





**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA  
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**



UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA

**ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN, OXIDACIÓN Y OXIDO-  
REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADO A LA  
DECOLORACIÓN / DEGRADACIÓN DE AGUAS DE  
TINTURA TEXTILES QUE CONTIENEN COLORANTES  
REACTIVOS CON GRUPOS AZO COMO CROMÓFORO.**

**TESIS DOCTORAL**

Autor: Ana Isabel del Río García

Director de Tesis: Dr. D. Francisco Javier Cases Iborra (U.P.V.)

Octubre 2011



## AGRADECIMIENTOS

---

En primer lugar, quiero dejar constancia de mi más sincero agradecimiento a mi director de Tesis, el Dr. D. Francisco Cases Iborra, por brindarme la oportunidad de poder trabajar con él y por transmitirme sus amplios conocimientos en la materia y la pasión por la investigación. Le agradezco de manera muy especial su gran apoyo y confianza en mí, su paciencia, sus sabios consejos y el haberme guiado en mis pasos durante estos años otorgándome siempre la libertad de poder tomar mis propias decisiones. Por último, quiero agradecerle el haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo, tanto en la fase de investigación como de redacción. Por todo ello, mi más sentida gratitud. Debo también mencionar al Dr. D. José Antonio Bonastre Cano por su ayuda y colaboración.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de mi beca F.P.I. así como la ayuda para realizar una estancia en el Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial (INTEXTER). Asimismo, agradezco al Ministerio de Ciencia y Tecnología y a la Universidad Politécnica de Valencia la financiación proporcionada.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera y, en especial, a Macu de Mora por la valiosa tarea que desempeña.

No puedo olvidarme de todos los compañeros del laboratorio cuya inestimable ayuda ha sido fundamental: Javier Molina, Javier Fernández, M<sup>a</sup> José Benimeli, Enrique Duval y Rosa Torró. Por último, agradecer al resto de compañeros los buenos momentos compartidos y que forman parte de este espléndido capítulo de mi vida: Mireia Sala, Eduardo Romero, Ángel García, Francisco Orts, Carlos Trenzano,

---

## AGRADECIMIENTOS

---

Antonio Bernabeu, Ana García, Lucas Santos-Juanes, Santiago Palacios, Juan Miguel Soler, Julio Sanz, Juan Gómis y todos aquéllos que, injustamente, me olvido de mencionar.

Quiero agradecer al Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental del Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial (INTEXTER) y, en especial, al Dr. D. Martí Crespi y a la Dra. Dña. M. Carmen Gutiérrez. A la Dra. Dña. M. Carmen Gutiérrez le agradezco su gran disponibilidad y soporte profesional durante mi estancia allí. Le agradezco, además, el cariño y afecto que siempre me ha demostrado. Como no, debo hacer mención del resto de integrantes del laboratorio que me hicieron sentir como en casa: Mercè Vilaseca, Montse, Miquel Riera, Víctor López-Grimau y Mireia Sala.

Al Dr. D. José Luís Vázquez Picó, del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, por la ayuda prestada en la elaboración del material electródico empleado en este trabajo. A Rocío Lapuente, por permitirnos realizar las medidas de XPS en la Universidad de Alicante y al Servicio de Microscopía de Valencia por la ayuda prestada en los análisis de SEM.

Por último, en el apartado más personal, deseo mostrar mi agradecimiento más emotivo a mis padres, que han sabido inculcarme el valor del trabajo bien hecho, de la responsabilidad y de la recompensa moral que ello conlleva. Ellos son mi guía, mi referente y el motivo por el cual hoy estoy escribiendo estas líneas que simbolizan el final de una Tesis Doctoral que ahora les dedico. Sirva esta mención

---

## AGRADECIMIENTOS

---

como sentido reconocimiento por estar siempre a mi lado y ser un ejemplo de lucha, fuerza y valentía. Gracias, una y otra vez, por todo lo que habéis dado, habéis hecho y habéis arriesgado por y para vuestros hijos. Quiero extender dicha gratitud a mi hermano, por su gran apoyo y comprensión en mis primeros meses de estancia en Alcoy. Mil gracias, hermano.

Deseo agradecer muy especialmente a Juanjo todos sus buenos consejos, su generosa ayuda y su gran paciencia para entender todas las horas dedicadas a este trabajo.

Mi gratitud a todos aquellos amigos que me han acompañado, de una forma u otra, en este viaje. En primer lugar, a mis amigos de Madrid y, en especial, a Ana y Almudena por esas largas charlas que me ayudaron a dar el último empujón. Y como no, a mis amigos de Alcoy: a Ana por transmitirme su fuerza y coraje, a Lucía por esos consejos y ánimos que llegaron en el momento adecuado, a Almudena por su gran capacidad de animarme, a Toni por reírse siempre conmigo, a Paz por su buena onda, a Lucas por su interés en la evolución de mi Tesis y a mis antiguas compañeras, y ahora amigas, de la EOI por esas fantásticas cenas. Quisiera hacer una mención especial a Bea, por su ayuda desinteresada en el diseño de figuras 3D y por ser una excelente amiga, gracias Bea.

Finalmente, no quiero dejar pasar esta ocasión sin agradecer a Soledad Jiménez el haberme ayudado en una de las tareas más complicadas que se me han presentado durante esta etapa. Gracias Sole, siempre te estaré infinitamente agradecida por hacerme comprender que soy y seré capaz de conseguir lo que me proponga.

---



**A mis padres,  
por su apoyo incondicional,  
dedicación y esfuerzo.**

*Desde aquí distingo vuestra luz.  
Desde aquí sigo vuestro camino.*



## RESÚMEN

---

### **ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN, OXIDACIÓN Y OXIDO-REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADO A LA DECOLORACIÓN / DEGRADACIÓN DE AGUAS DE TINTURA TEXTILES QUE CONTIENEN COLORANTES REACTIVOS CON GRUPOS AZO COMO CROMÓFORO**

Actualmente, el consumo total de agua en los países desarrollados destinado a uso industrial representa un 59 % según se constata en el Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo, *Agua para todos, Agua para la vida* (Marzo 2003). Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados y, en las naciones en vías de desarrollo, un 70% de las aguas residuales se vierten al agua sin ningún tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.

Según estos datos, el tratamiento y la reutilización de aguas residuales del sector industrial en el mundo son de especial relevancia, y más aún en países que saldan su balance de recursos hídricos con números rojos. Este es el caso de España, la nación europea con mayor déficit hídrico.

La industria textil es una de las industrias que utilizan grandes cantidades de agua. Las aguas residuales procedentes de los distintos procesos de manufactura son potencialmente tóxicas y altamente coloreadas debido al alto contenido en contaminantes orgánicos, entre los que se encuentran los colorantes textiles no fijados a las fibras. Como consecuencia, es necesario un tratamiento previo antes de su

---

## RESÚMEN

---

descarga. Este problema es particularmente acusado en el caso de los colorantes reactivos.

En la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la viabilidad del tratamiento electroquímico de aguas textiles que contienen colorantes reactivos. El objetivo principal es conseguir aguas decoloradas con un contenido en materia orgánica significativamente inferior al valor inicial. En última instancia, la aplicación del tratamiento electroquímico contempla la reutilización del agua en los distintos procesos textiles con la intención de solventar los problemas de escasez de agua, las enormes presiones medioambientales en el ámbito jurídico y legislativo y el aumento del coste del agua.

En una primera parte, este trabajo de investigación se ha centrado en la caracterización de electrodos de acero inoxidable así como de electrodos semiconductores de tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt mediante Voltametría Cíclica (VC). Asimismo, se ha realizado una caracterización química y morfológica mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) de los electrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt. Se ha confirmado así el aumento de actividad electrocatalítica con el dopado con antimonio así como la obtención de un recubrimiento más compacto con la introducción de pequeñas cantidades de platino.

Posteriormente, se ha estudiado la aplicación de estos electrodos en el tratamiento electroquímico de disoluciones sintéticas de diversos colorantes reactivos. Los procesos estudiados han sido oxidación, reducción y oxido-reducción en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito y diversas densidades de corriente. También, en los casos más

---

## RESÚMEN

---

relevantes, se ha valorado la viabilidad del empleo de NaCl como electrolito. Se han empleado dos tipos de células electroquímicas así como diversas condiciones de trabajo

El estudio de parámetros físico-químicos como el Carbono Orgánico Total (COT), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), el Estado de Oxidación Promedio (EOP), el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) ha permitido determinar las condiciones óptimas para la degradación y decoloración de este tipo de aguas.

Asimismo, se han empleado diversas técnicas de análisis instrumental y de caracterización tales como la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopía UV-Visible, Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).

Los estudios realizados indican que los colorantes ensayados experimentan procesos de fragmentación de la molécula con mecanismos claramente diferenciados en función del proceso llevado a cabo. La estructura molecular, la densidad de corriente y el tipo de electrolito empleado son variables determinantes en la eficiencia del proceso. En todos los casos se han obtenidos cinéticas de decoloración de pseudo-primer orden.

---



## RESUM

---

### **ESTUDI DE LA REDUCCIÓ, OXIDACIÓ I OXIDO-REDUCCIÓ ELECTROQUÍMICA APLICADA A LA DECOLORACIÓ / DEGRADACIÓ D'AIGÜES DE TINTURA TÈXTILS QUE CONTENEN COLORANTS REACTIUS AMB GRUPS AZO COM CROMÒFOR**

Actualment, el consum total d'aigua en els països desenvolupats destinat a ús industrial representa un 59 % segons es constata en el Primer Informe de Nacions Unides sobre el Desenvolupament dels Recursos Hídrics del Món, Aigua per a tots, Aigua per a la vida (Març 2003). Més d'un 80% dels residus perillosos del món es produeixen en els països industrialitzats i, en les nacions en vies de desenvolupament, un 70% de les aigües residuals s'aboquen a l'aigua sense cap tractament previ, contaminant així els recursos hídrics disponibles.

Segons aquestes dades, el tractament i la reutilització d'aigües residuals del sector industrial en el món són d'especial rellevància, i més encara en països que salden el seu balanç de recursos hídrics amb números rojos. Aquest es el cas d'Espanya, la nació europea amb un major dèficit hídric.

La indústria tèxtil és una de les indústries que utilitzen grans quantitats d'aigua. Les aigües residuals procedents dels diversos processos de manufactura són potencialment tòxiques i altament acolorides a causa de l'alt contingut en contaminants orgànics, entre els quals es troben els colorants tèxtils no fixats a les fibres. Com a conseqüència, és necessari un tractament previ abans de la seua descàrrega. Aquest problema és particularment acusat en el cas dels colorants reactius.

---

## RESUM

---

En la present Tesi Doctoral s'ha estudiat la viabilitat del tractament electroquímic d'aigües tèxtils que contenen colorants reactius. L'objectiu principal és aconseguir aigües decolorades amb un contingut en matèria orgànica significativament inferior al valor inicial. En última instància, l'aplicació del tractament electroquímic contempla la reutilització de l'aigua en els diferents processos tèxtils amb la intenció de solucionar els problemes de manca d'aigua, les enormes pressions mediambientals en l'àmbit jurídic i legislatiu i l'augment del cost de l'aigua.

En una primera part, aquest treball d'investigació s'ha centrat en la caracterització d'elèctrodes d'acer inoxidable així com d'elèctrodes semiconductors de tipus Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt mitjançant Voltametria Cíclica (VC). Així mateix, s'ha realitzat una caracterització química i morfològica mitjançant Microscòpia Electrònica d'Escaneig (SEM) i Energia Dispersiva de Raigs X (EDX) dels elèctrodes Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt. S'ha confirmat l'augment de l'activitat electrocatalítica amb el dopat amb antimoni així com l'obtenció d'un recobriment més compacte amb la introducció de xicotetes quantitats de platí.

Posteriorment, s'ha estudiat l'aplicació d'aquestes d'elèctrodes en el tractament electroquímic de dissolucions sintètiques de diversos colorants reactius. Els processos estudiats han sigut oxidació, reducció i oxido-reducció en presència de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com electròlit i diverses densitats de corrent. També, en els casos més rellevants, s'ha valorat la viabilitat de l'ús de NaCl com electròlit. S'han emprat dos tipus de cèl·lules electroquímiques així com diverses condicions de treball.

---

## RESUM

---

L'estudi de paràmetres fisicoquímics com el Carboni Orgànic Total (COT), la Demanda Química d'Oxigen (DQO), l'Estat d'Oxidació Promig (EOP), l'Estat d'Oxidació del Carboni (EOC) i l'Eficiència en Corrent Mitjana (ECP) ha permès determinar les condicions òptimes per a la degradació i decoloració d'aquest tipus d'aigües.

Així mateix, s'han emprat diverses tècniques d'anàlisi instrumental i de caracterització tals com l'Espectroscòpia Infraroja per Transformada de Fourier per Reflectància Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscòpia UV-Visible, Cromatografia Líquida d'Alta Resolució (HPLC), Espectroscòpia Fotoelectrònica de Raigs X (XPS) i la Cromatografia de Gasos-Espectrometria de Mases (GC-MS).

Els estudis realitzats indiquen que els colorants assajats experimenten processos de fragmentació de la molècula amb mecanismes clarament diferenciats en funció del procés dut a terme. L'estructura molecular, la densitat de corrent i el tipus d'electròlit emprat són variables determinants en l'eficiència del procés. En tots els casos s'han obtingut cinètiques de decoloració de pseudo-primer ordre.

---



## ABSTRACT

---

### **STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION, OXIDATION AND OXIDO-REDUCTION FOCUSED ON THE DECOLORATION / DEGRADATION OF TEXTUILE DYEBATHS CONTAINING REACTIVE DYES WITH AZO GROUPS AS CROMOFORE**

Nowadays, the total industrial water consumption in the developed countries is about 59 %, as reported in the First World Water Development Report, Water for People, Water for Life (March 2003). More than 80 % of the dangerous wastes of the world are produced in the industrialized countries and, in developing countries, a 70 % of wastewaters are flowed into rivers without any pre-treatment. As a consequence, a great contamination of rivers is produced.

According to these dates, the treatment and reuse of wastewaters from the industrial sector in the world are especially relevant and ever more in countries whose assessment of water resources is in the reds. This is the case of Spain, the european nation with a greater water deficit.

The textile industry uses huge quantities of water. Wastewaters from the different manufacturing processes are potentially toxic and highly coloured due to the high content of organics compounds. Among these compounds we can find non-fixed dyes. As a result, it is necessary a pretreatment before throwing them away. This problem is particularly pronounced in the case of reactive dyes.

In this Doctoral Thesis the feasibility of the electrochemical treatment of textile wastewaters containing reactive dyes is studied. The

---

## ABSTRACT

---

main objective is to achieve decoloured solutions with an organic matter content significantly lower than the initial value. The application of the electrochemical treatment provides for water reuse in the different textile processes in such a way that scarcity of water, environmental pressures on a juridical and legislative scale and the increase of water cost could be solved.

On the one hand, this research work is focused on the characterization of stainless steel electrodes as well as semiconductive electrodes of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt by Cyclic Voltammetry (CV). Moreover, a chemical and electrochemical characterization by means of Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray (EDX) of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt electrodes has been carried out. This confirmed the increase of the electrocatalytic activity by means of doping with antimony as well as the more compact layer obtained when introducing low quantities of platinum.

On the other hand, the application of these electrodes to the electrochemical treatment of synthetic solutions containing different reactive dyes has been studied. The studied processes were oxidation, reduction and oxido-reduction in the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte and different applied current densities. Besides, in the more relevant cases, the feasibility of the use of NaCl as electrolyte has been considered. It has been employed two types of electrochemical cells as well as different work conditions.

The study of physico-chemical parameters such as the Total Organic Carbon (TOC), the Chemical Oxygen Demand (COD), the

---

## ABSTRACT

---

Carbon Oxidation State (COS) and the Average Current Efficiency (ACE) allowed to determinate the optimum conditions for the degradation and decoloration of this type of wastewaters.

Likewise, several techniques of instrumental analysis have been employed such as Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR), UV-Visible Espectroscopy, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), X-Ray Photoelectronic Espectroscopy (XPS) and Gas Chromatography-Mass Espectrometry (GC-MS).

The assays done during this Doctoral Thesis show that the studied dyes are fragmented following different mechanism as a function of the process carried out. The molecular structure, the applied current density and the type of electrolyte determinate the efficiency of the process. All the studied cases follow a pseudo-first order kinetics.

---



*When you make the finding yourself - even if  
you're the last person on Earth to see the light -  
you'll never forget it.*

*Carl Sagan  
(astrónomo y divulgador científico, 1934-1996)*



# ÍNDICE

---

	Pág.
<b>1. PRESENTACIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. CUESTIONES INICIALES .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA DE LA PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. EL AGUA. UN RECURSO ESCASO PARA EL SIGLO XXI.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3. NORMATIVA.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Legislación Comunitaria.....	12
2.3.2. Legislación Estatal.....	14
2.3.2.1. Vertidos a las Aguas Continentales.....	15
2.3.2.2. Vertidos a Aguas Marinas.....	16
2.3.3. Legislación Autonómica.....	16
2.3.4. Legislación Local.....	17
<b>2.4. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LAS AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN COLORANTES TEXTILES.....</b>	<b>18</b>
<b>2.5. REFERENCIAS .....</b>	<b>27</b>
<b>3. ESTADO DE LA CUESTIÓN .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. REFERENCIAS .....</b>	<b>47</b>
<b>4. HIPÓTESIS DE TRABAJO .....</b>	<b>59</b>

---

## ÍNDICE

---

<b>4.1. REFERENCIAS.....</b>	<b>60</b>
<b>5. OBJETIVOS.....</b>	<b>65</b>
<b>6. JUSTIFICACIÓN GENERAL DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO .....</b>	<b>69</b>
<b>7. MÉTODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>77</b>
<b>7.1. DISOLUCIONES Y REACTIVOS.....</b>	<b>77</b>
7.1.1. Colorantes .....	77
7.1.2.- Reactivos Generales.....	81
<b>7.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>85</b>
7.2.1. Voltametría Cíclica.....	85
7.2.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR).....	87
7.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	90
7.2.4. Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	91
7.2.5. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).....	92
<b>7.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.....</b>	<b>94</b>
7.3.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detección Diodo Array (HPLC-DAD).....	94
7.3.2. Espectrofotometría UV-Visible.....	98
7.3.3. Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).....	99
7.3.3.1 Proceso de Extracción en Fases Sólida.....	100

---

# ÍNDICE

---

7.3.3.2. Proceso de Derivatización.....	101
<b>7.4. ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICOS-QUÍMICOS.....</b>	<b>102</b>
7.4.1. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).....	103
7.4.2. Analizador de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	104
<b>7.5. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>105</b>
7.5.1. Voltametría Cíclica.....	105
7.5.1.1. Célula Electroquímica.....	106
7.5.1.2. Electrodo. Descripción y Tratamiento.....	107
7.5.2. Electrólisis.....	109
7.5.2.1. Células Electroquímicas.....	111
7.5.2.2. Electrodo. Descripción y Tratamiento.....	115
7.5.2.3. Parámetros Estudiados.....	118
<b>7.6. REFERENCIAS.....</b>	<b>121</b>
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>127</b>
<b>8.1. CARACTERIZACION ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE ACERO INOXIDABLE .....</b>	<b>127</b>
8.1.1. Caracterización Voltamétrica en Disolución de Electrolito Soporte.....	127
8.1.2. Caracterización Voltamétrica en Disolución de Colorante C.I. Reactive Orange 4.....	130
8.1.3. Influencia de la Concentración.....	131
8.1.4. Estudio de la Formación de Especies Adsorbidas sobre la Superficie....	134

