura debido a la descomposición química del peroxidisulfato según la siguiente reacción:



Para la síntesis de S₂O₈²⁻ sobre DDB, el valor máximo de eficiencia de corriente que obtuvieron a partir de una solución 2 M de H₂SO₄ con temperatura de 9°C aplicando una densidad de corriente de 23 mA cm⁻² fue de 95%.

Por otro lado, también propusieron un mecanismo de reacción para la síntesis del ácido peroxidisulfúrico que involucra la producción primaria de radicales libres sobre la superficie del BDD durante la electrólisis del agua. Los radicales libres son los responsables de la oxidación del ácido sulfúrico de acuerdo con el siguiente mecanismo:



También se ha investigado la producción de ozono O₃ sobre DDB, Michaud y colaboradores^[56] reportaron concentraciones de entre 110–800 ppm de O₃, incrementándose de manera lineal con la densidad de corriente aplicada en el intervalo de 23 a 150 mA/cm² en solución de HClO₄ 1M. Por su parte Kraft y colaboradores^[66] reportaron la producción de O₃ entre 60-160 mg/h utilizando un dispositivo tipo “sándwich” de electrolito polimérico (Nafion®) con BDD como ánodo y cátodo de BDD (BDD/Nafion®/BDD).

Igualmente pueden obtenerse oxidantes fuertes, como los que presentan en las reacciones mostradas en la tabla 2.4, por oxidación directa sobre los electrodos de diamante dopado y algunos sobre otros materiales de electrodo como óxidos metálicos, platino, etc^[68].

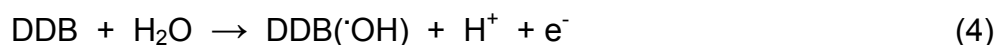
Tabla 2.4. Principales oxidantes inorgánicos y sus potenciales de oxidación.

<u>Especie</u>	<u>Reacción</u>	<u>E⁰ V vs NHE</u>	<u>Referencia</u>
Oxidante			
Radicales libres	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2.80	[56] [57] [39]
Ferrato	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	2.20	[69]
Peroxodisulfato	$2\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	2.12	[59] [60]
Ozono	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	2.07	[56] [66]
Peroxofosfato	$2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_8^{4-} + 2\text{e}^-$	2.07	[70] [71]
Plata (II)	$\text{Ag}^+ + \rightarrow \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	1.98	[72]
Percarbonato	$2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.80	[61] [62]
Cerio (IV)	$\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	1.71	[73] [74]
Peryodato	$\text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \rightarrow \text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.60	[75]
Permanganato	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4 + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	1.51	[76]
Cloro	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1.36	[58]

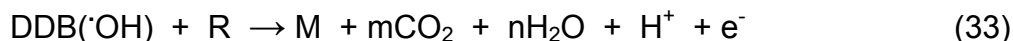
2.3.2.3 Oxidación de moléculas orgánicas sobre DDB

Recientemente, los métodos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos en el tratamiento de agua han sido muy atractivos, debido al desarrollo de nuevos materiales de electrodos, particularmente de ánodos. De hecho, se ha encontrado que durante la oxidación de compuestos orgánicos, la evolución de oxígeno siempre es una reacción paralela. A partir de esto surgió un nuevo material con alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno, con el propósito de favorecer la oxidación de compuestos orgánicos más que a la evolución de oxígeno O_2 ^[77].

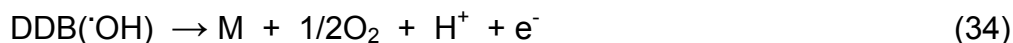
Comninellis y su grupo de trabajo^[57,78] también han propuesto un mecanismo para explicar la oxidación de materia orgánica sobre los electrodos de diamante dopados (ver figura 2.4). Este mecanismo inicia con la electrólisis del agua.



La actividad química y electroquímica de los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ depende de la naturaleza del material usado. Existen dos clases de electrodos: los “no activos” y los “activos”. Sobre los electrodos *no activos* como el diamante, existe una nula o muy pequeña interacción entre el electrodo y los radicales libres. En ese caso la oxidación de orgánicos esta dada por medio de los radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$.

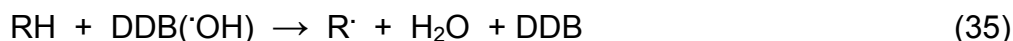


Esta reacción ocurre en competencia con la evolución de oxígeno promovida por la descarga de los radicales libres ($\cdot\text{OH}$), la cual ocurre sin ninguna participación de la superficie del ánodo.



El oxígeno muy probablemente también participa en la oxidación de compuestos orgánicos de acuerdo con el siguiente esquema de reacciones:

1) Formación de radicales orgánicos $\text{R}\cdot$, por un mecanismo de deshidrogenación:



2) Reacción del radical orgánico con oxígeno:



3) Abstracción de átomos de hidrógeno con la consecuente formación de un hidroperóxido orgánico:



Ya que los hidroperóxidos orgánicos son relativamente inestables, se descomponen generalmente en intermediarios con menos átomos de carbono. Esas reacciones continúan produciéndose rápidamente y participan en la oxidación de las moléculas orgánicas.

Los electrodos de DDB representan el material de ánodo más ampliamente usado en investigaciones concernientes al tratamiento de agua, debido a sus significativas propiedades para la oxidación en una amplia ventana de potencial y a su capacidad de formar radicales libres [45,57,63,65,79-81].

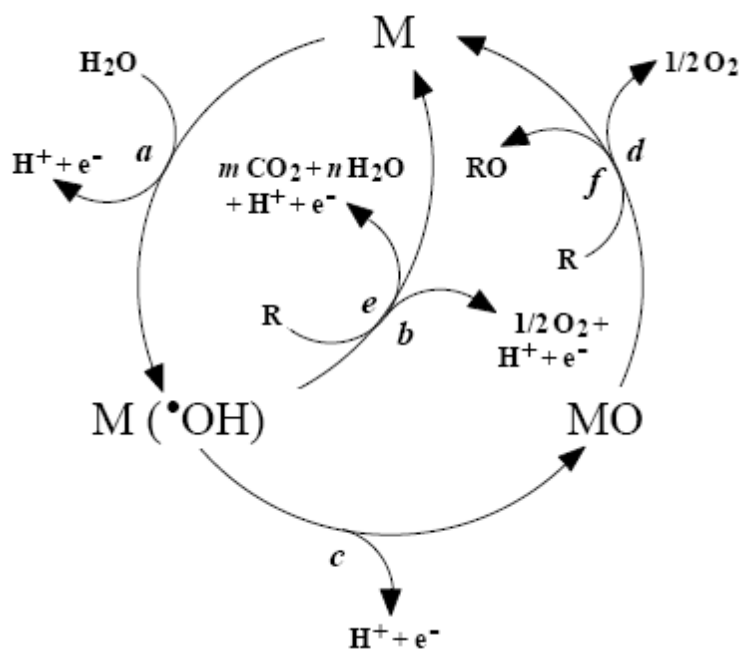


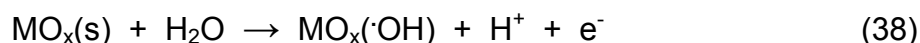
Figura 2.4. Esquema de la oxidación de compuestos orgánicos simultánea a la producción electroquímica de oxígeno sobre ánodos de DDB. a) Formación de radicales libres $\cdot OH$ adsorbidos, b) producción de oxígeno por oxidación electroquímica de especies $\cdot OH$, c) formación de un sitio con estado de oxidación superior, por oxidación electroquímica del radical $\cdot OH$, d) producción de oxígeno por descomposición química del sitio con estado de oxidación superior, e) oxidación del orgánico por radicales libres $\cdot OH$ fisisorbidos, f) oxidación química del compuesto orgánico en un sitio con estado de oxidación superior. Ref^[57,78]

2.4 Electrodo de óxidos metálicos

2.4.1 Mecanismo de oxidación del agua sobre ánodos de óxidos metálicos

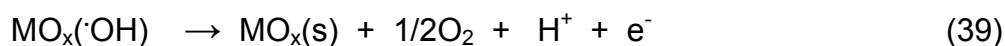
Por otra parte, existe otro grupo de electrodos que usados como ánodos tienen la capacidad de formar radicales libres durante la electrólisis del agua^[82,83].

Comninellis y colaboradores^[84] han propuesto un modelo para la degradación de compuestos orgánicos sobre electrodos de óxidos metálicos, cuya base se encuentra en la generación de radicales libres sobre la superficie del electrodo^[85]. Este modelo, obviamente, supone una primera etapa en la que se transfiere un electrón y la adsorción de un radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ sobre la superficie del electrodo, de acuerdo a la siguiente reacción:



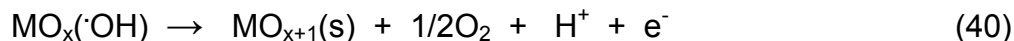
Las siguientes etapas del mecanismo dependen de la naturaleza del electrodo y de su afinidad por los radicales libres adsorbidos $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$. Lo cual determina si la especie se encuentra fisiorbida o quimisorbida

a) En caso de que el radical hidroxilo se encuentre fisiorbido en un sitio activo del electrodo, el siguiente paso es la evolución de O_2 , que se presenta por la reacción global:



Esta reacción tiene como intermediarios la formación del radical ($\text{O}_2\cdot$), lo que implica una acumulación de radicales hidroxilo en la superficie del electrodo. La evolución de oxígeno por esta vía no está influida por la naturaleza química de los electrodos, ya que este no sufre modificaciones debidas a la transferencia de electrones, aunque proporciona sitios activos para la adsorción de radicales libres $\cdot\text{OH}$.

b) Por el contrario si el radical hidroxilo se encuentra químisorbido, se produce la reacción electroquímica de un sitio activo del electrodo que se combina con el radical $\cdot\text{OH}$. Este sitio activo sufre una sobreoxidación y la reacción electroquímica que se produce es:



La evolución de oxígeno, bajo estas condiciones se produce por la reducción del sitio electroactivo sobre-oxidado al estado de oxidación inicial:

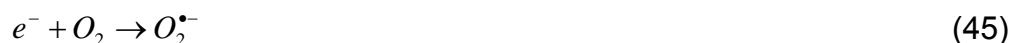


2.4.2 Ánodos de TiO_2

2.4.2.1 Propiedades del dióxido de titanio TiO_2

Desde que en 1972, Fujishima y Honda ^[86] reportaron la descomposición fotocatalítica del agua sobre electrodos de dióxido de titanio (TiO_2), la fotocatalisis con este material ha sido usada con gran éxito en la degradación de una amplia variedad de contaminantes ^[87,88].

Generalmente el empleo del TiO_2 se lleva a cabo en forma de suspensiones coloidales, mezclado con los compuestos orgánicos que se desean eliminar del agua e iluminado con luz solar. El objetivo aquí, es promover la formación de los pares electrón-hueco, en donde se favorecen los procesos de oxidación del agua para formar radicales libres que posteriormente llevarán a cabo la descomposición de estos compuestos.



Aunque el TiO_2 exhibe propiedades fotocatalíticas, es decir capacidad de generar radicales libres ($\cdot\text{OH}$) durante la oxidación de agua en presencia de una longitud de onda específica, no se profundizará en ellas en esta tesis.

2.4.2.2 TiO_2 soportado sobre superficies conductoras

Como se vio ha visto, la oxidación del agua sobre superficies de óxidos metálicos y semiconductores produce radicales libres $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, para ser empleados como ánodos es necesario que el catalizador se encuentre fijo sobre un sustrato conductor, entre ellos uno de los más empleados es el vidrio conductor basado en SnO_2 .

Desde hace algunos años Grätzel y colaboradores ^[89] reportaron el diseño y construcción de electrodos nanocristalinos de materiales semiconductores (ENCS) fijados sobre sustratos conductores mediante la técnica de sinterizado, esta técnica consiste en el calentamiento de las películas de TiO_2 a temperaturas de aproximadamente 450°C en atmósfera de aire durante periodos de tiempo no mayores a 30 minutos. Esto con el objetivo de favorecer estructuras con factores de rugosidad importante, alrededor de 10^3 . En la figura 2.5 se muestra una representación de las películas de TiO_2 sobre vidrio conductor.

Las películas así obtenidas se pueden usar como ánodos, con la ventaja de que las partículas de TiO_2 no se mezclan con los reactivos, evitando de esta manera un tratamiento posterior para eliminar el dióxido de titanio del agua. Adicionalmente, los electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO_2 , son sumamente atractivos puesto que su preparación es relativamente sencilla, ya que no se requiere de equipo sofisticado ni de reactivos químicos caros, además de que son amigables con el medio ambiente ^[10,88].

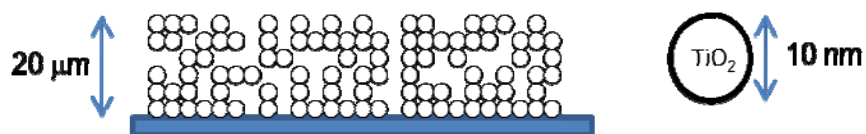


Figura 2.5. Representación esquemática de un electrodo nanocristalino de TiO_2 .

El comportamiento de los ánodos de TiO_2 soportados en vidrio conductor, es el que se presenta en la sección 2.4.1 generando radicales libres $\cdot\text{OH}$ durante la oxidación del agua, por lo que han sido seleccionados para ser usados como ánodos en este trabajo de investigación.

La conductividad electrónica en este tipo de electrodos, particularmente en las películas de TiO_2 se da mediante un mecanismo de salto de iones H^+ , según lo explican Bisquert y colaboradores [90]. En la figura 2.6 se esquematiza la conducción electrónica en películas de TiO_2 mantadas sobre vidrio conductor. el parámetro a delimita la fracción de los poros en donde puede ocurrir la electroreducción de los átomos de Ti^{4+} , y cuya longitud depende del potencial aplicado. Si el potencial es pequeño, entonces $a \ll (l-a)$. Esto significa que los iones H^+ solo serán consumidos en el fondo de los poros de la película, teniendo como consecuencia la generación de un gradiente iónico que funciona como una fuerza motriz para que el transporte de los iones se lleve a cabo vía percolación o difusión anómala, desde el seno de la disolución hacia el interior de la película. Alcanzando un estado de equilibrio cuasi-estacionario $\nabla \text{H}^+(x)$ cuando el potencial aplicado a la interfase supera el valor de la *energía de activación* necesario para comenzar la reacción [91].

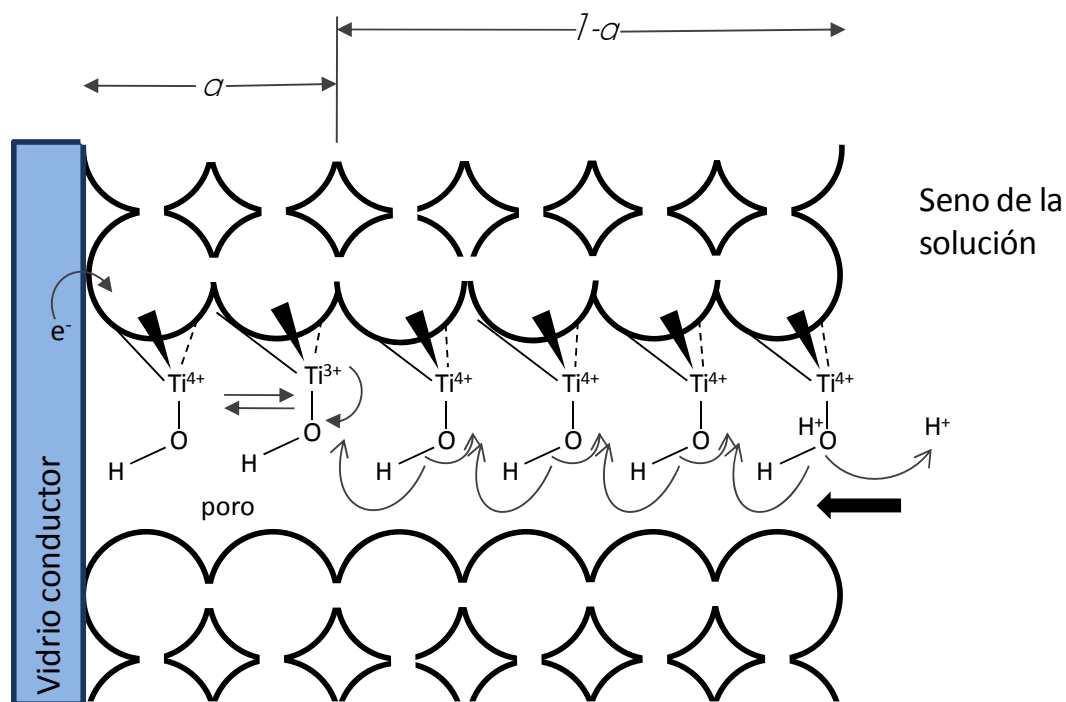


Figura 2.6. Esquemización del mecanismo de salto de iones H^+ para la conducción electrónica en las películas de TiO_2 sobre vidrio conductor.

2.5 Percarbonato de sodio

El percarbonato de sodio (PCS), también llamado carbonato de sodio peroxohidratado o peróxido carbonato de sodio, es un polvo cristalino de color blanco que tiene la capacidad de disolverse rápidamente en el agua liberando oxígeno a través del H_2O_2 ; lo que lo convierte además de un ingrediente verde, es decir amigable con el medio ambiente, en un poderoso blanqueador, removedor de manchas y desodorante^[20,61,92,93]. Una característica importante del percarbonato de sodio y que lo hace atractivo en estas aplicaciones es que su descomposición en el agua genera carbonatos CO_3^{2-} , sodio Na^+ y peróxido de hidrógeno H_2O_2 ; este último actúa como la sustancia oxidante, descomponiéndose posteriormente a O_2 (figura 2.7). Todos estos elementos se encuentran comúnmente en el agua, por lo que no agrega sustancias nocivas al agua^[20,94], por ende el percarbonato de sodio tiene la ventaja de que se puede arrojar directamente en la red de aguas municipales sin causar contaminación en ellas.

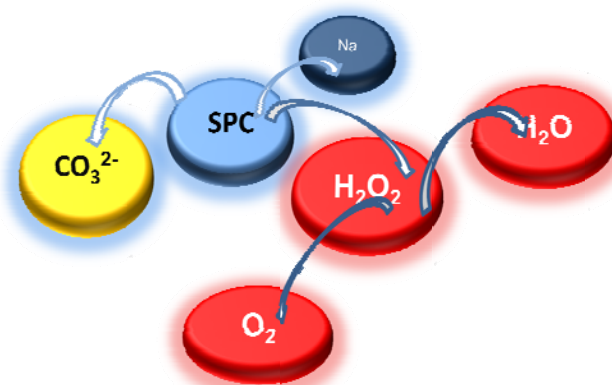


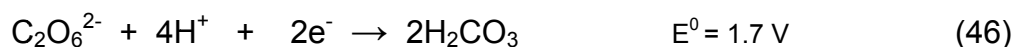
Figura 2.7. Descomposición del percarbonato de sodio en agua..

Con base en el contenido de oxígeno activo $\text{O}_2\%$, como una medida del poder oxidante de compuestos inorgánicos^[95], el percarbonato de sodio que se encuentra comúnmente en el mercado contiene entre un 11 a un 15% O_2 , con una pureza de aproximadamente 85%. El resto del producto está compuesto por algunas impurezas o aditivos, tales como sales inorgánicas como pueden ser carbonato de sodio, cloruro de sodio, silicatos, sulfatos y boratos.

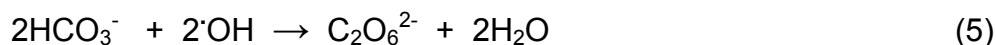
Se considera que existen dos tipos de “percarbonatos”, uno es el percarbonato electrolítico $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ y el otro es el percarbonato químico $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. El percarbonato electrolítico es un verdadero percarbonato producido por oxidación en el

ánodo a bajas temperaturas (0-10 °C) en una solución de carbonatos sobre un metal noble como el platino, lográndose de esta manera, la obtención de una sal de sodio (o potasio) con una estructura química correspondiente a la figura 2.8a) de acuerdo a la reacción (46). En tanto que el “percarbonato de sodio (o potasio) químico”, es un producto comercial que se obtiene de manera simple, mezclando peróxido de hidrógeno H₂O₂ y carbonato de sodio Na₂CO₃. Se considera que existe un enlace de hidrógeno entre las moléculas de peróxido de hidrógeno y carbonato produciendo una estructura química como la que muestra en la figura 2.8 b) [96].

Formación electroquímica del percarbonato:



Formación por oxidación con radicales libres:



Formación química del percarbonato

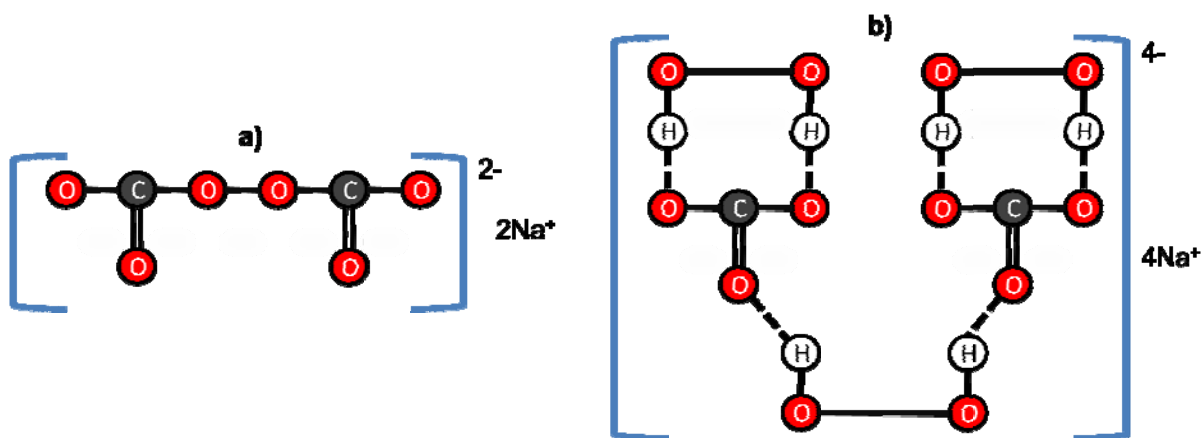
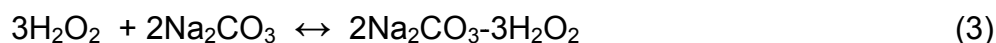


Figura 2.8. Estructuras propuestas para percarbonato de sodio a) forma “electroquímica” b) forma “química”.

2.5.1 Usos del percarbonato de sodio PCS

El uso principal del percarbonato de sodio, es en la industria de productos para limpieza y desinfección en el hogar, la cual representa más del 95% de la demanda de percarbonato de sodio en el continente europeo^[20].

Además, el percarbonato de sodio ofrece una amplia gama de aplicaciones en varios productos de limpieza y formulaciones de detergentes (tabletas o polvos). Sin embargo, también se puede encontrar en el mercado en productos con una concentración más alta de percarbonato; como en los productos blanqueadores de alto poder, los cuales usan una concentración de percarbonato de sodio entre el 65% y el 85%. Se han explorado otras aplicaciones en formulaciones de cuidado personal como en pastas dentales y aplicaciones industriales como en el blanqueado de la pulpa y la textil^[97]. También, se le han encontrado algunas aplicaciones como desinfectante para aplicaciones industriales y del hogar, y en tratamiento de aguas residuales.

La cantidad estimada de percarbonato de sodio, usada para productos de limpieza en Europa se ha estimado entre las 100,000 y 150,000 toneladas en 2001, pero se espera que esa cantidad se incremente en los próximos años^[20].

2.5.2 Producción industrial del percarbonato de sodio

A escala mundial, el percarbonato de sodio es producido en 10 a 15 sitios de producción, de los cuales cerca de la mitad están localizados en Europa^[20].

Industrialmente, el percarbonato de sodio se produce por medio de la reacción química del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con carbonato de sodio (Na_2CO_3), en tres diferentes procesos mostrados en la figura 2.9: 1) vía seca, 2) spray y 3) proceso húmedo. En el proceso seco, una solución acuosa concentrada (50 -70%) de peróxido de hidrógeno es dispersada sobre carbonato de sodio sólido, con la consecuente reacción líquido-sólido produciendo percarbonato de sodio. En el proceso *spray*, el percarbonato es producido mediante la adición muy lenta de H_2O_2 a una solución concentrada de Na_2CO_3 , con la posterior evaporación del exceso de humedad. En tanto que, en el proceso húmedo, el percarbonato es preparado por cristalización, posiblemente en combinación con “*salting out*”^[20].

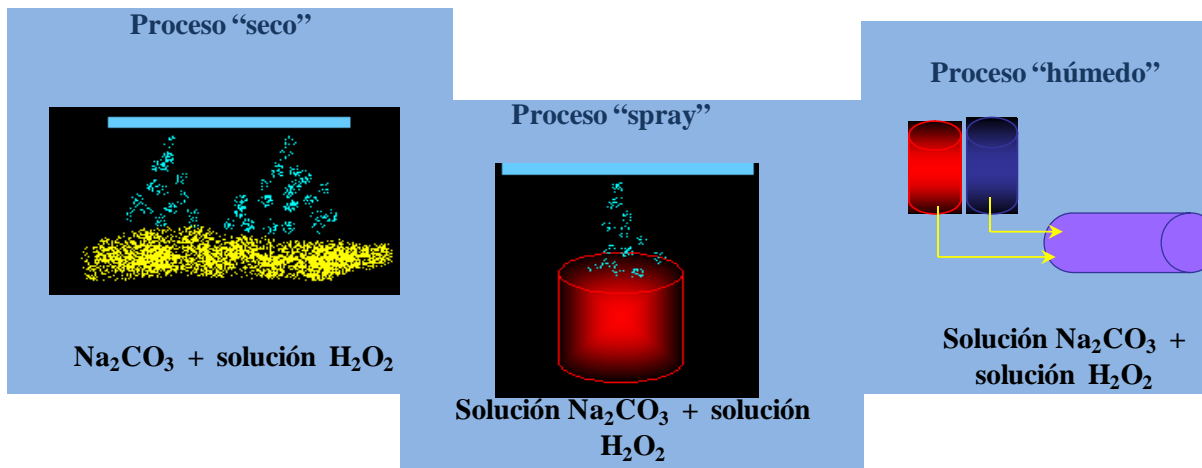


Figura 2.9. Métodos industriales para la síntesis química del percarbonato de sodio $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

Existen además, diversos documentos que describen el proceso de obtención del PCS, muchos de ellos son patentes que hoy en día son de dominio público. A continuación se describe la patente US 4,022,874 del año (1977) ^[98], con el objeto de visualizar la simplicidad con la que el percarbonato de sodio puede ser producido, dada la facilidad de la reacción entre el carbonato y el peróxido de hidrógeno.

Esta patente hace referencia a un proceso mediante el cual se puede obtener $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ a partir 150 g de carbonato de sodio ordinario, con una concentración de 83.4%, a la cual se le agrega gota a gota 70 mL de una solución de peróxido de hidrógeno al 67.1%. Este proceso tiene una duración aproximada de 97 minutos. A partir del cual se obtienen 183 g de percarbonato de sodio con 15.1% de oxígeno activo y menos de 1% de agua. Este proceso no requiere intermediarios ni bajas temperaturas, además de que la concentración de peróxido de hidrógeno usada se encuentra con disponibilidad comercial. En la tabla 2.5 se resumen las características de otros procesos para la obtención de PCS establecidos en diversas patentes.

Como puede observarse, en todos los procesos de producción química del PCS existen dos ingredientes básicos, el carbonato de sodio Na_2CO_3 y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 , como lo establece la reacción (3). Sin embargo, estos procesos presentan una desventaja inherente a las concentraciones de peróxido de hidrógeno que se requieren para la obtención de PCS, referidas en la sección 2.2.1.

Tabla 2.5. Resumen de algunos procesos publicados en patentes para la obtención química de percarbonato de sodio.

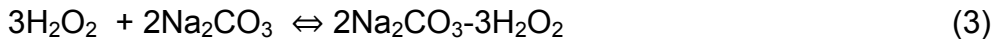
Ref	Reactivos	Tiempo proc.	T °C	Cont. Ox activo (%)	reactor	pH	η%	Comentarios
US 4022,874 (1977) ref [98]	Na ₂ CO ₃ 75-90% w H ₂ O ₂ 60-80% w	97 min	15-30	14.5-15.3	Lecho fluidizado	-----	-----	La muestra se seca al aire del ambiente, proporcionando un producto final libre de agua.
US 6054,066 (2000) ref [99]	HNaCO ₃ H ₂ O ₂ 35-85% w	10 min	80-120	6.7	mezclado	8-9	40-60	La alta temperatura no solo inicia la reacción, si no que también seca el producto. Lo que implica que se pueda obtener el producto seco en un solo paso.
US 6248,707 (2001) ref [100]	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O 1 mol H ₂ O ₂ 1.5 mol	13 min	Amb.	10-15.2	Agitado a 120 rpm	-----	-----	El alto contenido de oxígeno activo se logra agregando un estabilizador llamado Turbinol.
US 6482,385 ref [101]	Na ₂ CO ₃ 60% H ₂ O ₂ 23-30 g/l		30-31	14.5-15	Tanque agitado	10-11	-----	En este proceso se recupera el licor madre después de separar el producto por filtración o centrifugación.

2.5.3 Síntesis de percarbonato de sodio por medios electroquímicos

Existen pocos antecedentes en relación a la síntesis de percarbonato de sodio mediante métodos electroquímicos. Como se verá a continuación es posible obtenerlo ya sea en su forma química 2Na₂CO₃-3H₂O₂ ó en su forma electroquímica Na₂C₂O₆, ambas definidas anteriormente. La forma química del percarbonato se obtiene usando el peróxido de hidrógeno formado durante la reducción de oxígeno, en tanto que el percarbonato de sodio se obtiene en su forma electroquímica por medio de la oxidación directa de los carbonatos o bien usando los radicales libres ([·]OH) como intermediarios.

2.5.3.1 Obtención del percarbonato 2Na₂CO₃-3H₂O₂

El percarbonato de sodio que se obtiene a partir del peróxido de hidrógeno electrogenerado *in situ*, corresponde a la fórmula 2Na₂CO₃-3H₂O₂. Como se mencionó anteriormente, el H₂O₂ es generado durante la reducción de oxígeno sobre electrodos carbonáceos, en donde los protones generados en el ánodo migran hacia el lado catódico para completar el peróxido de hidrógeno.



Considerando el $\text{p}K = 11.7$ del H_2O_2 , si el pH de la solución es inferior a 11.7 la reacción predominante es la reacción (1) y a pH 's superiores a ese valor la reacción de reducción parcial de oxígeno (reacción (2)) será la que predomine, con la consecuente formación de peróxido de hidrógeno. Una vez formado el H_2O_2 , el percarbonato de sodio se genera por una abducción entre el carbonato de sodio y el peróxido de hidrógeno de acuerdo a la reacción (3).

En la patente US 5,766,44 (1998) ^[102] se establece el proceso para obtener una solución alcalina que contenga peróxido y/o percarbonato. En este proceso se estipula el uso de una celda electroquímica como la del esquema de la figura 2.10.

En esta celda, se suministra O_2 o aire al cátodo a una presión de entre 0.02 y 0.1 bar. El abastecimiento de la celda se hace con una solución de 30 a 80 g/Lt de NaCO_3 con un pH en el intervalo de 8-13 y una temperatura de 35 °C, se aplica un potencial externo de 0.5 a 2.0 V; posteriormente se retira la solución alcalina con contenido de peróxido y/o percarbonato. En el caso de la corriente catódica la eficiencia es del 70% para la formación de H_2O_2 .

Sin embargo, únicamente la corriente catódica de la celda es aprovechada para la generación de percarbonato de sodio en este proceso, por consiguiente el lado anódico no se utiliza para la generación del oxidante.

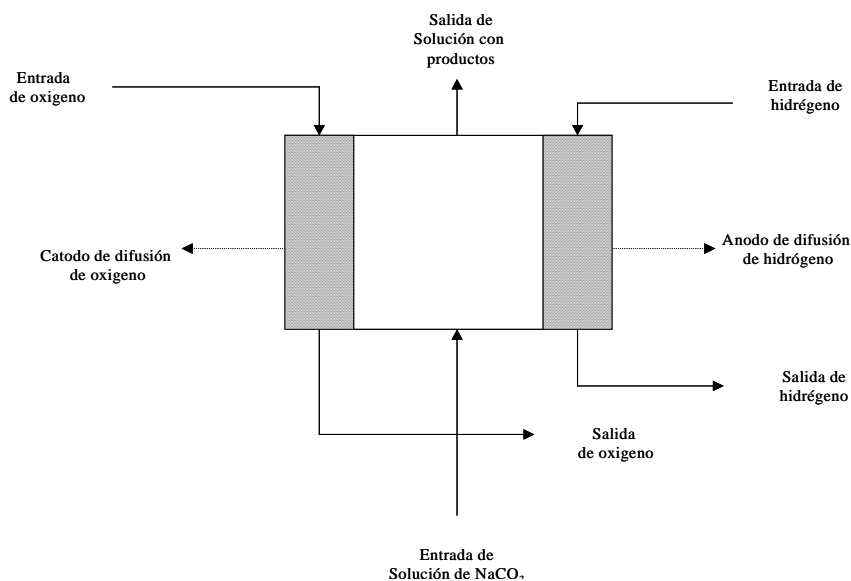


Figura 2. 10.- Esquema de la celda empleada en la patente US 5,766,44 (1998).

2.5.3.2 Generación Electroquímica del percarbonato $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$

El percarbonato de sodio también puede ser obtenido anódicamente, por oxidación directa del carbonato a percarbonato o bien, utilizando radicales libres como intermediarios como se verá a continuación.

Manoharan y colaboradores^[93] han sintetizado percarbonato de sodio (y potasio) sobre ánodos de platino con altos sobrepotenciales de polarización (6.9 V), con eficiencias de corriente hasta de 41.8 % durante los primeros 5 minutos. Adicionalmente, estos autores probaron diversos agentes estabilizadores de PCS, como ortofosfato trisódico, metasilicato de sodio y la mezcla de ambos, deduciendo que el estabilizador que presenta mejor desempeño fue el metasilicato de sodio Na_2SiO_3 .

En el año 2003 Saha y colaboradores^[62] reportaron el primer método para la síntesis electroquímica de percarbonato de sodio sobre electrodos de DDB en solución acuosa de Na_2CO_3 . Comparando además, el desempeño de electrodos de Pt y DDB para la generación de PCS en solución 1M de Na_2CO_3 . Los resultados que obtuvieron demuestran que se logran mayores eficiencias de corriente con el electrodo de DDB llegando hasta 80% al aplicar bajas densidades de corriente (0.05 A/cm^2). Sin embargo, bajo estas condiciones se obtienen muy bajas concentraciones de percarbonato de sodio (3mM).

Las mayores concentraciones de PCS que obtuvieron estos autores, fueron de poco más de 40 mM con eficiencias de corriente cercanas al 50% durante la primera hora de electrolisis aplicando densidades de corriente de 0.5 A/cm^2 . Además, obtuvieron un precipitado de color blanco que determinaron mediante difracción de rayos X (XRD) como $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, el cual precipita a bajas temperaturas $<5^\circ\text{C}$. sin lograr establecer el mecanismo para la síntesis de PCS. Concluyeron además que la producción de PCS depende del material de electrodo, de la concentración del electrolito (Na_2CO_3) y de la densidad de corriente aplicada.

Un año después Saha y colaboradores^[61] lograron la síntesis de percarbonato de sodio mediante la conversión del dióxido de carbono disuelto en la solución sobre electrodos de diamante. Ellos usaron un electrodo de DDB como ánodo y un electrodo de Pt como cátodo, en una solución de NaOH 1M con un pH inicial de 13.5, pero después de ser saturado con CO_2 , el pH de la solución descendió a 9.4. Estos

experimentos demuestran que se obtiene una mayor eficiencia de la corriente para la conversión de dióxido de carbono a percarbonatos con temperaturas bajas.

Esto se atribuye a dos factores: primero, a que la solubilidad del CO₂ en el agua es significativamente más alta a temperaturas bajas (ley de Henry) y segundo, a que los intermediarios de las reacciones son más estables a temperaturas bajas. Logrando obtener un rendimiento de hasta 70% para la producción de peroxicarbonato cuando se utiliza un celda de 2 compartimentos Diachem®. Con una densidad de corriente de 0.05 A/cm² [62].

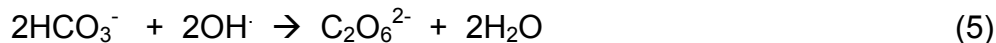
En este caso, el CO₂ reacciona con OH⁻ para formar iones carbonato, de acuerdo con las siguientes ecuaciones [9,10]:



La formación de peroxicarbonato puede ser causada por un intermediario activo, probablemente radicales hidroxilo ([•]OH) electrogenerados. Los radicales hidroxilo son formados por la oxidación electroquímica del agua sobre los ánodos de diamante:



Esto sugiere que la formación de peroxicarbonato es iniciada por los radicales hidroxilo por la vía de la siguiente reacción.