---

# ÍNDICE

---

8.1.5. Estudio de Posibles Fragmentos Resultantes de la Degradación del C.I. Reactive Orange 4.....	137
8.1.6. Análisis Cinético del Proceso de Reducción del C.I. Reactive Orange 4 sobre el Electrodo de Acero Inoxidable.....	147
8.1.7. Referencias.....	152
<b>8.2. CARACTERIZACION DE LOS ANODOS DE Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt.....</b>	<b>153</b>
8.2.1. Voltametría Cíclica.....	153
8.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) .....	157
8.2.3. Referencias.....	163
<b>8.3. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4 EN UNA CELULA TIPO H.....</b>	<b>165</b>
8.3.1. Influencia del Tratamiento Electroquímico en la Mineralización y en la Oxidación del C.I. Reactive Orange 4.....	165
8.3.2. Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) y Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO Inicial (ECP/DQO <sub>0</sub> ).....	169
8.3.3. Estado de Oxidación Promedio (EOP) y Estado de Oxidación del Carbono (EOC).....	173
8.3.4. Valoración de la Decoloración Obtenida Mediante Técnicas Espectroscópicas.....	174
8.3.4.1. Espectroscopía UV-Visible.....	174
8.3.4.2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR).....	180
8.3.5. Análisis Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Cinética de Decoloración.....	184
8.3.6. Análisis de la Disolución y de la Superficie del Cátodo tras la Reducción Electroquímica.....	202
8.3.6.1. Análisis de la Disolución Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).....	203
8.3.6.2. Análisis de la Disolución Mediante Espectroscopía UV-Visible.....	206

---

## ÍNDICE

---

8.3.6.3. Caracterización del Depósito Formado Sobre la Superficie del Cátodo Mediante Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR) .....	208
8.3.6.4. Caracterización del Depósito Formado Sobre la Superficie del Cátodo Mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	210
8.3.7. Referencias.....	216
<b>8.4. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4 EN UNA CELULA FILTRO PRENSA.....</b>	<b>220</b>
8.4.1. Influencia del Tratamiento Electroquímico en la Mineralización y en la Oxidación del C.I. Reactive Orange 4.....	220
8.4.2. Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) y Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO Inicial (ECP/DQO <sub>0</sub> ).....	224
8.4.3. Valoración de la Decoloración Obtenida Mediante Espectroscopía UV- Visible .....	226
8.4.4. Análisis Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Cinética de Decoloración.....	228
8.4.5. Análisis de la Disolución tras la Reducción Electroquímica en una Célula Filtro Prensa.....	233
8.4.5.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y Espectroscopía UV-Visible.....	233
8.4.5.2. Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas.....	236
8.4.6. Referencias.....	257
<b>8.5. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COLORANTES BIFUNCIONALES C.I. REACTIVE BLACK 5 Y C.I. REACTIVE YELLOW 138:1 EN REACTOR FILTRO PRENSA.....</b>	<b>258</b>
8.5.1. Influencia del Tratamiento Electroquímico en la Mineralización y en la Oxidación .....	258
8.5.2. Estado de Oxidación Promedio (EOP) y Estado de Oxidación del Carbono (EOC).....	263
8.5.3. Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) y Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO Inicial (ECP/DQO <sub>0</sub> ).....	275

---

## ÍNDICE

---

8.5.4. Valoración de la Decoloración Mediante Espectroscopía UV-Visible y Cinética de Decoloración.....	<b>288</b>
8.5.5. Análisis Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)....	<b>303</b>
8.5.6. Referencias.....	<b>325</b>
<b>9. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>331</b>
<b>10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>337</b>
<b>10.1. REFERENCIAS.....</b>	<b>339</b>

---

# **1. PRESENTACIÓN**

*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad.*

*Albert Einstein  
(científico, 1879-1955)*



## 1. PRESENTACIÓN

El presente estudio sobre decoloración y degradación de aguas residuales textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo en su estructura se estructura en 10 secciones principalmente. En la primera sección de “Presentación” se indica la estructura y contenido de la presente memoria.

En las secciones segunda y tercera, “Cuestiones Iniciales” y “Estado de la Cuestión”, se expone el “Estado del Arte” en referencia a la investigación llevada a cabo hasta la fecha en cuanto a la caracterización y aplicación de electrodos DSA tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt al tratamiento electroquímico de colorantes reactivos presentes en aguas residuales textiles.

La sección “Cuestiones Iniciales” se centra en cuestiones globales sobre la problemática de los recursos hídricos en el mundo actual. Se incluye en esta sección una aproximación de los aspectos legislativos y normativos más importantes referentes al vertido de aguas residuales. Por último, se exponen brevemente los motivos por los que la industria textil es una de las industrias cuya producción de aguas residuales y su vertido al medio suponen un riesgo medioambiental destacable.

En la sección “Estado de la Cuestión” se realiza una descripción de los distintos métodos empleados hasta la fecha en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil así como de las publicaciones más importantes en los diversos campos. Se presenta

---

también una clasificación de los distintos factores que juegan un papel relevante en el desarrollo del tratamiento electroquímico, haciendo especial mención a las numerosas publicaciones realizadas en este sentido.

En la sección cuarta, “Hipótesis de Trabajo”, se exponen las hipótesis de partida propuestas según los antecedentes y resultados previos concernientes a la presente investigación. Los objetivos de la investigación se detallan en la sección quinta, presentándose a continuación en la sección sexta la metodología de trabajo empleada para llevar a cabo dichos objetivos.

En la sección séptima, “Métodos y Dispositivo Experimental”, se exponen todas las técnicas experimentales utilizadas en la presente investigación así como los parámetros estudiados y procedimientos empleados. Las técnicas empleadas han sido: Voltametría Cíclica, Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Espectroscopía UV-Visible y Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS). Los parámetros físico-químicos considerados en el desarrollo de esta investigación han sido: Carbono Orgánico Total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

En la sección octava, “Resultados y Discusión”, se presentan todos los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral con sus correspondientes conclusiones parciales. Se

---

estructura este capítulo en los apartados de: Caracterización Electroquímica de los Electroodos de Acero Anoxidable, Caracterización de los Electroodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt, Tratamiento Electroquímico del C.I. Reactive Orange 4 en una Célula Tipo “H”, Tratamiento Electroquímico del C.I. Reactive Orange 4 en una Célula Filtro Prensa y Tratamiento Electroquímico de los Colorantes Bifuncionales C.I. Reactive Black 5 y C.I. Reactive Yellow 138:1 en una Célula Filtro Prensa.

En la sección novena se exponen las conclusiones generales de la investigación realizada y en la sección décima se presenta el trabajo actualmente en curso, así como las experiencias futuras y nuevas líneas de trabajo surgidas a partir de la presente Tesis Doctoral.



## **2. CUESTIONES INICIALES**

*Quando bebas agua, acuérdate de la fuente.*

*Proverbio chino.*



## **2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA DE LA PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL**

A lo largo de las últimas décadas, la sociedad se ha mostrado cada vez más consciente de la necesidad de proteger el medioambiente. Así, diversos elementos y compuestos que se encuentran de forma habitual en la naturaleza han experimentado un efecto de concentración o redistribución a causa de la actividad humana. A lo largo de la historia de la humanidad, la acción del hombre ha pasado por diversas etapas, y ha ido introduciendo alteraciones cada vez más notorias en el equilibrio ecológico. Sin embargo, la generación de sustancias antropogénicas o que normalmente no se encuentran en la naturaleza no sólo corresponde al marco histórico más reciente. Ya en tiempos de las antiguas civilizaciones griegas y romanas se produjo cierta contaminación localizada debido a las diversas actividades de fundición, quema de bosques e incremento de consumo de energía, esencialmente renovable, de biomasa y también de recursos naturales.

La revolución industrial que tuvo lugar a partir del siglo XVIII despierta en el hombre una actitud ante la naturaleza de superioridad y dominio. Se considera la contaminación como un mal necesario para el progreso económico y comienza la transformación de la población rural en urbana, con la consiguiente emisión de contaminantes en las grandes urbes así como alteraciones ambientales de carácter local.

Esta intensificación de la actividad industrial se prolonga durante el siglo XX hasta la actualidad, causando, inevitablemente, una contaminación ambiental severa con dramáticas consecuencias debido,

---

entre otras cosas, a la introducción en el medio ambiente de sustancias “nuevas” no naturales.

Es en la segunda mitad del siglo XX cuando comenzó a desarrollarse una revitalización de la conciencia científica y social sobre la crisis medioambiental que comenzaba a gestarse. Este hecho tuvo lugar a nivel mundial en el año 1962 con la publicación del libro de Rachel Carson *Primavera Silenciosa (Silent Spring)* calificado como “*la piedra angular del nuevo pensamiento medioambiental*” y fue el resultado de una serie de artículos publicados en el New York Times [1]. A pesar de esto, y lamentablemente, la generación y deshecho de residuos al medioambiente ha tenido lugar de forma continuada a lo largo de los años y sin una visión a largo plazo de las futuras consecuencias. Estamos, por lo tanto, ante una auténtica crisis ambiental o ecológica de características muy especiales tal y como se afirmó en la Conferencia de Río de Janeiro de 1992. En ella se destacaron diversas realidades que actúan como indicadores de la crisis ambiental. Entre ellas se encuentran la grave contaminación de las aguas (además del aire y suelos) y el incremento de los accidentes medioambientales de diversa índole que se han multiplicado de forma alarmante en los últimos 50 años.

Resolver estos problemas medioambientales o, mejor aún, prevenirlos implica la necesidad de ir cambiando cada acción de manera que se modifiquen los efectos de nuestra actividad individual y colectiva. De esta manera, se obtendría un nuevo mosaico de fuerzas encaminadas en una misma dirección: la sostenibilidad. Este concepto

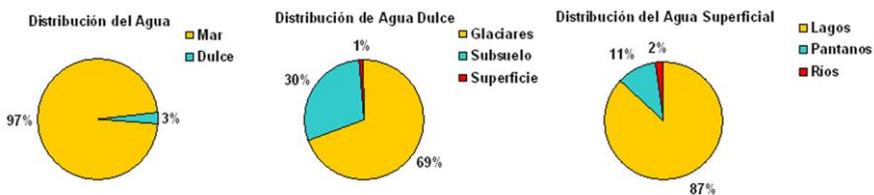
---

se define como “la satisfacción de las necesidades de la generación actual sin comprometer la capacidad de cubrir las necesidades de las generaciones futuras” [2] y ha de ser respetado por las actividades humanas y su desarrollo, tanto social como económico.

## 2.2 EL AGUA. UN RECURSO ESCASO PARA EL SIGLO XXI

Los principales problemas del agua en el medioambiente y como recurso están relacionados fundamentalmente con su cantidad y su calidad. La escasez de agua da lugar a pérdidas agrícolas y, en casos, graves, a riesgos sanitarios, problemas en las industrias, desertificación, y desaparición de suelos, entre otras consecuencias.

La cantidad de agua presente en la hidrosfera es enorme. Sin embargo, el 97 % es agua salada. El agua dulce no representa, por lo tanto, más que el 3 % del total. De éste agua dulce el 69 % se encuentra en forma de hielo en las regiones polares y los glaciares y el 30 % está constituido por aguas subterráneas. Únicamente el 1 % del agua dulce se encuentra en lagos, pantanos y en los cursos superficiales tal y como se indica en la Figura 2.1 [3].



**Figura 2.1.** Distribución del agua en la Tierra.

Atendiendo al 1<sup>er</sup> Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (*The World Water Development Report*), presentado en el año 2003, la humanidad del siglo XXI se enfrenta a una grave crisis del agua como consecuencia de una inadecuada gestión de los recursos hídricos [4]. Según este mismo informe, unos 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en las aguas, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas. Como es de esperar, el destino final de estos residuos es el agua existente en forma de lagos y ríos o los suelos agrícolas contaminando así los acuíferos a largo plazo.

El principal objetivo de gobiernos y poblaciones es la calidad de vida. Así, en las postrimerías del siglo XX, se reconoce que uno de los obstáculos más importantes para el mantenimiento o la mejora de ésta calidad de vida es el deterioro de los sistemas vitales, de los que depende la existencia de la especie humana en el planeta. En éste sentido, el agua se plantea como un bien escaso y determinante de la riqueza de una nación, cosa que no ocurría hace 50 años. De hecho, en el 2<sup>o</sup> Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (marzo, 2006) se resalta la importancia que la calidad del agua presenta en el desarrollo económico de una nación. Sin embargo, ésta calidad puede verse alterada fundamentalmente por causas artificiales. El proceso de urbanización y el crecimiento de los centros de población, la implantación de industrias y la utilización de medios auxiliares en la agricultura han disminuido o, incluso, han llegado a destruir la calidad natural y sana de las masas de

agua en muchas regiones, que ya no son idóneas para muchas de sus finalidades anteriores.

La contaminación del agua es, por lo tanto, un problema que debe ser resuelto. El 6 de mayo de 1968 se redactó en Estrasburgo la *Carta Europea del Agua* como una declaración de principios, concretados en 12 artículos, para una correcta gestión de éste recurso. Según uno de éstos artículos: “*Contaminar el agua es atentar contra la vida humana y la de todos los seres vivos que dependen del agua*”. Existen diversas definiciones de contaminación pero todas ellas coinciden en tres aspectos fundamentales [5]:

- Agua no contaminada es aquella que se encuentra en su composición natural, no agua pura.
- La contaminación se determina en función del uso al que está destinada.
- Se considera contaminación la provocada de forma directa o indirecta por la actividad humana.

Considerando éstos tres puntos clave en los que se basa la contaminación del agua, parece obvio que uno de los retos más importantes que actualmente tiene la industria moderna es el de hacer compatible la producción industrial con la depuración de los vertidos que ésta genera [6].

## **2.3.    NORMATIVA**

De todo lo expuesto anteriormente, se concluye que, hoy en día, está universalmente aceptado que los problemas medioambientales no respetan fronteras. Por su parte, los Estados se han visto en la necesidad de introducir la variable ambiental en sus políticas sectoriales, así como de establecer normas específicas en materia de protección del medio ambiente en los más variados sectores y niveles de actuación, las cuales se han visto multiplicadas en los últimos años.

En este apartado se realizará una aproximación de los aspectos legislativos y normativos más importantes referentes al vertido de las aguas residuales a un medio receptor.

En el ámbito jurídico es necesario tener en cuenta diferentes niveles productores de la normativa ambiental actual. Estos niveles legislativos se detallan en los siguientes sub-apartados.

### **2.3.1. LEGISLACIÓN COMUNITARIA**

Hasta hace 40 años la política medio ambiental aceptaba la dilución de las aguas residuales como solución a la contaminación que el vertido de esta agua ocasionaba. A día de hoy, esto es inadmisibile [6]. La normativa internacional se ha ido haciendo cada vez mas estricta en cuanto al número de contaminantes y límites de vertido de los mismos. En este sentido, cabe destacar las siguientes Directivas, Decisiones y Reglamentos:

- *Directiva 76/464/CEE*: relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático de la Comunidad. Esta Directiva recoge las denominadas Listas Negras y Gris de sustancias especialmente nocivas para el medio.
- *Directiva 91/271/CEE*: relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas. En esta Directiva se recoge la definición de las diferentes aguas residuales así como la regulación de vertidos de aguas residuales industriales (ARI) biodegradables.
- *Directiva 91/689/CEE*: relativa a los residuos peligrosos. Por medio de esta Directiva se establece el uso de tecnologías limpias y de productos menos contaminantes así como la reutilización de los residuos.
- *Directiva 96/61/CE*: relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC).
- *Directiva 2000/60/CE (Directiva Marco del Agua)*: relativa a la gestión integrada de cuencas hidrográficas en Europa. En ella se incluye una lista de 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias” cuya procedencia es generalmente aguas residuales industriales que contienen dichas sustancias en una concentración baja-media (menor de 500 mg L<sup>-1</sup>).
- *Decisión Nº 2455/2001/CE*: por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la *Directiva 2000/60/CE*.
- *Directiva 2004/35/CE*

- *Decisión 2006/507/CE*: relativa a la aceptación, en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP's).
- *Reglamento N° 166/2006*: relativo al establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE.
- *Directiva 2008/1/CE*: (por la que se deroga la Directiva 96/61/CE).
- *Directiva 2008/105/CE* (por la que se deroga la Directiva 86/280/CEE y se modifica la Directiva 2000/60/CE): relativa a los valores límite y objetivos de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, para los vertidos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la Lista I (Lista Negra) de la Directiva 76/464/CEE

### **2.3.2. LEGISLACIÓN ESTATAL**

La legislación española en materia de vertidos, dependiendo de cual sea el destino del vertido, desarrolla diferentes textos legales aplicables. De esta manera, podemos destacar una normativa concreta para los vertidos directos e indirectos al cauce público (ríos, lagos y lagunas...), otra normativa específica para los vertidos cuyo destino es el mar y, por último, diversas normativas que regulan el vertido a sistemas de tratamiento de aguas residuales.

### 2.3.2.1. VERTIDOS A LAS AGUAS CONTINENTALES

En éste sector de la normativa estatal destacan las siguientes disposiciones legales:

- *Ley de Aguas (Ley 29/1985)*: Los Títulos I, II, III y IV de ésta Ley se refieren a la calidad y protección de las aguas. El vertido de aguas residuales queda regulado en los Títulos V (en especial el Capítulo II) y VI de la Ley de Aguas. Mediante esta Ley se establecen la utilización racional del agua, la necesidad de lucha contra la contaminación, el establecimiento de valores máximos y el pago de un canon de vertido según el tipo de industria.
- *Real Decreto 849/1986*: por el que se aprueba el *Reglamento del Dominio Público Hidráulico*, que desarrolla los Títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley de Aguas. Este Real Decreto regula las autorizaciones de vertidos (Art. 251) y el cálculo del canon de vertido (Art. 289 y ss.).
- *Real Decreto 927/1988*: por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica donde se desarrollan los Títulos II y III de la Ley de Aguas.
- *Real Decreto Legislativo 1/2001 (por el que se deroga la Ley de Aguas)*.
- *Ley 16/2002*: relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC) y por la que se incorpora al ordenamiento jurídico español la *Directiva 96/61/CE*.

- *Real Decreto 606/2003* (por el que se modifica el *Real Decreto 849/1986*).
- *Ley 62/2003*: por la que se modifica el *Real Decreto Legislativo 1/2001*. En el artículo 129 de esta ley se incorpora al derecho español la *Directiva 2000/60/CE* que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

### **2.3.2.2. VERTIDOS A AGUAS MARINAS**

El vertido de aguas residuales desde tierra al mar viene regulado por las siguientes disposiciones legales:

- *Real Decreto 258/1989*: por el que se establece la normativa general sobre el vertido de sustancias peligrosas al mar.
- *Orden de 31 de Octubre de 1989*: donde se desarrollan los límites de vertido de las sustancias peligrosas.

### **2.3.3. LEGISLACIÓN AUTONÓMICA**

En este apartado se reúnen algunas de las diferentes disposiciones que se han establecido en la Generalitat Valenciana:

- Decreto 54/1990 del Consell de la Generalitat Valenciana, por el que se aprueba el Nomenclátor de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas.
- Ley 2/1992 de la Comunidad Valenciana, de saneamiento de aguas residuales. Según el Artículo 1 de esta ley se garantiza

una actuación coordinada y eficaz entre las distintas Administraciones Públicas en materia de evacuación y tratamiento, y, en su caso, reutilización de las aguas residuales en el ámbito territorial de la Comunidad Valenciana.

- Decreto 7/1994 del Gobierno Valenciano, por el que se aprueba definitivamente el Plan Director de Saneamiento y Depuración de la Comunidad Valenciana al que se hace referencia en la Ley 2/1992 y que tiene por objeto determinar los criterios esenciales relacionados con la calidad del agua.
- ORDEN de 12 de marzo de 1998, de la Consellería de Medio Ambiente, por la que se crea y regula el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos de la Comunidad Valenciana.
- LEY 2/2006 de Prevención de la Contaminación y Calidad Ambiental.
- DECRETO 201/2008, del Consell, por el que se regula la intervención ambiental en las instalaciones públicas de saneamiento de aguas residuales

#### **2.3.4. LEGISLACIÓN LOCAL**

En noviembre de 1980, la Comisaría de Aguas del Júcar, emitió un “Informe sobre la mejora de la calidad de las aguas del río Serpis en su cauce mediante tratamientos completos”. En este informe se hace referencia a los vertidos de aguas residuales que se descargan al río Serpis siendo el municipio de Alcoy uno de los orígenes más importantes. Las aguas residuales de ésta zona proceden,

---

fundamentalmente, de las dos actividades socio-económicas más características: las domésticas y las industriales. Es digno de mención el hecho de que parte de las actividades industriales de Alcoy están ubicadas en el interior de la población o en sus proximidades por lo que los vertidos de estas industrias van a las redes municipales de alcantarillado. En consecuencia, los vertidos de procedencia urbana también pueden ser considerados como aguas residuales de tipo industrial [7].

Así, según el Artículo 1 de la Ordenanza Reguladora de Vertidos a la Red de Alcantarillado del municipio de Alcoy se establece la necesidad de proteger los procesos de depuración de las aguas residuales así como optimizar la reutilización de las aguas depuradas con tal de obtener los estándares de calidad fijados. El Artículo 11 de la mencionada Ordenanza, prohíbe el vertido de colorantes y residuos de coloración indeseable no eliminables por los sistemas de depuración habituales.

#### **2.4. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LAS AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN COLORANTES TEXTILES**

La industria textil constituye una de las más complicadas industrias manufactureras. Se trata de un sector bastante heterogéneo formado principalmente por pequeñas y medianas empresas cuya demanda se basa fundamentalmente en tres campos: confección para indumentaria, confección para hogar y confección tecnológica.

En este sentido, Italia se desmarca como líder europeo en cuanto a producción de textiles, seguido de Alemania, Reino Unido, Francia y, por último, España (en éste orden) siendo la producción de todos estos países de un 80 % del total producido en la Unión Europea [8].

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

Estas aguas residuales presentan las siguientes características:

- Dependiendo del tiempo de exposición y de la concentración de colorante, estas aguas pueden tener efectos graves y/o crónicos en los organismos expuestos.
- Cualquier vertido de aguas residuales que contienen colorantes, por mínimo que sea, presenta una gran coloración lo que supone un gran problema estético para las aguas superficiales en las que se produce el vertido.
- Aparte del problema estético, el mayor problema medioambiental de estas aguas residuales está relacionado con la absorción y reflexión de la luz solar por parte de los colorantes. Este hecho interfiere en el crecimiento de las bacterias encargadas de degradar biológicamente las impurezas presentes en el agua.
- Además, dichas aguas presentan una gran concentración de compuestos químicos como resultado de los procesos llevados a cabo en una industria textil [9].

Los colorantes se pueden clasificar según su estructura química o según su método de aplicación. Esta última clasificación se podría decir que es la más interesante desde el punto de vista de la tintura de una determinada fibra textil debido a que el diseño de los colorantes se realiza específicamente para asegurar que sus propiedades sean las adecuadas para su aplicación en particular. Esta clasificación se muestra en la Tabla 2.1 [10].

**Tabla 2.1.** Clasificación de los colorantes según uso o método de aplicación.

<b>Método Colorantes</b>	<b>Sustrato Favorito</b>	<b>Principal estructura química</b>	<b>Solubilidad en agua</b>
Colorantes reactivos	Algodón	Azo Azo metalizados Ftalocianinas Antraquinonas	✓
Colorantes dispersos	Poliéster Fotografía Electrónica	No-iónicos	✗
Colorantes directos	Algodón Celulosa regenerada	Aniónicos Poliazos	✓
Colorantes de tina	Fibras de celulosa	Antraquinonas Índigos	✗ ✓ (en leuco sales)

**Tabla 2.1.** (Continuación) Clasificación de los colorantes según uso o método de aplicación

<b>Método Colorantes</b>	<b>Sustrato Favorito</b>	<b>Principal estructura química</b>	<b>Solubilidad en agua</b>
Colorantes de azufre	Algodón	Sulfuros	✓
Colorantes Catiónicos o básicos	Papel Poliacrilonitrilo Poliéster	Trifenilmetano	✓
Colorantes ácidos	Nylon Lana Seda Piel Papel Tintas de inyección		✓
Disolventes colorantes	Plásticos Gasolina Aceites Ceras	Azo Antraquinona	x

En función del tipo de colorante empleado en el proceso de tintura, la capacidad de fijación a la fibra varía considerablemente siendo especialmente baja en el caso de los colorantes reactivos. Los porcentajes de colorante no fijado a la fibra han sido determinados por varios autores, tal y como se muestra en la Tabla 2.2. Puede verse que, aunque no todos coinciden en el valor de estos porcentajes, sí hay

CUESTIONES INICIALES

unanimidad en cuanto a la ineficiente fijación que presentan los colorantes reactivos [8].

**Tabla 2.2.** Porcentajes de colorante susceptible de ser vertido al medio como resultado de una fijación incompleta a la fibra.

Colorante	EPA	OECD	ETV	Bayer <sup>(1)</sup>	Euratex	España
Acido:						
- en lana	10	7-20	7-20	---	5-15	5-15
- en poliamida	20					
Básico	1	2-3	2-3	2	---	0-2
Directo	30	5-20	5-30	10	5-35	5-20
Disperso:						
- en acetato	25					
- en poliéster 1 bar	15	8-20	8-20	5	1-15	0-10
- en poliéster HT	5					
Azoico	25	5-10	5-10	---	10-25	10-25
Reactivo <sup>(2)</sup> :						
- en algodón					20-45	
- en lana	50-60	20-50	5-50	5-50	3-10	10-35
Premetalizados	10	2-5	2-5	5	2-15	5-15
Mordentables	---	---	1-2	---	---	5-10
Tina	25	5-20	5-20	---	5-30	5-30
Sulfurosos	25	30-40	30-40	---	10-40	15-40

EPA: US Environmental Protection Agency

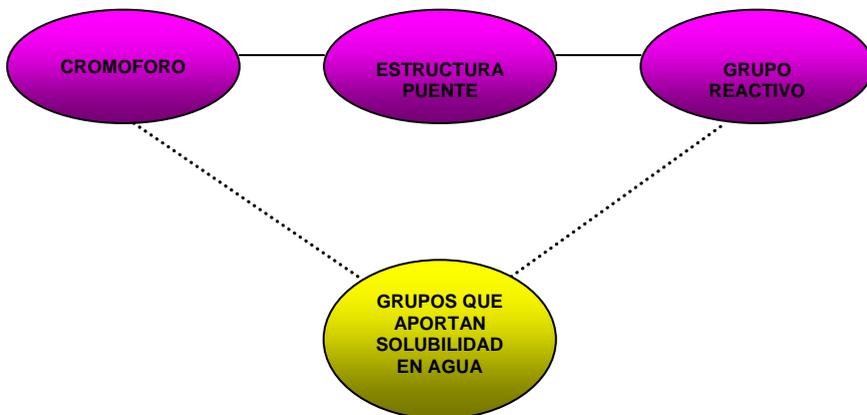
OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development

ATV: Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association)

(1) Ahora Dystar (incluyendo BASF)

(2) En la actualidad ya existen nuevos colorantes reactivos con mayores fijaciones, como los colorantes bifuncionales.

La Figura 2.2 muestra, de forma sencilla, la estructura de un colorante reactivo donde quedan identificados sus cuatro rasgos fundamentales. Este tipo de colorantes son los únicos que contienen un grupo específico, conocido como grupo reactivo, capaz de formar un enlace covalente con el sustrato textil lo que aporta elevada solidez a los tratamientos en húmedo. Como grupo cromóforo se entiende aquél que es responsable del color. Los cromóforos más importantes son el grupo azo (-N=N-), el grupo carbonilo (-C=O), el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), las estructuras polimetínicas (-CH=) y las ftalocianinas. La intensidad del color proporcionado por estos cromóforos puede, además, verse incrementada por la presencia de grupos auxocromos anexos como pueden ser los grupos hidroxilo (-OH), grupos amino (-NH<sub>2</sub>) o grupos sulfonato (-SO<sub>3</sub>Na). Este tipo de grupos funcionales suelen encontrarse también en torno al grupo reactivo de la molécula de colorante ayudando, además, a favorecer su solubilidad en agua [11].



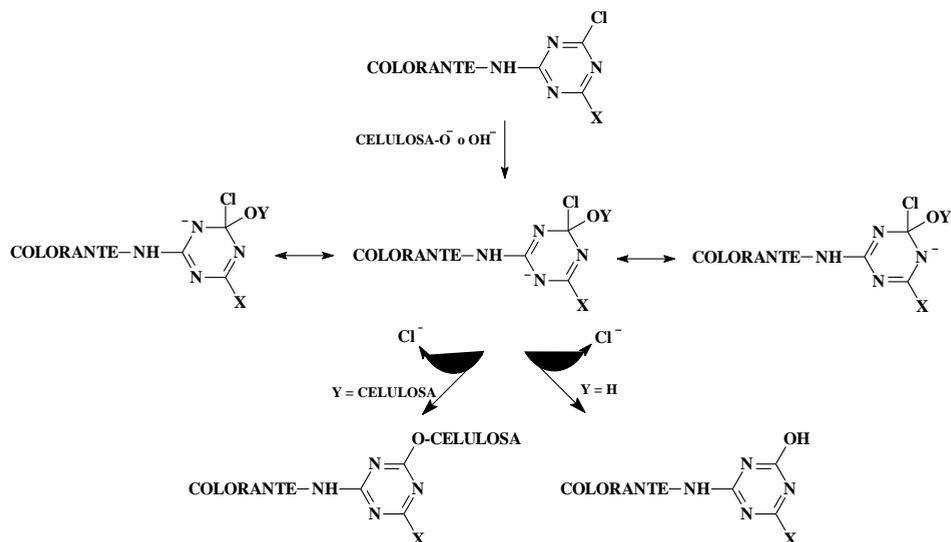
**Figura 2.2.** Estructura general de un colorante reactivo

Pese a presentar una elevada solidez y solubilidad en agua como principales ventajas, los resultados mostrados en la Tabla 2.2 revelan como principal desventaja de este tipo de colorantes su bajo grado de fijación a la fibra. Este hecho se debe a una característica común a todos los colorantes de esta clase y es que, además de la reacción de fijación a la fibra, experimentan en cierto grado una reacción de hidrólisis como consecuencia del pH alcalino que presenta el baño de tintura lo cual supone un proceso competitivo. Este hecho desfavorable en el proceso de tintura se ha solventado en cierto grado con la introducción en el mercado de los colorantes bifuncionales. Este tipo de colorantes, al presentar dos grupos reactivos en su estructura, ofrecen mejores resultados de fijación a la fibra.

El mecanismo de reacción tanto para el proceso de fijación a la fibra como para el proceso de hidrólisis del colorante se muestra en los Esquemas 2.1 y 2.2. Aunque existen diversos grupos reactivos, únicamente se muestra el mecanismo para los grupos 1, 3, 5-clorotriazínico y vinilsulfona por ser los grupos reactivos que presentan los colorantes objeto de estudio en esta Tesis Doctoral [11].

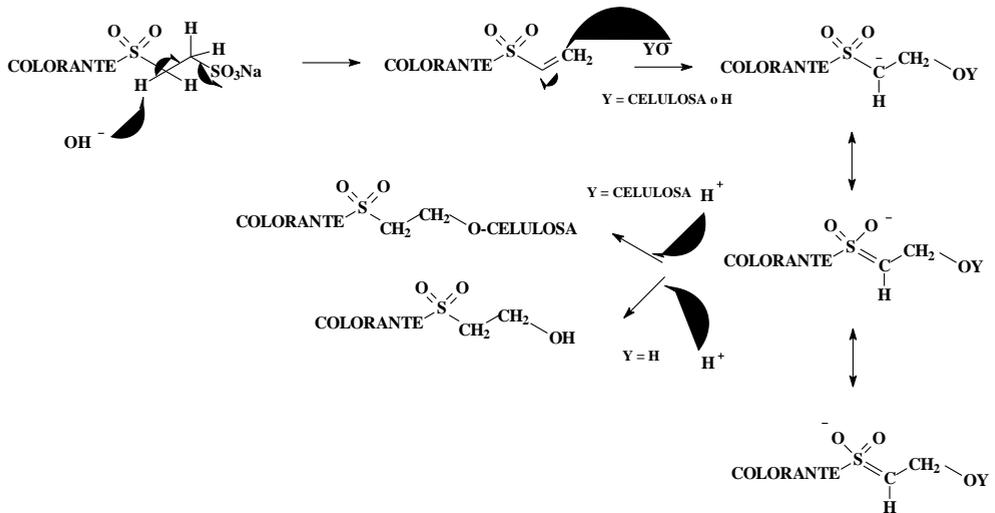
En el caso de grupos reactivos 1, 3, 5-clorotriazínicos (Esquema 2.1.), se trata de una reacción de esterificación. La electronegatividad del átomo de cloro favorece el carácter electrófilo del grupo reactivo. La celulosa, en cambio, posee un marcado carácter nucleófilo y en un medio alcalino, como lo es el resultante de la tintura con colorantes reactivos, tiene lugar la sustitución del átomo de cloro por la celulosa (reacción de fijación del colorante a la celulosa). En cambio, si el átomo

de cloro es sustituido por uno de los aniones hidroxilo presentes en el medio alcalino, se produce la hidrólisis del colorante.



**Esquema 2.1.** Reacción de fijación a fibras de celulosa de colorantes reactivos con grupo reactivo clorotriazínico junto con la reacción de hidrólisis paralela. Esquema correspondiente a colorantes cuyos grupos reactivos son: (a) grupo; (b) grupo vinilsulfónico.

Los grupos reactivos tipo vinilsulfona (Esquema 2.2.) sufren un proceso de eterificación al reaccionar con la celulosa (reacción de fijación) o con los aniones hidroxilo del medio (reacción de hidrólisis). Se trata de un proceso de eliminación y adición nucleófila (Reacción de Michael) [12].



**Esquema 2.2.** Reacción de fijación a fibras de celulosa de colorantes reactivos con grupo reactivo vinilsulfónico junto con la reacción de hidrólisis paralela.

Actualmente, los problemas de hidrólisis que atañen a las tinturas con colorantes reactivos han sido parcialmente solventados con el diseño de nuevos colorantes en los que la reacción con la fibra es mucho mas selectiva. Es el caso de los colorantes bifuncionales. Sin embargo, a día de hoy, no existe un colorante reactivo cuya hidrólisis sea un fenómeno inexistente.

Por todo ello, surge la imperativa necesidad de un tratamiento de degradación y decoloración de aguas residuales que contienen este tipo de colorantes.

## 2.5. REFERENCIAS

- [1] R.L. Carson, *Silent Spring*, Houghton Mifflin, Boston, (1962).
- [2] World Commission on Environment and Development. *Our Common Future*. Oxford University Press, Oxford (1987).
- [3] Cifras INE. Estadísticas e Indicadores del Agua. Boletín Informativo del Instituto Nacional de Estadística (INE), ISSN: 1579-2277, Enero, 2008.
- [4] 1<sup>er</sup> Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo. *Water for People, Water for Life*, <http://www.unesco.org/water> (2003).
- [5] C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M.N. González Delgado, F.J. Rodríguez Vidal, J.M. Alfayate Blanco. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*, Thompson, Madrid, (2002).
- [6] Metcalf y Eddy, *Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, New York, (2003).
- [7] R. García Payá, *Alcoy y sus aguas. desarrollo histórico-tecnológico*, Ayuntamiento de Alcoy, Gerencia de Medio Ambiente, (2007).
- [8] *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry*. European Commission, Julio, 2003.
- [9] Y.M. Slokar y A. Majcen Le Marechal, *Dyes Pigments* 37 (1998) 335.

- [10] Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España en el Sector de la Química Orgánica Fina, Ministerio de Medio Ambiente, (2006).
- [11] R.M. Christie, Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, (RSC), Cambridge, (2001).
- [12] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyes effluents. J. Membrane Sci. 269 (2006) 15.

### **3. ESTADO DE LA CUESTIÓN**

*La vida no es más que un electrón  
buscando un sitio en el que descansar.*

*Albert Szerit-Gorgy  
(Fisiólogo, 1893-1986)*

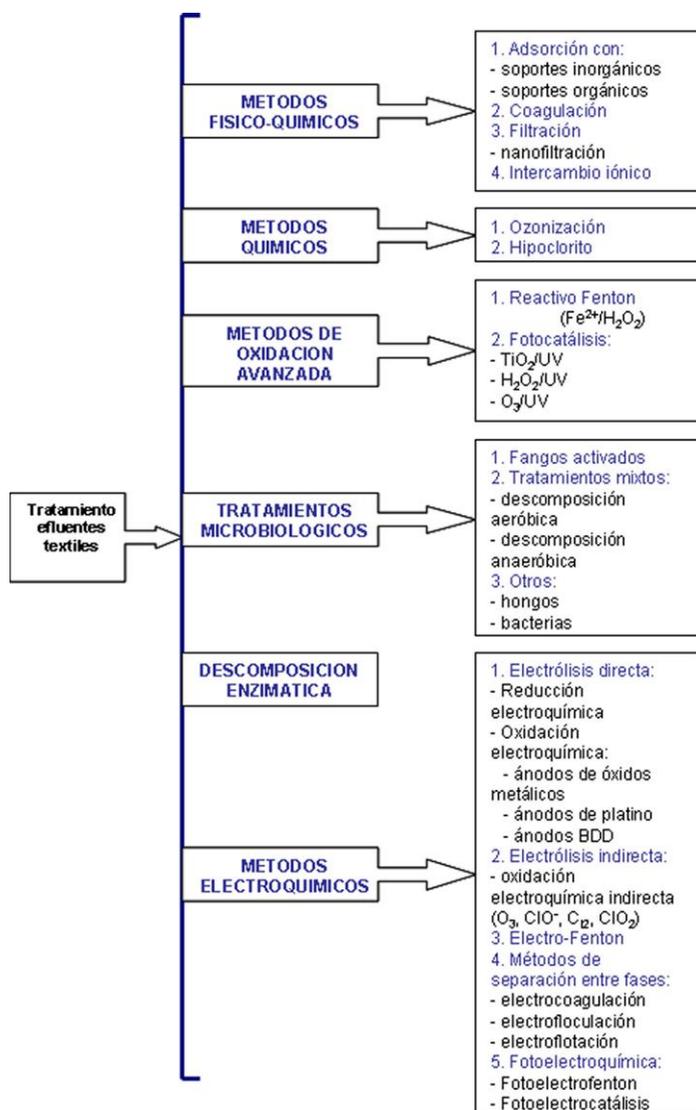


### 3. ESTADO DE LA CUESTIÓN

La necesidad de restablecer el equilibrio medioambiental ha hecho que en los últimos años se desarrollen métodos cada vez más efectivos en la eliminación de contaminantes, entre los que se encuentran los colorantes textiles. El principal objetivo de estos métodos es lograr la mayor mineralización posible o, como mínimo, producir intermedios menos agresivos para el medioambiente. Por lo tanto, el tratamiento ideal es aquél que no genera ningún otro residuo contaminante adicional que persista en el medio y, además, que resulte lo más económico posible [1].

Hoy en día, existe un amplio rango de métodos para la eliminación de colorantes de los efluentes industriales tal y como se muestra en el Esquema 2 [2, 3].

Los métodos físico-químicos tradicionales ofrecen buenos resultados en cuanto a decoloración de éstas aguas pero presentan la desventaja de la formación de fangos. Además, no son métodos destructivos sino que únicamente transfieren el colorante desde la fase acuosa a otra fase. Esto implica la necesidad de tener que regenerar los materiales adsorbentes regularmente y aplicar un posterior tratamiento de los residuos sólidos generados lo que encarece el proceso [4-8.]



**Esquema 3.1.** Principales métodos empleados para la degradación de colorantes [2, 3].

Como puede verse en el Esquema 3.1, existen además otros métodos para el tratamiento de aguas textiles. El ozono comenzó a usarse como oxidante químico al principio de la década de los 70. Se trata de un fuerte agente oxidante ( $E^0 = 2.07 \text{ V}$ ) capaz de oxidar selectivamente insaturaciones y estructuras aromáticas [9]. La degradación y decoloración de colorantes textiles mediante este método ha sido, pues, un campo de estudio ampliamente explotado [10-18]. No obstante, uno de los inconvenientes de este método es la corta vida media del ozono (que viene a rondar los 20 minutos) por lo que la necesidad de su continua generación haga que el coste sea elevado [19].