Posteriormente Zhang [96] sintetizó percarbonato de sodio por oxidación directa del carbonato sobre ánodos de platino. Determinó que la oxidación del carbonato a percarbonato no es un proceso controlado por difusión. Y desarrolló un modelo cinético para la electro-oxidación del carbonato sobre electrodos de platino a potenciales cercanos a 2 V.

En la tabla 2.6 se presenta un resumen con algunos detalles experimentales en la producción electroquímica de percarbonato de sodio en solución acuosa.

Tabla 2.6. Resumen de generación de percarbonato de sodio por medios electroquímicos. El material de electrodo subrayado indica el electrodo en el que se lleva a cabo la reacción principal para la generación del percarbonato.

Referencia	Material de electrodo		Electrolito soporte	Gas sat	pH	T°C	E o J	t min	[oxi]	η (%)	membrana	comentarios
	Ánodo	cátodo										
US patent 5766443 (1998) ([02])	Difusión de H ₂	<u>Difusión de O₂</u>	Alcali de carbonatos	O ₂	8-13	35	E =0.5-2 V	-----	4.4 g/h	70	Intercambio Protónico	La reacción se lleva a cabo en un reactor a flujo constante. El producto es del tipo Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂ . En el cátodo se genera H ₂ O ₂
Manoharan (2000) Ref: [93]	<u>Platino</u>	Acero inoxidable	Na ₂ CO ₃ (120 g/l)	-----	-----	283-285	<u>Ánodo</u> 20 A/dm ² <u>Cátodo</u> 2.5 A/dm ²	20-30		10-42.8	Diafragma Trietileno	La eficiencia se puede aumentar con la aplicación de estabilizador como el Na ₂ SiO ₃ . El producto final es del tipo Na ₂ C ₂ O ₆ . No se menciona el mecanismo ni las concentraciones.
S. Saha (2003) Ref: [61]	<u>BDD</u>	Platino	NaCO ₃ 1 M	-----	-----	0	0.05-0.5 A/cm ²	20-30	33.8	82%	-----	No se reporta el mecanismo de reacción. El electrodo de BDD presenta una mejor eficiencia para la producción de Na ₂ C ₂ O ₆ respecto al electrodo de platino.
	<u>Platino</u>						.5 A/cm ²					
S. Saha (2004) Ref: [62]	<u>BDD</u>	platino	NaOH 1M	CO ₂	-----	5-25	0.05-0.5 A/cm ² op. 0.5	30 min	5 mM	70%	Separador neutral (poretetflon)	La presencia del separador aumenta la eficiencia desde 53% hasta 70 %. El producto se obtiene por conversión del CO ₂ a HCO ₃ y por la generación de radicales hidroxilo. El producto final es del tipo Na ₂ C ₂ O ₆ . Se presenta el mecanismo vía radicales libres para la oxidación de PCS sobre DDB. T = 0-5°C
Zhang (2005) Ref: [96]	<u>Platino</u>	pt	Na ₂ CO ₃ -NaHCO ₃	---	10.75	26°C	Barrido de potencial 1-2.2 V	---				Se comprueba mecanismo para electro oxidación directa sobre el ánodo de platino, mediante la técnica de disco-anillo rotatorio (Pt-Pt)

Referencias bibliográficas:

- 1] I T. Tröster, M. Fryda, D. Hermann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelman. *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 640-645.
- 2] M. Fryda, A. Dietz, D. Herrmann, A. Hampel, L. Schafer, C.-P. Klages; *Electrochem. Soc Proc.* 99-32 (2000) 473-483.
- 3] Martin. B. Hochinkg Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. 3rd Edition. Academic Press; Canada (2006) p 139.
- 4] K. Rajeshwar, J. Ibañez, Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, San Diego (1997) 157-126.
- 5] American Water Association."Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies". Fourt sub edition. Mcgraw-Hill. USA (1990).
- 6] Martinez-Huitle C.A, Quiroz-Alfaro M.A. *J. Environ. Eng. Manage*, 18 (3) (2008) 155-172.
- 7] E. Castro. Principios de Control Microbiológico con Oxidantes. *Agua Latinoamérica*. 3 (2) (2003). disponible on line: www.agualatinoamerica.com/docs/PDF/oxidation.pdf
- 8] C. P. Huang, C. Dong and Z. Tang. *Waste Manage.* 13 (1993) 361-377.
- 9] M.A. Oturan. *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 475-482.
- 10] J.M. Peralta Hernández. "Desarrollo de una tecnología empleando procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua. Tesis doctoral CIDETEQ S.C. Queretaro, México (2007) 12-22, 33-45
- 11] P. Cañizares. R. Paz, J. Lobato, C. Sáez, M.A. Rodrigo. *J. Hazard. Mater.* 138 (1) (2006) 173-181.
- 12] C. Flox, S. Ammar, C. Arias. E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala. R. Adbelhedi. *Appl. Cat.* 67 (2006) 93-104.
- 13] M.I. Kerwick, S.M. Reddy, A. H. L. Chamberlain, D.M. Holt; *Electrochim. Acta.* 50 (2003) 5270-5277.
- 14] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias., P-L Cabot, Ch. Comninellis; *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4487-4496.
- 15] Introduction to hydrogen peroxide, environmental application overview. Disponible en www.h2o2.com .(2008)
- 16] Allen J. Bard; Roger Parsons and Joseph Jordan "Standard potentials in Aqueous Solution" IUPAC Ed. Marcel Dekker Naw York. (1985) 49-66.
- 17] F.A. Cotton and G. Wilkinson, 'Química inorgánica avanzada', Capítulo 15, Limusa Noriega editores, México, (1997).
- 18] www.fixedreference.org online. 2008.

- 19] Z. Qiang, J.-H. Chang and C.-P. Huang, *Wat. Res.* 36 (2002) 85-94.
- 20] HERA, report on sodium percarbonate (CAS No. 15630-89-4(2002)). Disponible en website: <http://www.heraproject.com>.
- 21] Mejía Gomez Salvador. "Tratamiento de efluentes a través de procesos combinados de electrofloculación y generación in situ de H₂O₂/reactivo de fenton". Tesis de Maestría. CIDETEQ, Querétaro México (2005) 20-150
- 22] K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology" J. Wiley & Sons, New York, 1992. pp.14-22
- 23] P. Ilea, S. Dorneanu and I.C. Popescu; *J. Appl. Electrochem.* 30: (2000) 187-192.
- 24] J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G.W. Reade, F.C Walsh. *J. of Electroanal. Chem.* 561 (2004) 203-217.
- 25] Hsueh-Hui Yang, Richard L. McCreery. *J. Electrochem. Soc.* 147 9 (2000) 3420-3428.
- 26] J.C. Forti, R.S. Rocha, M.R.V. Lanza, R. Bertazzoli. *J. Electroanal. Chem.* 601 (2007) 63-67.
- 27] J.M. Peralta-Hernandez, Y.Meas, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.L. Maldonado and L.Godinez. *Water Res.* **40** (2006) 1754-1762.
- 28] A. J. Bard and L. R. Faulker; "Electrochemical Methods" Fundamentals and Applications. John Wiley And sons. (1980) 121-130, 298-304.
- 29] A. Bonakdarpour, C. Delacote, R. Yang, A. Wieckowski, J.R. Dahn, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 611-615.
- 30] E. Claude, T. Addou, J.M. Latour and P. Aldebert, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57-64.
- 31] M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide; *J Chem. Eng Japan*; 18 (1985) 409-414.
- 32] M. S. Saha, A. Denggerile, Y. Nishiki, T. Furuta, T. Ohsaka, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 445-448.
- 33] K. Otsuka, M. Kunieda, H. Yamagata, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2381-2386.
- 34] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis; *Electrochem Commun.* 3 (2001) 336-339.
- 35] M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola, *Wat. Res.* 34 (2000) 2601-2605.
- 36] X. Chen. G. Chen. F. Gao, P.L. Yue. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5021-5026.
- 37] J. Xu Michel, C. Granger, Q. Chen. J.W. Strojek, T.E. Lister, G.M. Swain. *Anal. Chem.* 69 (1997) 591A- 597A.
- 38] T. Yano, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 145 (6) (1998) 1871.

- 39] Mário H.P. Santana, Luiz A. De Faria, Julien F.C. Boodts: *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2017-2027.
- 40] P. W. May. *Phil. Trans. R. Soc. Lond;* 358 (2000) 473- 495.
- 41] Koji Kobashi "Diamond Films: Chemically Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth. Elsevier Science (2005) p 6,9, 11-17
- 42] Tribidasari A. Ivandini, Yasuaki Einaga, Kensuke Honda and Akira Fujishima in "Diamond Electrochemistry" editado por Akira Fujishima, Yasuaki Einaga, Tate Narasinga Rao. Elsevier Science (2005) p 11.
- 43] T.D. Burchell "Carbon Materials for Advanced Technologies" Elsevier Science.(1999) 4-25
- 44] Donald, Heather, June. "Diamond Electrodes" patente WO/2006/0134330 (2006).
- 45] D. Gandini, E.Mahé, P.A. Michaud, A. Perret and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem.* 30; (2000)1345-1350.
- 46] P.L. Hagans, P.M Natishan, B.R. Stoner, W.E. O'Grady. *J. Electrochem. Soc.* (2001) E298-E301.
- 47] I. Duo, A Fujishima, Ch, Comninellis. *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 695-700.
- 48] Windor Scientific limited. disponible en línea en la dirección www.windsor-ltd.co.uk (ago-2008).
- 49] M. A. Quiroz Alfaro, S. Ferro, C.A. Martinez-Huitle, Y. Meas. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2) (2006) 227-236.
- 50] N. Katsuki, E. Takahashi, M. Tayoda, T.Kurusu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki and T. Shimamune, *J. Electrochem Soc.* 145 (1998) 2358-2362.
- 51] Yuri V. Pleskov in "Diamond Electrochemistry" editado por Akira Fujishima, Yasuaki Einaga, Tate Narasinga Rao. Elsevier Science (2005). p 52.
- 52] Electrochemical DiaCell Technology. available online in www.water-technology.net (2008).
- 53] M. Panizza, G. Cerisola; *Electrochim. Acta;* 51(2005) 191-199.
- 54] M. Witek, J. Wang. et al; *J. Wide Bandgap Mater.* 8 (3-4) (2001) 171-188 .
- 55] Ferro S. De Batisti A.; *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1641-1649.
- 56] P-A Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem;* 33: (2003) 151-154.
- 57] B. Marselli, J. García-Gomez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis; *J. Electrochem. Soc.* 150 (3) (2003) D79-D83.
- 58] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, Ch. Comninellis, W. Haenni. A Perret. *J. Electrochem. Soc.* 147, 7 (2000) 2614-2619.

- 59] P.A. Michaud, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, Ch. Comninellis; *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (2000) 77-79.
- 60] K. Serrano, P.A. Michaud, Ch. Comninellis, A. Savall. *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 431-436.
- 61] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (7) (2003) D5-D7.
- 62] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 201-204.
- 63] M. Skoumal, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, E. Brillas. *Chemosphere* 71 (2008) 1718-1729.
- 64] A. Kapałka*, G. Fóti and Ch. Comninellis. The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* (2008).doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045
- 65] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, G. Foti; *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 820-823.
- 66] Kraft A., Standelman M., Wünsche M., Manfred B.; *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 883-886.
- 67] D. Pletcher, F.C. Walas, *Environmental Electrochemistry*. Ed Chapman and Hall, London, 1982.
- 68] A. Kraft. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 355-385.
- 69] J. Lee, D.A. Trik, A. Fujishima, S.-M. Park. *Chem. Commun.* 5 (2002) 486-487.
- 70] P. Cañizares, F. Larrondo, J. Lobato, M.A. Rodrigo and C. Saez. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) D191-D196.
- 71] P. Cañizares, C. Sáez, A. Sánchez-Carretero, M.A. Rodrigo. *Electrochem Commun.* 10 (2008) 602-606.
- 72] M. Panizza, I. Duo, P.A. Michaud, G. Cerisola and Ch. Comninellis. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 550-551.
- 73] Y. Maeda, K. Sato, R. Ramaraj, T.N. Rao, D.A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 3441-3449.
- 74] S. Palmas, A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, F. Ferrara, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 1357-1365.
- 75] L.J.J. Jansen and M.H.A. Bljilevens. *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 3959-3964.
- 76] J. Lee, Y. Eniaga, A. Fujishima, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E265-E270.
- 77] Ch. Comninellis. ECS 210th Meeting Cancún México (2006), Abstract 1775.
- 78] Panizza, M. ; Michaud, P. A. ; Cerisola, G. Ch. Comninellis ; *J. Electroanal. Chem.* 507, 1-2 ,(2003) 206-214.

- 79] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz. Ch. Comninellis; *Electrochim. Acta*; 46 (2001) 3573-3578.
- 80] F. Montilla, P.A. Michaud. E. Morallón, J.L. Vázquez, Ch. Comninellis. *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 3509-3513.
- 81] A. Kapałka, B. Lanova, H. Baltruschat, G. Fóti, Ch. Comninellis. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1101–1104.
- 82] J. Rossmeisl, Z.W. Qu, H. Zhu, G.J. Kroes, J.K. Norskov. *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 83-89.
- 83] Ch. Comninellis, C. Pulgarin. *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.
- 84] G. Foti, D Gandini, Ch Comninellis, *Curr. Top. Electrochem.* 5 (1997) 71-91.
- 85] O. Simond, V. Schaller, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 2009-2012
- 86] A. Fujishima and K. Honda. *Nature.* 238 (1972) 37-38.
- 87] D.F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523-1529.
- 88] P.A. Carneiro, M.E. Osungi, J.J. Sene, M.A. Anderson, M.B. Zanoni. *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3807-3820.
- 89] A. Hagfeldt, A. Björkstén y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8045-8048.
- 90] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittrich y J. Bisquert, *J. Appl. Chem.* 94 (2003) 5261-5264.
- 91] J. Manríquez Rocha “Diseño y construcción de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos con base en materiales dendríticos y metalomacrocomplejos de terpiridina rutenio (III)” Tesis doctoral; CIDETEQ. Querétaro México. (2007).
- 92] Liu Yun. Sun Bauguo. *Chemical Journal on Internet.* (6) 12 (2004) 99. Disponible en www.chemistrymag.org
- 93] G. Manoharan, M. Muthu Mohamed, N.S. Raghavendran and K.C. Narasimhan; *Trans. SAEST*; (35) 2 (2000) 69-72.
- 94] Jenkins "Química del agua" Editoria Limusa p 181.
- 95] Standard ASTM International Designation: D2188-89 (reapproved 2003).
- 96] JiuJun Zhang and Colin W. Oloman; 945-953, *J. Appl. Electrochem.* 35: (2005) 945-953.
- 97] R. Ohura, A. Katayama, T. Takagishi, *Text. Res. J.* 61 (4)(1991) 242-246.
- 98] Mollard et al. "Process for the production of sodium percarbonate" US Patent 4,022,874 (1977).
- 99] Hong et al, "Process for preparing a sodium percarbonate product" US Patent 6,054,066; (2000).
- 100] Doetch et al, "Method for producing sodium percarbonate" US patent 6,248,707; (2001).

- 101] James et al, Us patent 6,482,385 "Sodium percarbonate and process for producing Sodium Percarbonate" US 2002.
- 102] Hillrich,"Process of preparing solutions of alkali peroxide and percarbonamte". US Patent 5,766,44:(1998).

Capítulo III

Metodología experimental

En este capítulo se detallan los materiales, reactivos, equipos y todo aquello que este relacionado con el desarrollo experimental de este trabajo dentro del laboratorio. Así mismo, se describe la estrategia seguida para el cumplimiento de las metas y objetivos planteados al inicio de este proyecto de investigación.

3.1 Reactivos, electrodos y equipos

3.1.1 Reactivos

Todas las soluciones electrolíticas que contienen Na_2CO_3 empleadas en los experimentos electroquímicos y en la síntesis de percarbonato de sodio (PCS) fueron preparadas con Na_2CO_3 anhidro (99.5% pureza) de Sigma-Aldrich; se usó metasilicato de sodio nonahidratado $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza) de Sigma-Aldrich como agente estabilizador del peróxido de hidrógeno y PCS. Las soluciones de hidróxido de sodio se prepararon con NaOH (98.3% pureza) de J.T. Baker; se usó percarbonato de sodio $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (30 %) de Sigma-Aldrich.

Para la determinación de oxidantes se usaron soluciones de permanganato de potasio preparadas con KMnO_4 (99.9% pureza); ácido sulfúrico H_2SO_4 (98% pureza), ácido nítrico HNO_3 (70% pureza), todos ellos provenientes de J.T Baker.

Todas las soluciones electrolíticas y las usadas para realizar determinaciones químicas fueron preparadas con agua deionizada ($R = 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Los gases utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo fueron oxígeno O_2 y nitrógeno N_2 de ultra alta pureza, ambos de Praxair.

3.1.2 Electrodo

En esta sección se citan los materiales de electrodos que fueron usados como ánodos y cátodos en el desarrollo experimental, así como los electrodos de referencia usados en los casos así requeridos.

3.1.2.1 Ánodos y cátodos

A continuación se describen las características de los electrodos usados tanto como ánodos y como cátodos: Disco-Anillo rotatorio (Pine Instruments) con disco de carbón vítreo (CV) y anillo de oro (Au) modelo AFMT28TGCAU; este electrodo también puede usarse como disco rotatorio y como electrodo estático. Barra de grafito de 8 x 3 x 0.5

cm la cual fue usada como cátodo para la síntesis de H_2O_2 ó en su defecto, solo como contraelectrodo.

Para la síntesis de anódica de PCS se usaron electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB) fijado por la técnica de Deposición Química en fase vapor, con un espesor de la película de alrededor de 10 micras, con dimensiones 1 x 5 cm con recubrimiento de DDB en ambas caras del electrodo, adquirido de *Fraunhofer IST*, Alemania. También se usó fieltro de grafito (GF-S6 Electrolytica, Inc) de 9 x 6 cm cm empleado como cátodo para la generación de H_2O_2 .

3.1.2.2 Electroodos de referencia

Como electrodos de referencia, se usaron básicamente dos tipos de electrodos según el medio en que fueron empleados. Para medio alcalino se uso un Electrodo de Calomel Saturado (ECS) cuyo potencial estándar es de 0.2412 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH). Para medio ácido se uso un Electrodo de sulfato de mercurio (Hg/Hg_2SO_4) con un potencial estándar de 0.68 V respecto a *ENH*, ambos electrodos fueron adquiridos de Radiometer-Analytical.

3.1.3 Equipos

Todos los experimentos electroquímicos se desarrollaron utilizando un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30 con capacidad para operar en modo Bipotenciostato. El potenciostato se conectó a una computadora (PC) con el software GPES versión 4.9 para la obtención y análisis de los datos.

La velocidad angular en experimentos de disco rotatorio y disco-anillo rotatorio se controló con un rotor modelo AFMSRCE de la marca Pine Instruments conectado a un controlador de velocidad de la misma marca.

Las imágenes SEM se obtuvieron con un Microscopio de barrido electrónico JEOL-5400LV equipado con EDS para microanálisis. Las micrografías y los microanálisis se tomaron en al menos tres puntos diferentes de la muestra.

Los espectros de infrarojo (FT-IR) en modo de reflectancia especular fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de infrarojo Nexus marca Thermo Nicolet con una resolución de 4.0 cm^{-1} y un ángulo de reflectancia especular de 45° ; el número de barridos por espectro fue de 300 ó 1000.

3.2 Metodología

La metodología propuesta para esta investigación se presenta en el diagrama de flujo de la figura 3.1. En él se representan las principales actividades y la secuencia con la que fueron realizadas. Resulta claro que los estudios se llevaron a cabo en dos vertientes principales: reacciones catódicas y reacciones anódicas, cada una tratada por separado en esta parte de la experimentación. A partir del mecanismo por el cual se lleva a cabo la electrólisis anódica del agua (vía de radicales libres) sobre DDB y TiO_2 , fue posible evaluar el comportamiento de los ánodos de TiO_2 en la generación de PCS como se verá más adelante en la sección 3.2.3.2.

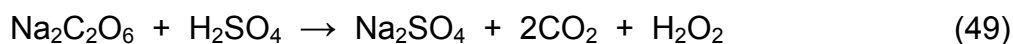
Posteriormente se acoplan estas reacciones (anódicas y catódicas) en celda de dos compartimentos, lo que permite la generación del oxidante en ambos lados de la celda, haciendo entonces mucho más eficiente este proceso. La eficiencia de las síntesis, así como la estabilidad del percarbonato de sodio producido se estudió con y sin la adición de metasilicato de sodio Na_2SiO_3 . Cuyo uso como estabilizador de persales en solución, ha sido reportado por Manoharan y colaboradores^[1].

La determinación de percarbonato de sodio en solución en todos los experimentos en donde fue requerida, se realizó por medio del método de permanganato de potasio KMnO_4 . Debido a que la cuantificación de oxidante se hace con base en el contenido de peróxido de hidrógeno, se considera una mezcla de oxidantes conformada por H_2O_2 y $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ en el lado catódico de la celda. En el lado opuesto, es decir el compartimento anódico, el contenido de oxidante refleja el contenido de percarbonato de sodio del tipo $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ en solución.

Las muestras con contenido de oxidante fueron acidificadas con un volumen de solución H_2SO_4 (al 10%) igual al de cada muestra, con la intención de liberar el peróxido de hidrógeno de acuerdo a las reacciones (49) y (50), el cuál es

posteriormente cuantificado por titulación con solución 1N (0.2M) de KMnO_4 de según la reacción (51)^[2,3].

Percarbonato químico



Percarbonato electroquímico



El H_2O_2 se comporta como un reductor en presencia del KMnO_4 :

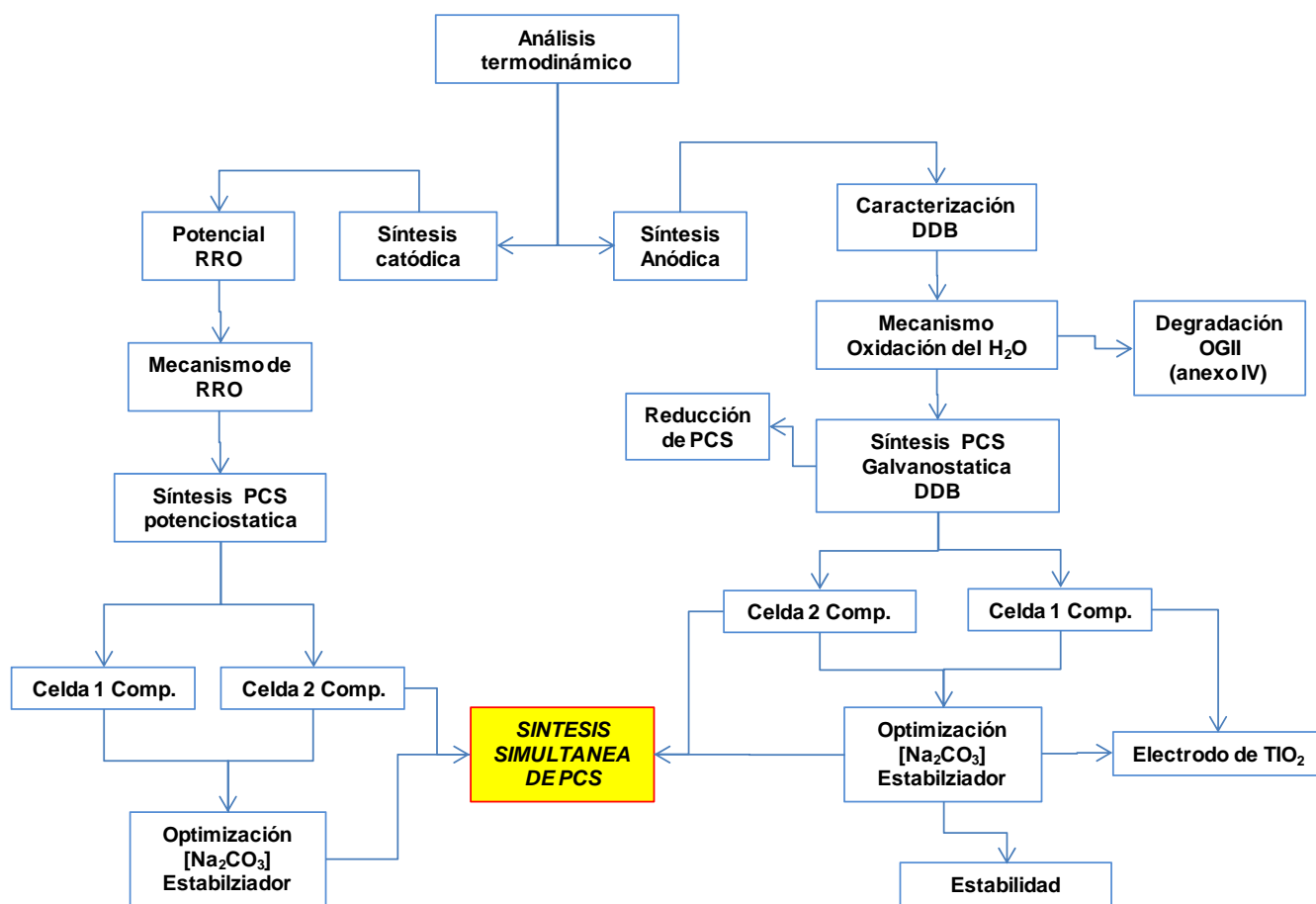


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la estrategia experimental.

3.2.1 Análisis termodinámico del sistema carbonatos

El estudio termodinámico de este sistema, se realizó con la finalidad de establecer las condiciones necesarias para la formación y estabilización de H_2O_2 en solución de carbonatos. Este análisis se efectuó con ayuda de diagramas de distribución de especies, obteniendo de estos, los valores de pH a los cuales subsisten el H_2O_2 y CO_3^{2-} para obtención principalmente del percarbonato de sodio “químico” $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Se cuantificó también, el contenido de carbonato presente como especie CO_3^{2-} en soluciones reales 0.01 y 0.5M de Na_2CO_3 titulando con HCl 0.1M y 0.5 M respectivamente. El pH de la solución se registro con un potenciómetro.

3.2.2 Formación de percarbonato por medio de reacciones en el cátodo

3.2.2.1 Determinación del potencial y mecanismo para la reducción de oxígeno

Para la obtención del potencial para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), se empleo una celda convencional de tres electrodos como la que se muestra en la figura 3.2A). Como electrodo de trabajo se usó el disco de CV, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Se utilizó la técnica electroquímica de voltametría lineal, haciendo un barrido de potencial a 50 mV/s en sentido catódico, a partir del potencial de circuito abierto, en una solución de Na_2CO_3 0.5 M saturada previamente con O_2 , durante 40 minutos.

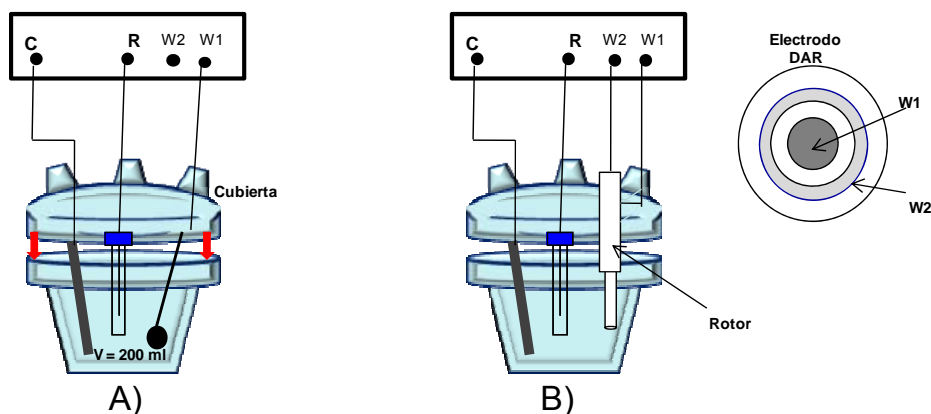


Figura 3.2. Celdas electroquímicas usadas A) Celda convencional de tres electrodos B) Celda con montaje de disco-anillo rotatorio.

Para la determinación del mecanismo de reducción de oxígeno, se utilizó el electrodo de disco-anillo (*CV-Au*) rotatorio (DAR). En este caso, los ensayos se realizaron usando dos electrodos de trabajo W1 correspondiente al disco y W2 que correspondiente al anillo, se uso una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de calomel saturado como referencia.

Para la implementación de la técnica electroquímica de disco anillo rotatorio, se activó el modo Bi-potenciostato del equipo conectando W1 al disco y W2 al anillo, como se esquematiza en la figura 3.2 B). En electrodo W1 se realizó un barrido de potencial a 10 mV/s en sentido catódico a partir del potencial de circuito abierto, en tanto que el potencial del electrodo W2 se mantuvo fijo a 0.4 V (ECS), suficiente para llevar a cabo la reacción contraria a la del disco, es decir la oxidación del H_2O_2 . Las velocidades de rotación para el electrodo de disco-anillo fueron 0, 100, 200, 400, 600 y 800 rpm. Para mayores detalles acerca de la técnica de disco anillo rotatorio consultar la sección III de Anexos.

3.2.3 Síntesis catódica de percarbonato de sodio

La síntesis catódica de PCS en la primera fase se efectuó controlando el potencial impuesto sobre el electrodo de trabajo. Se compararon dos tipos de celda con arreglo de tres electrodos, la primera de un solo compartimento con una capacidad de 100 mL y la segunda con compartimentos separados por una membrana de intercambio cationico, el volumen de cada compartimento fue de 80 ml. Ambas celdas y sus arreglos se presentan en la figura 3.3.

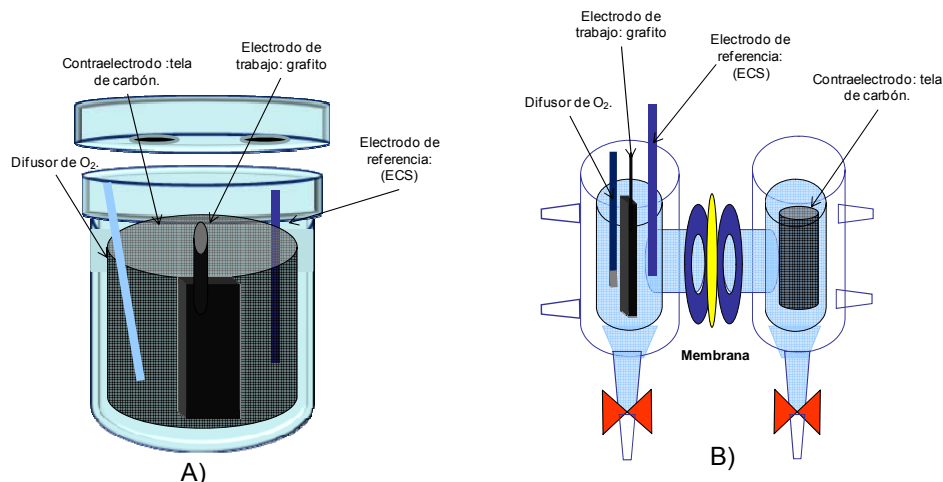


Figura 3.3. Arreglo de celdas de dos electrodos para generación catódica de percarbonato de sodio en modo galvanostático. Celda A) consiste en un solo compartimento; celda B) consta de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico (Asahi®).

En la celda de un solo compartimento la RRO se llevo a cabo sobre una barra de grafito (electrodo de trabajo), como contraelectrodo se usó tela de carbón conductor colocada coaxialmente alrededor del electrodo de trabajo para un mejor aprovechamiento de la superficie de ambos electrodos y como referencia se usó un electrodo de calomel saturado. Además, se dispuso un difusor de oxígeno, mediante el cuál se mantuvo constante el suministro del gas durante el ensayo.

En la celda de dos compartimentos, se emplearon los mismos electrodos que en el arreglo anterior (electrodo de trabajo: grafito, contraelectrodo: tela de carbón y referencia: ECS. Con la variante de que tanto el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el difusor de O₂ se dispusieron en un mismo compartimento. Debido a que sobre el grafito se llevan a cabo las reacciones catódicas, se define éste lado de la celda como compartimento catódico, y el compartimento del contraelectrodo como compartimento anódico.

Se comparó el contenido de oxidante generado catódicamente en ambos arreglos de celda, usando concentraciones de 0.5 y 1 M de Na₂CO₃ con y sin la adición de Na₂SiO₃ como estabilizador del PCS. La cantidad agregada de estabilizador a la solución de carbonatos fue de 4 g/L en esta fase experimental.

La generación catódica de PCS $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}3\text{H}_2\text{O}_2$ se realizó mediante la imposición de un potencial constante de -450 mv/ vs ECS durante periodos de 2 horas, tomando 5 ml de muestra de la solución a diferentes periodos de tiempo; en el caso de la celda de dos compartimentos únicamente se tomó la muestra del lado catódico. Después de cada toma de muestra, se restituyeron 5 mL de solución Na₂CO₃ (saturada con O₂) con la misma concentración que la del ensayo en curso. El contenido de oxidante en la muestra fue evaluado con el método de KMnO₄.

3.2.4 Generación anódica de percarbonato de sodio

3.2.4.1 Caracterización de electrodos de diamante

Como parte de la caracterización de los electrodos de DDB, se obtuvieron las imágenes por medio de Microscopia de Barrido Electrónico y microanálisis por medio de difracción de electrones (EDS). Como tratamiento previo a los ensayos

electroquímicos, se estandarizó la limpieza y activación electroquímica del electrodo de diamante en solución 0.5 M HNO_3 en ausencia de oxígeno, mediante ciclos electroquímicos en sentido catódico hasta la evolución de hidrógeno y en sentido anódico hasta la oxidación del agua. El número de ciclos fue de 50 con una velocidad de barrido de 10 mV/s seguido de 20 ciclos a 20 mV/s. Posteriormente se aplicó un potencial de oxidación durante 10 minutos acorde con el procedimiento propuesto por Comninellis^[4].

La caracterización electroquímica de los electrodo de diamante se llevó a cabo con arreglo de celda de tres electrodos en soluciones 0.5M de Na_2CO_3 y 0.5M de H_2SO_4 , ambas en ausencia de oxígeno. Se uso DDB como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y como un electrodo de referencia de calomel saturado para la solución de Na_2CO_3 y un electrodo de sulfato de mercurio ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) para la solución de H_2SO_4 .

Se realizaron voltametrías cíclicas en ambos medios, iniciando en el potencial de circuito abierto en sentido catódico hasta la evolución de hidrógeno y en sentido opuesto hasta la evolución de oxígeno con una velocidad de barrido fue de 50 mV/s.

Por otro lado, también se obtuvieron curvas de polarización sobre DDB con un barrido de potencial a 2.5 mV/s en sentido anódico a partir del potencial de circuito abierto. La solución electrolítica fue Na_2CO_3 1M previamente saturada con nitrógeno.

3.2.5 Síntesis anódica de PCS sobre DDB

En una primera instancia, la síntesis anódica del percarbonato de sodio como $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ se efectuó de manera potencioestática, es decir mediante la imposición de un potencial constante. Para ello se empleo una celda convencional de tres electrodos, con DDB como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado como referencia. Se hicieron ensayos con potenciales contantes de 1.5 y 2 V por periodos de tiempo de hasta 6 horas en 100 mL de solución 1 M de Na_2CO_3 . Se burbujeó N_2 durante todo el experimento para evitar la producción catódica de H_2O_2 por medio de la RRO. De esta manera el oxidante cuantificado es atribuible únicamente a reacciones en el ánodo.

Posteriormente, la síntesis de PCS sobre los electrodos de diamante se efectuó galvanostáticamente. Para obtener las intensidades de corriente adecuadas para la síntesis de percarbonato sobre DDB, primeramente se evaluó la cantidad de PCS a diferentes intensidades de corriente, las cuales fueron en el rango de 0.05 a 0.3 A. Para ello se empleó una solución 0.5 M de Na_2CO_3 en una celda de dos electrodos como la de la figura 3.3 A) con capacidad para 100 mL. Los tiempos de polarización se estandarizaron en 2 horas para cada intensidad de corriente y al finalizar cada ensayo se tomaron muestras para evaluar el contenido de PCS en la solución.