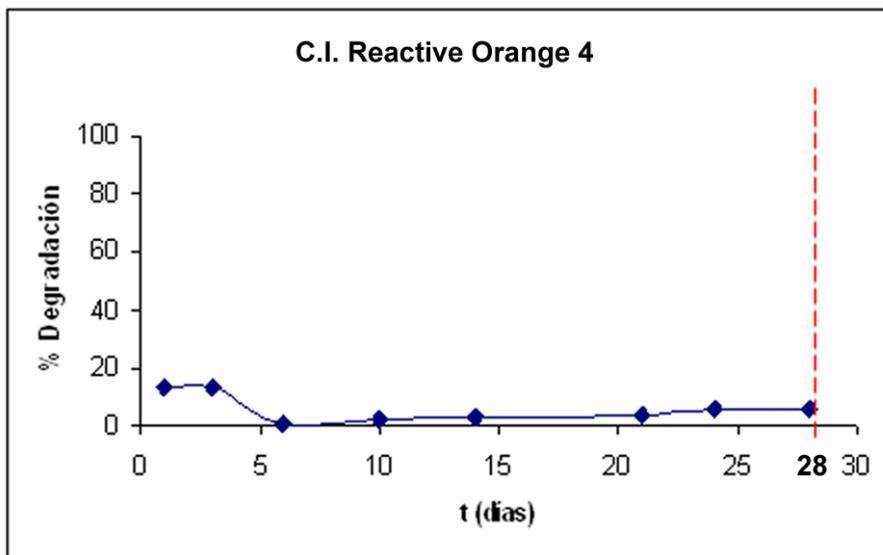
En el caso de la oxidación química con hipoclorito, los colorantes con grupos amino (sustituídos o no) unidos a estructuras naftalénicas son bastante susceptibles del ataque por parte de este agente oxidante [20]. Además de esto, se favorece la ruptura del grupo azo. No obstante, la generación de aminas aromáticas, que poseen un carácter cancerígeno, es uno de sus mayores inconvenientes.

El empleo del reactivo Fenton presenta como una de sus principales ventajas unas eliminaciones bastante efectivas de DQO, color y toxicidad. Además, es un método que puede ser aplicado tanto a colorantes solubles como insolubles en agua. Diversos colorantes han sido tratados empleando este método. Ejemplos de ello son: C.I. Reactive Red 141, C.I. Reactive red 238 [21], C.I. Reactive Yellow 84, C.I. Reactive Red 120 [22], Red M5B, Blue MR, ácido 1-amino-8-naftol-3, 6-disulfónico (H-acid) [23] y C.I. Reactive Black 5 [24].

---

Dentro de los métodos de oxidación avanzada (AOP's), destacan aquéllos en los se combina la radiación UV con peróxido de hidrógeno [25-28], ozono [28, 29] o un catalizador sólido como es el  $\text{TiO}_2$  en lo que se denomina fotocatalisis heterogénea [30-33]. Mientras que la principal ventaja de la aplicación de estos métodos a la degradación de aguas textiles es que no se generan fangos, presentan el inconveniente de la generación de intermedios como pueden ser haluros, metales, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y otros compuestos orgánicos [34, 35].

Las aguas residuales textiles también pueden ser biodegradadas empleando para ello microorganismos. Los diversos métodos microbiológicos se muestran en el Esquema 2. La habilidad de estos tratamientos biológicos para tratar este tipo de aguas resulta un tanto ambigua y divergente. Por lo general, estos métodos no han resultado ser eficientes al cien por cien debido a la baja biodegradabilidad de la mayoría de los colorantes [6-8, 36]. Ensayos de degradación desarrollados el Laboratorio de Control de la Contaminación de INTEXTER sobre el colorante C.I. Reactive Orange 4 según la norma 302B OECD, han demostrado la necesidad de técnicas alternativas que permitan decolorar y mineralizar las aguas que contienen este tipo de colorante (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Biodegradabilidad de C.I. Reactive Orange 4.

Los procesos enzimáticos también han sido ampliamente estudiados. No obstante, debido a la alta selectividad de las enzimas empleadas, son tratamientos efectivos únicamente cuando la concentración de colorante es elevada con respecto a la del resto de contaminantes contenidos en el agua residual [37].

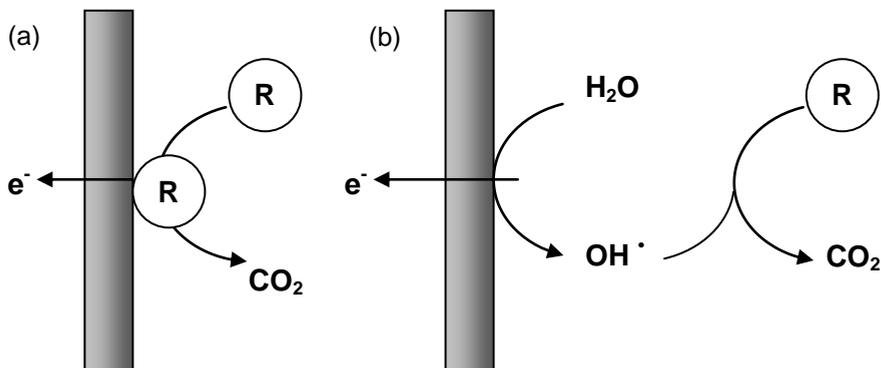
En los últimos diez años la comunidad científica ha centrado cada vez más su atención en la electroquímica para intentar solventar los problemas medioambientales directamente relacionados con la industria textil y sus aguas residuales. El tratamiento electroquímico como solución a los problemas medioambientales ha sido objeto de estudio en diferentes libros y reviews [2, 3, 38-46] mostrando considerables beneficios en términos de coste y seguridad. Entre estas ventajas,

podemos mencionar los altos rendimientos de eliminación de sustancias contaminantes con un alto aprovechamiento energético. Esta degradación tiene lugar, por otra parte, sin el problema del paso de éstos contaminantes de una fase a otra. Además, permite trabajar en condiciones moderadas para una amplia variedad de contaminantes [40, 43, 46] y ofrece la posibilidad de finalizarlo en cuestión de segundos. Se trata, en definitiva, de una técnica sencilla, limpia, versátil y precisa donde el único reactivo es el electrón [38, 40].

La aplicación del tratamiento electroquímico para la eliminación de contaminantes data del siglo XIX cuando se propuso este método como alternativa para la descomposición electroquímica de cianuro [47]. Hoy en día, se alza como una de las técnicas mas conocidas en el tratamiento de aguas residuales y, mas recientemente, en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil [48-54].

Por lo general, el tratamiento electroquímico de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil (ya sea de aguas reales o disoluciones sintéticas) se lleva a cabo mediante procesos de oxidación u oxido-reducción electroquímica. No obstante, también se han llevado a cabo estudios de degradación y decoloración mediante reducción electroquímica.

El proceso de oxidación electroquímica, además, puede llevarse a cabo ya sea por oxidación directa o por oxidación indirecta. Ambos procesos se representan en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Representación de los distintos procesos que tienen lugar en el ánodo durante el tratamiento electroquímico de compuestos orgánicos (R): (a) por oxidación directa; (b) por oxidación indirecta vía radicales hidroxilo producidos por la descarga del agua en la superficie del electrodo.

En el primer caso, el compuesto orgánico se adsorbe directamente en la superficie anódica donde es oxidado sin implicación de ninguna otra sustancia activa que no sea el electrón. Este proceso tiene a potenciales en los que la reacción de evolución de oxígeno no tiene lugar. Por lo tanto, existe una relación directa entre la actividad electrocatalítica del ánodo y la eficiencia del proceso. En este sentido, algunos autores han empleado como ánodo metales nobles como platino o paladio [55, 56]. Este es el caso de Yoshida y colaboradores que llevaron a cabo la decoloración del Amarante. Observaron mejores resultados de actividad catalítica en el caso del platino [55]. También se han empleado ánodos de óxidos metálicos como dióxido de iridio o dióxido de rutenio. No obstante, el principal problema que se presenta en éste tipo de ánodos es la disminución de la actividad catalítica por

contaminación de la superficie lo cual se acentúa cuando la sustancia a tratar posee carácter orgánico [57].

En el caso de la oxidación electroquímica indirecta, se requiere de la presencia de una especie electroactiva mediadora para llevar a cabo la transferencia electrónica que puede ser generada de forma reversible [58] o irreversible [59].

Cabe destacar también el papel cada vez más relevante que juega el proceso de reducción electroquímica como método de degradación y decoloración de aguas textiles. Sin embargo, es un tema de estudio en el que el número de trabajos publicados al respecto es bastante escaso a día de hoy. Son interesantes los trabajos realizados por Fan y colaboradores en los que se estudió la reducción electroquímica del amarante [60, 61] tanto en condiciones galvanostáticas como potencioestáticas. En el primer caso, obtuvieron decoloraciones de hasta un 95% y disminuciones de DQO de hasta un 62% en el primer caso mientras que, en condiciones potencioestáticas, consiguieron eliminaciones de COT y DQO en torno al 60%. Por otra parte, Bechtold y colaboradores constituyen también uno de los grupos de investigación pioneros en el estudio de la reducción electroquímica de colorantes azoicos [62-64].

Existen diversos factores cuya interrelación y optimización juegan un papel mas que relevante en el desarrollo del tratamiento electroquímico. Algunos de ellos son los siguientes [41]:

1. El potencial de electrodo y la densidad de corriente aplicada.
2. Una correcta distribución de la corriente de forma que el proceso sea lo más homogéneo posible.
3. El régimen de transporte de materia.
4. El material electródico.
5. El diseño de la célula electroquímica
6. La elección del electrolito.

Resulta obvio que, para obtener un buen resultado, es indispensable una apropiada elección del material electródico. En este sentido, muchos autores han centrado su interés en el uso de distintos electrodos con el objetivo de degradar electroquímicamente compuestos orgánicos. Podemos encontrar en la literatura numerosos trabajos en los que se han empleado diversos materiales anódicos como, por ejemplo, grafito [65-67], fibra de carbono activada [60], platino [68-71] o electrodos de diamante dopado con boro [54, 72-74], entre otros.

En los últimos años, los Anodos Dimensionalmente Estables (*Dimensionally Stable Anodes*, DSA<sup>®</sup>) han suscitado gran interés aunque su descubrimiento tuvo lugar en la década de los sesenta cuando Henri Bernad Beer patentó los ánodos de titanio recubierto con dióxido de rutenio [75-77]. Este tipo de electrodos fueron conocidos inicialmente como *Activated Titanium Anodes* (ATA) (también conocidos como *Oxide-Coated Titanium Anode* (OCTA)). Dicha designación quedó obsoleta en 1990 pasando a denominarse *Mixed Metal Oxides* (MMO). Finalmente, el nombre evolucionó hasta la denominación actual, DSA, nombre que les fue asignado por la gran estabilidad dimensional que

---

presentan, es decir, estabilidad geométrica y potencial constante con el tiempo de electrólisis. Desde su descubrimiento, se han publicado numerosos trabajos sobre cómo preparar y/o mejorar nuevos recubrimientos de óxidos metálicos para su posterior aplicación electroquímica. Así, mientras que los recubrimientos de  $\text{RuO}_2$  han sido ampliamente utilizados en la industria cloro-sosa y en la producción de clorato, los recubrimientos de  $\text{IrO}_2$  o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  han resultado ser la mejor fórmula para la reacción de evolución de oxígeno [78-84].

En los últimos 10 años, el  $\text{SnO}_2$  y, especialmente, los electrodos de  $\text{SnO}_2$  dopado con antimonio ( $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ ) han demostrado ser bastante efectivos en el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos. Las propiedades del  $\text{SnO}_2$  han sido ampliamente estudiadas [85-87] y, entre todas ellas, cabe destacar el alto sobrepotencial de evolución de oxígeno ( $\eta_{\text{O}_2}$ ) que presentan. Esta propiedad les confiere una gran versatilidad a la hora de oxidar diferentes compuestos orgánicos considerando que la generación de oxígeno es una reacción indeseada y disminuye la eficiencia. La influencia del tipo de recubrimiento en la reacción de evolución de oxígeno fue estudiada y comparada por Panizza y Cerisola y se muestra en la Tabla 3.1 [88]. Como puede verse, a excepción del ánodo BDD, el  $\text{SnO}_2$  muestra el potencial para la evolución de oxígeno mas elevado (junto con el  $\text{PbO}_2$ ).

**Tabla 3.1.** Valores de potencial para la evolución de oxígeno obtenidos para distintos tipos de ánodo [88].

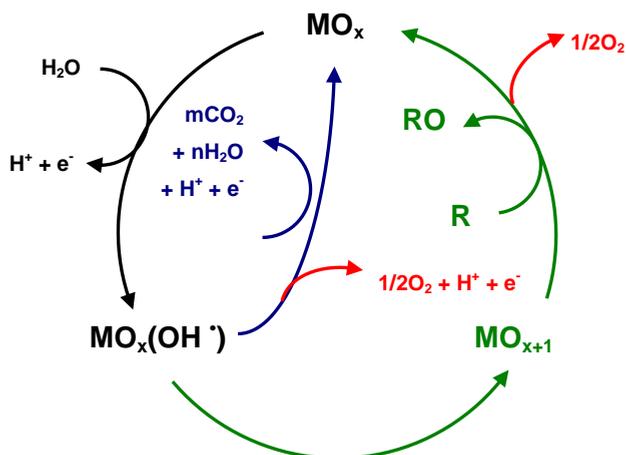
<b>Anodo</b>	<b>Valor vs. SHE</b>	<b>Medio</b>
RuO <sub>2</sub>	1.47	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
IrO <sub>2</sub>	1.52	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
Pt	1.6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
Grafito pirolítico orientado	1.7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
SnO <sub>2</sub>	1.9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.05M
PbO <sub>2</sub>	1.9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M
BDD	2.3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M

Estudios realizados por Comninellis y colaboradores demostraron que la naturaleza del óxido metálico se encuentra en relación directa con la selectividad y eficiencia de oxidación [89-91]. Propusieron así un modelo, representado en la Figura 3.3. En este mecanismo se diferencian dos procesos distintos:

- **ánodos activos:** aquéllos ánodos en los que el potencial de oxidación electroquímica no es muy elevado y, como consecuencia, son buenos electrocatalizadores de la reacción de evolución de oxígeno. Este tipo de ánodos presentan sitios activos sobreoxidados ( $M_{x+1}$ ) como resultado de la quimisorción de radicales OH<sup>•</sup> procedentes de la hidrólisis del agua. Estos sitios activos son los que intervienen directamente (de ahí la denominación de estos ánodos) en la oxidación parcial y selectiva del compuesto orgánico. Los óxidos metálicos cuyos sitios electroactivos se encuentren entre 1.23 V y 1.77 V pertenecen a este grupo. Ejemplos de ello son el

$\text{RuO}_2$  ( $E_{(\text{RuO}_2/\text{RuO}_4)} = 1.39 \text{ V}$ ) y el  $\text{IrO}_2$  ( $E_{(\text{IrO}_2/\text{IrO}_3)} = 1.35 \text{ V}$ ), comentados anteriormente [92].

- **ánodos no activos:** estos ánodos presentan un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno ( $\eta_{\text{O}_2}$ ). Esto les convierte en pésimos electrocatalizadores de la reacción de evolución de oxígeno y la oxidación electroquímica del compuesto orgánico tiene lugar de forma no selectiva para dar  $\text{CO}_2$ . En este caso, el ánodo no interviene en el proceso de oxidación sino que únicamente proporciona los sitios de adsorción física de los radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Dentro de esta categoría se incluye el  $\text{PbO}_2$ , el BDD o el  $\text{SnO}_2$  dopado con antimonio.

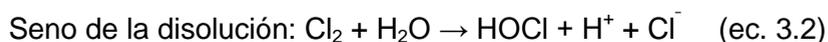


**Figura 3.3.** Esquema de la oxidación de compuestos orgánicos ( $\text{R}$ ) en ánodos de óxidos metálicos ( $\text{MO}_x$ ) propuesto por Comninellis y col. En verde, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos activos. En azul, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos no-activos. En rojo, reacción de generación de oxígeno en cada caso [89-91].

Existe una gran variedad de reactores electroquímicos empleados para la degradación de colorantes textiles. Parece lógico pensar que un buen diseño de estos reactores permite optimizar el transporte de materia para así alcanzar la máxima eficiencia en corriente. Algunos autores han empleado células convencionales de tres electrodos [48, 60, 61, 93-95]. Otros autores también han empleado células electroquímicas de un único compartimento con dos electrodos [96, 97] o reactores tubulares o cilíndricos [98, 99]. Raghu y Basha emplearon un reactor cilíndrico a escala piloto con ánodo de  $Ti/RuO_2$  y cátodo de acero inoxidable para el tratamiento electroquímico del colorante bifuncional *Procion Black 5*, cuyos grupos reactivos son dos vinilsulfonas. Obtuvieron eliminaciones de DQO en torno al 75 % y decoloraciones del 100 % (en presencia de NaCl como electrolito). En su trabajo, recomiendan la aplicación industrial de este tipo de reactores colocados en serie y a densidades de corriente en torno a  $1-2.5 A dm^{-2}$  [99]. Muthukumar y col. trataron aguas residuales textiles reales empleando un reactor de discos bipolares [100] con ánodo también de  $Ti/RuO_2$  y cátodo de titanio en presencia de NaCl como electrolito. La principal desventaja de este reactor era la presencia de corrientes parásitas. Tanto Raghu y Basha como Muthukumar y col. coincidieron en la importancia que la velocidad de flujo presenta en el buen funcionamiento de estos reactores. También han sido de interés los reactores de flujo con electrodos paralelos [49, 52, 101-103]. Este último tipo de reactores presentan la ventaja de una menor caída óhmica debido a la pequeña distancia de separación que existe entre los electrodos lo que favorece la eficiencia de degradación electroquímica del colorante.

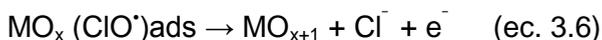
---

En la degradación electroquímica también es importante considerar el tipo de electrolito. Se han llevado a cabo numerosos estudios con una amplia gama de electrolitos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [15, 52, 104],  $\text{KNO}_3$  [66],  $\text{HClO}_4$  [73],  $\text{NaF}$  [104],  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [48, 52, 60, 105-110] o  $\text{NaCl}$  (o  $\text{KCl}$ ) [48, 99, 105, 106, 109, 111-117]. De todos ellos, es importante destacar el papel que juega el uso de cloruros en la eficiencia del proceso electroquímico. En este caso el compuesto orgánico a degradar no intercambia directamente los electrones en la superficie anódica sino que el proceso tiene lugar a través de sustancias electroactivas que actúan como mediadores de la transferencia electrónica. Este fenómeno implica la generación de hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) como agente fuertemente oxidante tal y como se muestra en las ecuaciones 1-3:

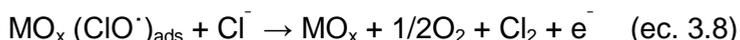


En el caso de emplear ánodos de óxidos metálicos tiene lugar, además, un proceso de oxidación directa donde los radicales  $\text{OH}^*$  que se encuentran adsorbidos en la superficie anódica en la forma de  $\text{MO}_x(\text{OH}^*)_{\text{ads}}$  reaccionan con los iones  $\text{Cl}^-$  generando sitios sobreoxidados  $\text{MO}_{x+1}$ . Sobre estos sitios  $\text{MO}_{x+1}$  tendrá lugar la posterior oxidación directa del compuesto orgánico (ecuaciones 4-6).





Por otra parte, la especie  $\text{MO}_x (\text{ClO}^*)_{\text{ads}}$  puede reaccionar con los iones cloruro en una reacción paralela generando también sitios sobreoxidados  $\text{MO}_{x+1}$  sobre la superficie del ánodo (ecuación 7), oxígeno y cloro (ecuación 8) [69, 91, 111, 118-122].