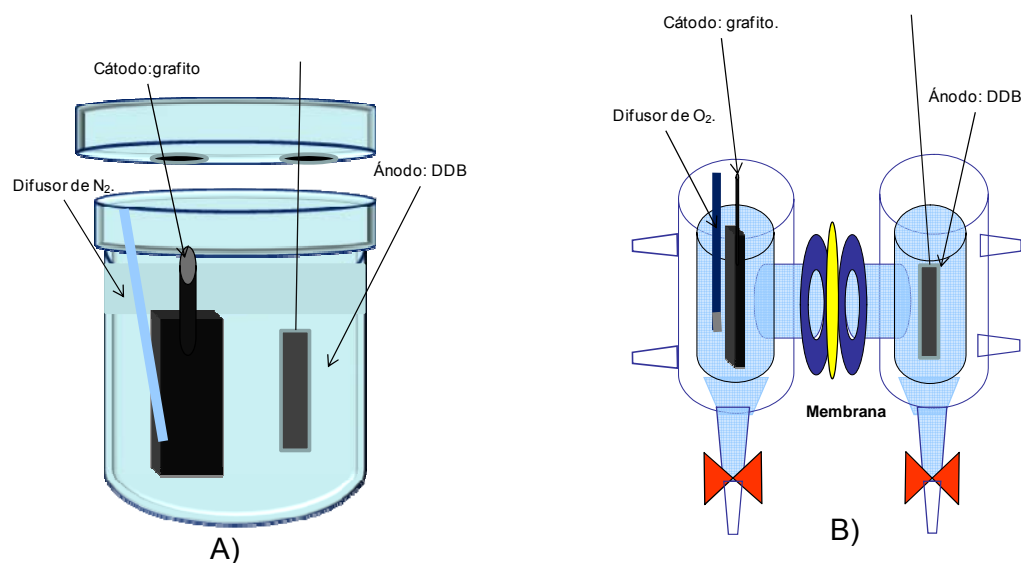


Figura 3.4. Arreglo de celdas de dos electrodos para generación anódica de percarbonato de sodio en modo potencioestático. Celda A) consiste en un solo compartimento; celda B) consta de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico (Asahi®).

Una vez establecidas las intensidades de corriente para obtener una mayor generación anódica de PCS, se evaluaron los dos tipos de celda mostrados en la figura 3.4, en donde A) representa la celda de un solo compartimento y B) la celda de dos compartimentos dividida por una membrana de intercambio catiónico.

La síntesis de PCS en la celda de un solo compartimento se llevó a cabo en soluciones 0.5 y 1M de Na_2CO_3 con y sin la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 . Los experimentos fueron realizados en presencia de N_2 , burbujeado dentro de la solución a lo largo del experimento.

En la celda de dos compartimentos se evaluó el efecto de varias concentraciones de Na_2CO_3 (0.5, 1 y 2M) en la generación de PCS en solución y el efecto del agente estabilizador del percarbonato, con y sin la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 .

Los tiempos de electrolisis para ambas celdas, bajo todas las condiciones arriba señaladas fueron de 3 horas, con toma de muestras intermedias a los 30, 60, 90, 120 y 180 minutos. Para la celda de dos compartimentos las muestras intermedias se tomaron solo en el lado anódico. Finalmente, se evaluó el contenido de PCS en solución mediante titulación con KMnO_4 .

Cabe mencionar que en el lado catódico de la celda de dos compartimentos se suministra O_2 , con la finalidad de obtener datos adicionales sobre la posible formación de H_2O_2 , se cuantifico el contenido de oxidante en el catolito únicamente al finalizar la polarización.

3.2.6 Reducción de PCS sobre DDB y CV

Para establecer si la reducción y consecuente descomposición del PCS tiene lugar en el cátodo de la celda, se usaron electrodos de diamante y disco rotatorio con carbón vítreo como cátodos, en donde se reduciría el PCS formado. Primeramente se sintetizó PCS en solución 1M Na_2CO_3 con 4 g/L de Na_2SiO_3 mediante polarización a 0.25 A a diferentes tiempos. El PCS fue cuantificado e inmediatamente trasladado a una celda de 100 mL sin dividir, usando entonces grafito como cátodo y ECS como referencia. Se hizo un barrido en sentido catódico a 10 mV/s a partir del potencial de circuito abierto y hasta la evolución de hidrógeno. Aplicando diferentes velocidades de rotación en el disco de carbón vítreo. La celda empleada tiene un arreglo como el de la figura 3.1 B).

Para la detección *in situ* del percarbonato se montó una celda con compartimentos separados con 4 electrodos como se esquematiza en la figura 3.5. Usando W1 (4 cm^2 por cara) y W2 (1 cm^2 por cara) de DDB con una separación entre ambos de un centímetro; como contra electrodo se uso grafito y como referencia ECS. Se hizo un barrido de potencial a 2.5 mV/s en sentido anódico sobre W1, en tanto que para la oxidación del PCS el potencial de W2 se fijó en -1.45 V (vs ECS).

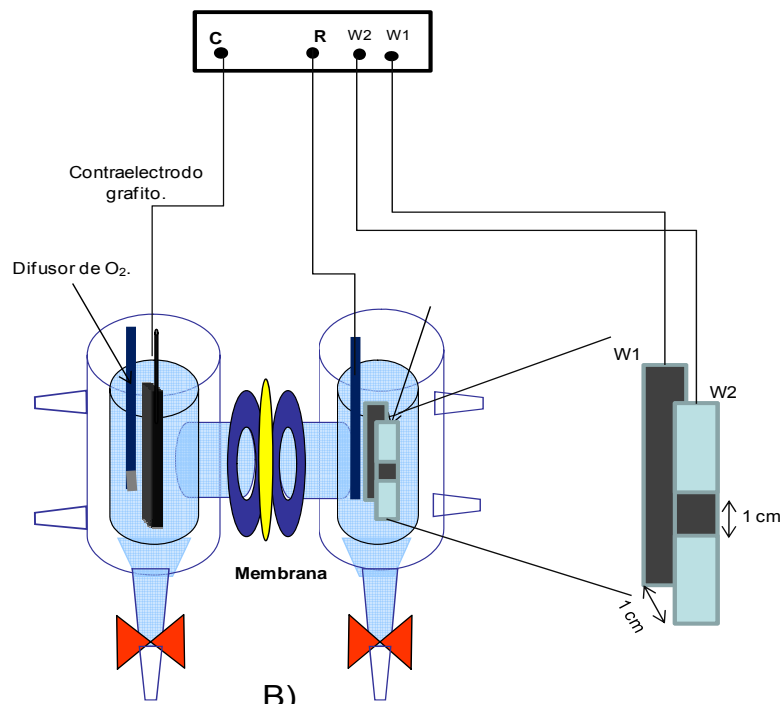


Figura 3.5. Disposición de electrodos de DDB para detección in situ de PCS.

3.2.7 Síntesis electroquímica de PCS sobre ánodos de TiO₂

Los electrodos de dióxido de titanio fueron sintetizados sobre vidrio conductor con base en óxido de estaño, por medio de la deposición electroforética de partículas de TiO₂^[5,6].

La metodología para la preparación consiste en aplicar una diferencia de potencial de -4V entre el cátodo (vidrio conductor) y el ánodo (acero inoxidable) durante 40 segundos, en una solución de una suspensión coloidal (0.5 g de polvo de TiO₂ en 5 % v/v de 2-propanol). La separación entre ánodo y cátodo fue de 2 cm. Para mayor detalle, consultar el anexo III.

Posteriormente se dejan secar durante un periodo de 15 minutos en condiciones ambientales, acto seguido por el sinterizado de las partículas de TiO₂ en un horno a 450 °C durante 30 minutos.

Una vez que se obtuvieron estos electrodos, se procedió a la síntesis de percarbonato sobre ánodos de TiO₂. La cual se llevo realizó en una celda de dos electrodos sin separación como la que se presenta en la figura 3.6. El volumen de la celda fue de 20 mL, el cátodo fue una barra de grafito, como ánodos se usaron los electrodos

sintetizados de TiO_2 ; adicionalmente se colocó un difusor de N_2 dentro de la celda para evitar la formación de H_2O_2 por reducción de O_2 .

Las soluciones evaluadas fueron Na_2CO_3 en concentraciones 0.5 y 1M, ambas con la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 como agente estabilizador. Las intensidades de corriente de polarización aplicadas fueron 0.025, 0.05 y 0.075 A durante 2 horas. Al finalizar la polarización se tomó el contenido total de la celda para la cuantificación del PCS.

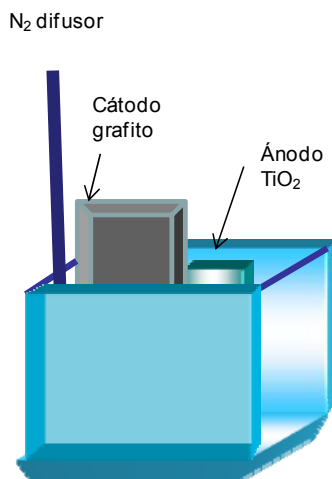


Figura 3.6. Arreglo de celda para la síntesis anódica de PCS usando ánodos de TiO_2 . Volumen de la celda 20 mL.

3.2.8 Evaluación de la estabilidad del PCS en solución acuosa

La evaluación del metasilicato de sodio Na_2SiO_3 como agente estabilizador de PCS se realizó en dos series experimentales. En la primera, se sintetizó percarbonato de sodio en soluciones 0.5 y 1M con y sin la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 en la celda de dos compartimentos. En la segunda el PCS se sintetizó en solución 1M variando la cantidad de estabilizador agregando 0, 2, 4 y 6 g/L de Na_2SiO_3 . El tiempo de polarización para ambas series experimentales fue de 2 horas, al final de las cuales se tomaron 5 mL de muestra y se cuantificó el contenido de PCS. El resto de la solución se almacenó en la oscuridad y en condiciones ambientales ($T = 25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$). Se tomaron muestras de la solución remanente a diferentes tiempos (días) hasta la completa desaparición del oxidante en la solución.

3.2.9 Generación anódica y catódica de PCS con reacciones acopladas

La generación simultánea de percarbonato de sodio se llevó a cabo en la celda de dos compartimentos, separados por una membrana de intercambio catiónico Asahi®, como se esquematiza en la figura 3.7. Se uso DDB como ánodo y como cátodo el fieltro de grafito (descrito en la parte inicial de este capítulo). Los tiempos de polarización fueron de 0 a 3 horas, tomándose 5 mL de muestra de cada compartimento en lapsos de tiempo de 30 minutos, sustituyendo inmediatamente con solución electrolítica fresca de Na_2CO_3 con la misma concentración y saturada con O_2 . Las intensidades de corriente aplicadas fueron de 0.05, 0.1 0.125, 0.25, 0.275 y 0.3 amperes. El contenido de percarbonato de sodio se cuantifico por titulación con KMnO_4 .

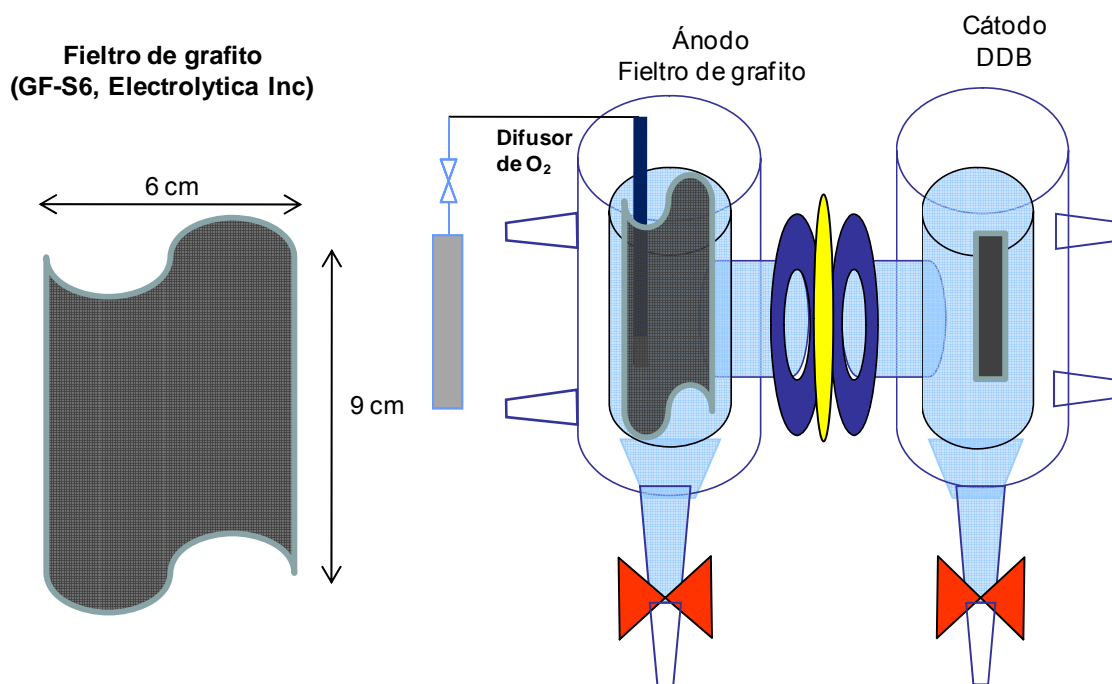


Figura 3.7. Arreglo de celda empleada en la generación de PCS por reacciones acopladas de reducción de O_2 en el cátodo y oxidación del agua en el ánodo.

Referencias Bibliográficas

- 1] G. Manoharan, M. Muthu Mohamed, N.S. Raghavendran and K.C. Narasimhan; Transactions of the SAEST; (35) 2 (2000) 69-72.
- 2] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; Electrochemical and Solid-State Letters; 6(7) (2003) D5-D7.
- 3] ASTM, Standard Test Method for Active Oxygen in Bleaching Compounds. D 2180-89 (Reapproved 2003).
- 4] E. Mahé, D. Devilliers, Ch. Comninellis. Electrochimica Acta 50(2005) 2263-2277.
- 5] J. Manríquez Rocha “Diseño y construcción de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos con base en materiales dendríticos y metalomacromplejos de terpiridina rutenio (III)” Tesis doctoral; CIDETEQ. Querétaro México. (2007).
- 6] J.M. Peralta Hernández. “Desarrollo de una tecnología empleando procesos electroquímicos de oxidación avanzada para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua. Tesis doctoral CIDETEQ S.C. Queretaro, México (2007) 12-22, 33-45

Capítulo IV

Resultados

En esta sección se presentan, explican y analizan los resultados obtenidos a partir de la metodología planteada en la sección anterior. Estos resultados comprenden desde la parte de análisis termodinámico del sistema carbonatos hasta la síntesis simultánea de percarbonato de sodio en solución acuosa en el ánodo y en el cátodo de la celda.

4.1 Análisis termodinámico del sistema carbonatos

La importancia de realizar el estudio termodinámico radica en poder predecir la factibilidad de obtener los productos deseados, en este caso se habla de percarbonato de sodio (PCS). Así como, los productos intermediarios como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), necesarios para generar el percarbonato de sodio $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

Inicialmente se generaron los diagramas de zonas de predominio para las especies carbonatos y peróxidos en medio acuoso. En la figura 4.1 se muestran ambos diagramas, a partir de esta figura, se puede deducir que es posible tener la mayor cantidad de CO_3^{2-} y H_2O_2 simultáneamente a un valor de pH igual a 11.

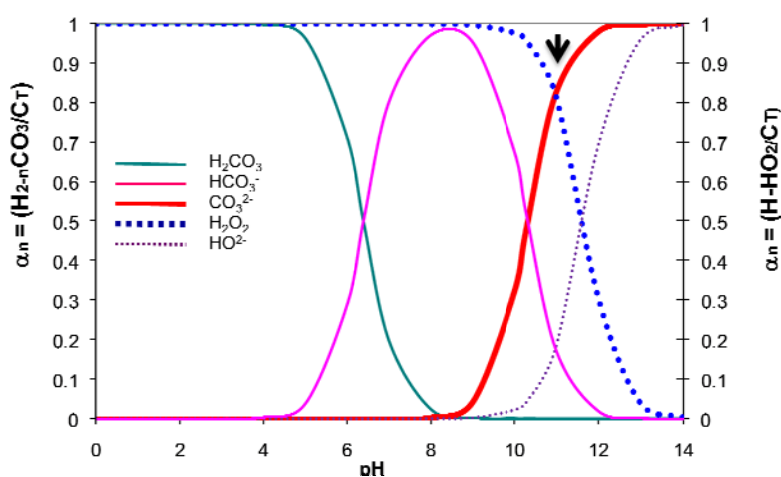


Figura 4.1. Diagramas de distribución de especies para el sistema carbonatos y peróxidos en medio acuoso.

De acuerdo con la ecuación (3), H_2O_2 y CO_3^{2-} son necesarios para la formación de percarbonato de sodio en la formulación $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Por lo tanto, el pH para la síntesis del oxidante deberá ser 11 o muy cercano a éste.

De igual manera, en las figuras 4.2 y 4.3 se muestran las titulaciones potenciométricas obtenidas para soluciones 0.01M y 0.5 M de Na_2CO_3 tituladas con HCl 0.1 y 0.5 M respectivamente; en ambas figuras también se presenta el correspondiente gráfico de ΔpH vs volumen de HCl (mL) adicionado. En ellas, se observa el valor de pH inicial de cada solución, el cual se encuentra en el intervalo de 10.6 y 11 para las concentraciones aquí estudiadas. Así mismo, se observa el predominio de la especie CO_3^{2-} (> 90%) cuya concentración cambia de manera gradual a partir del pH inicial hasta que este último adquiere un valor de 7.9, en donde observa un equilibrio de las especies CO_3^{2-} y HCO_3^- . Posteriormente, el HCO_3^- se transforma gradualmente hasta H_2CO_3 con la adición de HCl. Este comportamiento y valores de pH en los que se da el

cambio de especie son independientes de la concentración de carbonatos en la solución. Lo cual es completamente acorde con lo representado en la grafica 4.1 en donde se predice que a valores de pH cercanos a 11 la especie predominante es CO_3^{2-} .

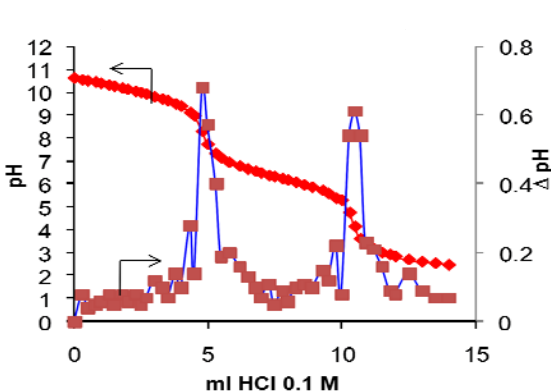


Figura 4.2. Curva de titulación potenciométrica y cambio de pH para solución Na_2CO_3 0.01 M.

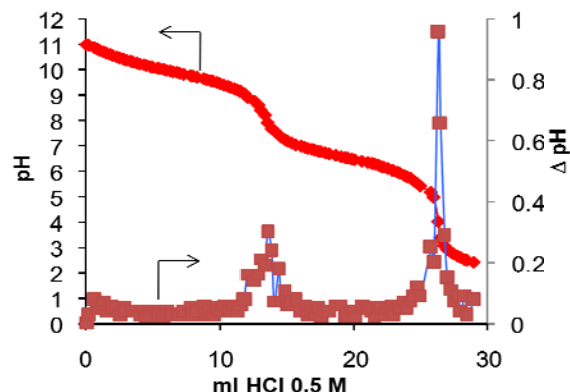


Figura 4.3. Curva de titulación potenciométrica y cambio de pH para solución Na_2CO_3 0.5 M.

En ambas graficas el ΔpH con respecto al volumen de HCl adicionando, hace más evidente los puntos de equivalencia para cada una de las especies del sistema carbonatos en una solución real.

El pH inicial de la solución de Na_2CO_3 preparada en el laboratorio se encuentra entre 10.7 y 11 según la concentración de la misma. De acuerdo con estos gráficos y con el diagrama de distribución de especies, en estos valores de pH la especie que se encuentra mayoritariamente es el CO_3^{2-} con 0.84. A valores de pH inferiores la cantidad de CO_3^{2-} disminuye gradualmente, aumentando de manera proporcional la especie HCO_3^- . Por otro lado, a pH entre 10.7 y 11 la especie predominante es peróxido de hidrógeno H_2O_2 con un cifra similar a la del carbonato (0.84), disminuyendo conforme el pH aumenta, con un consecuente incremento gradual del ion peróxido HO_2^- .

Considerando que el percarbonato de sodio “químico” esta formado por Na_2CO_3 y H_2O_2 , se asume que en estos valores de pH son en donde existe mayor probabilidad de que la formación de percarbonato de sodio pueda ocurrir, debido a la presencia de ambos compuestos. Coincidentemente esta región de pH corresponde con el valor normal de la solución de carbonatos Na_2CO_3 con concentraciones entre 0.01 y 1M. Así mismo, la adición de metasilicato de sodio a las soluciones de carbonatos, no afectan ni modifican significativamente el pH original de cada solución.

4.2 Síntesis catódica de percarbonato de sodio

En esta sección se presentan los resultados concernientes a la producción catódica de percarbonato de sodio, desde la determinación del mecanismo con el cual se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en solución acuosa de carbonatos, hasta la generación potenciostática y las mejoras al proceso mediante la implementación de una membrana de intercambio catiónico, así como la adición de un agente estabilizador.

4.2.1 Determinación del mecanismo de reducción de oxígeno

Como ya se mencionó en el capítulo II, para generar percarbonato de sodio por la vía catódica es necesario primeramente, que la reducción de oxígeno se esté llevando a cabo por el mecanismo adecuado. En este caso se requiere un mecanismo que produzca H_2O_2 , es decir, por la transferencia de 2 electrones. Para lo cual se usó un electrodo con disco de carbón vítreo (apropiado para reducción de O_2 vía $2e^-$)^[1] y anillo de oro, descrito en el capítulo anterior.

Por medio de la técnica electroquímica de Disco-Anillo Rotatorio es posible calcular el número de electrones intercambiados en la reducción de oxígeno, usando la siguiente ecuación propuesta por Claude et al^[2]:

$$n = \frac{4i_{l,d}}{(i_{l,d} + i_{l,a} / N)} \quad (18)$$

En donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción, $i_{l,d}$ es la corriente límite del disco, $i_{l,a}$ es la corriente límite correspondiente al anillo y N es el coeficiente de colección del electrodo. La obtención experimental del coeficiente de colección del electrodo de disco-anillo rotatorio (CV-Au) se llevó a cabo conforme al procedimiento descrito en el Anexo III de este documento. Los valores obtenidos según la velocidad de rotación del electrodo, se expresan en la tabla 4.1; a partir de estos valores se determinó usar el coeficiente de colección experimental de 0.193.

Tabla 4.1. Coeficientes de colección (*N*) para electrodo de disco-anillo rotatorio.

<i>W</i> /rpm	100	200	400	600	800	1000
<i>N</i> / %	19.3	19.08	18.6	18.3	18.22	17.9

Una vez que se ha obtenido el coeficiente de colección experimental de electrodo de disco anillo se procedió a la determinación del potencial de reducción de oxígeno en medio alcalino, para ello se empleo una solución de NaOH 0.5 M con pH=12 y una de Na₂CO₃ 0.5M con pH=10.8.

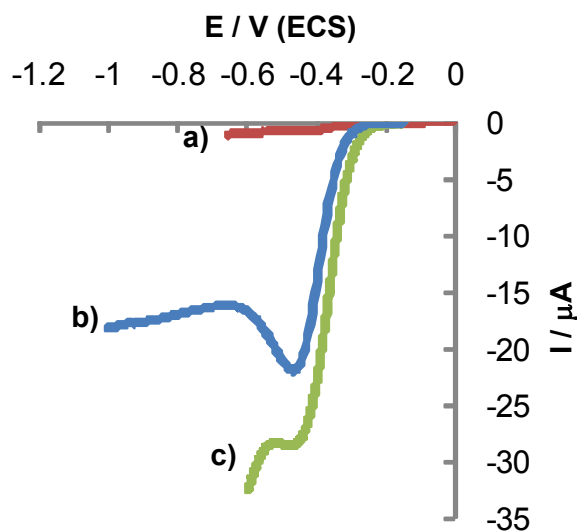


Figura 4.4. Volametrías lineales sobre CV en a) NaOH 0.5 M en ausencia de O₂; b) NaOH 0.5 M saturada con O₂; c) Na₂CO₃ 0.5 M saturada con O₂. Velocidad de barrido 50 mV/s.

En la figura 4.4 resulta fácil observar que en presencia de oxígeno se observa un pico de reducción, el cual aparece en ambas soluciones alcalinas. Este pico es atribuido a la reducción de oxígeno, cuyo potencial se encuentra a -450 mV (ECS) para electrodo de carbón vítreo y no hay variación en relación al potencial en el que aparece, independientemente del electrolito usado.

Con base en los resultados obtenidos en estos experimentos, se establece el intervalo de potencial para realizar las curvas de polarización para reducción de oxígeno con la implementación de la técnica de Disco-Anillo Rotatorio. Sobre el disco de carbón vítreo, el barrido de potencial fue de -0.15 V a -0.65 V (ECS) en sentido de reducción con una velocidad de barrido de 2.5 mV/s. En tanto que en el anillo se aplica y mantiene constante un potencial de -0.1 V (ECS). El cálculo de el número de electrones intercambiados en la reacción de reducción de oxígeno se realizó en ambos electrolitos, es decir soluciones Na_2CO_3 y NaOH 0.5M bajo las mismas condiciones.

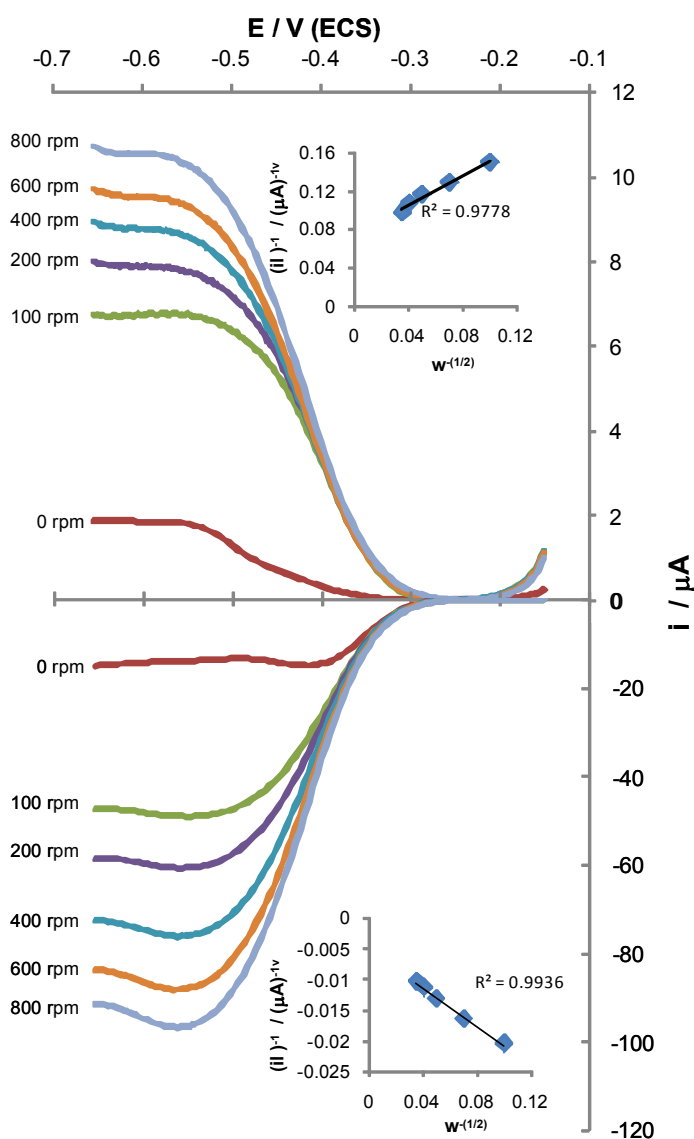


Figura 4.5. Curvas de polarización para reducción de O_2 disuelto en solución Na_2CO_3 0.5 M pH 10.8 a diferentes velocidades de rotación en EDAR. Disco CV; anillo Au. Velocidad de barrido disco 2.5 mV/s. Potencial anillo 0.1 V (ECS)

Sin embargo, en esta sección solo se presentarán las curvas de polarización obtenidas en solución de carbonatos (figura 4.5). Ya que los resultados experimentales obtenidos en solución de hidróxido de sodio (NaOH), tienen un comportamiento muy similar a los que se presentan en la figura. Este gráfico está dividido en dos partes, en la inferior se encuentra la respuesta del disco ante el barrido de potencial. Y en la parte superior la respuesta del anillo. A cero revoluciones por minuto, solo se observa el pico de reducción de oxígeno en el disco, sin embargo en el anillo es posible observar una meseta difusional bien definida. Esto se atribuye a que el potencial se mantiene fijo en el anillo, y por lo tanto, toda la materia que se ha reducido electroquímicamente en el cátodo (disco) es oxidada a la misma velocidad en el anillo. Cuando se imprime un régimen de

difusión forzada en el sistema, se obtienen las mesetas difusionales a partir de 0.5 V (ECS) y por ende se obtienen las corrientes límite necesarias para el cálculo del número de electrones intercambiados (n) con la ecuación (18).

Las corrientes límite se incrementan en el disco y en el anillo, de manera directa con la velocidad de rotación del electrodo. La linealidad de este incremento se demuestra en el gráfico de la dependencia del recíproco de la corriente a control difusional ($\frac{1}{i_l}$) vs el recíproco de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($w^{-\frac{1}{2}}$). En donde el valor del coeficiente de correlación (R^2) es muy cercano a la unidad. Asegurándose con ello, que los datos generados en estos experimentos sean confiables.

Los valores de las corrientes límite tanto del disco como del anillo, se tomaron a un potencial de -0.6 V (ECS) para todas las velocidades angulares, al igual que en los experimentos realizados en solución de NaOH 1M. Con los valores de las corrientes límite obtenidos, se realizó el cálculo correspondiente al número de electrones intercambiados (n) durante la reacción. En la tabla 4.2 se resumen los valores de n obtenidos y las eficiencias de corriente (E_c) calculadas a partir de las cargas Q , transferidas en la RRO en solución de carbonato de sodio (ecuación 53):

Tabla 4.2. Valores de n y eficiencias de corriente para reducción de O_2 en solución Na_2CO_3 0.5M pH=10.8.

Parámetro	100		200		400		600		800	
	n	E_c	n	E_c	n	E_c	n	E_c	n	E_c
Na_2CO_3	2.01	93.2	2.04	91.7	2.07	91.1	2.11	86.7	2.15	2.18

$$Q_t = \int_0^t I dt \quad (52)$$

Así mismo, de acuerdo con la ecuación (52), integrando el área bajo cada una de las curvas de polarización se obtiene el valor de la carga transferida en el proceso (Q_t) para cada ensayo. De esta manera se obtiene la carga transferida para la reducción de oxígeno en el disco (Q_d) y la oxidación del H_2O_2 (Q_a) en el anillo para la ecuación (53). La eficiencia de corriente (E_c) del electrodo, definida como la cantidad de electricidad consumida por la reacción en el anillo (Q_a), sobre el total de electricidad requerido en el disco (Q_d) considerando el coeficiente de colección $N = 19$ (valor experimental definido anteriormente), se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$Ec = \frac{Q_a}{NQ_d} \times 100 \quad (53)$$

De acuerdo con los valores de la tabla 4.2, los valores tienen menor proximidad a 2 a medida que la velocidad de rotación se incrementa. De tal manera que con una velocidad de 100 rpm el número de electrones intercambiados es de 2.01 y con 800 rpm el valor de n se desplaza a 2.15. Sin embargo, la eficiencia de corriente (Ec) tiene un comportamiento inverso, alejándose del valor esperado de 100% al aumentar la velocidad de rotación del electrodo. La diferencia en los valores de n , se atribuyen a la caída en la eficiencia de corriente.

El hecho de que $n \approx 2$, es decir, que se intercambian 2 electrones, indica que la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino se lleva a cabo por la vía de peróxido a través del siguiente mecanismo de reducción parcial [3-5], que en medio alcalino se puede expresar de la siguiente manera:

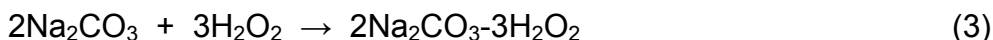


Esto implica que la reacción se lleve a cabo por el mecanismo que se considera adecuado para la formación de percarbonato de sodio por la vía del peróxido de hidrógeno. La formación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo vía la siguiente reacción con el balance correspondiente para medio alcalino [3].



Considerando el valor de pKa del H_2O_2 es igual a 11.7 se considera que el mecanismo predominante para la formación del peróxido de hidrógeno es por la vía de las reacciones (54) y (55) para valores de pH inferiores a ese valor.

Una vez que se tiene la evidencia de que el mecanismo de reducción de oxígeno en medio de carbonatos se lleva a cabo por la vía del peróxido, el paso siguiente es la generación y acumulación de H_2O_2 a partir de las reacciones (54) y (55) en solución de Na_2CO_3 y por ende suponer la formación de percarbonato de sodio en medio acuoso. Como se mencionó con anterioridad, a partir del peróxido de hidrógeno generado durante la reducción de oxígeno se puede obtener percarbonato de sodio. Esto obedece a la siguiente reacción:



La generación *in situ* de peróxido de hidrógeno proporciona la materia prima para la generación de percarbonato de sodio en esta formulación. Solucionando los problemas inherentes al almacenamiento, degradación y peligrosidad del H_2O_2 . Para generarlo y lograr su acumulación, se establecieron dos procesos experimentales, uno sin membrana y el otro con la interposición de una membrana de intercambio catiónico entre el ánodo y el cátodo.

4.2.2 Generación de H_2O_2 sobre electrodo de grafito en celda sin dividir

En el proceso sin membrana, la generación catódica de percarbonato de sodio se lleva a cabo con un arreglo de tres electrodos en una celda de un solo compartimento, como la que se muestra en la figura 3.3 A) de la sección experimental. En esta celda, los electrodos se dispusieron de manera concéntrica, situando el electrodo de trabajo en la parte interna, siendo rodeado por la tela de carbón conductor, para obtener un mejor aprovechamiento superficial de ambos electrodos.

El electrodo de trabajo utilizado fue una barra de grafito, cuya imagen obtenida mediante Microscopia de Barrido Electrónico (SEM por sus siglas en inglés) se muestra en la figura 4.6. En ella se observa un material poroso, que proporciona una gran área superficial para la reducción de oxígeno.

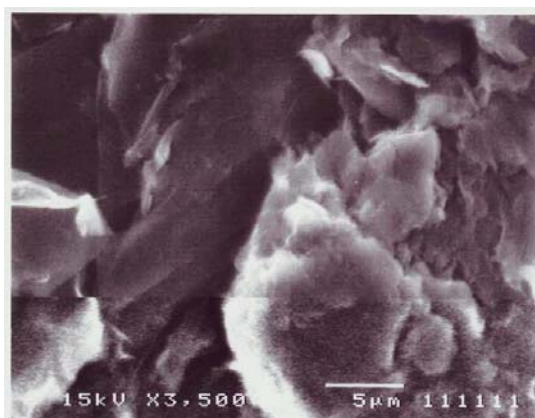


Figura 4.6. Imagen SEM del electrodo de grafito empleado para reducción de O_2 .

La síntesis de peróxido de hidrógeno se efectuó aplicando un potencial constante sobre la barra de grafito. El potencial aplicado fue de -450 mV (ECS), el cual se mantuvo durante las 2 horas de duración de cada ensayo. Se tomaron muestras de solución cada 10 minutos para cuantificar la concentración del oxidante, mediante la

titulación de las muestras con permanganato de acuerdo al método descrito en el capítulo anterior. Tomando en consideración las concentraciones de oxidante generado en cada lapso de tiempo se calcula la cantidad efectiva de electricidad Q_{ef} :

$$Q_{ef} = \eta F C V \quad (56)$$

en donde, C representa la concentración de H_2O_2 (M), y V el volumen total del reactor (L), F es la constante de Faraday y n es el número de electrones intercambiados en la reacción (igual a 2). Por lo tanto, la ecuación global para calcular la eficiencia de corriente en la generación de peróxido de hidrógeno es generalizada como sigue:

$$\eta = \frac{nFCV}{\int_0^t Idt} \times 100 \quad (57)$$

En la figura 4.7 se muestran las concentraciones y eficiencias de corriente obtenidas para la síntesis de H_2O_2 sobre grafito a -450 mV vs ECS en solución 0.5 M de Na_2CO_3 . En ella se puede ver que la cantidad generada de oxidante aumenta de 0 a 0.5 mM durante los 10 minutos iniciales, incrementándose posteriormente casi de manera lineal llegando hasta 2.6 mM a los 100 minutos. Después de este tiempo, es decir entre 110 y 130 minutos, la concentración se mantiene constante en un valor máximo de 2.75 mM. Lo que implica una descomposición del H_2O_2 dentro de la celda.