Queda patente, entonces, que el empleo de cloruros ayuda a mejorar sustancialmente la eficiencia de oxidación de un compuesto orgánico. No obstante, la elevada producción de  $\text{ClO}^-$  afecta directamente a la estabilidad del ánodo reduciendo su vida útil. Además, hay que señalar que el empleo de cloruros como electrolito da lugar a la generación de compuestos organoclorados. Esto ha sido confirmado en diversos estudios mediante análisis de GC-MS. Szpyrkowicza y col. estudiaron una mezcla de diversos colorantes dispersos en NaCl 0.1 M a pH = 4 empleando un ánodo de Ti/TiO<sub>2</sub>-RhOx e identificaron diversos compuestos organoclorados. Algunos de ellos fueron: 2-cloro-2-metilbutano, cis-3-cloropropanato, 2-cloroetanobenzene, cis-1,3-diclorociclopentano, trans-1,2-diclorociclopentano y trans-1,2-diclorociclopentano [123]. Por otra parte, Donaldson y col. detectaron 4,6-dicloro-7-dimetilamino-3H-fenotiazin-3-uno como principal intermedio

dicloroaromático tras la oxidación electroquímica del colorante azul de metileno [124]. Sakalis y col. estudiaron la degradación de un colorante azoico sencillo como es el Acid Yellow 9 por medio de oxidación y de reducción electroquímica en presencia de NaCl. Mientras que la reducción electroquímica daba como resultado la hidrogenación del grupo azo, la oxidación electroquímica degradaba completamente este grupo. Sin embargo, en este último caso, se daba la desventaja, de nuevo, de la generación de diversos compuestos organoclorados [114].

El uso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , por el contrario, no implica la generación de ninguna especie reactiva durante el tratamiento electroquímica excepto en determinadas condiciones en las que puede generar peroxodisulfato [40, 102, 125].

Basándonos en estos antecedentes, la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la oxidación y la reducción electroquímica además del proceso combinado de ambas como tratamiento de aguas residuales textiles que contienen colorantes reactivos. Para ello se han empleado ánodos tipo DSA de dióxido de estaño dopado con antimonio y con trazas de platino en su composición ( $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ ) y acero inoxidable como cátodo. El objetivo fundamental es la evaluación y optimización de las condiciones experimentales en las que el tratamiento electroquímico es viable y eficaz para la degradación y decoloración de aguas de tintura.

### 3.1. REFERENCIAS

- [1] M. Stoyanova, St.G. Christoskova, M. Georgieva, *Appl. Catal. A*, 248 (2003) 249.
- [2] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Appl. Catal. B*, 87 (2009) 105.
- [3] E. Brillas, P.L. Cabot, J. Casado, en: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, M.A. Tarr (Ed.) Marcel Dekker, New York, (2003) pp. 235–304.
- [4] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt. *Chemosphere* 45 (2001) 997.
- [5] P. Cooper, *J. Soc. Dyers. Colour.* 109 (1993) 97.
- [6] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. *Environ. Int.* 30 (2004) 953.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247.
- [8] A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2369.
- [9] C.D. Adams y S. Grog. *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 293.
- [10] J. Wu, H. Doan, S. Upreti, *Chem. Eng. J.* 142 (2008)156.
- [11] M. Constapel, M. Schellenträger, J.M. Marzinkowski, S. Gäb, *Water Res.* 43 (2009) 733.
- [12] K. Thurhan, Z. Turgut, *Desalination* 242 (2009) 256.
- [13] M.F.R. Pereira, O.S. Soares, J.J.M. Órfao, D. Portela, A. Viera. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1664.
- [14] G. Ciardelli y N. Ranieri, *Water Res.* 35 (2000) 567.
- [15] C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, A. Kettrup, *Chemosphere* 52 (2003) 1225.
- [16] E. Oguz, B. Keskinler, *Dyes Pigments* 74 (2007) 329.

- [17] Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, A. Zhang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1599.
- [18] P. Peralta-Zamora, A. Kunz, S. Gomes de Moraes, R. Pelegrini, P. de Campos Moleiro, J. Reyes, N. Durán, *Chemosphere* 38 (1999) 835.
- [19] Y. Xu y R.E. Lebrun, *Separ. Sci. Technol.* 34 (1999) 2501.
- [20] T. Omura, *Dyes Pigments* 26 (1994) 33.
- [21] L. Núñez, J.A. García-Hortal, F. Torrades, *Dyes Pigments* 75 (2007) 647.
- [22] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, J. *Photochem. Photobiol. A* 161 (2003) 87.
- [23] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, Y.V. Subrahmanyam, *Chemosphere* 50 (2003) 619.
- [24] M.S. Lucas, A.A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, J.A. Peres, *Water Res.* 41 (2007) 1103.
- [25] S.G. Schrank, J.N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E.E. Santos Souza, *J. Photochem. Photobiol A* 186 (2007) 125.
- [26] A. Majcen-Le Marechal, Y.M. Slokar, T. Taufer, *Dyes Pigments* 33 (1997) 281.
- [27] A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005) 143. A. Majcen Le Marechal, T. Kurbus, D.B. Voncina, *Dyes Pigments* 58 (2003) 245.
- [28] A. Majcen Le Marechal, T. Kurbus, D.B. Voncina, *Dyes Pigments* 58 (2003) 245.
- [29] N.H. Ince, G. Tezcanli-Güyer, *Ultrasonics* 42 (2004) 603.
- [30] J.R. Domínguez, J. Beltrán, O. Rodríguez, *Catal. Today* 101 (2005) 389.

- [31] D.A. Makarov, N.A. Kuznetsova, O.L. Kaliya, *Russ. J. Phys. Chem. A* 80 (2006) 268.
- [32] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B*, 46 (2003) 319.
- [33] M. Sameiro, T. Gonçalves, E.M.S. Pinto, P. Nkeonye, A.M.F. Oliveira-Campos, *Dyes Pigments* 64 (2005) 135.
- [34] Y. Yang, D.T. Wyatt, M. Bahorsky, *Text. Chem. Color.* 30 (1998) 27.
- [35] I.K. Konstantinou y T.A. Albanis, *Appl. Catal. B*: 49 (2004) 1.
- [36] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, *J. Membrane Sci.* 269 (2006) 15.
- [37] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, *Reviews Environ. Sci. BioTechnol.* 4 (2005) 245.
- [38] D. Genders y. Weinberg, *Electrochemistry for a Cleaner Environment*, The Electrosynthesis Company Inc., New York; (1992).
- [39] M.C. Gutierrez, M. Crespi, *J. Soc. Dyes Col.* 115 (1999) 342.
- [40] K. Rajeshwar y J.G. Ibanez, *Fundamentals and Application in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, (1997)
- [41] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, London, (1993).
- [42] D. Simonson, *Chem. Soc. Rev.* 26 (1997) 181.
- [43] G. Chen, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11.
- [44] M. Panizza y G. Cerisola, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 191.
- [45] C.A. Martínez-Huitle y S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324.
-

- [46] A. Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 355.
- [47] A.T. Kuhn, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21 (1971) 29.
- [48] A. Fernandes, M. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, *Dyes Pigments* 61 (2004) 287.
- [49] L. S. Andrade, T. T. Tasso, D. L. da Silva, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2024.
- [50] P.A. Carneiro, C.S. Fugivara, R.F.P. Nogueira, N. Boralle, M.V.B. Zanoni. *Port. Electrochim. Acta* 21 (2003) 49.
- [51] Cerón-Rivera M, Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. *Chemosphere* 2004; 55(1):1-10 .
- [52] L.S. Andrade, L.A.M. Ruotolo, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, *Chemosphere* 66 (2007) 2035.
- [53] V. López-Grimau y M.C. Gutiérrez, *Chemosphere* 62 (2006) 106.
- [54] C. Sáez, M. Panizza, M.A. Rodrigo, G. Cerisola, *J. Chem. Technol. Biot.* 82 (2007) 575.
- [55] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, A. Gutiérrez-González, A.A. Peláez-Cid, *J. Chromatogr. A* 889 (2000) 253.
- [56] Y. Yoshida, S. Ogata, S. Nakamatsu, T. Shimamune, K. Kikawa, H. Inoue, C. Iwakura, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 409.
- [57] G. Foti, D. Gandini, Ch. Comninellis, *Curr. Top. Electrochem* 5 (1997) 71.
- [58] S.K. Jhonson, L.L. Houk, J. Feng, R.S. Houk, D.C. Jhonson, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2638.

- [59] Ch. Comninellis y A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 23.
- [60] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chenc, F. Yang, *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1182.
- [61] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, *Dyes Pigments* 76 (2008) 440.
- [62] T. Bechtold, E. Burtscher, A. Turcanu, *J. Chem. Technol. Biot.* 76 (2001) 303.
- [63] T. Bechtold y A. Turcanu, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 903.
- [64] T. Bechtold, C. Mader, J. Mader. Cathodic decolourization of textile dyebaths: test with full scale plant. *Journal of applied electrochemistry* 32 2002 943-950.
- [65] Y.M. Awad y N. Abuzaid, *Separ. Sci. Technol.* 34 (1999) 699.
- [66] S. Agarwal, P. Cluxton, M. Kemper, D.D. Dionysiou, S.R. Al-Abed, *Chemosphere* 73 (2008) 837.
- [67] M.A. Sanromán, M. Pazos, C. Cameselle, *J. Chem. Technol. Biot.* 79 (2004) 1349.
- [68] M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola, *Water Res.* 34 (2000) 2601.
- [69] F. Montilla, *Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, (2002).
- [70] F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4399.
- [71] L. Szpyrkowicza, S.N. Kaulb, R.N. Netib, S. Satyanarayanb, *Water Res.* 39 (2005) 1601.

- [72] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.M. Tang, G. Gandini, Ch. Comninellis, B. Correa, G. Foti, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 820.
- [73] F. Montilla, P.A. Michaud, E. Morallón, J.L. Vázquez, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3509.
- [74] X.M. Chen, G.H. Chen, F.R. Gao, P.L. Yue, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5021.
- [75] H. B. Beer, US Patente 3.234.110, 8 Febrero (1966).
- [76] H. B. Beer, US Patente 3.265.526, 9 Agosto (1966).
- [77] H. B. Beer, US Patente 3.711.385, 13 Enero (1973).
- [78] X.Y. Li, Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M Xie, J.D. Gu, *Water Res.* 39 (2005), 1972.
- [79] Y.J. Feng y X.Y. Li, *Water Res.* 37 (2003), 2399.
- [80] J.M. Kesselman, O. Weres, N.S. Lewis, M.R. Hoffmann, J. *Phys. Chem. B* 101 (1997), 2637.
- [81] J.M. Hu, J.Q. Zang, H.M. Meng, J.T. Zhang, C.N. Cao, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5370.
- [82] O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, G. Filardo, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1210.
- [83] O. De Nora, G. Bianchi, A. Nidola, G. Trisoglio, US Patente 3.878.083 (1975)
- [84] Ch. Comninellis, G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 335.
- [85] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 607.
- [86] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991), 14.

- [87] B. Correa Lozano, Ch. Comninellis, A. De Battisti, J. Appl. Electrochem. 27 (1997), 970.
- [88] M. Panizza y G. Cerisola, Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. Advances in Chemistry Research, vol. 2. D.V. Zinger (Eds.) Nova Science, New York, (2006).
- [89] Ch. Comninellis. Electrochim. Acta 39 (1994) 1857.
- [90] Ch. Comninellis y A. De Battisti, J. Chim. Phys. 93 (1996) 673.
- [91] O. Simond, V. Schaller, Ch. Comninellis, Electrochim. Acta. 42 (1997) 2009.
- [92] P. Rasiyah y A.C.C. Tseung. J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 803.
- [93] A. Lopes, S. Martins, A. Morão, M. Magrinho, I. Gonçalves, Port. Electrochim. Acta 22 (2004) 279.
- [94] Y. Xiong, P.J. Strunk, H. Xia<sup>1</sup>, X. Zhu, H.T. Karlsson. Water Res. 35 (2001) 4226.
- [95] T. Bechtold, A. Turcanu, W. Schrott, Diamond Rel. Mater. 15 (2006) 1513.
- [96] S. Hammamia, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, M. Dachraoui, Chemosphere 73 (2008) 678.
- [97] H.S. Awad y N. Abo Galwa, Chemosphere 61 (2005) 1327.
- [98] B.K. Körbahtia y A. Tanyolaç, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 771.
- [99] S. Raghu y C. Ahmed Basha, J. Hazard. Mater. 139 (2007) 381.
- [100] K. Muthukumar, P.S. Sundaram, N. Anantharaman, C.A. Basha, J. Chem. Technol. Biot. 79 (2004) 1135.
-

- [101] M. Panizza y G. Cerisola, *Appl. Catal. B.* 75 (2007) 95.
- [102] M. Panizza y G. Cerisola, *J. Hazard. Mater.* 153 (2007) 83.
- [103] E. Butrón, M.E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. González, J.L. Nava, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6888.
- [104] J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, N.J. Bunce, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4898.
- [105] M.C. Gutiérrez, M. Pepió, M. Crespi, *Color. Technol.* 118 (2002) 1.
- [106] M. Panizza y G. Cerisola, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5470.
- [107] A.S. Kopalal, Y. Yavuz, C. Gürel, Ü.B. Ögütveren, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 100.
- [108] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, *J. Electroanal. Chem.* 627 (2009) 41.
- [109] M. Wu, G. Zhao, M. Li, L. Liu, D. Li, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 26.
- [110] L. Ciríaco, C. Anjo, J. Correia, M.J. Pacheco, A. Lopes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1464.
- [111] N. Mohan y N. Balasubramanian, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 239.
- [112] D. Rajkumar, B. Joo Song, J. Guk Kim, *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- [113] J. Bandara, P.T. Wansapura, S.P.B. Jayathilaka, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4161.
- [114] A. Sakalis, D. Vanerková, M. Holcapek, P. Jandera, A. Voulgaropoulos, *Chemosphere* 67 (2007) 1940.

- [115] R. Jain, S. Varshney, S. Sikarwar, J. Colloid. Interf. Sci. 313 (2007) 248.
- [116] M. Muthukumar, M.T. Karuppiah, G.B. Raju, Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 198.
- [117] E.S.Z. El-Ashtouky, N.K. Amin, O. Abdelwahab, Chem. Eng. J. 146 (2009) 205.
- [118] A. Buso, L. Balbo, M. Giomo, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 494.
- [119] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Electrochem. Commun. 3 (2001) 336.
- [120] A. Vlyssides, A.M. Barampouti, S. Mai, D. Arapoglou, A. Kotronarou, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 6125.
- [121] D. Rajkumar, J.G. Kim, K. Palanivelu, Chem. Eng. Technol. 28 (2005) 98.
- [122] N. Mohan, N. Balasubramanian, C.A. Basha, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 644.
- [123] L. Szpyrkowicz, R. Cherbanski, G.H. Kelsall, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 2058.
- [124] J.D. Donaldson, S.M. Grimes, N.G. Yasri, B. Wheals, J. Parrick, W.E. Errington, J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2002) 756.
- [125] A.M. Faouzi, B. Nasr, G. Abdellatif, Dyes Pigments 73 (2007) 86.



## **4. HIPÓTESIS DE TRABAJO**

*Si he conseguido ver mas lejos es porque  
me he aupado en hombros de gigantes.*

*Isaac Newton.  
(físico y matemático, 1643-1727)*



#### 4. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Los antecedentes y resultados previos permiten formular las siguientes hipótesis de trabajo:

1. Los estudios realizados por nuestro equipo con electrodos de metales nobles indican que los colorantes ensayados experimentan procesos de reducción que parecen implicar la fragmentación de la molécula. Por lo tanto, la reducción electroquímica se alza como una estrategia alternativa para la degradación/decoloración de colorantes [1-3].

2. El acero inoxidable es un interesante material en la reducción electroquímica de colorantes reactivos (particularmente los de tipo azo). Además del bajo coste de este material, en este caso no existiría una incidencia negativa por la presencia de cloruros.

3. Diversos estudios han demostrado que los electrodos Ti/SnO<sub>2</sub> destacan, entre otras cosas, por presentar un mayor sobrepotencial de oxígeno ( $\eta_{O_2}$ ) lo que permite trabajar con una amplia gama de compuestos orgánicos.

4. El dopado con antimonio del SnO<sub>2</sub> ha resultado ser el más adecuado para aumentar su conductividad. Por otra parte, la introducción de platino en la capa de SnO<sub>2</sub> aumenta significativamente la estabilidad electroquímica de la interfase sustrato óxido de este tipo

de electrodos (la pasivación superficial por formación de  $TiO_2$  se ve impedida).

5. Algunos ensayos preliminares realizados con colorantes tanto mono- como bifuncionales y trabajos publicados por otros autores [4-8], demuestran la viabilidad de los métodos electroquímicos en la decoloración de sus disoluciones acuosas.

6. Debido a la necesidad de un medio conductor de la electricidad para el empleo de los métodos electroquímicos, el alto contenido en sales de los efluentes textiles supone una ventaja sustancial en la aplicación de este tipo de tratamientos en la decoloración, degradación y reutilización de estas aguas.

#### 4.1. REFERENCIAS

- [1] A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, P. Rys, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 901.
- [2] T. Bechtold, C. Mader and J. Mader, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 943.
- [3] S. Hattori, M. Doi, E. Takahashi, T. Kurosu, M. Nara, S. Nakamatsu, Y. Nishiki, T. Furuta, M. Lida, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 85.
- [4] T. Panswad y W. Luangdilok, Wat. res. 34 (2000) 4177.
- [5] E. Forgacs, T. Cserhátia, G. Orosb, Environ. Int. 30 (2004) 953.

- [6] D. Rajkumar, Jong Guk Kim, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 203.
- [7] T. Kurbus, A.M. Le Marechal. D.B. Voncina, Dyes Pigments 58 (2003) 245.
- [8] M. Cerón-Rivera, M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, Chemosphere 55 (2004) 1.
- [9] A. Sakalis, K. Mpoulmpasakos, U. Nickel, K. Fytianos, A. Voulgaropoulos, J. Chem. Eng. 111 (2005) 63.
- [10] M.A. Sanromán, M. Pazos, M.T. Ricart, C. Cameselle, Chemosphere 57 (2004) 233.



## **5. OBJETIVOS**

*Duda siempre de ti mismo, hasta que los datos no dejen lugar a dudas.*

*Louis Pasteur*  
*(químico, 1822-1895)*



## 5. OBJETIVOS

Los objetivos de esta investigación se exponen a continuación:

1. Realizar la caracterización electroquímica de electrodos de acero inoxidable.

2. Estudiar la naturaleza y las características químicas, morfológicas y electroquímicas del recubrimiento de electrodos de tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt

3. Estudiar la viabilidad de los procesos electroquímicos de oxidación, reducción y oxidación-reducción así como determinar las condiciones experimentales óptimas que permitan una degradación y decoloración efectivas de disoluciones que contienen colorantes reactivos empleando para ello ánodos del tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt.

4. Determinar la velocidad de decoloración y el orden de reacción de cada proceso para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

5. Evaluar la eficiencia con la que tiene lugar el proceso de degradación y decoloración de aguas que contienen este tipo de colorantes.

## OBJETIVOS

---

6. Comprobar, según el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, cuáles de los procesos estudiados y en qué condiciones son aplicables en la depuración de aguas residuales de la industria textil.

7. Determinar los intermedios que son generados durante cada uno de los procesos estudiados.

## **6. JUSTIFICACIÓN GENERAL DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO**

*Millones de personas vieron una manzana caer, pero Newton fué el unico que preguntó por qué.*

*Bernard M. Baruch  
(financiero, 1870-1965)*



## 6. JUSTIFICACIÓN GENERAL DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología de trabajo se presenta a continuación para cada uno de los objetivos propuestos en el capítulo anterior:

1. Caracterización electroquímica de electrodos de acero inoxidable.

1.1.- Se realizará un tratamiento previo de los electrodos de acero que consiste en:

1.1.1.- Tratamiento mecánico

1.1.2.- Tratamiento electroquímico

1.2. Caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica de los electrodos de acero inoxidable en distintos medios:

1.2.1. Una disolución acuosa alcalina de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

1.2.2. Diversas disoluciones de colorante reactivo hidrolizado (pH alcalino) en distintas concentraciones y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito.