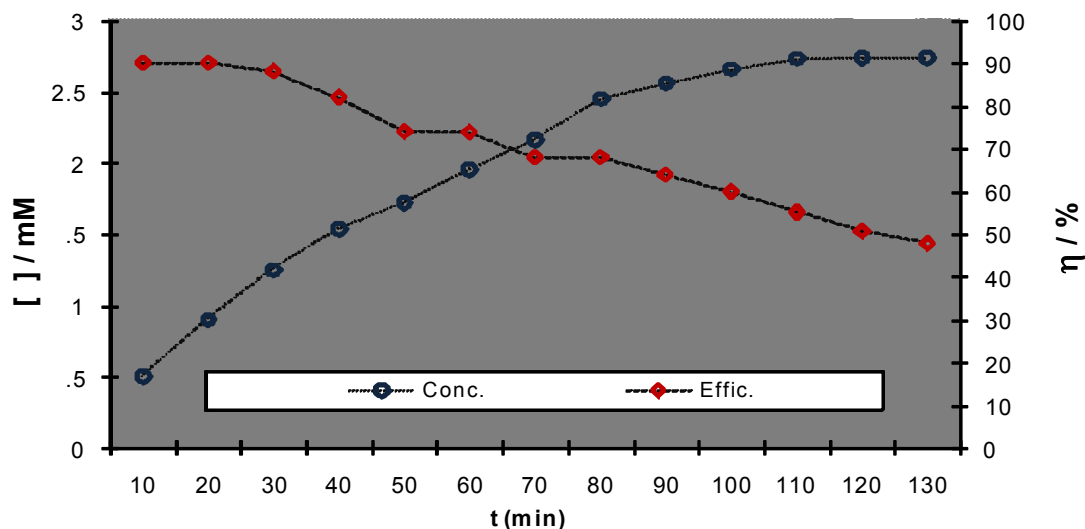


Figura 4.7. Concentraciones y eficiencias para la producción de H_2O_2 en solución de Na_2CO_3 0.5 M saturada con O_2 sobre electrodo de grafito. $E = -450$ mV (ECS).

Aunque se siga produciendo peróxido de hidrógeno en la celda, la concentración del mismo no se incrementa a tiempos mayores, como se ha reportado en bibliografía. Esta acumulación máxima es debida a que las velocidades de formación y descomposición de H_2O_2 son iguales en estos periodos de tiempo [6].

Por otro lado, las mayores eficiencias de corriente se registraron durante los primeros 20 minutos del ensayo; iniciando en 90%, para decaer posteriormente con el tiempo. Al final del ensayo, después de 130 minutos, la eficiencia de corriente decae hasta valores de solo 48% y continúa con una tendencia descendente. Algunos procesos como la reducción del H_2O_2 a H_2O (ecuación 8) y mas probablemente la oxidación del mismo en el ánodo (reacción 6), así como la descomposición química (reacción 9) [7] además de la descomposición del peróxido debido a la temperatura, son los factores principales en la descomposición del oxidante y por ende del decaimiento en la eficiencia de corriente catódica.

El comportamiento tanto en la acumulación de H_2O_2 en la solución como en el decaimiento de la eficiencia de corriente ya ha sido reportado en literatura para diferentes soluciones y valores de pH [6].

Al notarse la máxima acumulación después de 90 minutos, se estandarizó el tiempo de 2 horas para la evaluación de la celda de dos compartimentos, cuyos resultados obtenidos se describen en la siguiente sección.

4.2.3 Evaluación de la celda de dos compartimentos y del estabilizador para la producción catódica del percarbonato de sodio

Además del diseño de celda de un solo compartimento, se evaluó la capacidad de una celda de dos compartimentos para producir percarbonato de sodio catódicamente. En este segundo proceso evaluado, se colocó un separador entre el ánodo y el cátodo con el objeto de proporcionar una barrera física que impida que el oxidante generado en el cátodo se destruya por oxidación en el ánodo.

Paralelamente, se evaluó también, la capacidad del metasilicato de sodio Na_2SiO_3 como agente estabilizador del H_2O_2 , para ello se agregaron 4 gramos por litro a la solución de Na_2CO_3 . Como lo han sugerido algunos autores, con esta concentración se obtienen buenos resultados para la estabilización de percarbonato en solución acuosa [8].

La generación de oxidantes se llevo a cabo en la celda de dos compartimentos con un arreglo como el que se muestra en de figura 3.3 B) de la sección experimental, aplicando un potencial de -450 mV (ECS). En la tabla 4.3 se resumen los resultados

obtenidos con este tipo de celda después de la generación durante dos horas; tiempo en el que en los experimentos previos se observó que la concentración se mantiene constante.

Tabla 4.3. Producción catódica de percarbonato de sodio celda de dos compartimentos.

Condiciones experimentales	Concentración / mM	Eficiencia / %
Sin membrana	1.58	39.61
Con membrana*	2.56	64
Con membrana + estabilizador**	3.1	74.2

* membrana de intercambio catiónico (Asahi®) ** Na₂SiO₃ (4g/L)

Los resultados de la tabla sugieren que, para obtener mayores concentraciones de oxidante y mejores eficiencias de corriente, es necesario el uso de una membrana de intercambio catiónico, por que la concentración del H₂O₂ y la eficiencia de corriente se incrementan significativamente con respecto a los experimentos realizados sin separación. La presencia de la membrana incrementa la eficiencia de corriente para la producción de oxidante cerca del 25%.

En tanto que, con la adición del metasilicato de sodio en el proceso con membrana se logró aumentar la eficiencia en un 10% más. Haciendo del proceso con membrana y estabilizador el más eficiente de los tres que se han propuesto en esta sección. La concentración y eficiencia de corriente máximas que se lograron bajo estas condiciones experimentales son 3.6 mM y 74.2% respectivamente.

Estos resultados hacen evidente que la membrana efectivamente provee una barrera que impide la oxidación del peróxido en el ánodo, y que además tiene la doble función de permitir el paso de los protones desde el ánodo hacia el cátodo para completar la formación de peróxido de hidrógeno (reacción 9). Además, el Na₂SiO₃ proporciona mayor estabilidad al percarbonato de sodio que se han formado en el proceso, debido a su acción como agente secuestrador de iones metálicos, evitando la descomposición del oxidante mediante reacciones de Fenton.

Por lo tanto, se sugiere el uso de la membrana catiónica y del agente estabilizador, como una medida para disminuir el impacto de los procesos de descomposición del H₂O₂ homogéneos como no homogéneos [6]. Lo cual es puesto en evidencia con el aumento de la concentración máxima de oxidante y de la eficiencia de corriente logrados en esta etapa experimental.

Hasta ahora se ha demostrado la factibilidad de producir peróxido de hidrógeno a partir de la reducción de oxígeno en solución alcalina, particularmente en medio de carbonatos (pH = 10.8), con lo cual se promueve la formación de percarbonato de sodio. Adicionalmente, se comprobó que con el uso de una celda de dos compartimentos, separados por una membrana de intercambio catiónico y con la adición de estabilizador se obtiene un mejor desempeño del sistema. Por lo que estas variables también serán evaluadas para la generación de percarbonato de sodio por la vía anódica, descrita a continuación.

4.3 Síntesis anódica de percarbonato de sodio

Al igual que para síntesis catódica de PCS, en esta sección se evalúan diversas condiciones experimentales; entre ellas: tipo de celda, uso de membrana, estabilizador, concentración del electrólito etc.

El mecanismo que se ha propuesto para la generación de percarbonato de sodio por la vía anódica obedece al mecanismo propuesto por la reacción (5). Por lo tanto, se propone el uso de electrodos de diamante, los cuales poseen las propiedades necesarias para electrolizar el agua generando radicales libres ($\cdot\text{OH}$).

4.3.1 Caracterización de electrodos de diamante

Previo a la síntesis electroquímica de PCS sobre de diamante dopado con boro DDB, fue necesario hacer una caracterización morfológica de los electrodos adquiridos, mediante imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 4.8 se muestra la imagen típica del recubrimiento de BDD, consistente en cristales orientados aleatoriamente de diferentes micras de tamaño, esta estructura ya ha sido reportada por diferentes autores ^[9-12].

El recubrimiento es homogéneo y se presenta en ambas caras de los electrodos. Sin embargo, en los bordes se detectaron algunas imperfecciones, en las que no se presentaba depósito de diamante, o bien este se desprendía con mucha facilidad.

En la figura 4.9 se muestra la imagen obtenida en una de estas zonas laterales, en ella es fácil determinar el espesor del recubrimiento de diamante sobre el silicio. El espesor fue entre 8 y 10 μm y es relativamente uniforme en toda la superficie del electrodo.

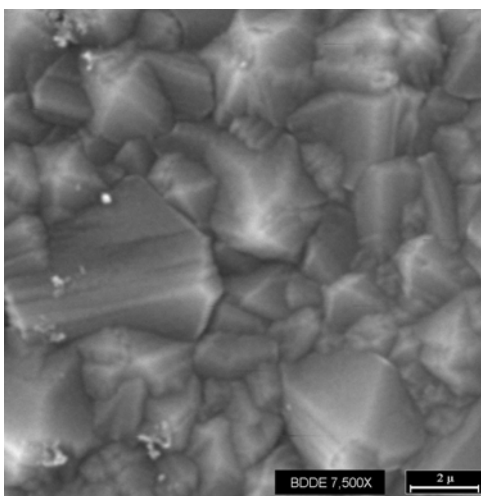


Figura 4.8. Imagen SEM de la superficie del electrodo de diamante dopado con Boro (DDB) X 7500.

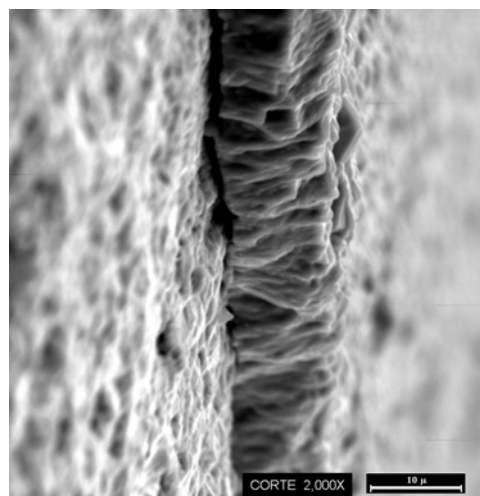


Figura 4.9. Imagen SEM del uno de los los bordes del recubrimiento. X 2000.

Posteriormente, mediante la técnica electroquímica de voltametría cíclica se pudo conocer la ventana de potencial que este tipo de electrodos permite, es decir, el intervalo de potencial entre la evolución de H_2 y el desprendimiento de O_2 . Los ensayos se llevaron a cabo en solución acuosa H_2SO_4 0.5 M con pH 2, y Na_2CO_3 0.5 M pH 10.8 ambas en ausencia de oxígeno. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s para los ambos medios.

Como se puede ver en la figura 4.10, en solución acuosa la ventana de potencial exhibida por DDB es superior a 3V, así mismo se observa muy baja corriente de fondo a través de toda la ventana electroquímica.

Por esta razón, los electrodos de DDB proporcionan una amplia ventana de potencial para llevar a cabo reacciones de oxidación-reducción de especies electroactivas. Sin embargo, existe una diferencia significativa en los potenciales a los cuales aparecen los límites anódico y catódico de potenciales útiles para cada uno de los electrolitos.

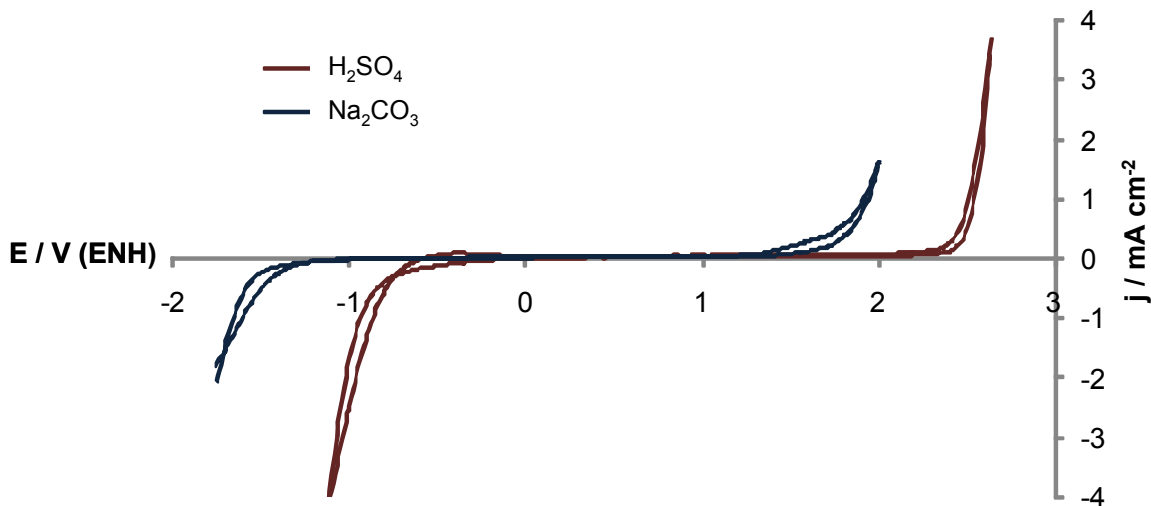


Figura 4.10. Ventana de potencial del EDDB en solución de H_2SO_4 0.5M pH 2 y en solución de Na_2CO_3 0.5 M pH 10.8, ambas en ausencia de O_2 . Velocidad de barrido 50 mV/s.

En medio ácido (H_2SO_4) el potencial para la electrolisis del agua aparece a los 2.45 V (ENH) y la evolución de H_2 es muy notoria a los 0.75 V con respecto a la misma referencia. En tanto que, en medio alcalino la ventana completa se ha desplazado alrededor de 1V en sentido catódico. Es decir que la oxidación del agua se lleva a cabo a 1.5 V (ENH).

Sin embargo, la reacción de interés de este estudio se localiza el extremo anódico de la ventana de potencial en la solución de Na_2CO_3 . Por lo tanto, se procedió a la obtención de curvas de polarización lineal en solución de carbonato de sodio 1 M en ausencia de oxígeno. La velocidad de barrido fue de 2.5 mV/s. En la figura 4.11 se presenta la curva de polarización sobre EDDB.

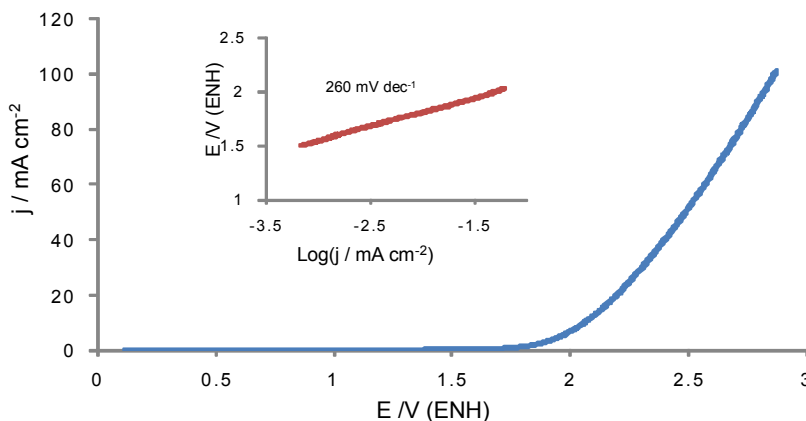
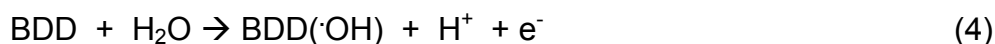
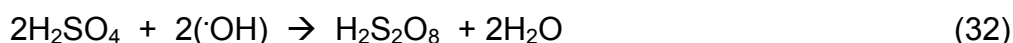


Figura 4.11. Curva de polarización anódica sobre EDDB en 1M Na_2CO_3 a 25°C. Velocidad de barrido 2.5 mV/s.

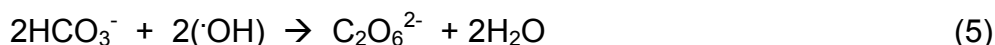
De acuerdo con esta curva de polarización, el potencial de oxidación del agua bajo estas condiciones es de 1.7 V. A partir de esta curva se calculó la pendiente de Tafel mostrada en el gráfico interior de la figura. El valor obtenido para este parámetro fue de 260 mV dec⁻¹. Este valor en la pendiente es similar al reportado en la literatura para H₂SO₄ [13] y en solución de Na₂CO₃ [14] con un valor de 230 mV dec⁻¹ lo que indica que el mecanismo de oxidación del agua sugerido es por la vía de formación de radicales libres (\cdot OH) en la superficie del diamante [13,15,16]. De acuerdo a la ecuación:



En solución de H₂SO₄ se ha propuesto que los radicales libres actúan como intermediario oxidando el ion sulfato a peroxosulfato de acuerdo al siguiente mecanismo [13]:



Por lo que asume que la oxidación del agua en medio de Na₂CO₃ se efectúa de manera similar, es decir por la medio de la formación de radicales libres (\cdot OH). Y que el mecanismo para la formación de percarbonato de sodio sobre el electrodo de DDB esta regido por el siguiente mecanismo de reacción (5). Como lo explica Saha y colaboradores [14,15]:



Con base en los resultados obtenidos se procedió a la síntesis electroquímica de percarbonato de sodio Na₂C₂O₆ por la vía anódica.

4.3.2 Generación potencioestática de percarbonato de sodio sobre DDB

En esta etapa experimental, la generación de percarbonato de sodio se llevó a cabo en modo potencioestático, es decir aplicando un potencial constante. Para ello se empleó una celda convencional con tres electrodos, usando como electrodo de trabajo BDD (A= 8cm²), una barra de grafito como contraelectrodo y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). El potencial se mantuvo a 1.5 y 2.5 V vs ECS durante periodos de tiempo de hasta 6 horas. La solución electrolítica fue Na₂CO₃ 1M saturada con nitrógeno; puesto que con la ausencia de oxígeno en la solución se eliminó la

posibilidad de generación de H_2O_2 en el cátodo a y por ende la formación de $2Na_2CO_3-3H_2O_2$. Eliminando de esta manera cualquier interferencia en la cuantificación del oxidante formado anódicamente.

Al término del ensayo se tomo una muestra de la solución y el percarbonato fue cuantificado por titulación con $KMnO_4$.

Como se puede observar en la figura 4.12 la densidad de corriente obtenida al aplicar 1.5 V (ECS) es de apenas 6 mA cm^{-2} y se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo. En tanto que cuando se incrementa el potencial a 2.5 V contra la misma referencia, se registra un aumento considerable en la densidad de corriente, la cual alcanza valores superiores a los 120 mA cm^{-2} . Esto es atribuible a que a este potencial y de acuerdo con el voltamograma presentado en la figura 4.10, la reacción principal es la descomposición del agua lo que genera un gran incremento en la corriente faradaica. Lo cual se refleja en la carga Q transferida durante todo el proceso (ver tabla 4.4)

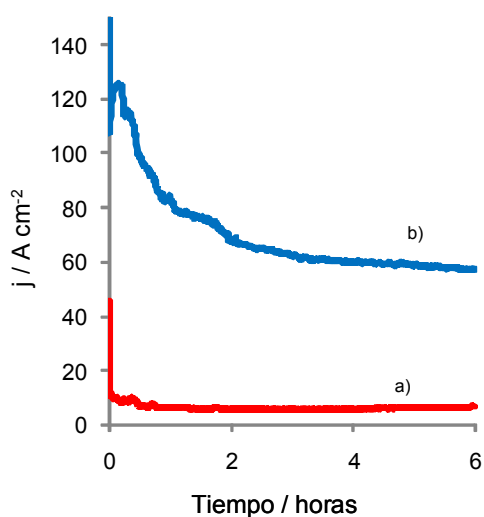


Tabla 4.4. Carga eléctrica total transferida durante la síntesis a 1.5 y 2 V (ECS), y concentraciones de percarbonato después de 6 horas a 25°C .

E / V	1.5	2
Q / C	8.47	97.31
[$Na_2C_2O_6$] / mM	0.25	4

Figura 4.12. Cronoamperometrias sobre EDDB en solución Na_2CO_3 1M a 25°C . a) 1.5V (ECS) b) 2.0 V (ECS).

La formación de burbujas sobre la superficie del ánodo es indicio de la oxidación del agua y del desprendimiento de oxígeno durante la polarización. Sin embargo, las burbujas producidas bloquean la superficie activa del electrodo y como consecuencia la densidad de corriente no se mantiene constante con el tiempo, por el contrario decae considerablemente.

Pese a este fenómeno, se logró la formación de percarbonato de sodio. Sin embargo, de acuerdo con los valores para la concentración expresados en la tabla 4.4; al aplicar 1.5 V la cantidad de oxidante sintetizado es prácticamente imperceptible en la solución.

En tanto que, a valores más positivos (2.5 V), durante la descarga del agua se pudo obtener una mayor concentración de PCS, llegando hasta 4 mM.

Por lo que se puede concluir que bajo estas condiciones experimentales, el percarbonato de sodio se genera durante la electrolisis del agua. Obedeciendo al mecanismo propuesto en la reacción (5), sugerido por Saha y colaboradores ^[14,15].

Se considera entonces que, para concentrar mas percarbonato en solución es necesario generarlo mediante la polarización galvanostatica del electrodo de DDB.

4.3.3 Generación galvanostática de percarbonato de sodio sobre DDB

Como se demostró anteriormente, es necesario un alto sobrepotencial para la formación anódica de percarbonato de sodio, ya que esta reacción se lleva a cabo durante la oxidación del agua. Por lo tanto, se cambió la forma de realizar los experimentos, de modo potencioestático a modo galvanostático, es decir, la electrolisis se lleva a cabo aplicando un pulso de corriente directa (i/A) sobre el electrodo de DDB.

Este cambio se hizo considerando además, que el diseño de celda de dos electrodos es más funcional y está presente en la mayoría de las aplicaciones de síntesis de oxidantes.

La corriente aplicada al sistema debe promover la electrolisis del agua, por lo que previamente se estudio el efecto que tiene la intensidad de corriente en la cantidad de percarbonato formado y en la eficiencia de corriente para producirlo.

Los ensayos se realizaron en una celda sin separación con un volumen de 100 mL con un arreglo de dos electrodos; en donde el DDB fue usado como ánodo y una barra de grafito se uso como cátodo. Para mayores detalles favor de ver la figura 3.4 A) de la sección experimental.

La electrólisis se realizo en una solución de Na_2CO_3 0.5M en ausencia de oxígeno para garantizar que no se forma peróxido en el cátodo. El intervalo de corrientes evaluadas fue de 0.05 a 0.28 A, con una duración de dos horas para cada ensayo. Al finalizar la polarización, se tomaron muestras de la solución y se cuantifico el oxidante formado con el método ya descrito anteriormente (KMnO_4). La eficiencia faradaica de corriente se calculó con la ecuación (57).

En donde, de acuerdo con mecanismo propuesto en las reacciones (4) y (5), el número de electrones intercambiados (n) necesarios para la formación de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ es igual a 2. El resto de los parámetros en la ecuación se han definido anteriormente.

En la grafica de la figura 4.13 se muestra el efecto de la intensidad de corriente (I) en la cantidad de PCS encontrado en la solución y la eficiencia de corriente con la que es producido.

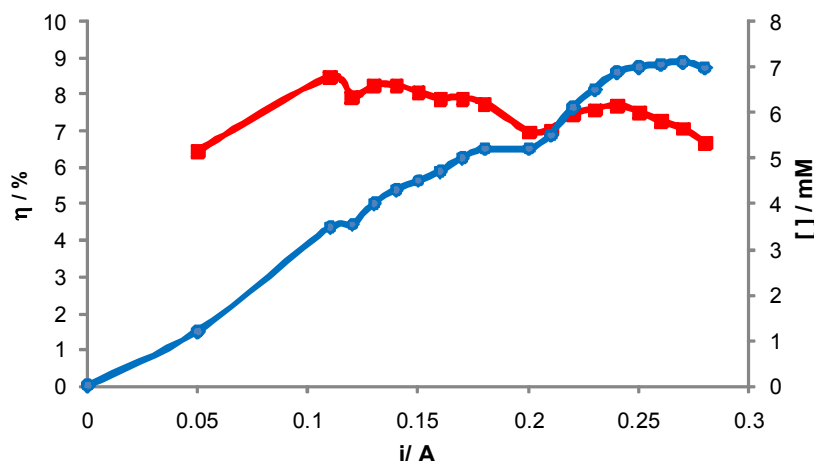


Figura 4.13. Efecto de la intensidad de corriente de polarización en la concentración de SPC y en la eficiencia de corriente para la generación del mismo. Celda de un solo compartimento en $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ sin estabilizador. Tiempo de polarización 2 horas para cada intensidad de corriente.

Se puede observar que la concentración aumenta conforme se incrementa la intensidad de corriente de polarización. El incremento se da prácticamente de manera lineal para intensidades de corriente de 0.05 a 0.24 A. Posterior a esta última intensidad de corriente, se detecta un comportamiento asintótico en la curva de la concentración, debido a que el PCS en la solución permanece constante en 7 mM. Sin embargo, la cantidad de oxidante generado en esta parte experimental representa más del doble del que se generó catódicamente en una celda sin membrana, cuyos valores se muestran en la figura 4.7.

Las eficiencias de corriente para la generación de percarbonato bajo estas condiciones experimentales (celda 1 compartimento en $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$) fueron inferiores al 9% para todas las intensidades aplicadas. Es importante recordar que estos valores se obtuvieron después de 2 horas de polarización y que, en este periodo la eficiencia no es la mejor con respecto al tiempo. Generalmente, las eficiencias de corriente más altas para la producción de oxidantes diversos mediante polarización de los electrodos, se registran durante los primeros 30 minutos de electrolisis [8,14,15].

La eficiencia anódica faradaica más alta se logró con 0.11 A., mostrando una tendencia decreciente para valores superiores de corriente, expresada en la línea de color rojo en la figura 4.13. Las eficiencias más bajas se obtuvieron cuando la concentración ya no se incrementa, por lo tanto no existe acumulación de percarbonato y la eficiencia decae considerablemente. Sin embargo, en el caso de esta investigación se le dio prioridad a aumentar la concentración de percarbonato contenido en la solución. Por lo tanto, los experimentos subsecuentes se realizaron a altos valores de corriente.

Por otro lado, los voltajes de celda registrados se encuentran en el intervalo de 4.1 a 5.2 volts para todas las intensidades de corriente aplicadas desde 0.05 a 0.28 A (ver figura 4.14). Estos altos sobre potenciales se deben a la naturaleza semiconductor del diamante. Además, de que garantiza que la reacción que predomina en este caso es la descarga de agua, generando radicales libres ($\cdot\text{OH}$). Esto implica a su vez que el percarbonato de sodio obtenido se forma por el mecanismo de oxidación por radicales libres.

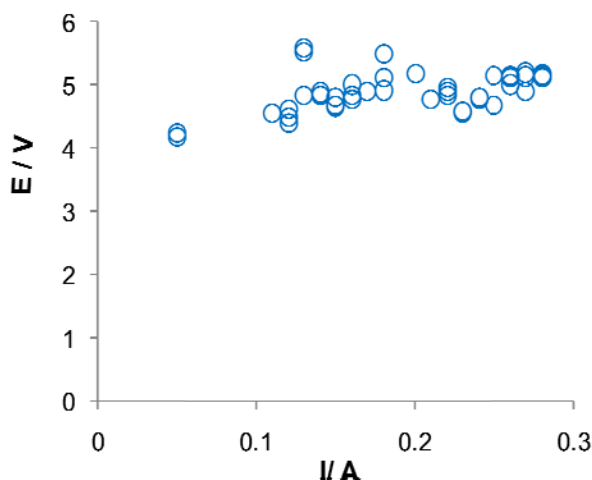


Figura 4.14. Potenciales de celda registrados durante la polarización de DDB con diferentes intensidades de corriente en solución Na_2CO_3 0.5M. Distancia entre electrodos 2 cm.

experimentales pueden atribuirse a la descomposición del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ por factores diversos: 1) reducción del oxidante en el cátodo; 2) descomposición del PCS por el incremento en la temperatura; 3) descomposición causada por iones metálicos como Fe^+ .

Una vez que se ha logrado la síntesis anódica de percarbonato de sodio, el siguiente paso en el desarrollo experimental de este proyecto es la optimización de las condiciones para la producción y acumulación de PCS, ya que como se ha visto las eficiencias para su producción anódica aún son muy bajas en esta fase de la investigación.

4.3.3.1 Evaluación y optimización de condiciones experimentales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos concernientes a la optimización de la síntesis anódica de PCS mediante la adición de metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) como agente estabilizador. Además de la separación del cátodo y del ánodo con la interposición de una membrana de intercambio catiónico entre ambos, que impide la migración y eventual destrucción de los productos generados en cada electrodo.

De manera similar a la síntesis catódica, en la síntesis anódica con DDB se monitoreó la concentración y la eficiencia de corriente con respecto al tiempo de polarización transcurrido.

4.3.3.1.1 Efecto del Agente estabilizador en celda de un sólo compartimento

En bibliografía se ha sugerido el uso de diversos agentes estabilizadores, EDTA, ortofosfato trisódico, metasilicato de sodio, entre otros^[8,17]. En esta investigación se ha elegido particularmente el Na_2SiO_3 por no interferir con el método de cuantificación del oxidante y por ofrecer un buen comportamiento respecto a la estabilización de H_2O_2 y PCS.

La concentración de metasilicato de sodio empleada en esta fase experimental fue de 4 g/L de solución de Na_2CO_3 0.5 M. Sin embargo, antes de iniciar la síntesis anódica es necesario asegurarse de que el metasilicato de sodio es estable electroquímicamente. En otras palabras, que no produce reacciones paralelas y/o no deseadas, asociadas a su oxidación y que pudieran afectar de alguna manera la eficiencia de corriente en el sistema. Por esta razón se llevaron a cabo voltametrías cíclicas en solución de carbonatos con y sin la adición de Na_2SiO_3 como estabilizador del percarbonato.

En los voltamogramas de la figura 4.15 resulta evidente que la adición de estabilizador en la solución de carbonatos no produce diferencias significativas respecto a la respuesta de la solución que solo contiene carbonatos. No se detectan picos asociados a procesos de oxido-reducción en los potenciales para la evolución de H_2 y oxidación del agua se pueden considerar iguales entre sí. Debido a que el Na_2SiO_3 no es una especie electroactiva bajo estas condiciones, la generación de radicales libres se lleva a cabo de la misma manera en presencia o ausencia del agente estabilizador.

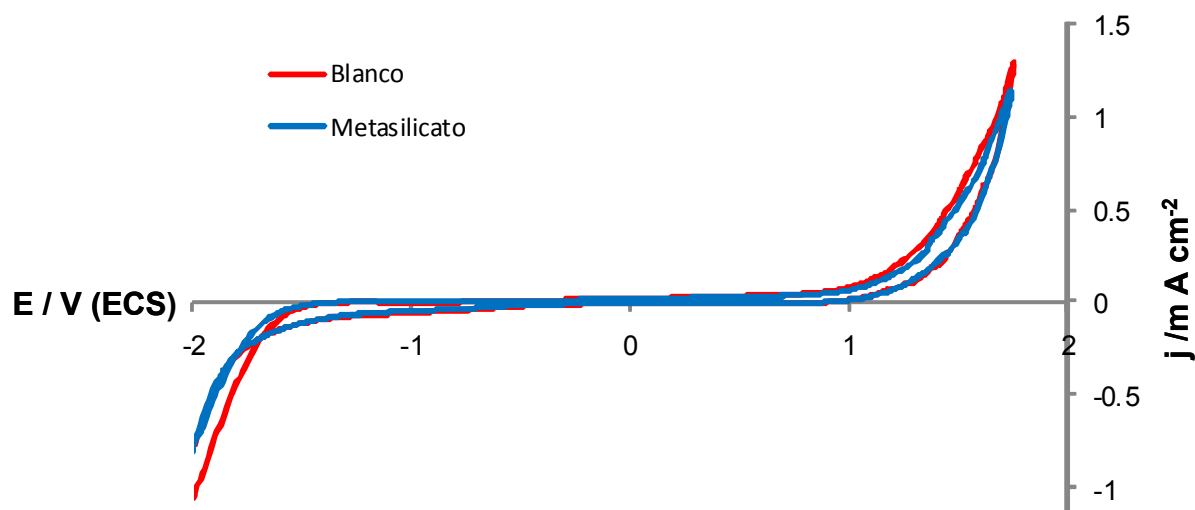


Figura 4.15. Voltamogramas cíclicos sobre DDB en solución Na_2CO_3 0.5 M en usencia de O_2 , con y sin la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 . Velocidad de barrido 50 mV/s.

Dando continuidad a los resultados obtenidos en solución 0.5M de Na_2CO_3 con y sin la adición de 4g/L de agente estabilizador, en esta sección experimental se utilizaron las mismas concentraciones para la síntesis de PCS. La celda usada para la síntesis fue de un sólo compartimento, el valor de la corriente de polarización se estableció en 0.25 A, en el cual se observa un máximo en la concentración de percarbonato formado bajo estas condiciones de acuerdo con los resultados presentados en la figura 4.13. El tiempo de polarización en cada ensayo (a partir de pruebas preliminares no mostradas en este documento) se fijó en 3 horas, ya que posterior a este tiempo la concentración del oxidante en la solución tiende a mantenerse constante. El muestreo se hizo a las 0.5, 1, 1.5, 2 y 3 horas de polarización.

En la figura 4.16 se muestra el comportamiento de generación de PCS y la eficiencia de corriente anódica con respecto al tiempo en solución 0.5 M de Na_2CO_3 con y sin estabilizador (4g/L). En esta grafica resulta muy evidente que en ambas condiciones evaluadas se exhibe el mismo comportamiento, tanto en la concentración como en la eficiencia de corriente, por lo que se puede deducir que resulta nulo el efecto del estabilizador bajo estas intensidades de corriente en una celda sin dividir.

Adicionalmente, en la misma figura se puede apreciar un incremento en la concentración de PCS en solución con respecto al tiempo en ambas soluciones. Sin embargo, el aumento no es constante durante las tres horas del ensayo; ya que durante los primeros 30 minutos se produce prácticamente el 50% del oxidante

contenido en la solución. Evidentemente, la eficiencia de corriente durante este periodo de tiempo es la más alta detectada en este sistema, alcanzando el 19.3%. A tiempo igual a una hora, la eficiencia de corriente disminuye de tal manera que la concentración solo se incrementa 2mM respecto la registrada a 30 minutos. Esto implica que durante la primera hora de electrolisis se genera el 73% del total de percarbonato en la solución con las mayores eficiencias de corriente. Así mismo, en ambas soluciones la eficiencia de corriente mantiene una tendencia a disminuir gradualmente durante todo el experimento hasta valores de tan solo 6.3% al finalizar el experimento.

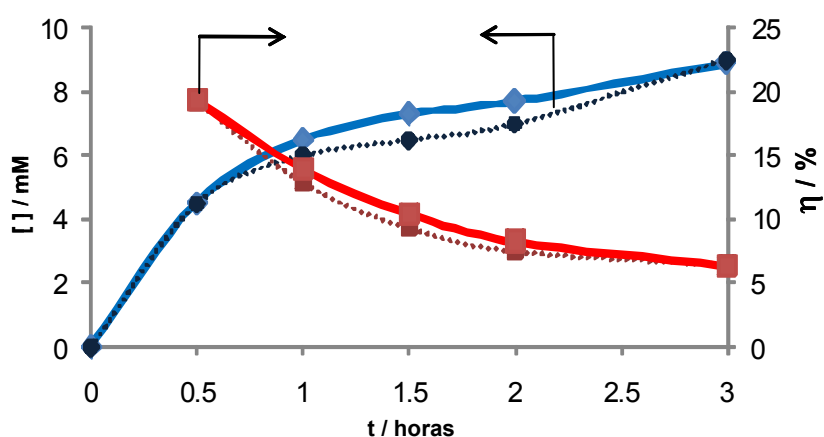


Figura 4.16.- Comportamiento de la concentración de percarbonato de sodio $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ (líneas azules) y de las eficiencias de corriente (líneas rojas) con respecto al tiempo durante la polarización anódica a 0.25 A sobre DDB (8cm^2). Las líneas sólidas representan solución de Na_2CO_3 con 4g/L de estabilizador y las líneas punteadas solución sin estabilizador.

Este comportamiento se atribuye a que el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ producido en el ánodo se descompone por reducción en el cátodo. O bien, a que a altas intensidades de corriente existe un aumento en la temperatura superficial del electrodo y eventualmente del seno de la solución, lo que afecta la estabilidad de los peroxocompuestos en general. Otro factor importante es la descomposición química del percarbonato de sodio ya formado, por algunos iones metálicos presentes en la solución y que potencializan su destrucción^[17].