1.2.3. Disoluciones alcalinas de distintos compuestos comerciales que se postulan como posibles fragmentos resultantes de la degradación electroquímica del colorante y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito.

2. Estudio de la naturaleza y las características químicas, morfológicas y electroquímicas del recubrimiento de electrodos de tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt:

2.1. Se realizará la caracterización de los electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt: por medio de voltametría cíclica en presencia de colorante y KCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.

2.2. La topografía, estructura y composición superficial del recubrimiento de SnO<sub>2</sub> se estudiarán mediante técnicas de: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX). En este último caso, se han calculado las relaciones Pt/Sn, Pt/Sb y Sb/Sn. En todos los casos, se evaluarán las diferencias establecidas entre electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub> y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado.

3. Estudiar la viabilidad de los procesos electroquímicos de oxidación, reducción y oxidación-reducción y determinar las condiciones experimentales óptimas que permitan una degradación y decoloración efectivas de colorantes reactivos empleando ánodos del tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt.

3.1. Se estudiará el grado de mineralización y de oxidación de la muestra obtenido tras cada proceso electroquímico. Para ello, se realizarán análisis de parámetros como el COT y la DQO. A partir de estos resultados se realizarán estudios del Estado de Oxidación Promedio (EOP) y del Estado de Oxidación del Carbono (EOC).

3.2. Asimismo, se evaluará el grado de decoloración obtenida mediante espectroscopía UV-Visible.

3.3. Se realizarán análisis de las disoluciones de colorante mediante Espectroscopía FTIR-ATR (Reflectancia Total Atenuada) para conocer las modificaciones estructurales que tienen lugar tras los procesos electroquímicos estudiados.

3.4. Se realizará, además, una caracterización de la superficie del cátodo tras el proceso de reducción. Para ello se empleará la Espectroscopía FTIR-ATR (Reflectancia Total Atenuada), y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X (XPS).

En el caso del colorante monofuncional se emplearán dos tipos de célula: en primer lugar una célula tipo H y, en segundo lugar, se realizará un escalado a una célula filtro-prensa. En el caso de los colorantes bifuncionales se empleará la célula filtro-prensa.

En todos los casos se empleará  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito. Sólo en los casos más relevantes, se establecerá una comparativa entre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$ .

4. Determinar la velocidad de decoloración y el orden de reacción de cada proceso para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

4.1. Para ello se hará uso de la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Los ajustes a los distintos modelos cinéticos de decoloración se han llevado a cabo considerando que el área del pico cromatográfico correspondiente a cada colorante estudiado se encuentra en relación directa con su concentración.

4.2. Una vez conocidos el orden de la reacción de decoloración así como la velocidad de decoloración, se realizará una estimación del valor de carga específica requerido para decolorar la disolución de colorante en un 99%.

5. Evaluar la eficiencia con la que tiene lugar el proceso de degradación y la decoloración de aguas que contienen este tipo de colorantes.

5.1. Para este propósito se realizarán cálculos de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) empleando el método de la DQO propuesto por Comninellis y col. Se considerarán dos puntos representativos de cada proceso: el momento de decoloración estimado y el final del proceso.

5.2. Se calcularán los valores de ECP/DQO<sub>0</sub>.

6. Comprobar, de acuerdo a lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, cuales de los procesos estudiados y en qué condiciones son viables para la depuración de aguas residuales de la industria textil.

7. Determinar los intermedios que son generados durante cada uno de los procesos estudiados.

7.1. Mediante la Cromatografía Líquida de Alta resolución (HPLC) y la espectroscopía UV-Visible se realizará un estudio comparativo de los distintos picos cromatográficos observados tras los procesos de

oxidación, reducción y oxido-reducción y los correspondientes a distintas disoluciones patrón de compuestos postulados como posibles intermedios.

7.2. Mediante la técnica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, se realizará un estudio detallado de la disolución final obtenida tras los procesos de oxidación, oxido-reducción y reducción. El objetivo es determinar y/o confirmar qué tipo de intermedios se están generando.



## **7. MÉTODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL**

*Es mejor saber después de haber pensado  
y discutido, que aceptar los saberes que  
nadie discute para no tener que pensar.*

*Fernando Savater  
(filósofo y escritor, 1947)*



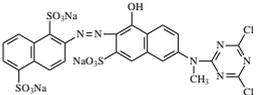
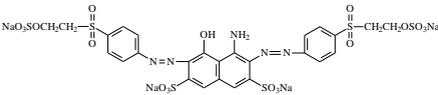
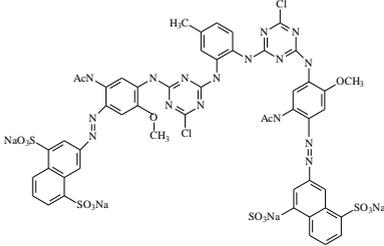
## **7.1. DISOLUCIONES Y REACTIVOS**

### **7.1.1. COLORANTES**

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado tres tipos de colorantes reactivos distintos con la intención de determinar la eficiencia del tratamiento electroquímico en la degradación y decoloración de aguas residuales sintéticas que presentan este tipo de colorantes en su composición. La Tabla 7.1 recoge la información relativa a estos colorantes.

Una de las razones para la elección de estos colorantes es porque se trata de colorantes cuya fórmula química no está protegida por ninguna patente, por lo que es una fórmula conocida. Partiendo de esta base, es importante destacar también que son colorantes mono- y bifuncionales con distintos grupos reactivos en su estructura (grupos vinilsulfónico y clorotriazínico) lo que nos permitirá conocer la influencia de la estructura molecular en su proceso de degradación. Por tratarse de colorantes reactivos, el principal problema que presentan es que sufren una reacción de hidrólisis en una extensión considerable con la consecuente pérdida de colorante hidrolizado que va a parar a las aguas residuales que se vierten al medioambiente. Por otra parte, a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos en la estructura molecular del colorante aumenta también su solubilidad en el agua y dado el carácter xenobiótico de estos colorantes es necesario establecer procedimientos viables para su degradación.

**Tabla 7.1.** Relación de colorantes estudiados en esta investigación.

Colorante	Descripción
<p data-bbox="284 420 558 447">C.I. Reactive Orange 4</p>  <p>The structure shows a central benzene ring with a hydroxyl group (-OH) and a sulfonate group (-SO<sub>2</sub>Na). It is connected via azo (-N=N-) groups to two other benzene rings. One of these rings has two sulfonate groups (-SO<sub>2</sub>Na) and is further linked to a 2,4-dichloro-6-methyl-1,3,5-triazine ring.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorante monofuncional diclorotriazínico</li> <li>• Cromóforo: grupo azo</li> </ul>
<p data-bbox="297 633 548 660">C.I. Reactive Black 5</p>  <p>The structure features a central benzene ring with a hydroxyl group (-OH) and a sulfonate group (-SO<sub>2</sub>Na). It is connected via azo (-N=N-) groups to two other benzene rings. One of these rings has a sulfonate group (-SO<sub>2</sub>Na) and is further linked to a vinylsulfonate group (-CH=CH-SO<sub>2</sub>Na). The other ring is connected to a vinylsulfonate group (-CH=CH-SO<sub>2</sub>Na).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorante bifuncional vinilsulfónico</li> <li>• Cromóforo: grupo azo</li> </ul>
<p data-bbox="265 846 577 873">C.I. Reactive Yellow 138:1</p>  <p>The structure is a complex molecule with a central benzene ring containing a hydroxyl group (-OH) and a sulfonate group (-SO<sub>2</sub>Na). It is connected via azo (-N=N-) groups to two other benzene rings. One of these rings has a sulfonate group (-SO<sub>2</sub>Na) and is further linked to a 2,4-dichloro-6-methyl-1,3,5-triazine ring. The other ring is connected to a 2,4-dichloro-6-methyl-1,3,5-triazine ring.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Colorante bifuncional monoclorotriazínico</li> <li>• Cromóforo: grupo azo</li> </ul>

Todos ellos fueron sometidos a un proceso previo de hidrólisis con la intención de reproducir las condiciones de las aguas residuales industriales que contienen este tipo de colorantes. Su forma hidrolizada es la responsable directa de la alta coloración y carga orgánica de este tipo de aguas.

Según O'Neil y col. [1], los efluentes industriales procedentes de tinturas en las que se han utilizado colorantes con un bajo grado de

agotamiento pueden llegar a tener hasta  $1 \text{ g L}^{-1}$  del colorante reactivo en su forma hidrolizada, si bien ésta concentración suele encontrarse comprendida normalmente entre  $0.01 \text{ g L}^{-1}$  a más de  $0.25 \text{ g L}^{-1}$  dependiendo de colorante y del proceso usado en la tintura.

Muchos investigadores han utilizado, no obstante, disoluciones de colorante que simulan las condiciones de los efluentes textiles reales. Esto representa una estrategia bastante útil a la hora de valorar la eficacia de un tratamiento por dos motivos. En primer lugar, las disoluciones simuladas presentan siempre una composición constante. Por otra parte, se facilita el desarrollo de la investigación por no depender de la localización y disponibilidad de un efluente real. La concentración de los efluentes simulados encontrados en la literatura varía desde  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  hasta  $7 \text{ g L}^{-1}$ , tal y como se muestra en la Tabla 7.2..

**Tabla 7.2.** Resúmen orientativo de las distintas concentraciones empleadas en aguas textiles sintéticas.

Autor	Concentración ( $\text{g L}^{-1}$ )	Colorante	Referencia
	0.011		
Hastie y col.	0.035 0.060	Orange II	[2]
Andrade y col.	0.025	C.I. Reactive Blue 19	[3]
Fan y col.	0.08	Amarante	[4]

**Tabla 7.2.** (Continuación) Resumen orientativo de las distintas concentraciones empleadas en aguas textiles sintéticas.

<b>Autor</b>	<b>Concentración (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Colorante</b>	<b>Referencia</b>
Muthukumar y col.		C.I. Acid Orange 10	[5]
López-Grimau y Gutiérrez	0.1	C.I. Reactive Orange 4	[6]
Cerón-Rivera y col.		Basic Yellow 28 C.I. Reactive Black 5	[7]
Fernandes y col.	0.25	C.I. Acid Orange 7	[8]
Lopes y col.	0.35	C.I. Direct Red 80	[9]
Yi y col.	0.7	Alizarin Red	[10]

La concentración de las disoluciones de colorante hidrolizado empleada en este trabajo fue de 0.08, 0.8 y 3.9 g L<sup>-1</sup> para el C.I. Reactive Orange 4 y de 0.8 g L<sup>-1</sup> para los colorantes bifuncionales.

Para llevar a cabo la hidrólisis, en primer lugar, se disuelve el colorante en un 10% del volumen total a preparar de agua ultrapura. Posteriormente, se añade el mismo volumen de una disolución de NaOH diluída con la intención de ajustar el pH a 12. Seguidamente, esta disolución es calentada en una placa calefactora durante un tiempo comprendido entre una hora y una hora y media. Tras 24 horas de reposo en un lugar fresco, se mide de nuevo el pH para comprobar que éste es superior a 10 lo que indica que la reacción de hidrólisis se ha dado de forma satisfactoria.

Se seleccionó NaOH como base por ser este reactivo el más habitual en las industrias que disponen de sistemas de adición automática de álcali. Estos sistemas han ido sustituyendo paulatinamente el método de adición de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Además, el empleo de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en este estudio habría supuesto la introducción de una variable adicional, es decir, la presencia de otro electrolito en las disoluciones de estudio.

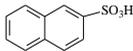
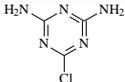
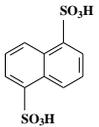
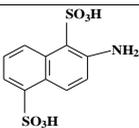
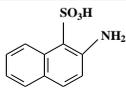
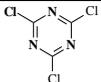
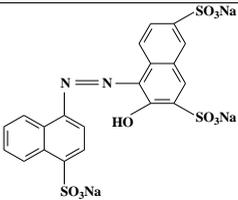
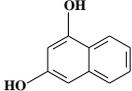
### 7.1.2. REACTIVOS GENERALES

La mayoría de los reactivos químicos generales que se han utilizado en este trabajo tienen una pureza analítica, incluso en algunos casos de grado cromatográfico. En la Tabla 7.3 se presenta una recopilación de todos estos reactivos, indicando su fórmula molecular, el proveedor, su grado de pureza así como su utilización en los distintos métodos analíticos empleados.

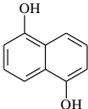
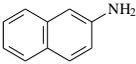
**Tabla 7.3.** Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Panreac	30 % <sub>p/v</sub>	Limpieza
Permanganato potásico	KMnO <sub>4</sub>	Scharlau	99-10 %	Limpieza
Hidróxido sódico	NaOH	Merck	99 %	Hidrólisis VC
Sulfato sódico	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	99 %	VC Electrólisis
Ferricianuro potásico	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Acrós Organics	> 99 %	VC

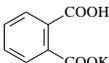
**Tabla 7.3.** (Continuación) Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
Cloruro potásico	KCl	Scharlau	99 %	VC
Cloruro sódico	NaCl	Fluka	> 99.5 %	Electrólisis
Acido 2-naftalensulfónico		Aldrich	R&D	VC HPLC GC/MS
2-cloro-4, 6-diaminotriazina		Acrós Organics	97 %	VC HPLC
Acido 1, 5-naftalendisulfónico		Merck	R&D	VC HPLC
Acido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico		Acrós Organics	R&D	VC HPLC GC-MS
Acido 2-naftalenamino-1-sulfónico		Fluka	> 98 %	VC HPLC GC-MS
Clorotriazina		Aldrich	99 %	VC HPLC
Amarante		Fluka	R&D	VC HPLC
1, 3-dihidroxi-naftaleno		Sigma	R&D	VC HPLC

**Tabla 7.3.** (Continuación) Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
1, 5-dihidroxi-naftaleno		Aldrich	R&D	VC
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	≥ 99.9 %	Eluyente HPLC EFS
Tampón de Fosfato pH=6.9	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Merck	99 -102 % 99.5 %	Eluyente HPLC
2-naftilamina		Panreac	99 %	GC-MS
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	95 -97 %	Limpieza EFS
Ioduro Potásico	KI	Sigma-Aldrich	99.5 %	Derivatización
N, N-dimetilformamida (DMF)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -N-CHO	Scharlau	> 99 %	EFS Derivatización
Acido Trifluoroacético (TFA)	CF <sub>3</sub> COOH	Fluka	> 99 %	Derivatización
Tiosulfato sódico	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fluka	> 98 %	Derivatización
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Fluka	> 99 %	Derivatización
Dihidrogenofosfato potásico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Monohidrogenofosfato potásico	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Monohidrogenofosfato sódico	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Cloruro amónico	NH <sub>4</sub> Cl	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Sulfato magnésico	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Cloruro cálcico	CaCl <sub>2</sub>	Prolabo	99 %	DBO <sub>5</sub>
Cloruro férrico	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Merck	≥ 98 %	DBO <sub>5</sub>
N-Aliltiurea	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S	Merck	98%	DBO <sub>5</sub>

**Tabla 7.3.** (Continuación) Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
Acido clohídrico	HCl	Merck	37 %	TOC
Disolución estándar de pH 7 (Fosfatos potásico y disódico + germicida)	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Crisom	Estándar	Medidas pH
Disolución estándar de pH 4 (Ftalato ácido de potasio + germicida)		Crisom	Estándar	Medidas pH
Kit de análisis DQO: Dicromato potásico	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Merck	Rango	Análisis DQO
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		medida:	
Sulfato de plata	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		25-1500	
Sulfato mercúrico	HgSO <sub>4</sub>		mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	

Teniendo en cuenta que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, especialmente de tipo orgánico, afecta de manera decisiva al comportamiento electroquímico de los electrodos empleados en esta investigación, fue necesario realizar una limpieza exhaustiva del material de vidrio empleado tanto en la preparación de disoluciones como en las experiencias de electrólisis (en las experiencias voltamétricas se utilizó otro método que se describe más adelante). El procedimiento que se siguió fue el siguiente: el material de vidrio se sumergió en una disolución de KMnO<sub>4</sub> en medio básico (NaOH) durante 24 horas. A continuación, se extraen de la disolución oxidante y se

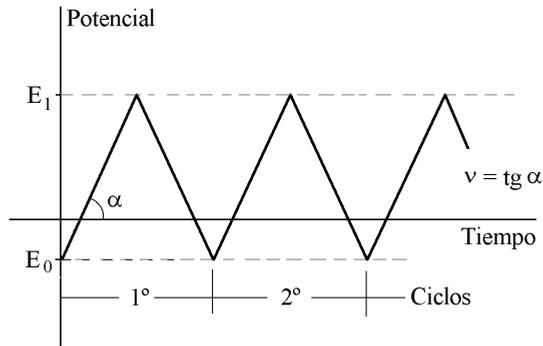
lavan con peróxido de hidrógeno diluido y levemente acidificado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). De esta forma se obtienen como productos  $\text{O}_2\uparrow$  y sales de  $\text{Mn}^{2+}$ , no perjudiciales para el medioambiente. Finalmente, el material se enjuaga abundantemente con agua ultrapura.

## **7.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

En este apartado se exponen brevemente los fundamentos teóricos en que se basan las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de la presente investigación. Las técnicas de caracterización utilizadas han sido las siguientes: Voltametría cíclica, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

### **7.2.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

La Voltametría Cíclica de barrido [11,12] es una técnica electroquímica que consiste en la aplicación de una variación de potencial lineal y periódica sobre un electrodo de trabajo de acuerdo con el diagrama de la Figura 7.1. Partiendo de un valor  $E_0$  (límite inferior), se incrementa el potencial a velocidad constante  $v$  hasta un límite superior  $E_1$ , a partir del cual vuelve a disminuirse con igual velocidad, completándose cada ciclo o barrido al volver a alcanzarse el potencial de partida  $E_0$ .



**Figura 7.1.** Evolución del potencial aplicado en una típica experiencia de Voltametría Cíclica.

De esta aplicación de potencial se obtiene una corriente que es la respuesta del electrodo a la perturbación a la que es sometido en cada momento del barrido. El resultado de la representación gráfica de la densidad de corriente obtenida por unidad de área de electrodo con respecto al potencial aplicado se denomina voltagrama.

La Voltametría Cíclica ha demostrado ser una técnica muy potente y flexible que es capaz de proporcionar una información muy variada acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo/disolución. El uso de la Voltametría Cíclica permite acotar los rangos de potencial en los que aparecen los picos voltamétricos. Estos rangos son característicos de las especies que reaccionan, aunque en ocasiones están condicionadas por el medio electrolítico empleado, por la naturaleza del electrodo y por la estructura superficial del mismo.

La información que proporciona la Voltametría Cíclica no solamente procede de la forma de cada una de las curvas sino que, dado su carácter cíclico consecutivo, es posible deducir la evolución del comportamiento superficial comparando la evolución de las curvas entre barridos sucesivos, tanto en su conjunto como en determinados tramos (máximos y mínimos, principalmente).

### **7.2.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (FTIR-ATR)**

La finalidad principal de la Espectroscopía Infrarroja es determinar los grupos funcionales que contiene el material objeto de estudio. Como cada grupo funcional absorbe únicamente unas determinadas frecuencias características de la radiación infrarroja, una representación de la intensidad de radiación frente al número de ondas (espectro de IR), permitirá identificar los grupos químicos reconocibles en la muestra estudiada.

Sin embargo, ningún detector de IR conocido puede monitorizar con precisión suficiente la frecuencia y la intensidad de la radiación de IR de modo simultáneo a una resolución que resulte práctica.

El método de transformada de Fourier presenta una solución que ha encontrado aplicaciones muy amplias. Un espectrómetro por transformada de Fourier sustituye el monocromador convencional por el interferómetro de Michelson. Este interferómetro consta de un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil. La ventaja que proporciona es que conserva la información de la frecuencia y de la intensidad simultáneamente. El interferómetro codifica las frecuencias incidentes

---

(tomando físicamente la transformada de Fourier de la radiación) y las convierte en una señal que el detector es capaz de leer en el tiempo. La transformada inversa de Fourier es un método matemático para descodificar la señal y recuperar la frecuencia individual para obtener finalmente el espectro.

La versatilidad y el alcance de la espectroscopía IR, como herramienta de análisis cualitativo, ha aumentado sustancialmente por la técnica de la Reflectancia Total Atenuada (ATR). En esta técnica la radiación infrarroja se hace pasar a través de un prisma fabricado con un material que presente un alto índice de refracción el cual transmite la radiación infrarroja de forma tal que la radiación se refleja una o más veces en las paredes internas del prisma. De este modo, se crea una onda evanescente que penetra en la muestra situada en contacto con la pared externa del prisma, y el haz pierde energía a las longitudes de onda en que el material absorbe.

Esta radiación atenuada constituye un espectro de absorción característico del material. Cuando la medida de esta radiación se presenta en función del número de ondas, el resultado es una respuesta similar a la del espectro IR obtenido en el modo de transmisión normal.

La profundidad aparente a la cual la radiación penetra en la muestra es de sólo unas cuantas micras y es independiente del espesor de la muestra. Como consecuencia, los espectros ATR pueden obtenerse para muchas muestras, sólidas o líquidas, que no pueden estudiarse con los métodos de transmisión normales. Así, puede ser usado con muestras intratables por encontrarse en cantidades mínimas;

---

también con materiales sin previa preparación o en estudios de superficie. Tan sólo tiene una limitación: la muestra debe estar en contacto íntimo con el cristal de ATR. Este prisma deberá tener un índice de refracción relativamente alto comparado con el de la muestra. Existen diversos cristales disponibles para este tipo de estudios. En nuestro caso, se utilizaron dos tipos de cristales: KRS-5 (bromioduro de talio) y ZnSe (seleniuro de zinc). El primero de ellos se empleó en los análisis de muestras sólidas y el segundo en los análisis de disoluciones acuosas.

Los espectros que se presentan en este trabajo han sido realizados con un equipo Nicolet 6700 Spectrometer equipado con un detector DTGS (Figura 7.2.) con el ATR en posición horizontal para muestras líquidas y en posición vertical en el caso de muestras sólidas. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$  con un promedio de 400 barridos. En los casos en que se estudiaron muestras acuosas, se restó el espectro correspondiente a una disolución blanco ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0.1\text{M}$ ).



**Figura 7.2.** Espectrómetro FTIR Nicolet 6700 con detector DTGS.

---

### **7.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica basada en el bombardeo de las muestras con un haz de electrones. Como resultado de esta interacción, se obtiene una imagen de la superficie de las muestras, con lo cual es posible estudiar su morfología.

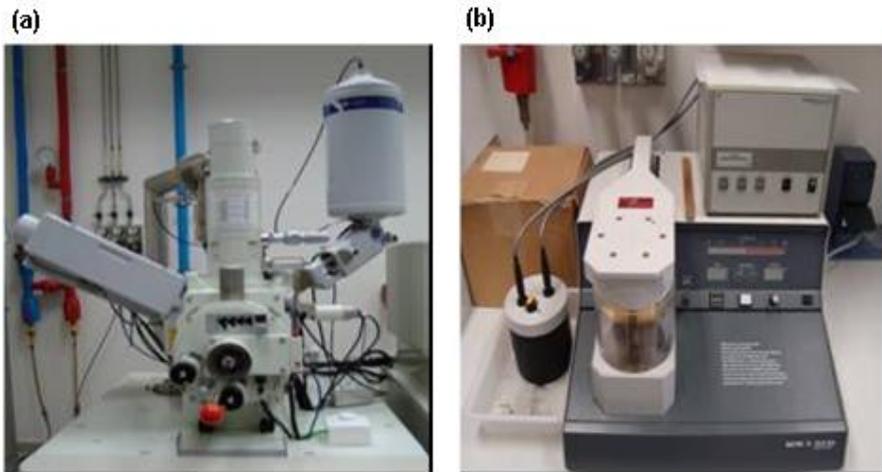
Cuando un haz de electrones choca con la superficie de una muestra, se pueden dar las siguientes interacciones:

1. **Dispersión elástica:** afectan a las trayectorias de los electrones sin que haya un cambio detectable en la energía del haz de los electrones. La mayoría experimenta numerosas colisiones y como resultado, acaban saliendo de la superficie como electrones retrodispersados.

2. **Dispersión inelástica:** es cualquier proceso en el que hay una pérdida apreciable en la energía del haz de electrones. Estos procesos son los responsables de que un electrón sea frenado por el sólido. Por ello, casi toda la energía cinética de los electrones termina como calor en la muestra, y una pequeña porción puede escapar como rayos X o como electrones secundarios.

Los análisis se han realizado con un equipo Jeol JSM-840 Scanning Microscope (Figura 7.3-a). Las muestras con baja conductividad se recubrieron con oro mediante un sputter coater Bal-

TEC SCD 005 para conseguir una superficie completamente conductora (Figura 7.3-b).



**Figura 7.3.** (a) Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6300; (b) Recubridor Bal-tec SCD 005 Sputter Coater.

#### **7.2.4. ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)**

Esta técnica se utiliza junto con la SEM y consiste en un microanálisis de la muestra a partir de un espectro de rayos X. Cuando a consecuencia del bombardeo de la muestra con el haz de electrones, un electrón interno es expulsado fuera del átomo, este se queda en un estado excitado. Los mecanismos que el átomo tiene para relajarse son dos:

1. Emisión característica Auger: la vacante original se ocupa por un electrón más externo con la energía de un tercer electrón que abandona el átomo (Espectroscopía Auger).

2. Emisión característica de rayos X: en este caso, un electrón más externo salta al nivel interno emitiendo una energía que es la diferencia de las energías de los dos niveles y por tanto, es característica de un átomo particular. A partir de esta diferencia de energías, se puede determinar los elementos presentes en cada muestra. Esto constituye la base del microanálisis cualitativo. La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo nos proporciona el análisis cuantitativo.

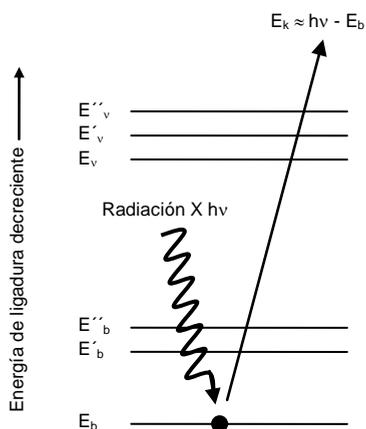
Los análisis EDX se han realizado con un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6300 (Figura 7.3-a). Las muestras también se recubrieron mediante un sputter coater para conseguir una superficie completamente conductora. En este caso para evitar la aparición de picos de Au en el espectro EDX, las muestras se recubrieron con C con un sputter coater (Figura 7.3-b).

### **7.2.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X es una técnica espectroscópica dedicada a la caracterización de superficies [13]. A través de ella se pueden conocer los elementos químicos que hay presentes en la superficie de la muestra y la naturaleza de los enlaces químicos que existen entre estos elementos. Asimismo, procesando los

datos convenientemente, se puede conocer la composición elemental de las especies presentes en la muestra.

La muestra a analizar es irradiada con un haz de rayos X (Figura 7.4). El fotón incidente posee energía suficiente para expulsar un electrón interno, llamado fotoelectrón, fuera del átomo. La detección de los fotoelectrones, procedentes de diferentes átomos, permite diferenciarlos y determinar su energía de ligadura al núcleo, valor que es característico de cada átomo y del entorno atómico en el que se encuentra.



**Figura 7.4.** Esquema del proceso XPS. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.

Los análisis han sido realizados con un espectrómetro electrónico VG-Microtech Multilab. Las muestras han sido irradiadas con rayos X procedentes de un ánodo de Mg (emisión  $K\alpha$  1253.6 eV) empleando el analizador en forma de energía constante con un paso de

energía de 50 eV. Durante la emisión de rayos X, la potencia ha sido de 300 W (20 mA, 15kV). La presión en el interior de la cámara de análisis ha sido mantenida a  $5 \cdot 10^{-10}$  mbars y a una temperatura de 173 K. Las escalas de las energías de enlace ( $E_b$ ) han sido calibradas con referencia al C 1s a 284.6 eV. La precisión de los valores de  $E_b$  es de  $\pm 0.2$  eV. Dependiendo de la escala de energía utilizada el rango de resolución espectral oscila de 0.10 a 0.15 eV. Los valores para  $E_b$  han sido obtenidos usando el programa Peak-fit incorporado al control del programa informático del espectrómetro.

### **7.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL**

A continuación, se presenta un resumen de las distintas técnicas de análisis instrumental empleadas en esta Tesis Doctoral. Estas han sido: Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Espectroscopía UV-Visible y Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS).

#### **7.3.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN DIODO ARRAY (HPLC-DAD)**

La Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) es la técnica de separación más ampliamente utilizada de entre las técnicas cromatográficas cuya fase móvil es líquida. Está implantada tanto en la industria como en los diversos campos de la ciencia y se caracteriza sobre todo por emplear fases estacionarias de reducido tamaño de

partícula. Esto implica la necesidad de impulsar la fase móvil a través de la fase estacionaria con un sistema de alta presión [14, 15].



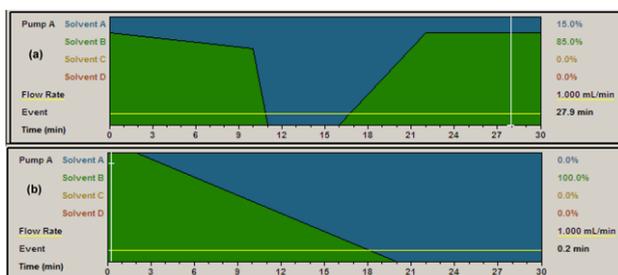
**Figura 7.5.** Sistema de HPLC Hitachi Lachrom-Elite equipado con columna Lichrospher 100 RP-18 (5  $\mu\text{m}$ ) y sistema de detección Diodo Array L-2450 empleado para las medidas cromatográficas.

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo del colorante en disolución y de los intermedios generados durante la electrólisis. Para ello se ha empleado un sistema cromatográfico Hitachi Lachrom-Elite (Figura 7.5).

El equipo de HPLC consta de los siguientes elementos:

1. Un sistema de bombeo que suministra la fase móvil a través de la fase estacionaria. El tipo de bomba empleado en nuestro caso fue una bomba de pistón L-2130 con un límite de presión máximo de 400  $\text{Kgf cm}^{-2}$ . Este tipo de bombas son capaces de bombear volúmenes de fase móvil considerables proporcionando caudales constantes muy

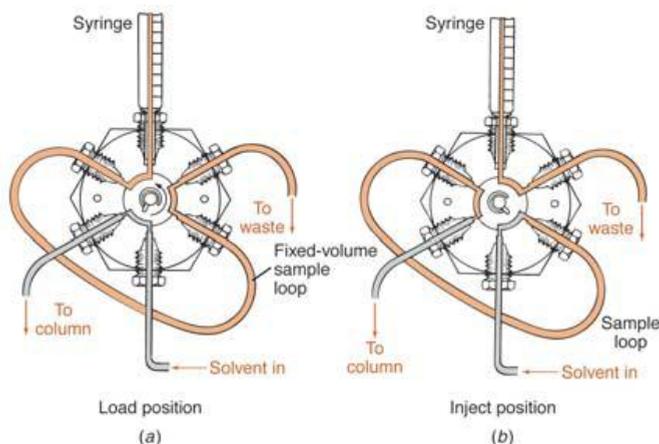
reproducibles. Por otra parte, permiten trabajar en un intervalo de presiones elevado siendo fácilmente adaptables para trabajar en la modalidad de gradiente.



**Figura 7.6.** (a) Gradiente de elución empleado en las medidas cromatográficas de los colorantes C.I. Reactive Orange 4 y C.I. Reactive Yellow 138:1. (b) Gradiente de elución empleado en las medidas cromatográficas del colorante C.I. Reactive Black 5.

Esta modalidad fue la seleccionada para el suministro de la fase móvil en las medidas cromatográficas llevadas a cabo en el desarrollo de este trabajo. La Figura 7.6 muestra los gradientes empleados, donde A es metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) y B una disolución tampón de fosfato a  $\text{pH} = 6.9$  ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

2. Un sistema de inyección de muestra. El sistema empleado en este trabajo son unas válvulas rotatorias de alta presión de varias vías manuales. El volumen de inyección fue de  $80 \mu\text{L}$  con una velocidad de flujo de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  en todo momento. En la Figura 7.7 se muestra el funcionamiento del sistema de inyección empleado.



**Figura 7.7.** Posiciones de llenado (a) y de inyección (b).

3. La columna cromatográfica empleada fue una columna LiChrospher 100 RP-18. La fase estacionaria se sitúa entre dos discos porosos situados en los extremos de la columna y consiste en un relleno de micropartículas porosas de gel de sílice modificada químicamente. En nuestro caso concreto el relleno era gel de sílice enlazada a un hidrocarburo aromático de 18 carbonos, lo que aumenta su estabilidad con respecto a otros rellenos. El tamaño de partícula fue de 5  $\mu\text{m}$ , un factor importante ya que a menor tamaño de partícula la resolución es mayor.

4. Un detector Diodo-Array L-2450 compuesto por dos lámparas ( $D_2$  y W) para cubrir el amplio rango espectral con la máxima sensibilidad. El rango de longitudes de onda es de 190 a 850 nm (valor mínimo) y de 240 a 900 nm (valor máximo). En todas las medidas realizadas en esta investigación se configuró el detector para cubrir un rango espectral de 190-900 nm. La resolución en todos los casos fue

de 4 nm. Este tipo de detectores, además de registrar el espectro completo de la muestra, también permiten obtener cromatogramas tridimensionales útiles para la determinación cualitativa. Un requisito fundamental para trabajar con este tipo de detectores es que la fase móvil no sea muy absorbente.

### 7.3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Las medidas de Espectrofotometría UV-Visible se realizaron empleando dos equipos distintos. Por una parte, se empleó un espectrofotómetro Genesys-10 equipado con lámpara de xenón y de tungsteno-halógeno y con carrusel portaceldas para 1 a 6 cubetas. El rango de longitudes de onda está comprendido entre 190 y 1000 nm (Figura 7.8).



**Figura 7.8.** Espectrofotómetro Uv-Visible Genesys-10.

También se hizo uso del equipo cromatográfico Hitachi Lachrom-Elite (Figura 7.5). Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, este sistema está equipado con un detector de fotodiodos compuesto

---

por una lámpara de  $D_2$  y otra de W. Sustituyendo la columna cromatográfica por una pieza tubular de acero inoxidable sin ningún relleno en su interior, este equipo permite obtener los espectros UV-Visible de las muestras analizadas empleando volúmenes de muestra del orden de  $\mu\text{L}$ , lo cual resulta de especial interés cuando el volumen de muestra disponible es bastante limitado. El rango espectral y la resolución empleados son los indicados en el punto 4 del apartado anterior.

### **7.3.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES/ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)**

El equipo utilizado para el análisis fue un cromatógrafo CG-MS, modelo GCMS-QP2010 de Shimadzu Corporation (Figura 7.9). En el cromatógrafo de gases se ha empleado una columna capilar Meta.X5 (Teknokroma) de 30m de longitud, 0,25mm de diámetro y fase estacionaria de 0,25  $\mu\text{m}$ . Dicha fase está entrecruzada y químicamente ligada con polisiloxano conteniendo silfenileno. El espectrómetro de masas posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura. Las muestras ionizadas pasan por un filtro de masas cuadrúpolo y llegan al detector multiplicador de electrones. Como gas portador se utiliza helio con un 99+% de pureza, suministrado por la casa PRAXAIR, con un flujo de 8 mL por minuto. Las muestras se han inyectado en la modalidad de split con una temperatura del inyector de 250 °C. El programa de temperaturas de la columna empieza a 120 °C manteniéndose así durante 4 minutos y

llegando a los 250 °C con un incremento de temperatura de 10 °C por minuto.



**Figura 7.9** Cromatógrafo de gases con espectroscopía de masas empleado.

### **7.3.3.1. PROCESO DE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA**

Previamente a la inyección en el cromatógrafo de gases se realizó una extracción en fase sólida de las muestras. Para ello se utilizaron cartuchos Lichrolut EN (Merck). Estos cartuchos contienen una mezcla de polímero de etilvinilbenceno y divinilbenceno como adsorbente. Esto proporciona una extracción altamente eficiente de los compuestos sulfónicos de carácter aromático e hidrofílico [16]. Antes de cada extracción cada cartucho fue acondicionado pasando 4 mL de metanol y 5 mL de una disolución acuosa de ácido sulfúrico (pH = 3). Una vez hecho esto, se pasa la muestra a través del cartucho y se seca al vacío. Posteriormente, el extracto ya seco se disuelve en 4 mL de metanol. Finalmente, el metanol es evaporado quedando el residuo seco que disuelto en dimetilformamida (DMF) para el proceso posterior

de derivatización. Este procedimiento se empleó para los análisis mediante GC-MS de patrones de ácido 2-amino-1-naftalensulfónico y ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico además de las muestras acuosas tomadas al inicio, durante y al final de las electrólisis.

### **7.3.3.2. PROCESO DE DERIVATIZACIÓN**

Puesto que los compuestos con grupos sulfónicos presentan una pobre estabilidad térmica así como una baja volatilidad fue necesario transformar este tipo de compuestos en derivados volátiles. El procedimiento de derivatización empleado ha sido la reducción del grupo sulfónico con anhídrido trifluoroacético (TFAA) en presencia de yoduro potásico [17]. Esta técnica permite obtener compuestos con una alta volatilidad mediante la transformación del grupo sulfónico en un grupo tiol. Un posible mecanismo para esta reacción fue propuesto por Kudzin y col. [18] y se muestra en el Esquema 7.1.

El procedimiento de derivatización consta de cuatro etapas fundamentales:

1. Disolución de 0.1 mmoles del compuesto a derivatizar en DMF.
2. Adición de 1 mmol de KI y 1 mmol de TFAA.
3. Tras dejar que la reacción tenga lugar durante 1 hora a 60°C, se añade  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (5%) en la cantidad exacta para observar un oscurecimiento de la disolución.
4. Extracción de los productos derivatizados en 1 mL de hexano.



(COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). A continuación se describe el procedimiento seguida para la realización de estas medidas.

#### **7.4.1. ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)**

Para cuantificar la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT) presente en una muestra se realizaron análisis en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSN (Figura 7.10). Este equipo consta de una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa (scrubber) para halógenos, un deshumidificador, un recipiente con una disolución de ácido clorhídrico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico), entrada y salida del gas portador para la combustión catalítica (aire comprimido exento de CO<sub>2</sub>) y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) que va conectado a un registrador y analizador automático.

Todas las muestras analizadas fueron diluidas (1:10) ya que la presencia de sulfato (empleado como electrolito en las electrólisis) afecta directamente a la vida útil del catalizador.



**Figura 7.10.** Analizador de carbono orgánico total (TOC)

#### **7.4.2. ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)**

Para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se ha empleado el método espectrofotométrico. El procedimiento empleado es análogo a EPA 410.4, US Satnadr Methods 5220 D e ISO 15705. La disolución es oxidada en solución sulfúrica caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. Los cloruros son enmascarados con sulfato de mercurio. Este proceso tiene lugar en un termo-reactor MERCK TR-320 con controlador automático de la temperatura. A continuación se determina espectrofotométricamente la concentración de iones  $\text{Cr}^{3+}$ .

## **7.5. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL**

A continuación se describe brevemente el procedimiento de trabajo experimental adoptado para realizar tanto los estudios voltamétricos como las electrólisis de los colorantes.

### **7.5.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA**

El dispositivo experimental utilizado para realizar las experiencias voltamétricas consta de las siguientes partes:

1. Una célula electroquímica construida en vidrio pyrex de un sólo compartimento.

2. Un potencióstato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT30. Los voltagramas se obtienen directamente en el programa informático General Purpose Electrochemical System (GPES) versión 4.9 suministrado por la casa comercial. La Figura 7.11 muestra una imagen del potencióstato/galvanostato empleado así como un diagrama de bloques del sistema voltamétrico.



**Figura 7.11.** (a) Potenciostato/Galvanostato PGSTAT302 empleado para las medidas de voltametría cíclica. (b) Esquema general de la disposición de equipos y célula en las experiencias voltamétricas.