Cuando la síntesis se efectúa bajo las mismas condiciones experimentales, pero con una solución con el doble de carbonatos, es decir una solución 1M de Na_2CO_3 se observa un comportamiento similar (datos no mostrados), al observado en solución 0.5M. Durante la primera hora de polarización se registra el 80% del total de la

concentración cuantificada después de 3 horas de polarización, llegando ésta a ser hasta 10.5 mM. Las eficiencias presentan, de igual forma, un comportamiento decreciente a medida que el tiempo transcurre, obteniéndose la mayor eficiencia a los 30 minutos de polarización (28.73%), la cual decae hasta 7.5% al finalizar el ensayo.

Se obtienen mejores rendimientos de corriente en una solución 1M de Na_2CO_3 . De tal manera que, la máxima concentración de SPC obtenida después de 3 horas de polarización logra incrementarse hasta en 1.5 mM. Se puede concluir entonces, a partir de las similitudes en el comportamiento de las eficiencias de corriente para ambas soluciones de carbonatos, que la disponibilidad de iones carbonato (CO_3^{2-}) no es un factor limitante para la producción de PCS. El descenso en las eficiencias con el paso del tiempo, es un factor que se atribuye mayoritariamente a dos factores: 1) reducción en el cátodo 2) descomposición debida a la temperatura.

Por lo que se propone el uso de una celda con compartimentos separados para lograr mejores eficiencias de corriente y por ende mayor producción y acumulación del oxidante por la vía anódica.

4.3.3.1.2 Síntesis anódica en celda de dos compartimentos separados (DDB ánodo, barra de grafito cátodo)

Para el desarrollo de esta fase experimental se empleo la celda de dos compartimentos con el arreglo que se muestra en la figura 3.4 B). Como cátodo de usa una barra de grafito, y DDB como ánodo, los cuales están separados por una membrana de intercambio cationico Asahi®.

Se prevé que el uso de este dispositivo separador proporcione una barrera que impida el paso de iones de percarbonato $\text{C}_2\text{O}_6^{-2}$ formados en el ánodo hacia el cátodo con una eventual descomposición por reducción. Y de manera contraria, en el caso de tener una acumulación de H_2O_2 en el lado catódico, evitar la oxidación sobre el electrodo de diamante. Además, este tipo de membrana permite que los protones (H^+) generados en el ánodo durante la descarga del agua, puedan migrar hacia el catolito en donde son empleados para la formación de moléculas de H_2O_2 .

Se compararon diferentes condiciones experimentales en una solución 1 M de Na_2CO_3 , las cuales fueron:

- 1) celda sin membrana
- 2) celda con membrana
- 3) celda con membrana y 4g/L de Na_2SiO_3 .

En estos ensayos únicamente se considero el compartimento anódico de la celda para el cálculo de la concentración de PCS y de la eficiencia de corriente.

Se puede notar en la grafica 4.17 que la concentración de percarbonato al final de la polarización se ha incrementado en 4.5 mmoles por litro respecto a la celda sin dividir; incremento que representa un 45%. Sin embargo, a tiempos mayores a 1.5 horas se observa una tendencia a llegar a un máximo (como en los casos anteriores) en donde la cantidad de PCS permanece constante, aunque no es tan evidente el cambio pendiente en la misma curva. Por otro lado, la combinación de la membrana y la adición del agente estabilizador tiene un efecto sinérgico entre ambos, lo que se ve reflejado en la concentración que se obtiene al final de la electrolisis llegando a los 26.5 mM.

En este caso, la pendiente de la curva de $[]$ vs t permanece prácticamente constante desde el inicio ($t=0$) hasta 1.5 horas, lo que indica que la concentración se incrementa de manera lineal respecto al tiempo en ese periodo. Posteriormente, se observa una disminución en la pendiente, de tal modo que los incrementos de concentración son inferiores durante el resto del experimento.

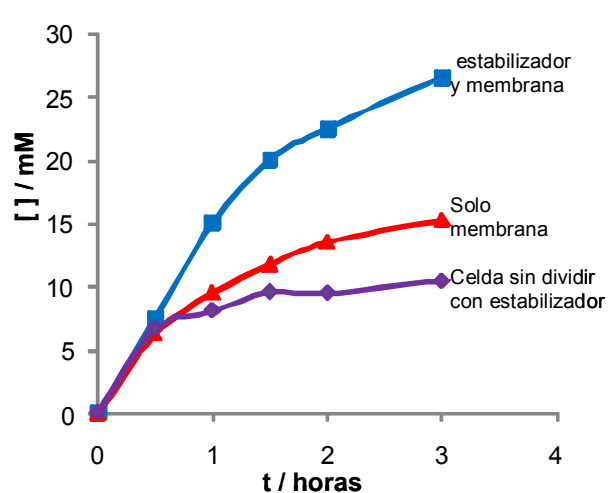


Figura 4.17. Comparación de diferentes condiciones experimentales para síntesis anódica de PCS en solución 1M Na_2CO_3 sobre DDB a 0.25A.

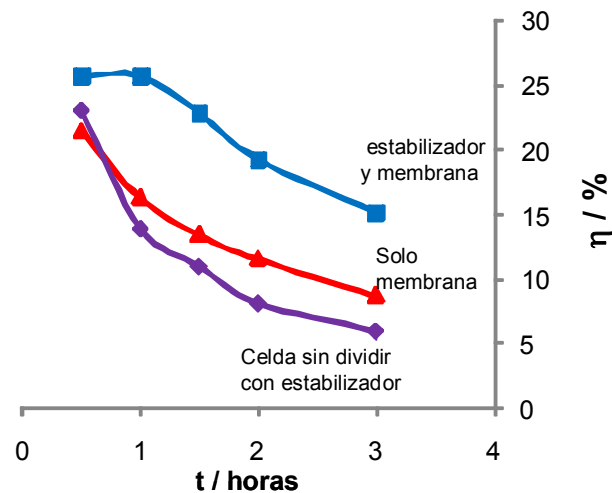


Figura 4.18. Eficiencias de corriente para obtención de PCS para diferentes condiciones en solución 1M Na_2CO_3 .

Para todos los casos estudiados (ver figura 4.18), las mayores eficiencias de corriente, se obtuvieron durante los primeros minutos de polarización, posteriormente existe una tendencia a disminuir con el paso del tiempo. Sin embargo, pese a este comportamiento, se observa que cuando el electrodo de diamante y el de grafito se encuentran separados se obtienen mayores porcentajes de eficiencia de corriente hasta en un 2.7% durante prácticamente todo el experimento, en relación con el mismo experimento pero sin membrana.

En la misma grafica se observa a simple vista el efecto que ofrecen la membrana y el estabilizador cuando se encuentran juntos, permitiendo obtener eficiencias de corriente ligeramente superiores a 25%. Este valor se mantiene constante durante la primera hora de polarización, para posteriormente disminuir hasta 15% prácticamente con la misma pendiente que en el ensayo sin estabilizador.

Estos resultados sugieren, que en la celda en la que no están separados los electrodos, la cantidad de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ que se descompone por reducción en el cátodo es la misma, independientemente de si se encuentra estabilizado o no. Y que la membrana, aunque previene una descomposición del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ en el cátodo, no detiene la descomposición térmica y química del percarbonato en la solución. Por lo que se concluye que para obtener las mejores condiciones experimentales en la síntesis anódica y catódica, es necesario el uso de la membrana de intercambio catiónico y la adición de Na_2SiO_3 como estabilizador.

Sin embargo, es necesario establecer una relación entre los parámetros hasta ahora estudiados en función de la concentración de la solución de carbonatos a partir de la cual, se sintetiza percarbonato de sodio. Considerando además las condiciones hasta ahora encontradas experimentalmente, más favorables para la síntesis, es decir, con el uso de la celda de dos compartimentos y con la adición de 4 g/L de estabilizador, aplicando una intensidad de corriente de 0.25 A para todos los ensayos. Se evalúa entonces la concentración de carbonatos en la solución, usando soluciones 0.5M, 1M y 2 N de Na_2CO_3 .

Como se lo demuestra la figura 4.19, una mayor concentración de CO_3^{2-} en solución permite obtener una concentración mayor de percarbonato. Con 0.5M se puede notar que después de una hora de electrólisis no se presenta un aumento en la concentración de oxidante. Estableciéndose ésta alrededor de 10 mM, valores que son superados en más del 100% al duplicar la concentración de Na_2CO_3 , es decir en una

solución 1M. Sin embargo, la diferencia existente entre usar una solución 1 M y una 2M es de apenas 3.5 mM después de tres horas de polarización. Lo que se refleja en las eficiencias de corriente, en donde una solución 2M es 2 puntos más eficiente en la escala porcentual respecto a la solución 1M (ver figura 4.20).

Aparentemente, puede ser factible emplear una solución 2M para la síntesis electroquímica de percarbonato de sodio. Sin embargo, es importante recordar que el oxidante es la sustancia activa del percarbonato de sodio, en este caso es el oxígeno activo presente en la solución.

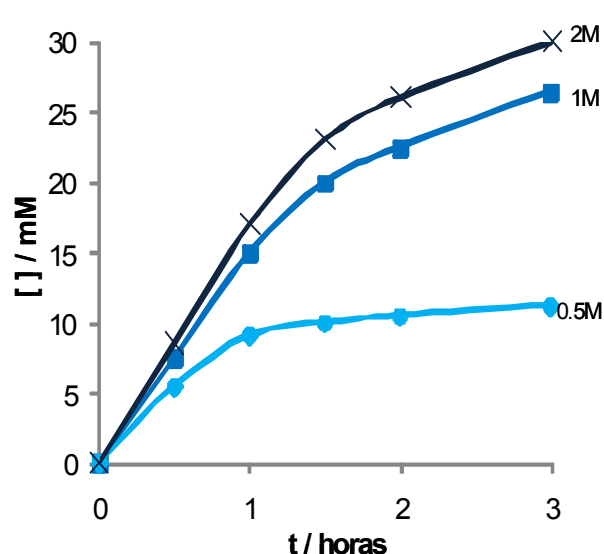


Figura 4.19. Concentraciones de PCS anódico en función de la concentración de Na_2CO_3 . Intensidad de corriente 0.25 A sobre DDB en celda con membrana.

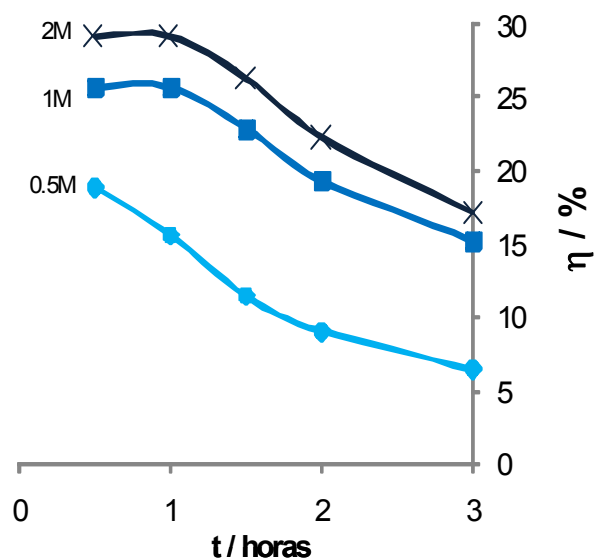


Figura 4.20. Eficiencias de corriente para síntesis de PCS en diferentes concentraciones de Na_2CO_3 . Intensidad de corriente 0.25 A sobre DDB en celda con membrana.

El oxígeno activo se define como la mezcla del poder oxidante de compuestos inorgánicos como perboratos, percarbonatos o peróxidos, los cuales liberan peróxido de hidrógeno en soluciones acidas. Y se expresa en términos de oxígeno con gramos de peso equivalente igual a 8.00 (P.M./2). Este puede calcularse con la siguiente ecuación^[18]:

$$O\% = \left[\left((V - B) N A x \frac{0.008}{W} \right) \right] \times 100 \quad (58)$$

En donde **O%** representa el porcentaje en peso de oxígeno activo, V es el volumen requerido del titulante en mililitros, B es el volumen del titulante en mililitros empleado

para el blanco, N indica la normalidad del titulante, A es un factor adimensional de alícuota y W corresponde a los gramos de muestra empleados.

Para efectos de estudiar el O% en solución acuosa, el valor de W fue tomado a partir de los moles de Na₂CO₃ contenidos en la muestra. Considerando entonces, a W como los gramos contenidos en cada volumen de muestra calculados a partir de la molaridad. La cuantificación del contenido de oxígeno activo en la solución, se realizó en las muestras obtenidas después de 3 horas de polarización. El porcentaje en peso de oxígeno activo, la eficiencia de corriente y la respectiva concentración de PCS se expresan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Concentración de PCS, contenido de oxígeno activo y eficiencia de corriente después de 3 horas de polarización sobre DDB.

Na ₂ CO ₃	0.5M	1M	2M
[Na ₂ C ₂ O ₆] mM	11.25	26.5	30
% O	0.171	0.404	0.243
η	6.42	15.13	17.13

De acuerdo con esta tabla, la concentración de PCS y la eficiencia de corriente aumentan con la concentración de Na₂CO₃ en solución. Los valores para concentración de PCS y eficiencia de corriente obtenidos en solución 1M Na₂CO₃ son superiores en más del doble a los que se obtuvieron usando una solución 0.5 M. Siguiendo esta tendencia se esperaría que los valores obtenidos en una solución 2M duplicaran a los obtenidos con la solución 1M, sin embargo los resultados muestran solo un incremento de 3.5 mM de PCS y de 2% en la eficiencia de corriente en una solución 2M.

Por otro lado, los valores de oxígeno activo O%, obtenidos a partir la relación de los gramos de oxidante entre los gramos de muestra (ecuación (58)) señalan que se obtiene mayor poder oxidante en peso, en una solución 1M con un valor de 0.404%. Ya que cuando se sintetiza PCS en una solución 2 M, los gramos de la muestra se duplican, pero el contenido de oxidante en la muestra no guarda esta proporción, haciendo que el resultado de esta relación sea inferior (0.243 %). En el caso de la síntesis en una solución 0.5 M, el contenido de oxidante inferior en más del 50%, respecto al que se obtiene en una solución 1M, por lo tanto el porcentaje de oxígeno activo también es inferior

Con base en los resultados hasta ahora obtenidos, se estandarizó el uso de la membrana y de una solución 1M de Na_2CO_3 para los experimentos subsecuentes. Sin embargo, aún falta por determinar el efecto estabilizador que tiene la cantidad adicionada de metasilicato de sodio Na_2SiO_3 , en la síntesis anódica de percarbonato de sodio, así como en la eventual estabilización durante su almacenamiento.

4.4 Evaluación del tiempo de vida del percarbonato de sodio anódico

Para valorar la estabilidad que el metasilicato de sodio le confiere al PCS, primeramente se evaluaron diferentes cantidades del estabilizador agregado a la solución de Na_2CO_3 1M, las cantidades de Na_2SiO_3 evaluadas fueron 0, 2, 4 y 6 gramos por litro. Posteriormente se hizo una comparación de su efecto en soluciones 0.5M y 1M de Na_2CO_3 con la adición o no, de 4 g/L de estabilizador. Esto con el objeto de determinar si la estabilidad está dada en función de la concentración molar de la solución de Na_2CO_3 .

Primeramente se sintetizó PCS en las soluciones electrolíticas arriba descritas, para ello se utilizó la celda de 2 compartimentos; usando DDB como ánodo y una barra de grafito como cátodo. La polarización se llevó a cabo aplicando una intensidad de corriente de 0.25 A durante 2 horas. Posterior a la electrolisis, se tomaron 5 ml de muestra para evaluar la concentración de percarbonato a $t=0$, el resto de la solución se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente.

En la tabla 4.6 se muestran las concentraciones iniciales (a $t = 0$) de SPC para cada una de las condiciones experimentales. Aparentemente al finalizar la polarización, los mejores resultados son proporcionados por la adición de 2 g/L de metasilicato en 1M de carbonatos, ya que la cantidad de percarbonato encontrada fue de 26.6 mM, en tanto que en ausencia de estabilizador la máxima concentración obtenida de PCS fue de 17.5 mM.

Tabla 4.6. Concentraciones de PCS en solución después de 2 horas de polarización a 0.25 A en una celda de dos compartimentos usando diferentes soluciones electrolíticas de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$.

Solución $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	1M + 0g/L	1M + 2g/L	1M + 4g/L	1M + 6g/L	0.5M + 0g/L	0.5M + 4g/L
$[\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6]/ \text{mM}$	17.5	26.6	22.5	24.5	12	15

Posteriormente se cuantificó el contenido de oxidante en la solución almacenada. Se tomaron muestras durante diferentes periodos de tiempo (días), obteniendo de esta forma el tiempo de vida media, definido como el tiempo en el que ha desaparecido el 50% del oxidante en la solución. En las figuras 4.21 y 4.22 en el eje de las “Y”, 100% representa la concentración molar inicial para cada una de las condiciones experimentales; dichos valores se muestran en la tabla 4.6. En los recuadros de cada figura se muestra el respectivo tiempo de vida medio de cada una de ellas.

En la figura 4.21 se observa que el percarbonato de sodio sin estabilizador tiene un tiempo de vida corto y que mas del 90% de él desaparece durante las 36 horas posteriores a su síntesis; con un tiempo de vida media de apenas 0.58 días. En el caso contrario, cuando se adicionan 6 g/L de estabilizador a la solución de carbonatos, se forma un precipitado blanco después de 24 horas de almacenamiento. Este precipitado fue separado, filtrado y secado hasta obtener un polvo. Este polvo no presentó ningún poder oxidante (por titulación con KMnO_4), así como tampoco una estructura cristalina detectable mediante la técnica de Difractometría de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés). En este caso, el oxidante en solución tiene un tiempo de vida media de 1.38 días. De acuerdo con los resultados de esta figura, se puede deducir que el percarbonato de sodio no es estable, incluso cuando se ha añadido estabilizador

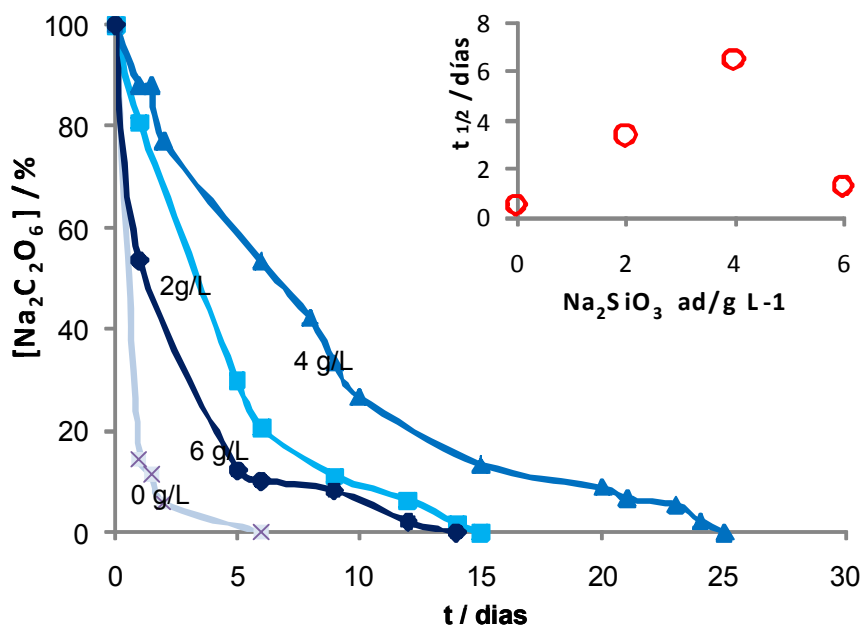


Figura 4.21. Efecto de la cantidad de Na_2SiO_3 , en el tiempo de vida del percarbonato en solución acuosa y el respectivo tiempo de vida media.

La adición de 2 g/L de metasilicato de sodio no es suficiente para la estabilización de todo el percarbonato generado. No obstante el tiempo de vida medio del oxidante se incrementa hasta 3.4 días. Por otro lado, el tiempo de vida media mas grande para el percarbonato de sodio en solución se obtuvo con la adición de 4 g/L, el cual fue de 6.5 días.

Por otra parte, en la figura 4.22 se compara la estabilidad en una solución 0.5 M y 1M de Na_2CO_3 en ausencia y con la adición de 4 g/L de metasilicato. En las soluciones en donde esta ausente el estabilizador, la descomposición del oxidante ocurre en el mismo periodo de tiempo, desapareciendo por completo antes de 6 días. El tiempo de vida medio es inferior a 0.65 días en ambos casos. En tanto que las muestras con estabilizador presentan el mismo comportamiento entre ellas, con pendientes de descomposición y tiempos de vida muy similares. Los tiempos de vida media varían de 6.5 y 4.5 días respectivamente para las soluciones 1M y 0.5, ambas con 4 g/L de metasilicato. La diferencia en el tiempo de vida media se atribuye a que la concentración inicial de PCS es mayor en la solución 1M, haciendo detectable el oxidante por un lapso de tiempo más prolongado.

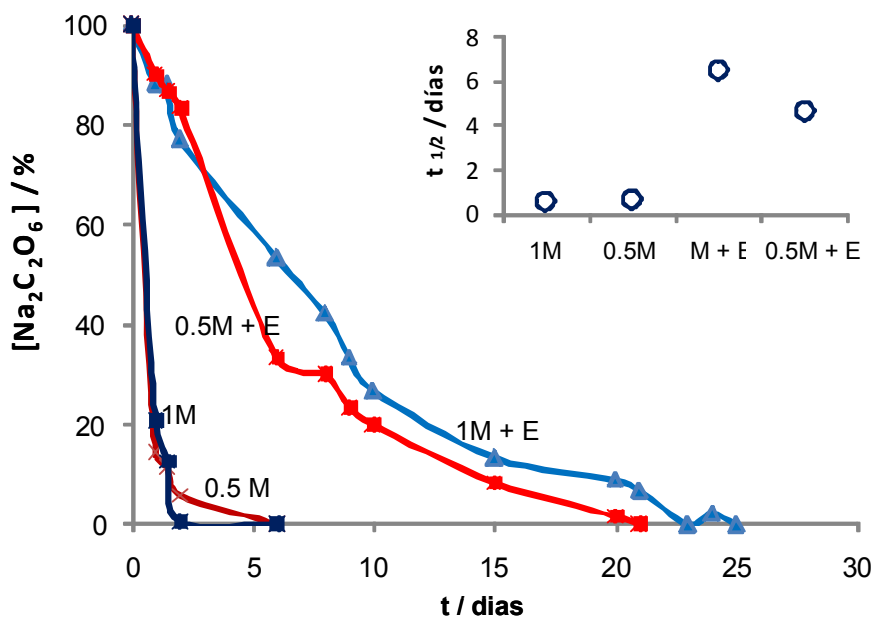


Figura 4.22. Comparativo entre la estabilidad de PCS en solución 0.5 M y 1M en ausencia y con 4 g/L de estabilizador. En el recuadro se muestra el tiempo de vida media del oxidante.

Cabe destacar que en estas condiciones experimentales no se detectó la formación de ningún tipo de precipitado en las muestras, durante todo el periodo de tiempo que se mantuvieron almacenadas (25 días).

Se puede concluir entonces, que la cantidad adicionada depende del volumen de la solución y no de la concentración de carbonatos, es decir que, la cantidad adicionada se debe hacer en gramos por litro de disolución y no en gramos por mol de carbonatos. Esto implica que la concentración óptima de estabilizador que se debe adicionar a la solución es de 4 g/L, con la cuál no se genera la mayor concentración de oxidante pero se logra extender su tiempo de vida considerablemente.

Definitivamente, con la adición de esta cantidad de Na_2SiO_3 aumenta la estabilidad del PCS durante la electrolisis y durante su almacenamiento. Aunque no es un objetivo primordial el almacenamiento del producto, se realizaron estas pruebas ya que no existe evidencia en literatura de este comportamiento.

Además, es importante mencionar que en el lado anódico de la celda, se detectaron pequeñas cantidades de oxidante, sin embargo, en ningún caso de esta serie experimental fueron mayores a 2 mM. Lo que supone que existe la formación de H_2O_2 , sin embargo, se descompone por reducción en el mismo cátodo.

4.5 Reducción de percarbonato de sodio

Posterior a la electrogeneración anódica de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, al hacer voltametrías cíclicas y lineales en la solución resultante, se detectó la presencia de un pico a potenciales negativos relativamente cercanos a la evolución de hidrógeno. La respuesta en la corriente de este pico se incrementa con la concentración de percarbonato en la solución usando electrodos, tanto de diamante (DDB) como de carbón vítreo (CV). En la figura 4.23 se presentan los voltamogramas lineales obtenidos sobre CV con concentraciones de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ de 21, 33 y 35 mM. La celda que se empleó es una celda convencional de tres electrodos usando un cátodo de grafito y ECS como referencia. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s.

Como ya se mencionó, el tamaño del pico de reducción se incrementa con la concentración del percarbonato. Aunque la relación de la corriente en función de la concentración no es lineal, este pico se atribuye a la reducción del percarbonato. Proceso que esta controlado por corriente difusional, como así lo demuestran los resultados obtenidos con la técnica de disco rotatorio obtenidos a partir de estas soluciones con percarbonato.

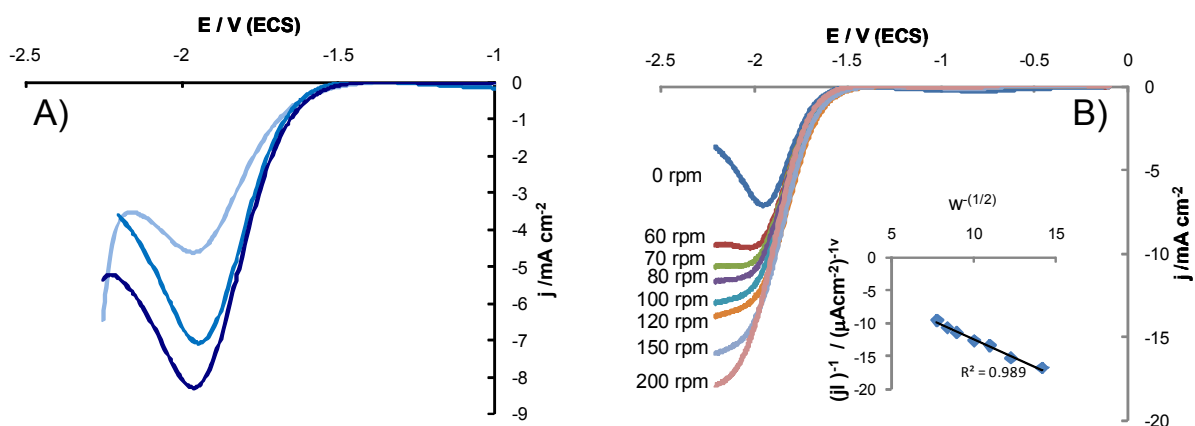


Figura 4.23. Voltamogramas lineales sobre CV en solución 1M de Na_2CO_3 ; A) con diferentes concentraciones de PCS $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Velocidad de barrido 10 mV/s. B) Corrientes limite con 33 mM de PCS a diferentes velocidades de rotación. Velocidad de barrido 10 mV/s.

En la figura 4.23 B) se muestra la familia de voltamogramas obtenida únicamente con la concentración de 33mM de PCS con diferentes velocidades de rotación. Se puede observar en todas las curvas (con excepción de $w = 0$ rpm), la presencia de la meseta difusional, comenzando a partir del potencial cercano a 2 V. La corriente limite se incrementa con la velocidad angular (W), de tal manera que el coeficiente de correlación entre el inverso de la densidad de corriente limite ($\frac{1}{i_l}$) contra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($W^{1/2}$) es muy cercano a la unidad.

Comparativamente, se realizaron voltametrías cíclicas en una solución de Na_2CO_3 con la adición de H_2O_2 , y de una solución de $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (Aldrich®), los voltamogramas obtenidos se muestran en la figura 4.24. Se puede observar que el potencial en el que aparece el pico para las soluciones que contienen peróxido de hidrógeno y percarbonato en la formula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ son iguales. No así, en la solución que contiene $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Respuestas similares han sido obtenidos con la presencia de peroxodisulfato $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [19], un oxidante generado a base de H_2SO_4 en un proceso de oxidación similar al percarbonato aquí propuesto. Por lo que resulta evidente la reducción del percarbonato.

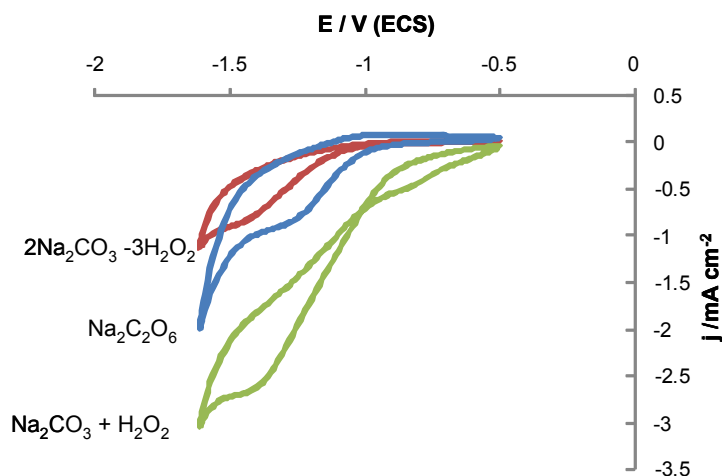


Figura 4.24. Reducción de percarbonato de sodio: $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ (Aldrich ®), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ sintetizado anódicamente y peróxido de hidrógeno H_2O_2 en solución $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$ sobre electrodo de DDB.

Además, la diferencia en el potencial en el que se presentan los picos de la figura indica que, en las soluciones que contienen H_2O_2 ó $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$, el pico representa la reducción del peróxido de hidrógeno a través del siguiente mecanismo:



En tanto que el percarbonato electroquímico ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$) se reduce por un mecanismo diferente, de acuerdo a la reacción (46) ^[20]:



Sin embargo, Osetrova y colaboradores ⁽²¹⁾ sugieren la formación de diversos compuestos como metano, etileno y formaldehído durante la reducción del K_2CO_3 , por lo que los autores proponen que el $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ producido en el ánodo, se reduce mediante un mecanismo más complejo, en el que el percarbonato no solo es reducido a iones carbonato, sino que también a diferentes productos orgánicos de reacción.

Por otro lado, la implementación de un cuarto electrodo en el sistema permite censar la electrogeneración *in situ* del percarbonato de sodio. La implementación se llevó a cabo con el arreglo que se muestra en la figura 3.5 en donde W1 DDB (se hace el barrido de potencial) W2 DDB (se mantiene fijo el potencial a -1.45V), CE es el contra electrodo de grafito ubicado en el compartimento catódico de la celda, y ECS es el electrodo de referencia.

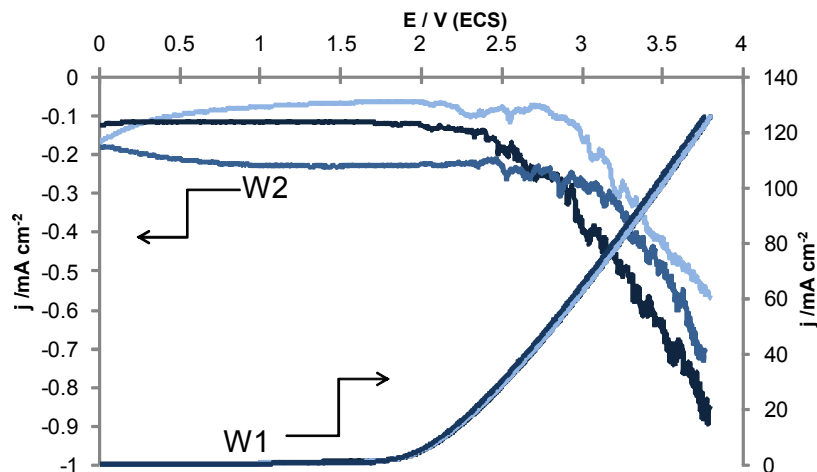


Figura 4.25. Voltametrías lineales con W1 y W2, DDB vs DDB en solución acuosa de Na_2CO_3 1M con la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 . Velocidad de barrido W1 10 mV/s, el potencial se fijó en W2 a -1.45 V vs ECS.

En la parte inferior de la figura 4.25 se presentan las curvas de polarización a 10 mV/s sobre DDB, en tanto que en la parte superior se presentan las respuestas simultáneas de corriente de reducción del percarbonato generado sobre el diamante. No se observa la existencia de una respuesta considerable en W2 antes de llevarse a cabo la electrolisis del agua en W1. Al iniciarse la oxidación del agua vía radicales libres en el electrodo de diamante W1, se forma el percarbonato de sodio que posteriormente es llevado por difusión hacia el electrodo W2 en donde es reducido, con el consecuente incremento de corriente de reducción en el electrodo.

A partir de los resultados obtenidos con los electrodos de DDB y CV en esta parte experimental, se puede concluir que el mecanismo para la reducción del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ es un proceso controlado por difusión, y que presenta un mecanismo diferente al del $3\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}3\text{H}_2\text{O}_2$ y H_2O_2 . En cuanto a la detección *in situ* del percarbonato se puede decir que el percarbonato es producido durante la electrolisis de agua debido a que no se detecta su presencia en el electrodo W2 hasta cuando se lleva a cabo la oxidación del medio con la formación de radicales libres $\cdot\text{OH}$. El significativo aumento en la corriente del electrodo W2 es evidencia de la presencia del percarbonato y de su reducción. Por lo que éste puede ser un método para la detección cualitativa y cuantitativa de PCS en solución, haciendo los estudios necesarios (no generados ni presentados en esta tesis).

4.6 Evaluación de ánodos de TiO_2 para síntesis electroquímica de percarbonato de sodio

Otra parte importante de este proyecto de investigación, es el uso de otros materiales de electrodo (particularmente ánodos), los cuales pueden ofrecer alternativas viables para la síntesis de percarbonato de sodio. Por tal motivo se sugirió la utilización de electrodos de dióxido de titanio (TiO_2), ya que este tipo de semiconductores tienen la capacidad de formar radicales libres ya sea mediante la fotólisis del agua o bien, usándolos únicamente como ánodos durante la electrolisis del agua.

4.6.1. Caracterización de electrodos

Los electrodos de TiO_2 se sintetizaron mediante depósitos electroforéticos como se explica en la metodología del capítulo anterior y más detalladamente en la sección de anexos. Los electrodos así obtenidos, se caracterizaron usando distintas técnicas, como micrografías SEM, microanálisis EDS y espectrofotometría de infrarrojo (IR). Además de la técnica electroquímica de voltametría cíclica (VC).

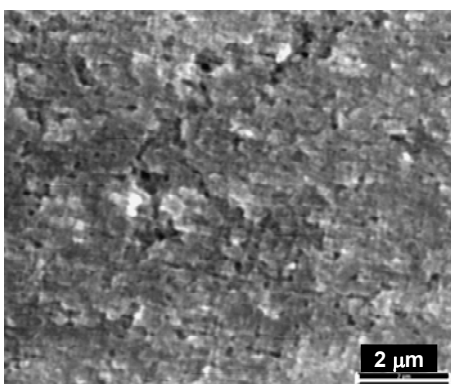


Figura 4.26. Micrografía SEM electrodo de TiO_2
10,000 X.

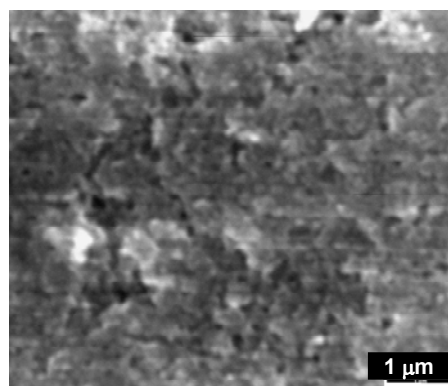


Figura 4.27. Micrografía SEM electrodo de TiO_2
15,000 X.

En la figuras 4.26 y 4.27 se muestran las imágenes SEM de los electrodos de TiO_2 preparados por electroforesis; las imágenes fueron obtenidas a 10 000 y 15 000 aumentos. En ellas es posible apreciar que se ha obtenido una película con una alta rugosidad que cubre toda la superficie del vidrio conductor. Lo que es indicio de la gran

superficie que ofrecen este tipo de electrodos y que es potencialmente una gran área electroactiva. En tanto que, en los microanálisis EDS mostrados en la figura 4.28 se demuestra que el deposito es netamente de oxido de titanio al encontrarse un alto contenido de oxígeno y titanio.

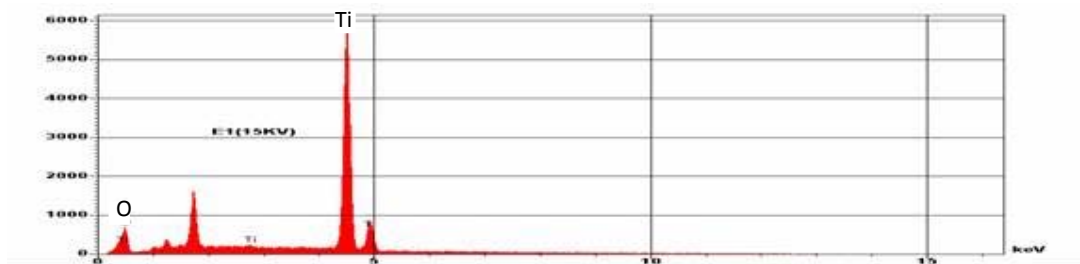


Figura 4.28. Microanálisis EDS de electrodo de TiO_2 , hecho mediante deposición electroforética de partículas de TiO_2 sobre vidrio conductor.

corresponden a muestras diferentes. No obstante, es notoria la similitud existente entre ellas y que en todos los casos se aprecia la banda de absorción característica del TiO_2 alrededor de 640 cm^{-1} producida por la excitación del enlace Ti-O-Ti, también puede observarse la banda de vibración de estiramiento característica del enlace O-H de hidroxilo en 3414 cm^{-1} [22].

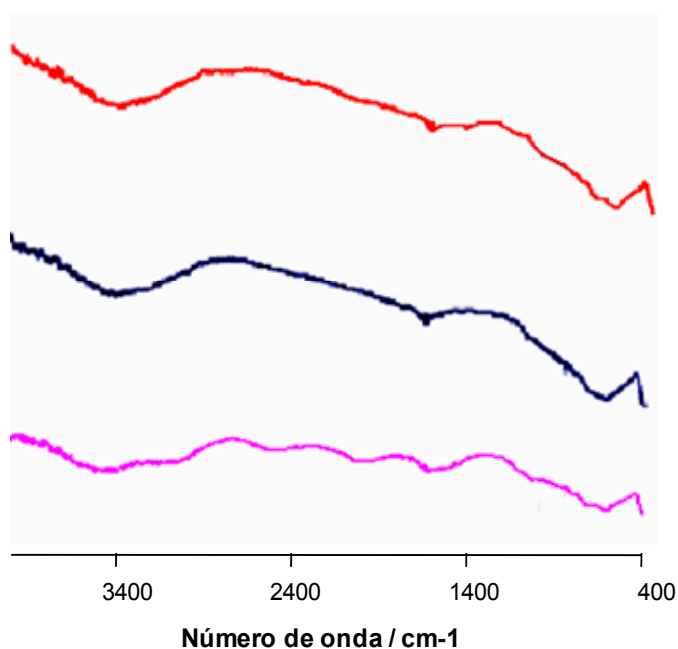


Figura 4.29. Espectro IR de electrodos de TiO_2 obtenidos mediante deposición electroforética.

Posteriormente se procedió a caracterizar electroquímicamente los electrodos de TiO_2 por medio de voltametrías cíclicas en solución de H_2SO_4 0.5M en ausencia de oxígeno.

En la figura 4.30 se muestran los voltamogramas cíclicos de los electrodos de dióxido de titanio en medio ácido. Se asegura que la fabricación de los electrodos sea repetible, ya que las áreas electroactivas de los electrodos tienen poca variación entre sí.

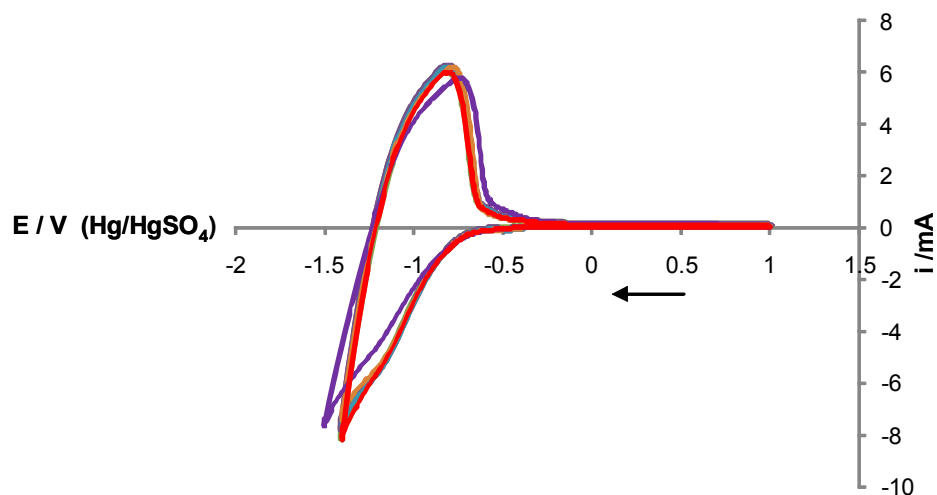


Figura 4.30. Voltamograma cíclico en H_2SO_4 0.5 M de electrodos de TiO_2 obtenidos por deposición electroforética.

Previo a la generación del percarbonato, se verificó la ventana de potencial que ofrecen los electrodos obtenidos en el laboratorio, en una solución de carbonatos. En la figura 4.31 se presenta el voltamograma cíclico en solución 1M Na_2CO_3 + 4g/L de Na_2SiO_3 . A potenciales negativos se observa la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, en la que cual, la desorción es de menor magnitud. Por el contrario, en sentido anódico, no se observan picos asociados a la oxidación de especie alguna, salvo la oxidación del medio, que ocurre a un potencial cercano a 1 V (ECS). Se puede observar además que el metasilicato de sodio Na_2SiO_3 no es una especie electroactiva de dentro de la ventana de potencial presentada por los electrodos.

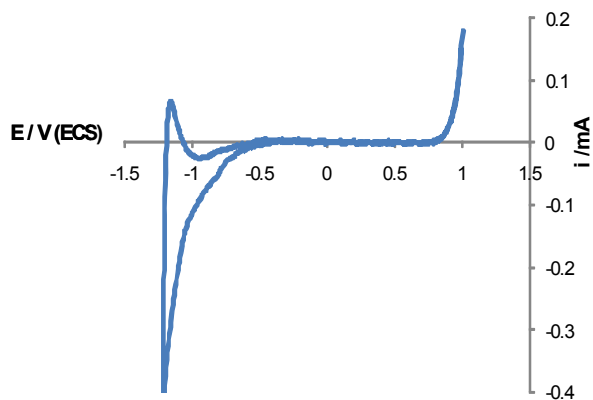


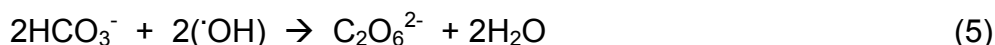
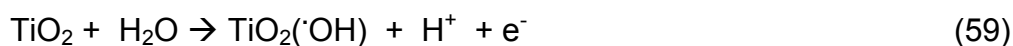
Figura 4.31. Voltametría cíclica en Na_2CO_3 1 M + 4 g/L de Na_2SiO_3 , en ausencia de oxígeno sobre TiO_2 montado sobre vidrio conductor. Velocidad de barrido 50 mV/s.

4.6.2. Síntesis electroquímica de PCS con ánodos de TiO₂

La síntesis anódica de percarbonato de sodio se efectuó usando los electrodos de TiO₂ únicamente como ánodos, es decir, sin ser iluminados en la región del espectro ultravioleta. Se emplearon para ello, 20 ml de solución 1 M o bien 0.5 M Na₂CO₃ ambas con 4g/L de estabilizador y en ausencia de O₂. El arreglo de la celda fue de dos electrodos sin membrana (ver figura 3.6), usando como ánodo el TiO₂ y como cátodo una barra de grafito; las corrientes aplicadas este caso fueron de 0.075, 0.05 y 0.025 A para ambas soluciones electrolíticas durante 2 horas como tiempo estandarizado.

Al finalizar la electrolisis se tomó como muestra el contenido total de la celda y se cuantificó la concentración de percarbonato y la eficiencia de corriente. Los valores obtenidos para ambos parámetros, poseen el mismo orden de magnitud, por lo que se generó un grafico como el que se presenta en la figura 4.32. En donde se comparan las concentraciones ([] / mM) en las columnas en color azul y las eficiencias de corriente (η / %) en las columnas en color rojo, para soluciones 0.5 y 1 M de Na₂CO₃ + 4 g/L de Na₂SiO₃.

Es evidente la presencia de percarbonato de sodio sintetizado durante la oxidación del agua sobre ánodos de dióxido de titanio. El mecanismo que se propone para la formación de este oxidante es a través de los radicales libres formados sobre la superficie del electrodo de acuerdo a las siguientes reacciones:



Ya que como se ha vio en el capítulo II de este documento, los electrodos de TiO₂ tienen la capacidad de formar radicales libres ($\cdot\text{OH}$) durante la oxidación del agua. Posteriormente, los radicales libres oxidan al carbonato, con la consecuente formación de Na₂C₂O₆ en solución de Na₂CO₃.

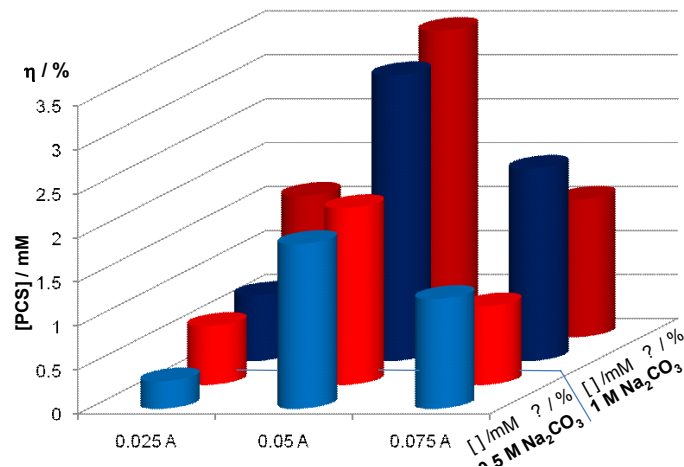


Figura 4.32. Concentraciones de PCS y eficiencias de corriente de polarización durante 2 horas a diferentes intensidades de corriente. Las columnas azules representan concentración [], y las rojas la eficiencia. El eje Y expresa la concentración de PCS ($[Na_2C_2O_6] / mM$) y la eficiencia de corriente ($\eta / \%$)

Comparativamente, la molaridad de la solución de carbonatos tiene influencia en la cantidad de PCS formado y por ende en la eficiencia de corriente. Se obtuvieron concentraciones de oxidante mayores en una solución 1M de carbonatos, ya que en todos los casos estudiados la cantidad del oxidante en solución 1M fue más del doble del que se obtuvo en una solución 0.5 M de Na₂CO₃ bajo las mismas condiciones experimentales. Por lo tanto las eficiencias de corriente siguen un comportamiento similar, haciendo la síntesis de PCS más eficiente en solución 1M.

Con respecto a las intensidades de corriente aplicadas, las concentraciones máximas de PCS fueron 3.25 mM con una eficiencia de 3.48% aplicando una intensidad de corriente de 0.05 A durante 2 horas en una solución 1M.

Sin embargo, la concentración es inferior cuando la densidad de corriente aplicada es de 0.025 A obteniéndose solo 1.6 mM con la misma concentración del electrolito (1M). Esto puede atribuirse a que no se suministra suficiente energía al sistema para la que la producción de radicales libres sea la necesaria para promover mayor concentración de percarbonato.

Por otro lado, una mayor energía suministrada al sistema no garantiza un aumento en la concentración del percarbonato de sodio sintetizado, como podría esperarse. Pues de acuerdo con el comportamiento del sistema al aplicar las intensidades de corriente

de 0.025 y 0.05 A, todo indicaría que un aumento en la intensidad de corriente de polarización derivará en un aumento en la concentración de percarbonato, ya que se trabaja bajo las mismas condiciones experimentales.

No obstante, los resultados obtenidos demuestran lo contrario, ya que la concentración de PCS decrece al aplicar una intensidad de corriente de 0.075 A en donde solo fue posible obtener 1.56 mM del oxidante, la cual es inferior incluso a la obtenida con 0.025 A. Esta caída en la concentración se atribuye al desprendimiento de la capa de dióxido de titanio en el ánodo a causa de la evolución de oxígeno durante la electrolisis. En la figura 4.33 se esquematiza el desprendimiento de la película de TiO_2 durante la oxidación del agua: en el paso 1) las partículas de TiO_2 son estables y forman una película homogénea sobre la superficie del vidrio conductor, posteriormente 2) durante la polarización también se lleva a cabo el desprendimiento de O_2 , debido a que la película es muy porosa la reacción toma lugar entre los intersticios, con la eventual formación de burbujas. En el paso 3) la película de TiO_2 colapsa debido a que las burbujas incrementan su tamaño, forzando entonces el desprendimiento de película. En el paso 4) queda al descubierto la superficie del vidrio conductor. Lo que provoca que el área del electrodo disminuya gradualmente, teniendo como consecuencia un aumento en el voltaje de la celda con una caída en la eficiencia de corriente para la síntesis de PCS.

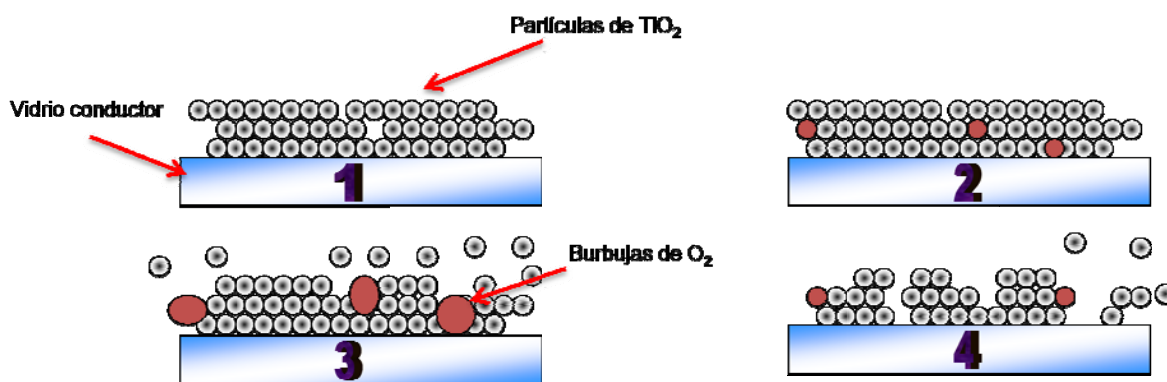


Figura 4.33. Esquemización del proceso de desprendimiento de la película de TiO_2 durante la descarga del agua.

Se concluye entonces que es posible obtener percarbonato de sodio $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ en una solución acuosa de Na_2CO_3 usando electrodos de dióxido de titanio como ánodos. Las propiedades de los electrodos sintetizados en el laboratorio son repetibles y son similares a los que se reportan en literatura. Con este tipo de electrodos es posible

obtener eficiencias de cercanas al 3.5% después de 2 horas de polarización, mismas que no se encuentran tan apartadas de las obtenidas para DDB bajo condiciones similares, es decir, en una celda de un solo compartimento.

Sin embargo, la estabilidad mecánica de la película de TiO_2 es muy pobre y no permite llevar a cabo la electrólisis de agua durante periodos de tiempo relativamente largos. Por lo tanto, su uso en la generación de PCS es limitado ya que solo se pueden utilizar durante periodos de tiempo muy cortos, en los cuales la concentración de oxidante es muy baja (0.67 a 3.5 mM). Entendiéndose con ello, además que no pueden ser reutilizados en ensayos posteriores.

Por esta razón, en este campo de aplicación destacan la estabilidad mecánica y química de los electrodos de diamante. Pues se mantienen estables durante todo el tiempo de descarga del agua y pueden ser reutilizados.

4.7 Acoplamiento de los procesos para la generación simultánea de percarbonato de sodio

La generación simultánea de percarbonato de sodio implica la generación de PCS tanto en el lado catódico como en el lado anódico de la celda. Una vez que se han estudiado de manera separada e independiente los diversos factores que afectan la generación del oxidante (ver secciones 4.2 y 4.3), se procede a acoplar ambas reacciones en una celda dividida por una membrana de intercambio catiónico.

4.7.1 Generación simultánea de percarbonato de sodio

Como se demostró anteriormente, pese a la adición del agente estabilizador, en el lado catódico de la celda no ha sido posible lograr una acumulación mayor a 3.1 mM de oxidante, debido a que la intensidad de corriente en el electrodo es excesiva; a grado tal, que el H_2O_2 generado es reducido sobre el mismo cátodo e incluso llegando a ser la evolución de H_2 la reacción predominante.

Una forma de contrarrestar este efecto, es incrementando el área superficial y por ende el área electroactiva del electrodo (cátodo). Con esta acción se busca disminuir la

densidad de corriente en el cátodo, hasta obtener solamente la energía necesaria para reducir el O_2 a través de la formación de H_2O_2 . Pero sin alcanzar la reducción del mismo y más aún, evitar que la reacción principal en el cátodo sea la evolución de H_2 . Con estas medidas se espera un incremento en la concentración de oxidante generado catódicamente y de esta manera obtener un mejor rendimiento global de la celda.

Considerando lo anterior, se seleccionó el fieltro de grafito para ser usado como cátodo en la generación simultánea de PCS. Sobre este tipo electrodos, al igual que sobre otros materiales carbonáceos, la reducción de oxígeno se lleva a cabo por la vía del peróxido, es decir por el mecanismo de 2 electrones. Además, proporcionan una gran área superficial, como se puede observar en la Micrografía SEM obtenida del fieltro de grafito a utilizar (figura 4.34).

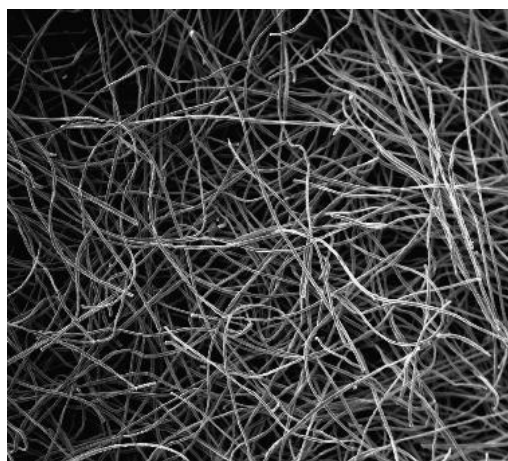


Figura 4.34. Imagen SEM de fieltro de grafito (GF-S6 Electrolytica, Inc) X 500.

Así mismo, en la figura 4.35 se muestra el microanálisis EDS característico del fieltro de grafito; las muestras fueron tomadas en al menos tres zonas diferentes del material. Los microanálisis demuestran que el fieltro está compuesto netamente por carbón y que no contiene partículas metálicas que pudieran afectar el mecanismo de reducción del oxígeno. Cabe mencionar que algunas fibras presentan algunas partículas en su superficie, las cuales fueron identificadas con la misma técnica, resultando tener una composición similar a las fibras del material.

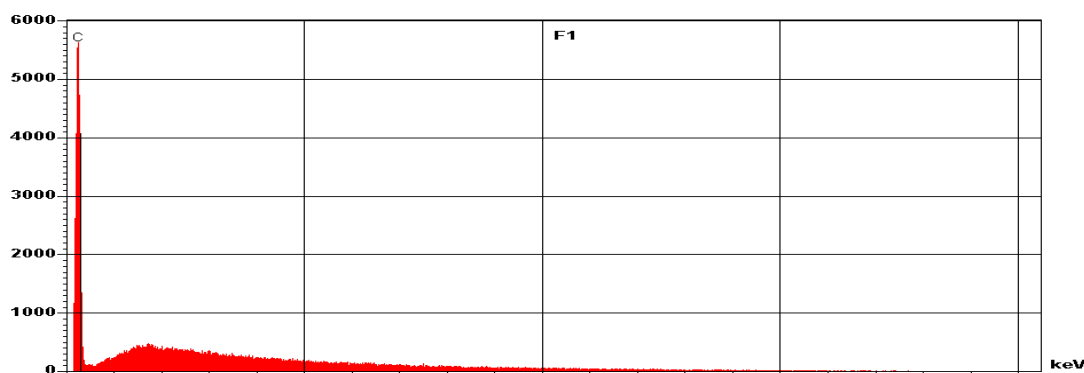


Figura 4.35. Microanálisis EDS del fieltro de carbón (GF-S6 Electrolytica, Inc) empleado como cátodo.

Con base en estos resultados se puede concluir que el fieltro de grafito provee una extensa superficie para la reacción de reducción de oxígeno y que la composición del mismo (base carbón) garantiza que se lleve a cabo por el mecanismo de 2 electrones, con la consecuente generación y acumulación de H_2O_2 .

Una vez establecido esto, se procedió a la síntesis simultánea de percarbonato de sodio en su forma electroquímica $Na_2C_2O_6$ y en su forma química $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. Los ensayos se realizaron en la celda de dos compartimentos, usando como ánodo el electrodo de DDB y como cátodo el fieltro de grafito como se muestra en la figura 3.7. Se utilizó un difusor de oxígeno, situado en el lado catódico de la celda; asegurándose con ello la saturación de la solución con este gas durante todo el ensayo. La solución empleada fue 1M Na_2CO_3 + 4g/L de Na_2SiO_3 (previamente establecida como la cantidad en la que se obtienen mejores rendimientos). El tiempo de polarización fue de 3 horas, las muestras fueron tomadas a los 30, 60, 90, 120 y 180 minutos. El contenido de percarbonato en las muestras fue evaluado con el método por titulación con permanganato de potasio. Se evaluaron 6 intensidades de corriente, las cuales fueron 0.05, 0.1, 0.125, 0.25, 0.275 y 0.3 A. Adicionalmente, se registró la temperatura dentro de la celda y se comparó con la temperatura inicial a tiempo igual a cero.

En la figura 4.36 se hace una comparación de las concentraciones de oxidante obtenidas después de 3 horas de polarización aplicando las corrientes arriba señaladas; A) lado anódico, B) lado catódico y C) el potencial de celda durante la síntesis simultánea.

En el gráfico correspondiente al lado anódico de la celda, en el intervalo de corrientes de 0.05 a 0.125 A se puede observar que la concentración de PCS se incrementa con

la intensidad de corriente aplicada. Con estas intensidades de corriente relativamente bajas no se registra un incremento significativo en la temperatura de la celda.

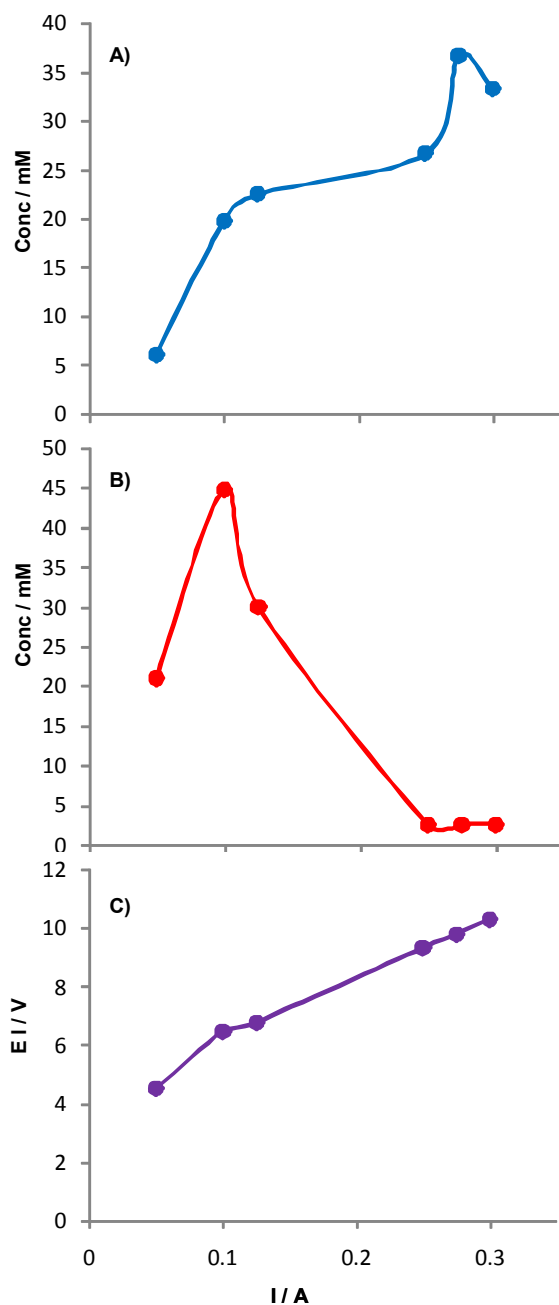


Figura 4.36.- Efecto de la intensidad de corriente en la síntesis anódica y catódica simultánea de PCS en celda de dos compartimentos. A) $[Na_2C_2O_6]$, B) $[H_2O_2 + H_2O_2-Na_2CO_3]$, C) Voltaje de la celda.

Así mismo, cuando se aplican intensidades de corriente de 0.25 A se obtienen 26.6 mM de PCS, aunque esta concentración es mayor que el producido en el intervalo de corrientes entre 0.05 y 0.125 A, no sigue la misma tendencia y es evidente el pronunciado cambio de pendiente en la curva. Sin embargo, la mayor cantidad de PCS se obtuvo aplicando una corriente de 0.275 A, con la cual se pudo alcanzar una concentración de 36.6 mM de percarbonato de sodio. Al aplicar intensidades de corriente mayores, se registra un descenso en la concentración de PCS ya que con 0.3 A la concentración que se obtiene de percarbonato es solo de 32 mM.

Este comportamiento se atribuye a que a bajas intensidades de corriente (0- 0.125 A), la temperatura no afecta la estabilidad del oxidante, o al menos tiene un menor impacto. Caso contrario a cuando se aplican altas intensidad de corriente en donde los incrementos de temperatura fueron hasta de 12 °C con 0.3A, 10 °C para 0.275 y 6 °C cuando la corriente fue de 0.25 A. El aumento en la temperatura es atribuido a la resistencia de la solución y de la membrana, además del calor generado sobre la superficie del ánodo a causa de las altas

corrientes necesarias para la formación del persales durante la electrólisis del agua ^[8], recordado que el PCS presenta mayor estabilidad a bajas temperaturas.

En tanto que, en el lado contrario de la celda, es decir en el cátodo (figura 4.36 B)), la cantidad de oxidante que se obtuvo aplicando intensidades de corriente en el intervalo de 0.25 a 0.3 A es solo de 2.5 mM en todos los casos. Esto se debe a que, como se ha explicado anteriormente, la densidad de corriente en el cátodo es demasiado alta. De modo que la reacción principal es la evolución de H₂ y no la reducción de oxígeno. La evolución de hidrógeno se evidencia por la formación y desprendimiento de burbujas en el cátodo durante la polarización.

No obstante, cuando se aplican intensidades de corriente entre 0.05 y 0.125 A se obtienen mayores concentraciones de oxidante en el lado catódico de la celda. En este caso, la mayor concentración de oxidante se obtuvo al aplicar una intensidad de corriente de 0.1 A, con la cual se logró obtener hasta 44.26 mM de oxidante. Con corrientes más altas (0.125 A) se observa un descenso en la concentración final del oxidante. Este decremento se atribuye a la reducción de H₂O₂ en el mismo electrodo y la competencia por reacciones secundarias como la evolución de H₂. Cabe mencionar que la concentración de oxidante en el lado catódico, está referida como una mezcla de H₂O₂ y Na₂CO₃-H₂O₂ en solución. Ya que la cuantificación del oxidante se hace con base al H₂O₂ total de la solución.

En tanto que el voltaje de la celda es proporcional a la corriente aplicada en cada uno de los experimentos, llegando valores muy cercanos a 10 V a 0.3 A (ver figura 4.36 C).

En relación al comportamiento de la concentración de oxidante en el ánodo y en el cátodo, con respecto a los tiempos intermedios (30, 60, 90, 150 min), también se destaca el que tiene lugar en el lado catódico con una corriente de polarización de 0.1 A en la celda (figura 4.37). En la grafica se observa que el incremento en la concentración se mantiene prácticamente la lineal durante las 3 horas de duración del ensayo. Es decir que la pendiente de la recta ($m = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}$) se mantiene en un valor de 0.2583, lo cual puede expresarse como la velocidad con la que el oxidante es generado en la solución. La cuál arroja un valor de 0.2583 mM por cada minuto de polarización.

Esta linealidad hace que la eficiencia de corriente se mantenga alrededor de 64% durante prácticamente todo el experimento; descendiendo solo 2 puntos porcentuales respecto al valor de la mayor eficiencia, obtenida durante los primeros 30 minutos de polarización.

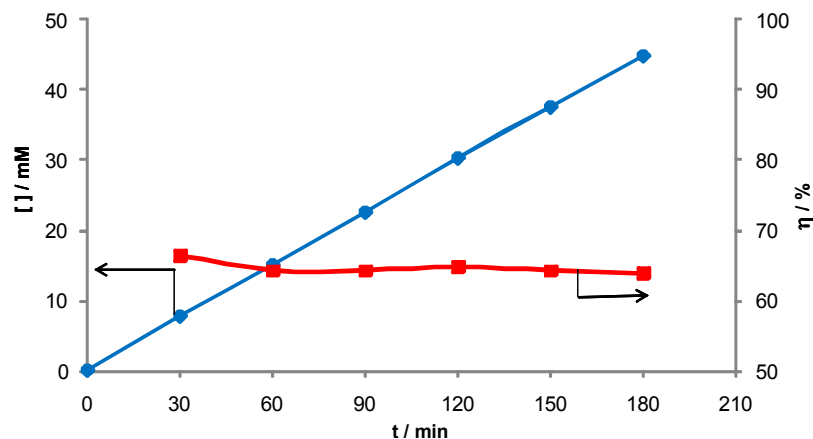


Figura 4.37. Efecto del tiempo de electrolisis en la producción catódica de SPC y la eficiencia de corriente catódica a 0.1A.

En contraparte, en la figura 4.38 se muestra el comportamiento anódico de la concentración y de la eficiencia de corriente con respecto al tiempo de polarización a 0.275A. Intensidad de corriente en la cual se obtuvo la mayor concentración anódica de percarbonato de sodio. Como se puede ver en el gráfico, la concentración de PCS se incrementa de manera lineal durante la primera hora de polarización llegando hasta una concentración de 20 mM. Posteriormente se observa un cambio de pendiente en la misma curva, la cual puede ser atribuida al incremento en la temperatura de la celda ya que el PCS es menos estable conforme se incrementa la temperatura. La temperatura después de la primera hora del ensayo alcanzó los 30°C y al finalizar alcanzó los 31°C.

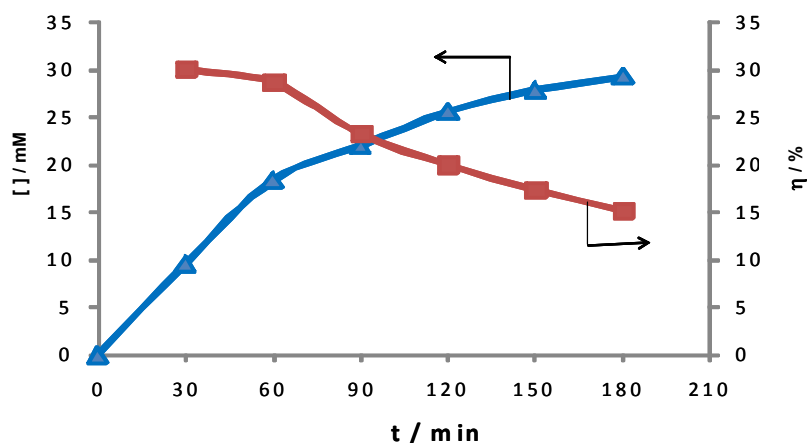


Figura 4.38. Efecto del tiempo de electrolisis en la producción catódica de SPC y la eficiencia de corriente anódica a 0.0.275A.

En tanto que la eficiencia de corriente máxima alcanzada fue de 30%, esto durante los primeros minutos del ensayo. Subsiguientemente, la eficiencia decae al igual que en el resto de los ensayos anódicos. La eficiencia de corriente desciende hasta 15% después de 3 horas de polarización. Las relativamente bajas eficiencias de corriente

alcanzadas en esta fase experimental, además de atribuirse a la temperatura (25°C o mayor) puede deberse a las reacciones paralelas que tienen lugar en el ánodo.

Como ya se ha dicho, los radicales libres oxidan al carbonato contenido en la solución electrolítica con la consecuente formación de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ^[14], confiriendo propiedades oxidantes a la solución. También pueden generarse pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno H_2O_2 (reacción 24) y ozono O_3 ^[23] (reacción 60) en el ánodo, incluyendo la evolución de O_2 . Lo que podría ocasionar un descenso en la eficiencia de corriente ya que los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) son consumidos por otras reacciones y/o simplemente, no se producen ^[24].



De manera general y para efectos comparativos se construyó el gráfico que se muestra en la figura 4.39, en donde se gráfica la concentración global de oxidante en la celda vs eficiencia de corriente promedio, calculada como un promedio de las eficiencias de corriente anódica y catódica como lo indica ecuación:

$$\eta_p = \frac{\eta_c + \eta_a}{2} \quad (61)$$

Para la obtención de la concentración global de oxidante en la celda, se hizo la adición algebraica de la concentración del oxidante en ambos compartimentos de la celda, es decir, se sumó la concentración anódica mas la catódica considerando el volumen total de la celda, esto es 160 mL. De tal manera que se obtienen 160 mL de solución de carbonato de sodio con una concentración promedio proveniente de las soluciones en ambos lados de la celda.

En esta grafica, cada punto en las curvas representa un lapso de tiempo de 30 minutos (intervalo de tiempo para cada toma de muestra). Iniciando en los puntos más cercanos al origen, de tal manera que el primer punto representa 30 minutos, el segundo 60 y así sucesivamente hasta los 180 minutos (3 horas).

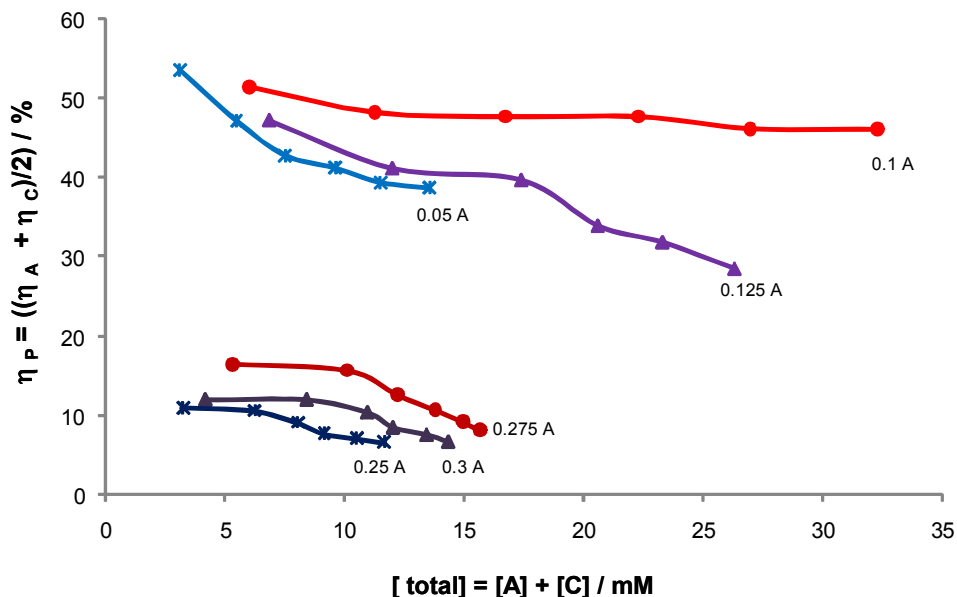


Figura 4.39. Concentración global de oxidante en la celda y eficiencia de corriente promedio [(valores anódicos + catódicos) / 2] para diferentes intensidades de corrientes de polarización en solución Na_2CO_3 1M + 4g/L Na_2SiO_3 . Ánodo DDB (8 cm^2), cátodo fieltro de carbón (54 cm^2).

A partir ésta grafica se deduce que los procesos en los que no se sintetiza oxidante en el lado catódico de la celda, presentan bajas eficiencias, lo cual resulta obvio pues únicamente se considera la contribución del proceso anódico en la síntesis de percarbonato, ya que las concentraciones de oxidante (mezcla de H_2O_2 y $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$) en el cátodo son muy bajas. En cambio, cuando se produce percarbonato se sodio en ambos lados de la celda (intensidades de corriente entre 0.05 y 0.125 A), la eficiencia de corriente promedio asciende considerablemente, adquiriendo valores superiores al 50% como el caso de aplicar 0.1 A. Es un hecho que los procesos en los que se produce PCS en ambos lados de la celda resultan globalmente más eficientes y se genera mayor cantidad de oxidante que en los procesos en los que el percarbonato es solo es generado por las reacciones en un solo electrodo.

En este grafico se puede observar además, que el proceso en el que se produce una mayor concentración de oxidante con la mayor eficiencia de corriente, es el que se encuentra en el punto mas alejado del origen (0,0); es decir, aquel que adquiere los mayores valores para X y para Y. En este contexto, se puede deducir que aplicando 0.1 A bajo estas condiciones experimentales se obtienen 160 mL de solución de Na_2CO_3 con un contenido de 32.23 mM de oxidante producido con una eficiencia promedio superior al 50%, siendo este el proceso global más eficiente.

Como se refirió anteriormente, esta eficiencia resulta como un valor promedio de las eficiencias de corriente anódicas y catódicas para cada intensidad de corriente aplicada. De acuerdo con la figura 4.40, esas reacciones son: la reducción de oxígeno en el cátodo vía dos electrones para la formación del ion peróxido, que reacciona con los protones H^+ generados en el cátodo con la consecuente formación de peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Una vez formado el H_2O_2 se une al carbonato de sodio para formar percarbonato de sodio $2Na_2CO_3-H_2O_2$, sin embargo es posible que no todo el peróxido de hidrógeno forme percarbonato de sodio y subsista como tal, contribuyendo al poder oxidante de la solución, cuantificado con $KMnO_4$ de acuerdo a la ecuación (51). Por lo que el oxidante cuantificado en el católito se considera como una mezcla de H_2O_2 y de $2Na_2CO_3-H_2O_2$ en una solución de carbonatos.

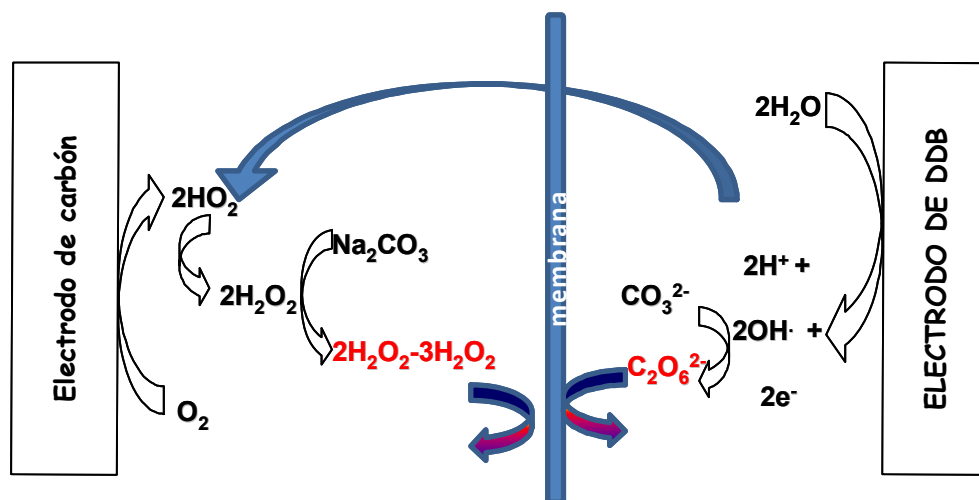
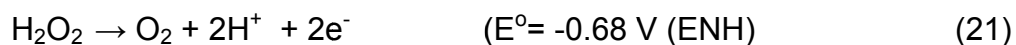


Figura 4.40. Esquema de las reacciones propuestas para la síntesis simultánea por medio de reacciones simultáneas en el ánodo y cátodo.

En el otro lado anódico de la celda, se forman radicales libres $\cdot OH$ durante la oxidación del agua sobre electrodos de DDB. Como ya se ha mencionado, los radicales libres son altamente oxidantes, y una vez formados pueden tomar varios caminos, uno de ellos es la oxidación del electrolito soporte si se trata de una especie oxidable ^[16,25].

En tanto, que la membrana de intercambio catiónico tiene la doble función de 1) permitir el paso de los protones desde el ánodo hacia cátodo en donde son utilizados para la formación de moléculas de H_2O_2 y 2) de impedir que el H_2O_2 y el $2Na_2CO_3-3H_2O_2$ formados en el cátodo sean transportados por difusión o convección hacia el

ánodo y sean oxidados por medio de la reacción (21). La densidad de corriente en el ánodo es tan alta que estas reacciones pueden llevarse a cabo fácilmente.



Debido a que el contenido de oxidante en el cátodo se incrementa de manera constante al aplicar una intensidad de corriente de 0.1 A (figura 4.37); se puede concluir que no existe una reducción de H_2O_2 durante ese proceso. Y por ende la reducción de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ no se presentaría aun con la ausencia de la membrana, sin embargo, la oxidación del peróxido si puede alcanzarse, por lo cual se justifica la utilización de una celda con compartimentos separados.

Además, considerando que las intensidades de corriente con las que se logró la mayor concentración de oxidante en el ánodo fue de 0.275 con 26.6 mM de percarbonato, y para el cátodo se obtuvieron 44.26 mM de peróxidos provenientes de H_2O_2 y percarbonato, con una corriente de 0.1 A. Se tomaron ambas intensidades de corriente para obtener la relación de áreas geométricas con las cuales puedan usarse las respectivas densidades de corriente en un mismo proceso, como se explica a continuación.

En virtud de que la densidad de corriente catódica óptima esta dada por 0.1 A/ 54 cm² = **0.001851** A cm², y que para el ánodo esta dada por 0.275/8cm² = **0.03437** Acm², se sugieren entonces que para producir PCS de manera óptima en ambos lados de la celda, es necesaria la combinación de ambas densidades de corriente: anódica = 0.03437 Acm² y catódica = 0.0018 A cm². Esto puede obtenerse incrementando el área geométrica del cátodo a 174 cm², del tal manera que 0.275/152.77 cm² = 0.001851 A cm². Es decir, tener una relación de áreas geométricas entre el ánodo y el cátodo de **18.57**, como se indica en la siguiente ecuación:

$$i_a S_a = i_c S_c \quad \frac{i_a = S_c}{S_a \quad i_c} \quad \frac{0.275/8 = 0.03437}{0.1/54 = 0.001851} = 18.57 \quad (62)$$

En donde ***i_a*** es la intensidad de corriente anódica, ***S_a*** representa la superficie del ánodo, ***i_c*** es la corriente catódica y ***S_c*** es la superficie del cátodo.

Con esta asimetría entre los electrodos será posible obtener un mejor rendimiento tanto anódico como catódico. Pudiendo obtener concentraciones y eficiencias de

corriente de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ de 36.6 mM en el ánodo y η de 35%, en tanto que en el cátodo y 44.26 mM y $\eta = 64\%$ a temperatura ambiente, en solución de 1M de Na_2CO_3 con la adición de 4g/L de Na_2SiO_3 como estabilizador utilizando DDB (Fraunhofer IST) como ánodo y fieltro de grafito (GF-S6 Electrolytica, Inc) como cátodo.

4.8 Análisis de PCS en muestras en polvo

Posterior a la síntesis de percarbonato por polarización, se eliminó el exceso de humedad en las muestras, usando una secadora eléctrica con aire frío durante aproximadamente 20 minutos. Una vez que se obtuvo la muestra seca, se analizó por difracción de rayos X (XRD), para identificar el PCS en la muestra. Se realizó un barrido entre los 20° y 60° para la identificación de los picos que aparecen a valores de $2\theta = 31.8^\circ$, 34.9° y 37.2° relacionados con el percarbonato de sodio, tanto químico como electroquímico ^[15]. Sin embargo, no se logró la identificación clara de estos picos en los difractogramas obtenidos, siendo más representativos los correspondientes al carbonato de sodio. Saha y colaboradores ^[14] han logrado obtener un precipitado de percarbonato de sodio en solución 1M de Na_2CO_3 a una temperatura de 0°C después de 1 hora de polarización con altas densidades de corriente (0.5 A) sobre DDB. Sin embargo, si la temperatura excede los 5°C la precipitación de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3$ puede no presentarse ^[17]. En este trabajo experimental los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, por lo tanto no se logró la precipitación del percarbonato de sodio.

Otra posibilidad para determinar la presencia de percarbonato en las muestras en polvo seco provenientes del ánodo y del cátodo, fue la determinación del poder oxidante de cada muestra, es decir el porcentaje del oxígeno activo en relación con el peso de la muestra (ecuación (58)). En la tabla 4.7 se describen las condiciones experimentales para la obtención del percarbonato en solución, la concentración de percarbonato en el lado anódico y de la mezcla de H_2O_2 y percarbonato del lado catódico, así como también el contenido de oxígeno activo ($\text{O}_2\%$) en la solución y de la muestra en polvo.

Tabla 4.7. Contenido de oxígeno activo ($O_2\%$) a partir del polvo obtenido después de secar diferentes muestras con diferentes concentraciones de percarbonato de sodio.

Condiciones	[Oxidante] mM	$O_2\%$ en solución	$O_2\%$ en polvo
Ánodo 1M Na_2CO_3 + 4 g/L estab	26.6	0.4	0.04
Ánodo 0.5M Na_2CO_3 + 4 g/L estab.	8	0.125	0.01
Ánodo 0.5M Na_2CO_3	8.1	0.126	0.005
Cátodo 1M Na_2CO_3 + 4 g/L estab.	44.26	0.66	0.05

Como puede notarse, el porcentaje de oxígeno activo y la concentración del oxidante, ambos en solución tienen relación directa, es decir, a mayor concentración mayor contenido de oxígeno activo calculado conforme a la ecuación. Sin embargo, en la muestra en polvo se puede observar a partir de los datos obtenidos en la solución 0.5M de Na_2CO_3 con y sin estabilizador, que este último tiene un efecto significativo en el contenido de $O_2\%$, pues cuando no se adiciona estabilizador, el poder oxidante del polvo resultante es 50% menor al obtenido en presencia de Na_2SiO_3 , contrario a los casos en los que si se adiciona estabilizador, en los cuales permanece alrededor del 10% del valor porcentual inicial del poder oxidante.

De tal manera que se pudo obtener polvo de carbonato de sodio con 0.04 y 0.05 % de contenido de oxígeno activo ($O_2\%$) en muestras provenientes del ánodo y del cátodo respectivamente. Por lo que se puede concluir que este poder oxidante en las muestras en polvo, por pequeño que sea, demuestra de manera cualitativa la formación de percarbonato de sodio, tanto por la vía anódica ($Na_2C_2O_6$) como por la vía catódica ($2Na_2CO_3-3H_2O_2$) como se ha propuesto con anterioridad.

Además el bajo contenido de percarbonato en las muestras provenientes de ambos procesos (anódico y catódico) en relación con la cantidad de carbonato de sodio, impide que se puedan apreciar los picos mediante difracción de rayos X, prevaleciendo los del carbonato.

Para finalizar...

Para finalizar la parte experimental de esta tesis, en la figura 4.41 se presentan las micrografías SEM del electrodo de diamante. Las imágenes α_1 y α_2 fueron tomadas en agosto de 2004, a 5000 y 2000 aumentos, respectivamente. Esta fue la primera

evaluación a la que fueron sometidos estos electrodos, por lo que la imagen representa la superficie de un electrodo completamente nuevo.

En contraste, las imágenes $\Omega 1$ Y $\Omega 2$ se tomaron 4 años después, en Julio de 2008 al concluir la parte experimental y en la parte final de escritura de esta tesis. Las imágenes representan la superficie de los electrodos de DDB después de haber sido constantemente usados durante 4 años, tanto en la generación de percarbonato, degradación de colorantes orgánicos y e incluso en los pruebas preliminares de las muestras de PEMEX que no fueron reportadas en este documento.

Se observa un ligero desgaste en los cristales a nivel microscópico, en tanto que a nivel macroscópico se reportan algunos desprendimientos de la película de DDB. Se trata de 6 a 8 pequeños círculos de alrededor de 0.1 mm de diámetro que se presentan en solo una cara del electrodo.

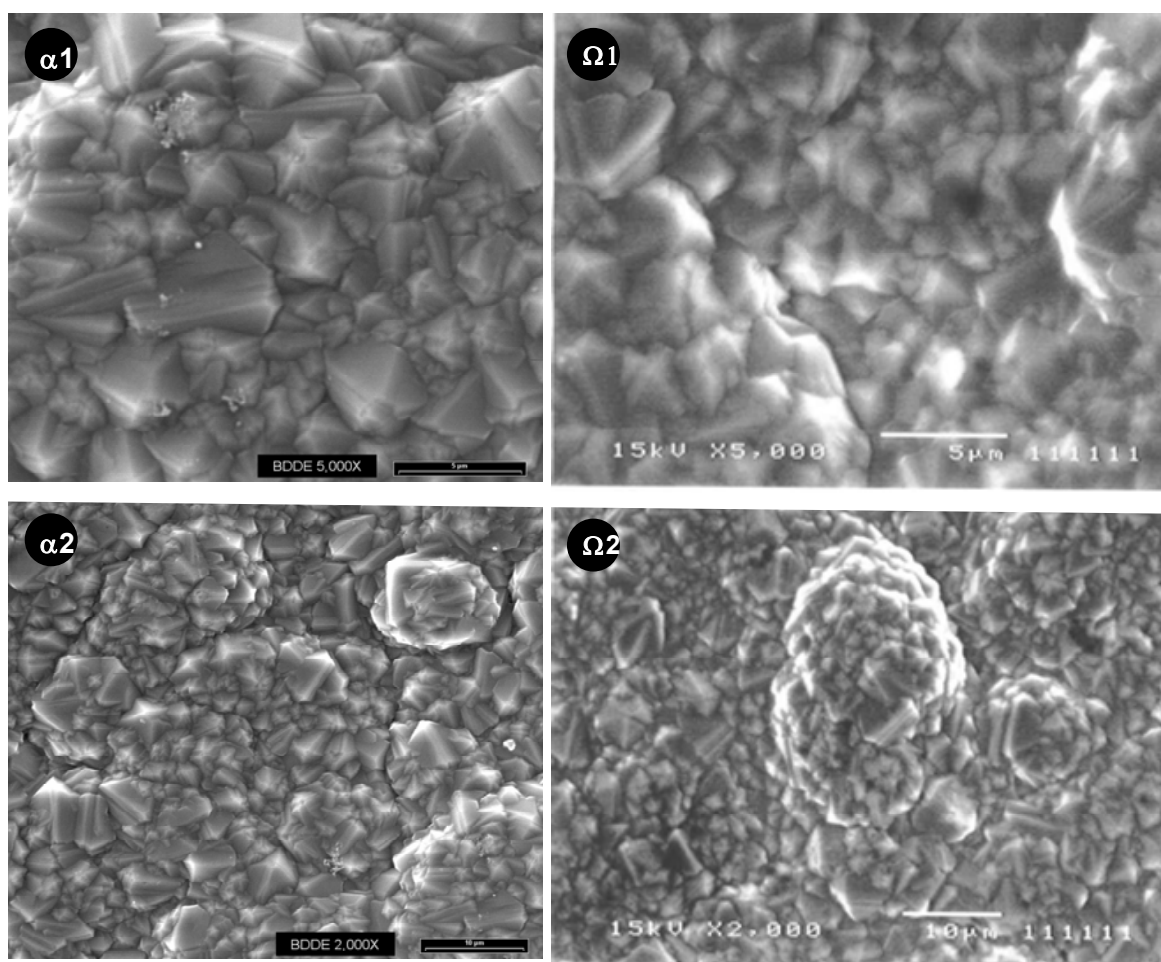


Figura 4.41. Imágenes SEM de los electrodos de DDB α) Al inicio de la fase experimental (Ago-2004) Ω) Al final de la fase experimental (Julio-2008).

Pues bien, el tiempo y el trabajo experimental para esta tesis se terminaron. En el laboratorio quedan los electrodos de DDB y un sinfín de experimentos por realizar por nuevas generaciones de alumnos. Esperando que este primer trabajo realizado en CIDETEQ con electrodos de DDB les sea de utilidad de alguna forma u otra.

Referencias Bibliográficas

- 1.] J.M. Friedrich, C. Ponce-de-León, G.W. Reade, F.C. Walsh. *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 203-217.
- 2] E. Claude, T. Addou, J.M. Latour and P. Aldebert, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57-64.
- 3] P. Ilea, S. Dorneanu and I.C. Popescu; *J. Appl. Electrochem.* 30: (2000) 187-192.
- 4] E. Lobyntseva, T. Kallio, Nadezda Alexeyeba, K. Tammeveski, K. Kontturi. *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7262-7269.
- 5] K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology" J. Wiley & Sons, New York, 1992.
- 6] J.M. Peralta-Hernandez, Y.Meas, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.L. Maldonado and L.Godinez. *Water Res.* 40 (2006) 1754-1762.
- 7] A. Bonakdarpour, C. Delacote, R. Yang, A. Wieckowski, J.R. Dahn, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 611-615.
- 8] G. Manoharan, M. Muthu Mohamed, N.S. Raghavendran and K.C. Narasimhan; *Trans. SAEST*; (35) 2 (2000) 69-72.
- 9] Nobuyuki Katsuki et al., *J. Electrochem Soc.* 145 7, (1998) 2358-2362.
- 10] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux; *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 937-940
- 11] D. Gandini, E.Mahé, P.A. Michaud, A. Perret and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem.* 30; (2000)1345-1350,.
- 12] J. Xu Michel, C. Granger, Q. Chen. J.W. Strojek, T.E. Lister, G.M. Swain. *Anal. Chem.* 69 (1997) 591A-597A.
- 13] P-A Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and Ch. Comninellis; *J. Appl. Electrochem*; 33: (2003)151-154.
- 14] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Solid-State Lett*, 6 (7) (2003) D5-D7.
- 15] M. S. Saha, T. Furuta and Y. Nishiki; *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 201-204.
- 16] B. Marselli, J. García-Gomez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis; *J. Electrochem. Soc.*; 150 (3) (2003) D79-D83.
- 17] Liu Yun. Sun Bauguo. *Chemical Journal on Internet.* (6) 12 (2004) 99. Disponible en www.chemistrymag.org
- 18] ASTM, Standard Test Method for Active Oxygen in Bleaching Compounds. D 2180-89 (Reapproved 2003).
- 19] K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall. *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 431-436.

- 20] Antelman "The encyclopedia of chemical electrode potentials" Ed, plenum (1982).
- 21] N.V. Osetrova, V.S. Bagothy, S.F. Guizhevsky, Yu. M. Serov. *J. Electroanal. Chem.* 453 (1998) 239-241.
- 22] J. Manríquez Rocha "Diseño y construcción de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos con base en materiales dendríticos y metalomacrocomplejos de terpiridina rutenio (III)" Tesis doctoral; CIDETEQ. Querétaro México. (2007).
- 23] M. Panizza, G. Cerisola; *Electrochim. Acta.*; 51(2005) 191-199.
- 24] M. Skoumal, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, E. Brillas. *Chemosphere* 71 (2008) 1718-1729.
- 25] P-A Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and Ch. Comninellis; *J.Appl. Electrochem.*; 33: (2003) 151-154.

Capítulo V

Conclusiones y perspectivas

A continuación se expresan las conclusiones que se lograron formular después del análisis de los resultados obtenidos en el laboratorio. Así mismo se presentan las perspectivas que se generaron durante el desarrollo experimental de este trabajo.

5.1 Conclusiones

En virtud de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de este trabajo se llegó a la comprobación de la hipótesis planteada para este trabajo de investigación. Puesto que fue posible la obtención de percarbonato de sodio a partir de reacciones simultáneas, en el ánodo a partir de la oxidación del agua sobre DDB y en cátodo a partir de la reducción de oxígeno sobre grafito. En el lado catódico de la celda se obtuvo en la formulación $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ y en el ánodo como $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, ambas en solución de carbonato de sodio.

En tanto que los objetivos que se fijaron han sido cubiertos en su totalidad, teniendo como respaldo y evidencia la experimentación realizada y las conclusiones que de ellos se derivaron. Las cuales se citan a continuación:

- Se desarrollo un proceso para la preparación de PCS mediante el acoplamiento de las reacciones de reducción en el cátodo y la oxidación del carbonato por los radicales libres $\cdot\text{OH}$ producidos durante la electrolisis del agua sobre ánodos de DDB. Este proceso permite la obtención del oxidante en ambos lados de la celda, lo que incrementa el rendimiento energético de manera significativa con respecto a la obtención individual sobre cada electrodo.
- Se puede generar percarbonato de sodio basado en H_2O_2 y NaCO_3 en una solución de carbonatos con un pH cercano a 11. (Sección 4.1 y 4.2)
- El contenido de oxidante en las muestras secas demuestra la presencia de PCS generado tanto catódicamente como anódicamente. (Sección 4.8)
- La formación de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{CO}_3$ sobre DDB ocurre durante la oxidación del agua, es decir vía radicales libres y no por oxidación directa, como lo demuestran los voltamogramas y las pendientes de Tafel. (Sección 4.3)
- Es necesario el uso de la membrana de intercambio catiónico y la adición de 4 g/L de Na_2SiO_3 en una solución 1M de Na_2CO_3 para obtener mayores rendimientos en la producción de PCS. (Sección 4.2.3 y 4.3.3.1 – 4.3.3.1.2).

- La adición de 4g/L de Na_2SiO_3 a la solución de Na_2CO_3 le confiere mayor tiempo de vida en almacén al percarbonato de sodio sintetizado anódicamente. (Sección 4.4)
- Con el acoplamiento de ambas reacciones de electrodo, se logro la mayor cantidad de oxidante generada en esta investigación. Sin embargo, la producción simultanea solo se logra al aplicar intensidades adecuadas (0.05-0.125 A.) (Sección 4.7)
- Con intensidades de corriente altas entre 0.25 y 0.3 A, únicamente se produce PCS en el ánodo, ya que las densidades de corriente en el cátodo son muy altas y la reacción faradaica predominante en este caso es la evolución de H_2 o bien, la reducción de O_2 vía 4 electrones, y no la formación de H_2O_2 producto de la reducción de O_2 por la transferencia de 2 electrones. (Sección 4.7)
- Debido a que los máximos de eficiencia anódica y catódica obtenidos se lograron a diferentes densidades de corriente, es necesario un arreglo asimétrico de los electrodos para producir percarbonato de sodio en ambos lados de la celda. Por lo tanto, en caso de usar como cátodo el fieltro de grafito (GF-S6 Electrolytica, Inc) y como ánodo BDD, la relación geométrica entre ánodo de y cátodo debe ser de 1 a 18.57. (Sección 4.7)
- Los electrodos de TiO_2 usados como ánodo generan radicales libres durante la electrolisis de agua. Por lo tanto, se puede obtener PCS sobre los electrodos de TiO_2 , sin embargo las bajas eficiencias y sobre todo la poca resistencia mecánica de las películas los hace no viables para la obtención de PCS bajo estas condiciones frente a los electrodos de DDB. (Sección 4.6.2)
- Además, se concluye que los procesos potenciostáticos para la síntesis electroquímica de peróxido de hidrógeno y percarbonato en el cátodo presentan eficiencias farádicas altas, pero con bajas concentraciones del producto. (Secciones 4.2.2 y 4.3.3)
- Los picos de reducción que aparecen después de la polarización están relacionados con la reducción del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. (Sección 4.5)

5.2 Perspectivas

Durante el desarrollo experimental de este trabajo se obtuvieron resultados que abrieron un abanico de posibilidades para extender este trabajo. Lamentablemente, el factor tiempo es el factor limitante para el desarrollo y puesta en práctica de esas nuevas propuestas. Algunas de esas ideas que no pudieron ponerse en práctica se citan a continuación:

En este trabajo se han generado las bases y conocimientos necesarios para el escalamiento del reactor, para llevarlo del nivel laboratorio en donde hasta hoy se encuentra, hasta un nivel semi piloto o bien a escala piloto.

Se sugiere además el diseño de un reactor tipo *semi Batch*, con una relación de áreas de electrodo adecuadas y considerando el uso de una membrana. Con lo cual puede generarse y acumularse percarbonato de sodio en concentraciones adecuadas para una posible aplicación como agente blanqueador o en el tratamiento de agua.

Concerniente a la membrana se sugiere reemplazar la membrana de intercambio catiónico, por una de mayor selectividad iónica, es decir, una de intercambio protónico (H^+) con el fin de tener una barrera con mayor selectividad y que únicamente permita el paso de los protones.

Otro factor de gran impacto para las síntesis de percarbonato es la temperatura, es necesario evaluar la celda a nivel laboratorio que aquí se propone, pero con temperaturas inferiores, entre 0-15 °C. Con el fin de mejorar la estabilidad del PCS, ya que se ha reportado mayor estabilidad de los peroxocompuestos a temperaturas bajas.

Evaluar el poder oxidante del PCS generado electroquímicamente para la degradación de colorantes orgánicos, o bien, buscar aplicaciones del mismo como agente blanqueador o desinfectante

Otra importante perspectiva de este sistema en general, es que se puede adaptar para la oxidación de compuestos orgánicos, de manera tal que sea posible su destrucción por medio del H_2O_2 a través de la reacción de Fenton y de la oxidación con radicales libres $\cdot OH$ formados en el ánodo.

ANEXOS

A manera de complemento, se anexan información adicional que pudiera ser necesaria para la mejor comprensión de este documento. Esta sección comprende de: la base teórica de las técnicas electroquímicas usadas en esta tesis, detalles experimentales y resultados no mostrados en las secciones anteriores. Además en forma especial, el estudio de la degradación del colorante OG II sobre DDB.

ANEXO I: TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS

AI-1 Voltametrías

Algunas de las técnicas electroquímicas más usadas están basadas en el concepto de una variación continua del potencial que se aplica a través de la interfase electrodo-solución, midiendo de este modo la corriente resultante.

Las técnicas voltamperométricas como la voltametría lineal y la cíclica, son métodos electroanalíticos muy efectivos y versátiles para probar los mecanismos de un sistema redox. La base de esta efectividad es la rápida respuesta del sistema redox en el intervalo de potencial disponible.

AI-1.1 Voltametría lineal

Para la obtención de un voltamograma lineal, se mide la corriente durante el barrido de potencial en una solución no agitada, en la figura AI-1**A**) se presentan el estímulo para una voltametría lineal, en la cual se parte de un potencial inicial y se aumenta el potencial a una velocidad de barrido constante. En el inciso **a**) de la misma figura se presenta la respuesta al estímulo, en donde la especie electroactiva reacciona con cambio de potencial ^[1,2].

AI-1.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una extensión de la voltametría lineal. Se presentan de igual forma para una voltametría cíclica: el estímulo **B**) a partir del potencial de inicio hasta llegar a un valor máximo, determinado a partir del cual se invierte el sentido del barrido, no así la velocidad, y en la respuesta **b**) en corriente se puede notar que las especies oxidadas en el barrido en un sentido se vuelven a reducir cuando se invierte el barrido de potencial.

Un aspecto importante para cualquier voltametría, es la corriente de fondo. La cual es la corriente obtenida en una solución conteniendo todos los ingredientes a excepción de la especie electroactiva de interés. Las pruebas se llevan a cabo implementando

todas las condiciones experimentales (recipientes, cantidades de reactivos y volúmenes de disoluciones, temperatura, etc;) utilizadas en el análisis^[3,4]. Una técnica común de estimar esta corriente de fondo es extrapolar la línea base de la corriente que precede a la corriente faradaica^[3].

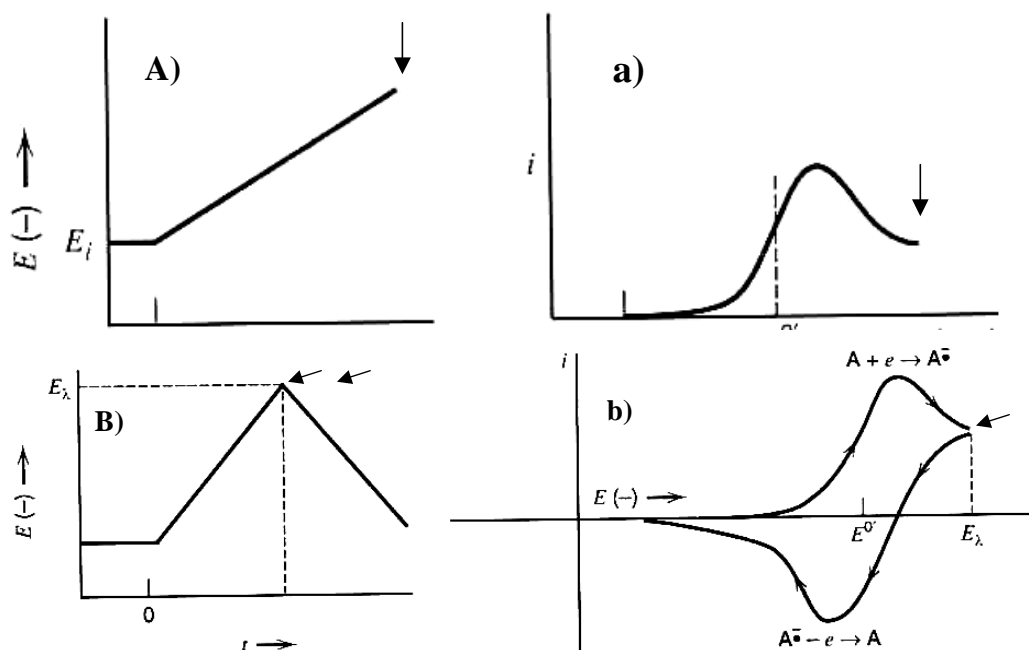


Figura AI-1. Estimulo respuesta de voltametría A) lineal y B) cíclica

AI-2 Técnica electroquímica de Disco-Anillo Rotatorio

La técnica de disco-anillo rotatorio (DAR) es una extensión de la técnica de disco rotatorio, en este caso el disco se encuentra rodeado por un anillo, pero sin tener contacto con el disco. El anillo funciona como un segundo electrodo de trabajo. La idea aquí es que las especies electroquímicamente generadas en el disco sean monitoreadas en el anillo, haciéndolas llegar a él mediante un flujo laminar inducido por la rotación del electrodo.

Esta técnica ha sido empleada ampliamente para la determinación de mecanismos de reacción ya que los intermediarios de reacción y las reacciones químicas acopladas o asociadas pueden ser monitoreados en el anillo del electrodo.

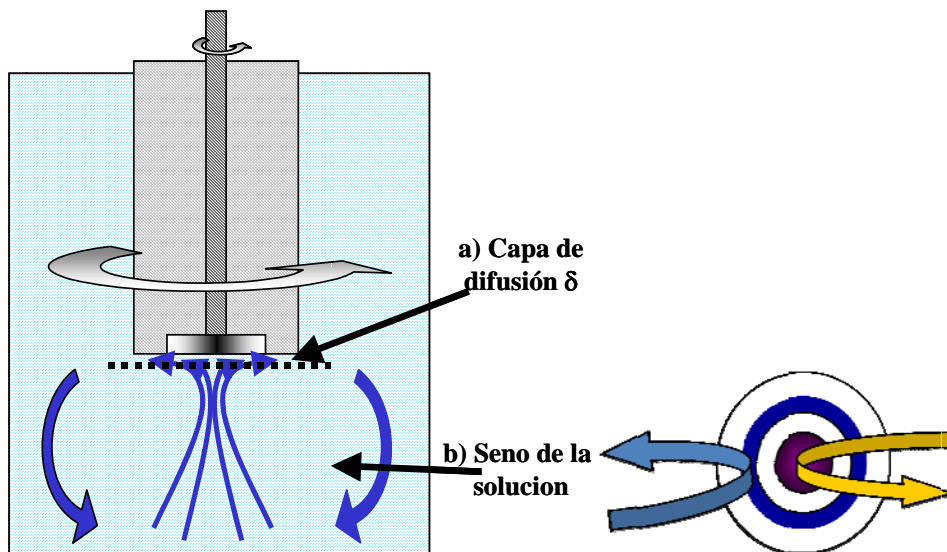


Figura AI-2. Electrodo de disco-anillo rotatorio. (Las flechas indican la dirección de flujo del líquido).

En la figura AI-3 se ilustra la voltametría cíclica obtenida con electrodo de disco anillo rotatorio, en el inciso A) representa el voltamograma obtenido en el disco para la reducción de oxígeno, el inciso B) representa el “voltamograma” obtenido cuando el potencial es mantenido a un valor de reducción de H_2O_2 , el cual se obtiene en función del potencial aplicado en el disco.

En la región de potencial en donde el H_2O_2 es generado en el disco, se obtiene una corriente anódica en el anillo debida a la oxidación del H_2O_2 llevado al electrodo por un flujo laminar. Cuando el potencial en el disco es suficientemente negativo para llevar a cabo la reducción del O_2 a OH^- , la generación de H_2O_2 eventualmente disminuye, produciendo a su vez, una disminución gradual de la corriente en el anillo a medida que el H_2O_2 desaparece.

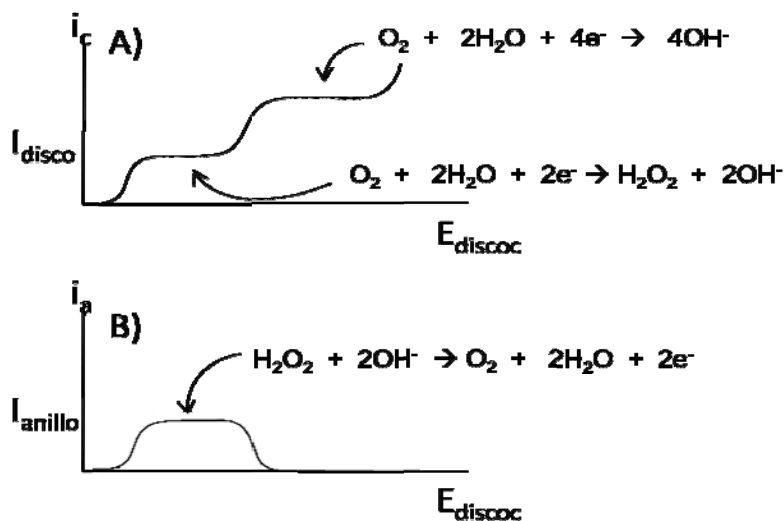


Figura AI-3. A) Corriente catódica en el disco b) corriente en el anillo durante la reducción de O_2 sobre disco-anillo rotatorio

ANEXO II: COEFICIENTE DE COLECCIÓN

AIII-1 Cálculo del coeficiente de colección del electrodo de Disco-Anillo Rotatorio

Después de haber obtenido los perfiles de cada material de electrodo del disco-anillo rotatorio. Se procede a la determinación del coeficiente de colección del electrodo tomando una molécula modelo: ferricianuro de potasio.

En la figura AII-1 se muestran las voltamogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para ambos materiales de electrodo A) oro y B) carbón vítreo. Como puede observarse en ambas familias de voltamogramas, el par ferro-ferri es reversible para ambos materiales, ya que el la diferencia de potencial entre el pico de reducción y el de oxidación para el oro es de 48 mV, en tanto que, para el CV es de 60 mV.

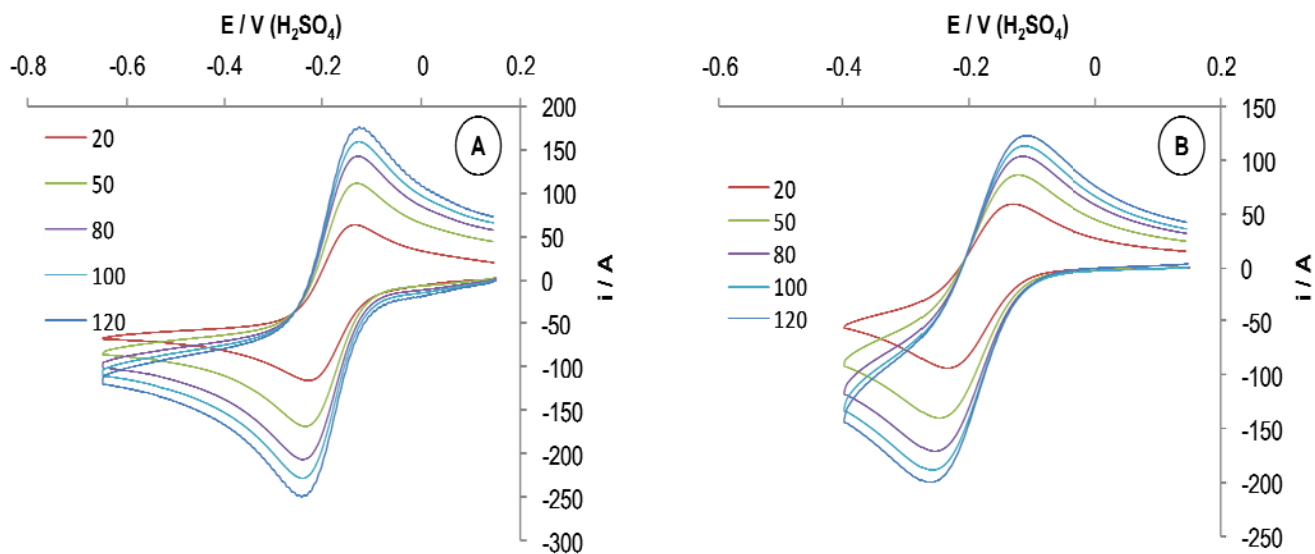


Figura AII-1. Familia de voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (mV/s) en solución de 10mM (ferricianuro) en solución buffer de fosfatos pH 2 en ausencia de oxígeno. A) anillo de oro ; B) disco de carbón vítreo.

Considerando los potenciales de reducción del ferricianuro sobre el disco de carbón vítreo a -214 mV y de oxidación la misma especie electroquímica sobre el anillo de oro a -200 mV se establecen las condiciones experimentales para obtener el coeficiente de colección del electrodo.

La figura AII-2 corresponde a las curvas de polarización para la reducción del ferricianuro realizadas con el electrodo de disco-anillo rotatorio. El barrido de potencial se llevo a cabo en el disco a una velocidad de 10 mV/s, las corrientes limite obtenidas se presentan en la parte inferior del grafico.

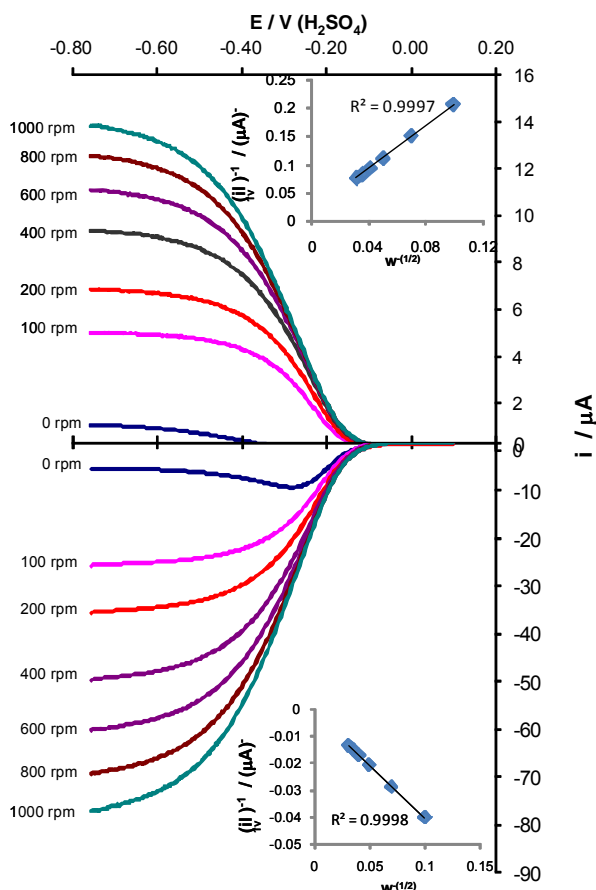


Figura AII-2. Curvas de polarización para reducción de ferricianuro en buffer fosfatos pH 2 a diferentes velocidades de rotación en EDAR. Disco CV Velocidad de barrido 10 mV/s; anillo Au 0.2 V.

se presentan en la parte inferior del grafico. En tanto que el potencial se mantuvo fijo en el anillo a 0.2 V, para garantizar la completa oxidación del ferro-. Las corrientes limite del anillo se muestran en la parte superior del grafico. De igual manera, en la misma figura se presentan los respectivos gráficos que muestran la dependencia del reciproco de la corriente a control difusional vs el reciproco de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Para la reducción y oxidación el coeficiente de correlación muy cercano a la unidad, lo que implica que el proceso esta controlado por difusión. Por lo tanto se toman las corrientes de difusión para cada velocidad de rotación para el cálculo del coeficiente de colección del electrodo.

El coeficiente de colección esta dado por

$$\text{la ecuación: } N = \frac{i_{l,d}}{i_{l,a}}$$

En tabla A1 se resumen los valores de N calculados a partir de las corrientes limite correspondientes a cada velocidad de rotación mostradas en la figura 5. Los valores N decaen cuando se incrementa la velocidad de rotación del electrodo. Siendo a velocidades bajas cuando se obtienen valores mas aproximados al valor nominal de N proporcionado por el fabricante (N=21%) [5].

Tabla A1. Coeficientes de colección (N) para electrodo de disco anillo rotatorio.

W /rpm	100	200	400	600	800	1000
N / %	19.3	19.08	18.6	18.3	18.22	17.9

ANEXO III: SÍNTESIS DE ELECTRODOS DE TiO₂

AIII Depósitos electroforéticos de TiO₂ sobre vidrio conductor

Los electrodos TiO₂ sobre vidrio conductor se prepararon mediante depósito electroforético (DE) de las nanopartículas de TiO₂ sobre la superficie conductora de son; en 20 mL de una suspensión coloidal de dióxido de titanio preparada de la siguiente manera: 1 g de polvo de TiO₂ en 5 % v/v de 2-propanol aforados a 20 ml con agua deionizada.

En la figura AIII-1 se esquematiza el procedimiento de preparación de los electrodos a partir de vidrio conductor recubierto con SnO₂. El área del vidrio conductor es 2.54 cm x 2.54 cm, para optimizar la utilización del vidrio se cortaron en tres secciones iguales (paso 1), con lo cual se logró la obtención de tres electrodos por cada placa de vidrio conductor. Posteriormente se limpió la superficie con metanol, en ambas caras teniendo especial cuidado en la cara conductora sobre la cual se hará el depósito (paso 2). Con este tratamiento se despeja la superficie de grasas o cualquier contaminante que impida la adecuada deposición de la película de TiO₂.

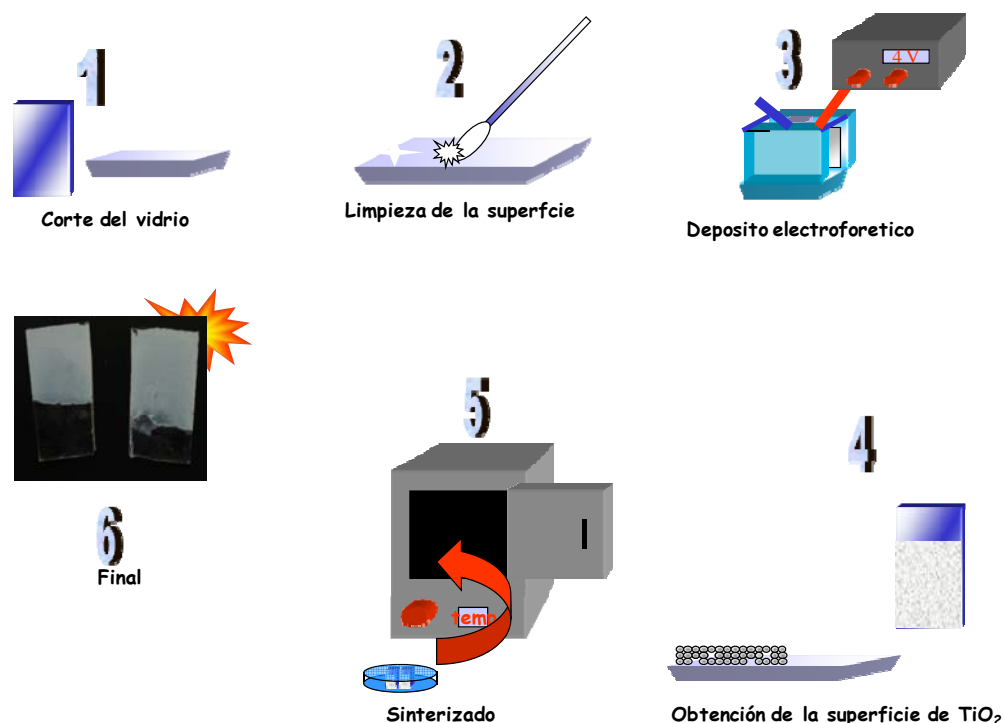


Figura AIII-1. Esquema de los pasos seguidos para la síntesis de electrodos de TiO₂ sobre vidrio conductor por medio de deposición electroforética.

Posteriormente se coloca en la celda de depósito, en donde el vidrio conductor es el cátodo y una placa de acero inoxidable se usa como ánodo (paso 3). La separación entre ambos electrodos fue de 2 cm. El depósito se logra aplicando un potencial constante de -4 V durante 40 segundos. Una vez realizado el depósito, se retiran los electrodos de la solución y se colocan horizontalmente para su secado en condiciones ambientales durante 10-15 minutos (paso 4). Cuando se ha eliminado el exceso de humedad, se colocan dentro de la estufa durante 30 minutos a una temperatura de 450 °C, este proceso recibe el nombre de sinterizado (paso 5). Después únicamente resta dejar enfriar hasta temperatura ambiente antes de ser usados (paso 6)^[6,7].

ANEXO IV: DEGRADACIÓN DEL COLORANTE OGII

AIV-1 Antecedentes

AIV-1.2 Colorantes Azo

Sin duda, el color es uno de los indicadores más evidentes de la contaminación del agua. La industria textil, produce grandes cantidades de efluentes que contienen concentraciones significativas de materia orgánica, principalmente compuestos colorantes ^[8]. Es por eso que es necesario aplicar un tratamiento previo a los efluentes antes de ser vertidos a los sistemas acuáticos. Los colorantes de tipo azo son los más utilizados en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica y se calcula que existen 3000 tipos diferentes de ellos ^[9] y que la producción mundial es de alrededor de 700,000 toneladas anuales.

AIV-1.2.1 Definición

El termino colorante Azo se aplica a los colorantes orgánicos sintéticos que se caracterizan por la presencia de uno o varios grupos azo o diimida (-N=N-) en su estructura molecular. La gran diversidad de colorantes de este tipo se debe a la variación de los grupos azo contenidos en la molécula y a la naturaleza de síntesis. Generalmente estos colorantes presentan colores muy vivos, como el amarillo, rojo y verde entre otros.

Sin embargo, estos compuestos son muy estables por lo cual su descomposición es complicada usando métodos tradicionales ^[10,11]. Además, cuando se logra su descomposición pueden producir intermediarios potencialmente peligrosos. Entre estos colorantes podemos citar al amarillo directo, amarillo azo, azo benzeno, anaranjado II entre muchos otros.

AIV-1.2.2 Anaranjado II (Orange II)

El anaranjado II es un colorante tipo azo, compuesto básicamente por un enlace azo (-N=N-), un anillo bencénico y un anillo naftalénico. La estructura química del anaranjado II se muestra en la figura AIV-1.

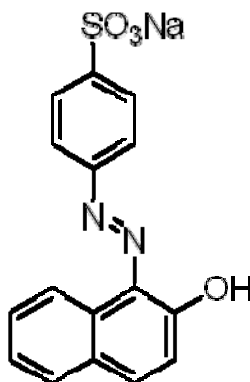


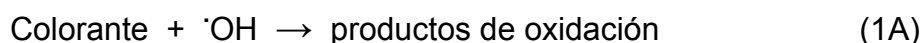
Figura AIV-1. Estructura química del colorante Anaranjado II

Cada parte de la molécula presenta diferentes picos de absorción en el espectro UV-vis. El cromóforo que contiene el enlace azo tiene absorción en la región visible particularmente a longitudes de onda (λ) de alrededor de 486 nm, en tanto que los compuestos aromáticos de la molécula presentan absorción en la región UV del espectro a longitudes de onda menores a 300 nm ^[8,12].

AIV-1.2.1.1 Oxidación del colorante Azo anaranjado II

La oxidación de colorantes en general mediante métodos electroquímicos ha tenido gran auge en los últimos años, debido a la amplia gama de posibilidades que ofrece la variedad de colorantes y pigmentos orgánicos. Estos métodos implican las reacciones de Fenton ^[13], electrofenton ^[13], DDB ^[10,14,15].

En estos tratamientos están implicados los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) que producidos de alguna u otra forma, tienen el mismo efecto sobre la molécula del colorante de acuerdo a la reacción (1A).



Los parámetros que por lo general se evalúan en la destrucción de colorantes son: obviamente el color, la demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT) y en algunos casos análisis de compuestos derivados de la oxidación por medio de cromatografía de líquidos.

En el caso particular del colorante Orange II, los estudios realizados con el reactivo de Fenton y electrofenton ^[8,13] han logrado exitosamente la decoloración del agua con este colorante en tiempos relativamente cortos. Sin embargo, la remoción del carbono orgánico total no es completa, eliminándose entre 30 y 80%, lo que es indicio de que no se lleva a cabo la destrucción completa del orgánico.

Por otro lado, se ha reportado que los electrodos de DDB logran la eliminación de entre el 90% y cerca del 100% de la carga orgánica total en las muestras que contienen el colorante anaranjado II. Chen y colaboradores ^[14] han reportado hasta 91% de remoción de la demanda química de oxígeno, con una eficiencia de corriente de 54.9% en una solución de sulfatos con 2g/L, usando electrodos de DDB.

Otro autores reportan la remoción del color al 100% o muy cercano a eso, y eficiencias de remoción superiores al 90%, relacionadas con el TOC y con la DQO en la solución.

En la actualidad existen numerosas publicaciones y reportes sobre la degradación de colorantes. Esta sección se limitó únicamente a la oxidación del colorante anaranjado II.

AIV-2 Metodología

AIV-2.1 Degradación del colorante orgánico anaranjado II (Orange II)

Previo a la degradación del colorante se verificó la oxidación directa del colorante sobre los electrodos de DDB en solución 0.5 M de Na₂SO₄ con pH ajustado a 3 en la ventana de potencial que ofrecen los electrodos de DDB. Se obtuvieron los voltamogramas cíclicos en sentido anódico con 15 ppm del colorante en la solución y de los respectivos blancos. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s a partir de 0 V vs ECS y hasta observar la oxidación del agua sobre los electrodos.

Posteriormente, el OG II fue degradado durante la oxidación del agua, mediante la imposición de corriente sobre DDB en una solución 0.5 M de Na_2SO_4 en ausencia de O_2 , para descartar la posibilidad la generación de peróxido de hidrógeno en el cátodo. El arreglo de la celda fue de dos electrodos usando como electrodo de diamante como ánodo y como cátodo una malla de platino, como se muestra en la figura AIV-2. Las corrientes de polarización evaluadas fueron de 0.3 A y 0.5 A durante periodos de tiempo hasta de 4 horas.

La remoción del color en las muestras fue evaluada con un espectrofotómetro de Ultravioleta Visible (UV-vis) con automuestreador (Agilent Technologies) por medición de la absorbancia a una longitud de onda (λ) de 487 nm. También, se evaluó el contenido de carbono orgánico total de las muestras con en equipo analizador de TOC (Shimadzu TOC-V) y el contenido de compuestos orgánicos volátiles con la ayuda de un cromatografo de gases equipado con detector selectivo de masas (CG-EM).

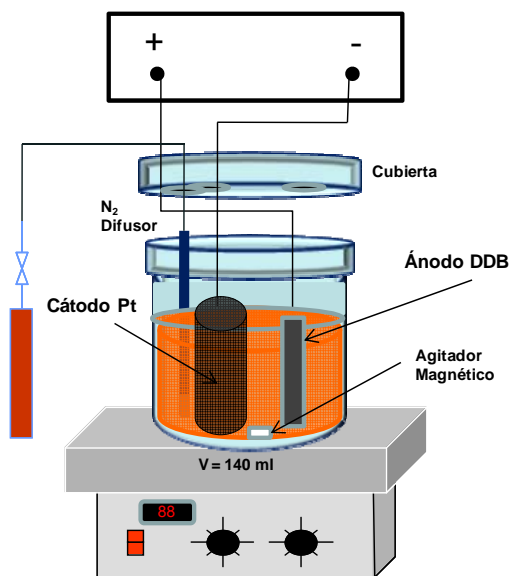


Figura A4-2. Sistema empleado para la incineración electroquímica de OGII con ánodos de DDB

AIV-3 Resultados

AIV-3.1 Destrucción colorante OGII sobre DDB

Como ya se ha visto, es posible la oxidación de un compuesto inorgánico como el carbonato de sodio usando los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) como intermediarios para la formación de moléculas de un oxidante más estable.

En este contexto, los radicales libres formados durante la descarga del agua pueden ser aprovechados también para la oxidación de moléculas orgánicas. De acuerdo a las ecuaciones (2A) y (3A).



En el segmento que se detalla a continuación se presentan los resultados correspondientes a la oxidación de la molécula de un colorante orgánico modelo. Cabe aclarar que el uso de soluciones de percarbonato de sodio o de carbonatos no está considerado dentro de esta serie experimental. Por lo tanto, la degradación del colorante orgánico se lleva a cabo por medio de los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) formados por electrolisis en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.5 M con un pH ajustado a 3, todos en ausencia de oxígeno con un contenido de OG II de 15 y 50 ppm.

Primeramente fue necesario obtener los voltamogramas del DDB en solución de Na_2SO_4 0.5 M + 15 ppm de OG II a pH 3 para determinar si se presenta la oxidación del compuesto orgánico dentro de la ventana de potencial. Los voltamogramas demuestran que la presencia de 15 ppm del colorante no altera el potencial de oxidación del agua, y tampoco se detectan picos relacionados con la oxidación del compuesto, por lo tanto el OG II no es una especie electroactiva en la ventana de potencial exhibida por los electrodos de diamante.

AIV-3.1.1 Eliminación del color

La evaluación del color se realizó mediante espectrofotometría de UV-vis a una longitud de onda de 457 nm, que corresponde al enlace Azo (N=N), enlace que le confiere las propiedades cromóforas al compuesto.

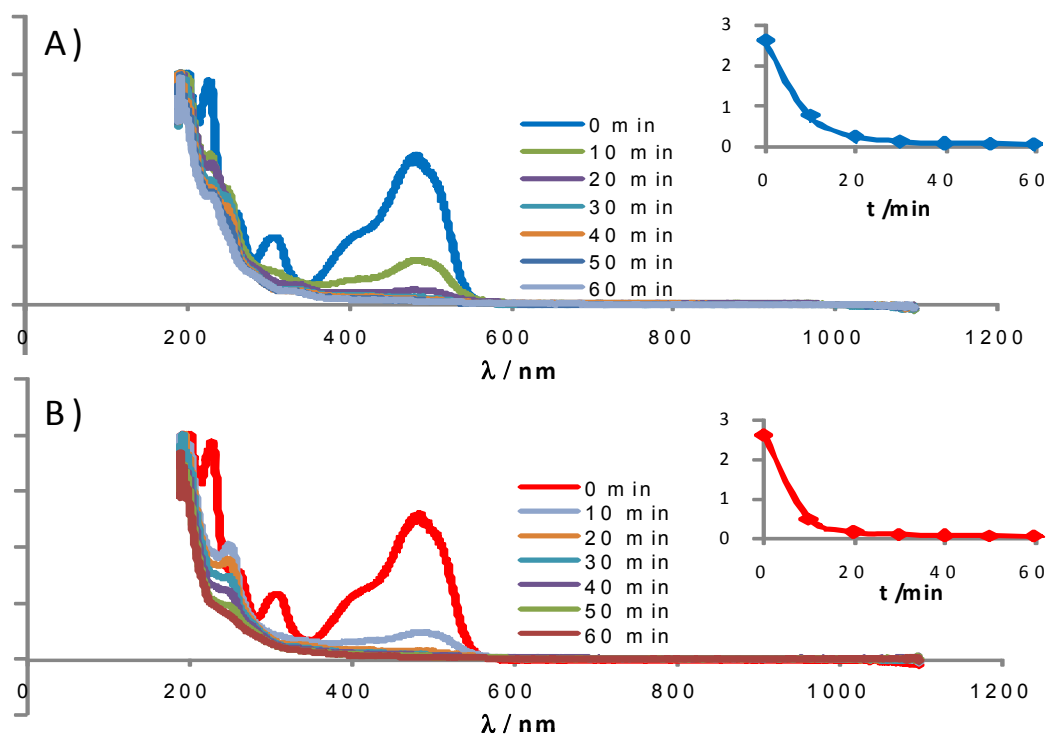


Figura AIV-3. Espectros UV-vis de colorante OG II (50 ppm) en Na_2SO_4 0.5 M pH 3 a diferentes tiempos de polarización con intensidades de corriente: A) 0.3 A y B) 0.5 A

En la figura AIV-3 se muestra los espectros de UV-Vis obtenidos a diferentes tiempos de la polarización a A) 0.3 A y B) 0.5 A; en ambos casos se puede notar que la onda correspondiente a 457 nm tiende a disminuir con el tiempo de polarización. El periodo de tiempo necesario para eliminar el color prácticamente al 100% es de alrededor de 30 minutos cuando se aplican 0.3 A, en tanto que, cuando la corriente es de 0.5 A el tiempo que se requiere es de alrededor de 20 minutos. En la misma figura también son detectables los picos entre las longitudes de onda 200 a 390 nm, los cuales están asociados a los grupos aromáticos de la molécula del colorante. Estos picos presentan un decremento en su intensidad a tiempos posteriores a la completa desaparición del color. A tiempos de polarización de entre 1 a 4 horas, únicamente se observan los picos relacionados con estos grupos aromáticos. Los cuales disminuyen gradualmente con el tiempo de polarización, (ver figura AIV-4). De tal forma que después de 4 horas de electrolisis con ambas intensidades de corriente, ha desaparecido el 100% del color y prácticamente la totalidad de los compuestos orgánicos en la solución.

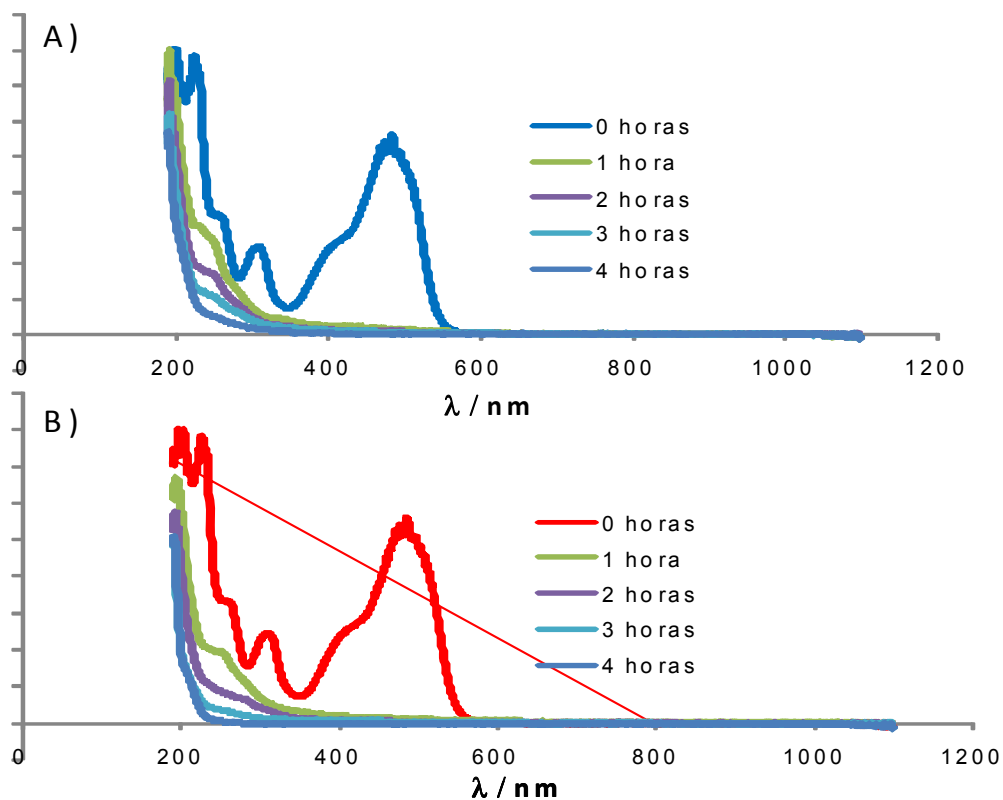


Figura AIV-4. Espectros UV-vis de colorante OG II (50 ppm) en Na_2SO_4 0.5 M pH 3 a diferentes tiempos de polarización a A) 0.3 A y B) 0.5A

Paralelamente, se realizaron experimentos en una celda de dos compartimentos, igual a la empleada en la síntesis de percarbonato, para verificar que la degradación del colorante se daba únicamente en el ánodo. Los resultados demuestran que, efectivamente la eliminación del color se lleva únicamente sobre el ánodo ya que el después de 4 horas de polarización no ha sido posible la eliminación de la onda perteneciente al enlace $\text{N}=\text{N}$ ($\lambda = 487 \text{ nm}$) en la solución contenida en el lado catódico de la celda. Por lo que se deduce que la degradación del colorante se lleva a cabo únicamente sobre el electrodo de DDB.

La incineración de los compuestos orgánicos, es decir la conversión de la materia orgánica hasta CO_2 , puede medirse por medio de la cuantificación del carbono orgánico total.

AIV-3.1.2 Determinación del Carbono Orgánico Total

Se determino el contenido de carbono orgánico total (COT) de las muestras cuyos espectros UV-vis se muestran en la figura anterior (con 1, 2,3 y horas de polarización). El COT residual, es decir, el porcentaje del valor del COT inicial que permanece en la solución de cada muestra en el periodo de 0 a 4 horas se reporta en la figura AIV-5 para 0.3 y 0.5 A. Cabe señalar que el COT cuantificado representa la cantidad de carbonos (C) contenidos en la molécula orgánica. Debido a esto el COT inicial de alrededor 34 ppm, correspondiente a las 50 ppm de la molécula completa del colorante

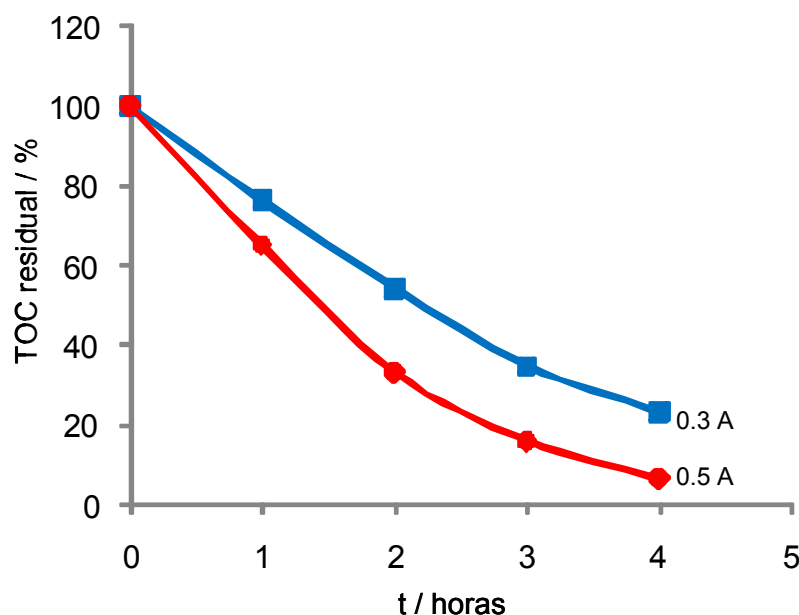


Figura AIV-5. COT residual para 50 ppm de OGII en solución Na_2SO_4 0.5 M PH 3. A diferentes tiempos de polarización sobre DDB.

Se observa una disminución gradual del COT con respecto al tiempo, y que se lleva a cabo de manera lineal durante las dos primeras horas de polarización. La pendiente para la disminución del COT es mayor cuando la intensidad de polarización es de 0.5 A. En ambos casos, después de este tiempo existe un punto de inflexión en donde aparentemente el COT no disminuye con la misma velocidad. El cambio en la pendiente se debe a que, durante incineración del compuesto orgánico se forman otros compuestos cuya oxidación es más complicada, haciendo más lenta la conversión hasta CO_2 .

Pese a este fenómeno, los valores porcentuales de COT se lograron disminuir hasta 4.6% después de 4 horas de polarización a 0.5 A. Esto indica que más del 95% del carbono orgánico del colorante se ha convertido hasta CO_2 . Además, esto implica que

los intermediarios que pudieran ser más peligrosos también han sido eliminados satisfactoriamente durante la electrolisis. Lo cual es completamente razonable ya que como se menciona anteriormente los compuestos aromáticos tampoco aparecen en el espectro UV de la figura, después de 4 horas de tratamiento por polarización a 0.5 A.

Sin embargo, la permanencia del 4.6% del COT así como el cambio de pendiente en la curva de remoción, se atribuye a que los radicales libres ($\cdot\text{OH}$) están adsorbidos en la superficie del diamante en donde tienen un tiempo de vida muy corto (10^{-15} segundos), a medida que el orgánico es eliminado resulta cada vez más complicado el contacto entre los radicales libres y el colorante, haciendo el proceso de degradación mas lento.

Sin embargo, es necesario tener mas evidencia de sobre los compuestos orgánicos intermediarios formados durante la incineración del OGII

AIV-3.1.3 Determinación de Compuesto Orgánicos Volátiles (DCOV) procedentes de la incineración de OG II sobre DBB

La DCOV se llevo a cabo mediante la técnica de CG-EM. Las muestras analizadas se tomaron a tiempos de tratamiento de 0, 30 minutos y 4 horas con una corriente de polarización de 0.5A. El tiempo de tratamiento de las muestras se obtuvo con base a los resultados obtenidos mediante espectrofotometría UV-vis, en donde tiempo igual a cero representa la muestra no tratada, 30 minutos es el tiempo en el que el color ha desaparecido (figura AIV-3), y 4 horas en donde no se aprecian los compuestos aromáticos de la molécula (figura AIV-4).

Los cromatogramas obtenidos revelan la presencia de dos picos a tiempos de retención de 23.88 y 26.3 minutos en la muestra con 30 minutos de tratamiento, no así en la muestra sin tratamiento ni en la muestra tratada con 4 horas de polarización. En la figura AIV-6 se muestran los cromatogramas en los tiempos de retención entre 23 y 28 minutos; el pico a 23.88' corresponde al compuesto 1,2-Naphthoquinona y el que aparece a los 26.28' a 1,5-Dihydroxynaphthalene, compuestos básicamente constituidos por dos anillos aromáticos.

Estos compuestos son los intermediarios que se forman después de 30 minutos de tratamiento mediante oxidación con radicales libres durante la oxidación del agua sobre DDB, producto del rompimiento del enlace azo ($\text{N}=\text{N}$) del colorante. Siendo este enlace

el que proporciona las propiedades cromóforas del compuesto, su rompimiento se ve reflejado en la pérdida del color.

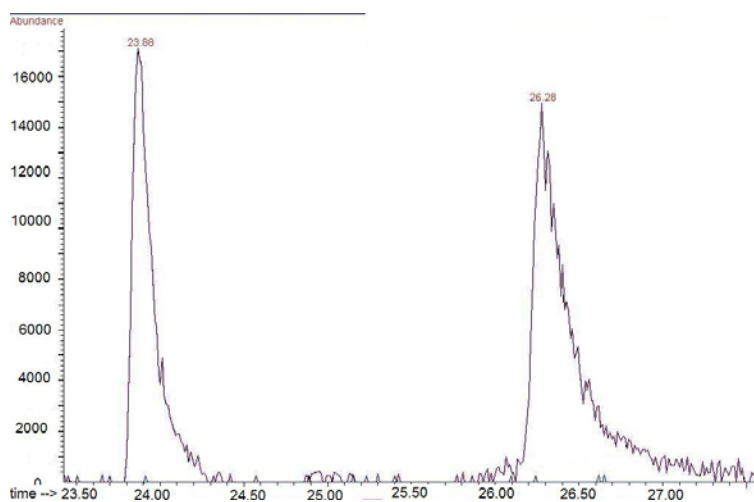


Figura AIV-6.- Cromatogramas (CG-EM) entre 23 y 28 minutos de retención para el compuesto OG II después de 30 minutos de tratamiento con ánodo de DDB.

Con tiempos de retención mayores, aparece el pico correspondiente a la molécula completa del colorante OG II (34.65 min). En la figura AIV-7 se muestran los cromatogramas obtenidos para los tres tiempos de tratamiento (0, 30 min y 4 horas). Es evidente que el pico de mayor tamaño corresponde a la muestra sin tratar. Puede observarse también que, después de 30 minutos de tratamiento este pico ha disminuido alrededor de 70% respecto al valor inicial, en tanto que el valor del pico después del tratamiento de 4 horas es 94% inferior al valor inicial.

Estos resultados son completamente consistentes con los obtenidos mediante la determinación del color (UV-vis) y del carbono orgánico total (COT). Ya que después de 4 horas de tratamiento, no se detectan compuestos intermediarios, como los que obtuvieron con 30 minutos, y el tamaño del pico correspondiente a la molécula del colorante solo representa el 6% de su valor inicial, valor muy aproximado al valor del COT residual obtenido 4.6% y a los picos ubicados entre los 190 y 300 nm de los espectros UV-vis, en donde se observa la desaparición de los compuestos aromáticos en la solución.

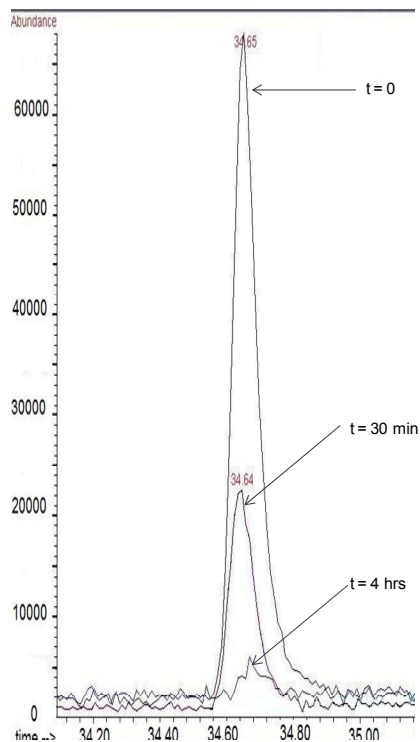


Figura AIV-7. Cromatogramas (CG-EM) entre 34 y 35 minutos de retención para el compuesto OG II para 50 ppm sin tratamiento y después de 30 minutos y 4 horas de tratamiento con ánodo de DDB.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que durante la destrucción de la molécula del colorante con radicales libres $\cdot\text{OH}$ se ataca primeramente el enlace azo ($\text{N}=\text{N}$) de la molécula, con la consecuente eliminación del color en la solución, y con la formación de dos compuestos aromáticos, cuya estructura principal está constituida por dos anillos bencénicos.

Estos compuestos intermedios pueden eliminarse por completo tratando la muestra durante 4 horas, en donde los cromatogramas y los espectros de UV-vis demuestran la ausencia de estos compuestos en la solución. Con lo cual se concluye además, que la molécula de colorante no solo ha sido degradada a compuestos más pequeños (aunque no necesariamente menos peligrosos), sino que el carbono orgánico de la molécula ha sido transformada a CO_2 en un 94-96%, este proceso recibe el nombre de incineración. En virtud del desempeño del DDB en la degradación del OGII, podemos mencionar que este tipo de tratamiento es una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos en el agua. Además, este proceso puede complementarse con las reacciones catódicas generadoras de H_2O_2 para hacer un proceso más eficiente.

Referencias Bibliográficas:

- 1] G. Svehla: "Comprehensive Analytical chemistry Vol. XXVII Analytical Voltametry". Elsevier (1992): pp 5-24.
- 2] A. J. Bard and L. R. Faulker; "Electrochemical Methods" Fundamentals and Applications. John Wiley And sons. (1980) 121-130, 298-304.
- 3] Kissinger P. T; Heineman W. R; "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry"; Second edición, revised and expanded. (1996)Marcel Dekker, Inc pp 76-97.
- 4] Ayres G.H.;. Análisis químico cuantitativo. Ed Harla México (1970) pp 139,285.
- 5] www.pineins.com. Consultado Ago-2008
- 6.] N. Keller, G. Rebmann, E. Barraud, O. Zahraa and V. Keller. *Catal. Today*. 101 (2005) 323-329.
- 7] J. Manríquez, L.A. Godínez, *Thin Solid Films*; 515 7-8 (2007) 3402-3413.
- 8] J.H. Ramirez. C.A. Costa, L. M. Madeira. *Catal. Today*; 107-108 (2005) 68-76.
- 9] Bishop, Jiang. *Wat. Sci. Tech.* 29 10-11 (1994) 525-530.
- 10] J. H. Ramirez, F.J. Maldonado-Hódar, A-F. Pérez-Cadenas, C.Moreno-Castilla, C.A. Costa, L.M. Mitadera. *Appl. Catal. B*; 75(2007) 312-323.
- 11] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, J. Hazard. *Mater*, 84 (2001) 57-71.
- 12] J. Oakes, S. N. Batchelor, S. Dixon. *Color. Technol.* 121 (2005) 237.
- 13] J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas, F.J. Rodriguez, T.W. Chapman. M.I. Maldonado, L.A. Godínez; *Dyes Pigm.* 76 (3)(2008) 656-662.
- 14] X. Chen. G. Chen. F. Gao, P.L. Yue. *Envirn. Sci. Technol.* 37 (2003) 5021-5026.
- 15] M.M. Davila-Jimenez, M.P Elizalde-Gonzalez, A. Guitierrez-Gonzalez, A.A. Peláez-Cid. *J.Chromatography A*. 889 (2000) 253-259.