Para todas las experiencias voltamétricas el potencial aplicado se ha variado con una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  excepto en los estudios cinéticos en que se han empleado velocidades de barrido comprendidas entre  $10$  y  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 7.5.1.1. CÉLULA ELECTROQUÍMICA

La célula electroquímica empleada en las experiencias voltamétricas dispone de una entrada para el electrodo de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo y otra para el sistema de desoxigenación, que permite el paso de gas a través de la disolución o sobre la misma (Figura 7.12). El gas empleado para la desoxigenación fue nitrógeno, suministrado por Carburos Metálicos, con una pureza del 99.9992% (Premier X50S).

Debido a la elevada sensibilidad de la Voltametría Cíclica a la presencia de contaminación y/o adsorción de compuestos orgánicos en

---

la superficie del electrodo, lo que puede modificar la reproducibilidad de los resultados voltamétricos, se necesita un procedimiento muy riguroso de limpieza. Para ello se hierve la célula electroquímica con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido y, posteriormente, con agua ultrapura obtenida de un sistema Elix 3 Millipore-Milli-Q Advantage A10 cuya resistividad es  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . De esta forma, se elimina cualquier resto de materia orgánica que pudiera estar presente. La limpieza de la célula es finalmente comprobada realizando una experiencia voltamétrica en ausencia de la especie electroactiva.



**Figura 7.12.** Célula electroquímica empleada en las experiencias voltamétricas.

### 7.5.1.2. ELECTRODOS. DESCRIPCIÓN Y TRATAMIENTO

El electrodo de trabajo empleado en todas las experiencias voltamétricas consistió, en todos los casos, en una barra de acero inoxidable de 3.8 mm de diámetro. La composición química del acero inoxidable se muestra en la tabla 7.4.

**Tabla 7.4.** Composición química media de los aceros usados como electrodos en las experiencias voltamétricas (% , en peso).

<b>Acero inoxidable</b>	
<b>Fe</b>	70.2-72.5
<b>C</b>	≤0.050
<b>Mn</b>	≤2,000
<b>Si</b>	≤0.750
<b>S</b>	0.015
<b>P</b>	0.040
<b>Cr</b>	18-19
<b>Ni</b>	8.5 -9

Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el electrodo de acero fue sometido a un proceso de pulido mecánico o desbaste mediante una lija de mil hojas (tamaño de grano 80). Posteriormente, se sumerge en acetona y se mantiene durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos para su desengrasado. A continuación, el electrodo es sometido a un segundo proceso de pulido con polvo de alúmina de diferentes tamaños de partícula (1, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ ). Entre un pulido y otro el electrodo es lavado con agua ultrapura por inmersión de nuevo en un baño de ultrasonidos. A continuación se somete al electrodo a una limpieza catódica durante 5 minutos en disolución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para eliminar cualquier posible resto de óxido que hubiera podido quedar después de todo el tratamiento. Finalmente, se lava el electrodo con agua ultrapura abundante.

El experimento voltamétrico con este electrodo se llevó a cabo mediante la formación de un menisco [19]. De esta manera, la superficie del electrodo que está en contacto con la disolución es siempre la misma.

Como contraelectrodo se utilizó una espiral de platino con un área superficial muy superior a la del electrodo de trabajo. Antes de cada experiencia voltamétrica, se realizó un tratamiento a la llama propuesto por J. Clavilier y col. [20, 21] con el fin de obtener una superficie limpia y ordenada. Este tratamiento consiste en calentar el electrodo en la llama de propano / aire y enfriar posteriormente empleando agua ultrapura. De esta manera, tiene lugar la oxidación de cualquier impureza presente en la superficie del electrodo.

El electrodo de referencia empleado fue el de Ag/AgCl con electrolito intermedio de KCl 3 M + AgCl en todos los casos. Este electrodo se pone en contacto con la disolución de estudio a través de un capilar Luggin que asegura el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el de referencia gracias a una película de disolución existente en la llave de vidrio del capilar. El uso de un capilar Luggin separa el electrodo de referencia de la disolución de trabajo, minimizando así la contaminación en la disolución de estudio.

### **7.5.2. ELECTRÓLISIS**

Los procesos electroquímicos producen transformaciones químicas como resultado de las transferencias electrónicas que tienen

---

lugar entre un sustrato y un electrodo. El estudio de las reacciones electroquímicas, sobre todo desde un punto de vista sintético (obtención de intermedios y productos), puede llevarse a cabo mediante la electrólisis.

Aunque se pueden llevar a cabo electrólisis a corriente constante y a potencial constante, en este trabajo únicamente se realizaron electrólisis a corriente constante ya que la implantación industrial de las electrólisis a corriente constante es más sencilla tecnológicamente y más viable económicamente. Esto se debe a la gran dificultad que presenta mantener en un reactor industrial formado por varios electrodos en paralelo un potencial constante en todos los puntos.

El dispositivo experimental utilizado para realizar las electrólisis consta de las siguientes partes:

1. Una célula electroquímica
2. Una fuente alimentación (Grelco GVD310 0-30Vcc/0-10 A) conectada al ánodo y al cátodo para aplicar una corriente continua.

La densidad de corriente aplicada en las distintas electrólisis fue de  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  en los ensayos preliminares realizados con una célula tipo H y una célula troncocónica, y de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  en los ensayos realizados a una escala mayor en una célula filtro prensa.

Todas las electrólisis se desarrollaron aplicando una carga específica bastante elevada con la intención de comparar la evolución de los diversos parámetros físico químicos estudiados. Así, las cargas específicas totales aplicadas fueron de 227 Ah L<sup>-1</sup>, en las electrólisis realizadas en las células tipo H y troncocónica, y de 240 Ah L<sup>-1</sup> en las electrólisis realizadas en las célula filtro prensa.

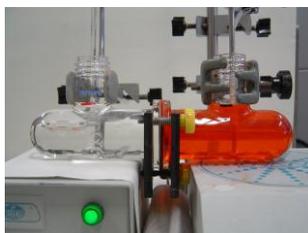
### **7.5.2.1. CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS**

Durante el transcurso de esta Tesis Doctoral, se han realizado electrólisis en tres tipos distintos de células electroquímicas. Inicialmente, se realizaron estudios preliminares empleando un diseño tipo H para los procesos de oxidación y de reducción por separado. En la Figura 7.13. puede verse que este tipo de célula presenta dos cuerpos acoplables mediante una junta en la que se coloca una membrana de intercambio catiónico Nafion 117, con el fin de separar los compartimentos anódico y catódico. Este tipo de membrana es suministrada por la compañía DuPont y está construida usando como base un polímero del ácido perfluorosulfónico. Presenta una alta estabilidad térmica y muy buena estabilidad química en diversos medios. También presenta una alta conductividad eléctrica. La membrana catiónica se sumerge en agua ultrapura durante las 24 horas previas a la electrólisis para tenerla hidratada en el momento de su empleo y poder minimizar así el efecto de caída óhmica al inicio de la electrólisis.

La elección de una membrana catiónica se debe a que los colorantes estudiados presentan una naturaleza aniónica en disolución

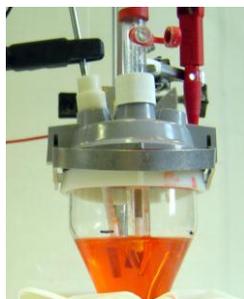
---

acuosa. Esto impide el empleo de una membrana aniónica debido a la colmatación que ésta presenta durante el desarrollo de la electrólisis.



**Figura 7.13.** Célula electroquímica convencional tipo H.

Cuando se estudió el proceso de oxido-reducción combinada, se empleó una célula troncocónica que posee un dispositivo de sujeción a presión con varios orificios a través de los cuales acceden el electrodo de referencia, el ánodo y el cátodo, tal y como se muestra en la Figura 7.14.



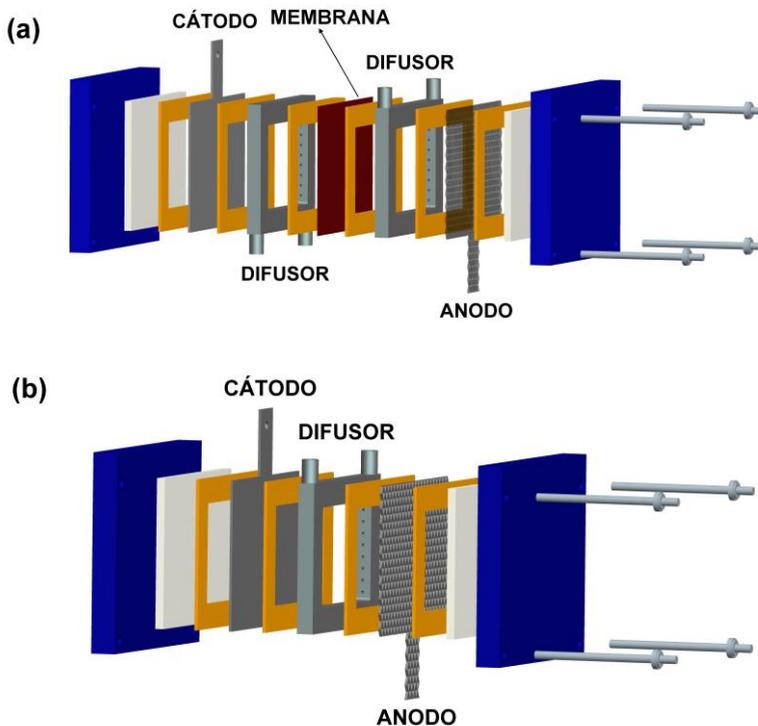
**Figura 7.14.** Célula electroquímica troncocónica.

Estas células electroquímicas presentan la ventaja de su fácil manejo, lo que permite realizar un estudio sistemático de las mejores condiciones de trabajo. En los dos casos el volumen de disolución es de

---

55 mL y la disolución es agitada haciendo uso de un agitador magnético.

Una vez realizados estos estudios preliminares, se llevaron a cabo electrólisis en una célula filtro prensa. Este tipo de célula permite trabajar a una escala mayor de laboratorio, con un mayor volumen de disolución. Presenta diversas ventajas entre las que destacan una menor caída óhmica a través de la célula debido a una menor distancia interelectródica y un mayor transporte de materia hacia la superficie electródica.



**Figura 7.15.** Célula filtro prensa con y sin separación de compartimentos empleada en las electrólisis.

En la Figura 7.15 se muestra el diseño detallado de este tipo de célula electroquímica. En función del proceso a estudiar, la célula filtro prensa puede configurarse con separación de compartimentos, para estudiar la oxidación y la reducción por separado, y sin separación de compartimentos en caso de estudiar el proceso de oxido-reducción combinada.

El diseño completo del sistema empleado cuando se utiliza una célula filtro prensa se muestra en la Figura 7.16. En ella se señalan los distintos componentes de este dispositivo. El electrolito se hace circular a través de la célula mediante bombas centrífugas desde un depósito cuya capacidad es de 0.5 L. El área geométrica de la ventana en contacto con los electrolitos es de 48 cm<sup>2</sup>.



**Figura 7.16.** Sistema de electrólisis empleado con una célula filtro prensa con y sin separación de compartimentos.

Los electrodos que se pueden utilizar en este tipo de célula pueden ser electrodos planos, placas, metales expandidos o redes, o

---

bien electrodos tridimensionales como fieltros, lechos de partículas, esponjas, etc. Hay que tener en cuenta que el empleo de electrodos frágiles no es aconsejable en este caso debido a la elevada presión que hay que ejercer entre las distintas partes de la célula para conseguir un correcto sellado de la misma.

### 7.5.2.2. ELECTRODOS. DESCRIPCIÓN Y TRATAMIENTO.

En La Tabla 7.5. se recopilan los tipos de ánodo y cátodo empleados para el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Como puede verse, se ha utilizado un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt como ánodo para el proceso conjunto de oxidación y reducción así como para la oxidación en los tres tipos de células empleadas. Únicamente en el caso de la reducción llevada a cabo en la célula tipo H se substituyó por una espiral de platino. En todos los casos, el cátodo fue de acero inoxidable.

**Tabla 7.5.** Resumen de los distintos tipos de electrodos usados como ánodo o cátodo en función del proceso estudiado y de la célula empleada.

Célula	Proceso	Ánodo	Cátodo
Troncocónica	Oxido-reducción	Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt	Acero inoxidable
Diseño en H	Oxidación		
	Reducción	Platino	
Filtro-prensa	Oxido-reducción	Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Pt	Acero inoxidable
	Oxidación		
	Reducción		

La espiral de Pt empleada como ánodo y el electrodo de acero inoxidable empleado como cátodo en la reducción llevada a cabo en una célula tipo H fueron tratados de acuerdo al

protocolo descrito para este tipo de electrodos en el apartado 7.5.1.2. El electrodo de acero inoxidable en forma de placa empleado como cátodo en las electrólisis llevadas a cabo en la célula filtro prensa fue igualmente pulido y desengrasado en un baño acetona sometido a la acción de ultrasonidos.

La fabricación de los electrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$  consta de las siguientes etapas:

1. Pretratamiento sustrato de Ti:

Este pretratamiento tiene como objetivo eliminar la capa de óxido superficial que pasiva al metal ( $\text{TiO}_2$ ) por su naturaleza aislante. Por otra parte, tras el pretratamiento la superficie del metal presenta una mayor rugosidad que favorece que el depósito de  $\text{SnO}_2$  se adhiera mejor [22]. Tras un desengrasado inicial del sustrato de Ti con acetona, la superficie se trata con ácido oxálico (10%) hirviendo durante un tiempo aproximado de una hora. Es en este punto en el que los óxidos de Ti que son eliminados. (Figura 7.17)



**Figura 7.17.** Oscurecimiento observado en la disolución de ácido oxálico (10%) tras hervir durante un hora con el sustrato de Ti.

---

## 2. Aplicación de la disolución precursora:

Dicha disolución se prepara a partir de una disolución etanólica con la mínima cantidad de HCl (5 ó 6 mL) para disolver las siguientes sales:

- 10% de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 1% de  $\text{SbCl}_3$
- 0.252 % de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Esta disolución es aplicada con un pincel sobre la superficie de Ti ya tratada.

## 3. Formación del óxido térmico:

Una vez seca la disolución aplicada, el electrodo es introducido en una mufla a 400 °C durante 10 minutos. Como resultado de este tratamiento térmico, se produce la reacción de formación de los óxidos de estaño por hidrólisis de la sal de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La reacción es la siguiente [23, 24]:



## 4. Tratamiento térmico final:

Se realiza un tratamiento térmico final a 600 °C durante 1 hora que mejora las propiedades eléctricas de la capa de óxidos superficiales.

### 7.5.2.3. PARÁMETROS ESTUDIADOS

En los estudios de electrólisis se ha utilizado un amplio abanico de parámetros que proporcionan una información detallada de la eficiencia de cada proceso. Estos parámetros son calculados a partir de los resultados de COT y/o DQO y son los siguientes:

1. Eficiencia en Corriente Promedio (ECP):

Este parámetro nos aporta una idea de la eficiencia global del proceso llevado a cabo. En esta Tesis Doctoral se ha empleado el método de cálculo basado en medidas de DQO [25, 26]. Es interesante destacar que el empleo de las medidas de COT es inadecuado en la estimación de la eficiencia debido a que si se forman intermedios estables en disolución la variación de COT no resulta representativa de la degradación obtenida de la molécula inicial. La expresión empleada para el cálculo de la ECP es la siguiente:

$$ECP = \frac{DQO_0 - DQO_f}{8 \cdot I \cdot t} \cdot F \cdot V \cdot 100 \quad (\text{ec. 7.2})$$

donde  $DQO_0$  y  $DQO_f$  son los valores de DQO inicial y final, en  $\text{g L}^{-1}$ ,  $F$  es la constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V$  el volumen de disolución en L,  $I$  es la corriente aplicada en amperios y  $t$  el tiempo de electrólisis (s).

2. Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO inicial (ECP/DQO<sub>0</sub>):

Mientras que la ECP nos da una idea global de la fracción de corriente que se emplea en el proceso estudiado, la relación ECP/DQO<sub>0</sub> se refiere a la eficiencia con la que la corriente aplicada en dicho proceso es empleada en eliminar una unidad del valor de DQO inicial. Esta relación viene definida por la siguiente expresión:

$$\frac{ECP}{DQO_0} = \left[ \frac{\left( \frac{DQO_0 - DQO_t}{DQO_0} \right)_{FV}}{8It} \right] \times 100 \quad (\text{ec. 7.3})$$

3. Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y Estado de Oxidación Promedio (EOP):

A partir de los valores de COT y DQO se pueden calcular estos dos parámetros. Ambos son indicadores del grado de oxidación que se va produciendo en la materia orgánica de la muestra a medida que avanza el tratamiento. La principal diferencia es que el EOP emplea para su cálculo el valor de carbono orgánico de cada muestra (es decir, sólo se tiene en cuenta el carbono orgánico presente en cada muestra) mientras que el EOC utiliza el valor del carbono orgánico inicial (donde se tiene en cuenta el que se ha mineralizado). El hecho de que en este último caso, el valor de carbono orgánico total sea el inicial implica que se está considerando tanto el carbono orgánico que no se mineraliza como el que sí que lo hace para generar CO<sub>2</sub>. Estos dos parámetros se definen de acuerdo a las ecuaciones 7.4 y 7.5 [27-29]. Se fija el valor de

---

+4 como el máximo valor de oxidación que puede alcanzar el carbono ( $\text{CO}_2$ ) y un valor de -4 ( $\text{CH}_4$ ) para el mayor estado de reducción del carbono.

Mientras que el EOC representa la eficiencia de la oxidación, el EOP no es un parámetro en sí indicativo de eficiencia sino más bien de las variaciones que tienen lugar en la composición del efluente y que pueden variar la toxicidad/biodegradabilidad de éste.

$$EOC = 4 \frac{(COT_0 - DQO)}{COT_0} \quad (\text{ec. 7.4})$$

$$EOP = 4 \frac{(COT_t - DQO)}{COT_t} \quad (\text{ec. 7.5})$$

dónde COT y DQO están expresados en unidades molares.

Aunque los parámetros EOC y ECP son ambos representativos de la eficiencia, es necesario señalar la diferencia existente entre ambos. Mientras que el EOC proporciona una estimación de la eficiencia con la que es degradada la estructurada carbonada de la molécula de colorante, el valor de ECP (al igual que el de  $ECP/DQO_0$ ) aporta información sobre la eficiencia de degradación no sólo de la estructura carbonada sino también de aquéllos grupos funcionales que contienen heteroátomos.

## 7.6. REFERENCIAS

- [1] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L.Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Deleé, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1009.
- [2] J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, N.J. Bunce, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 4898.
- [3] L.S. Andrade, LA.M. Ruotolo, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, Chemosphere 66 (2007) 2035.
- [4] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 1182.
- [5] M. Muthukumar, M. Thalamadai Karuppiah, G. Bhaskar Raju, Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 198.
- [6] V. López-Grimau y M.C. Gutiérrez, Chemosphere 62 (2006) 106.
- [7] M. Cerón-Rivera, M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, Chemosphere 55 (2004) 1.
- [8] A. Fernández, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, Dyes Pigments 61 (2004) 287.
- [9] A. Lopes, S. Martins, A. Morão, M. Magrinho, I. Gonçalves, Port. Electrochim. Acta 22 82004) 279.
- [10] F. Yi, S. Chen, C. Yuan, J. Hazard. Mater. 30 (2008) 79.
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods Fundamentals and Applications", cap-6, Wiley & Sons, New York, (1980).
- [12] Southampton Electrochemistry Group. "Instrumental Methods in Electrochemistry", cap-6, Ellis Horwood, Chichester, (1985).

- [13] R. Benoit CNRS Orléans, Y. Durand, B. Narjoux, G. Quintana, Y. Georges, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database. La Surface, Thermo Electron Corporation, Thermo Electron France. [http:// www.lasurface.com/database/elementxps.php](http://www.lasurface.com/database/elementxps.php).
- [14] P. R. Brown, R. A. Hartwick, High Performance Liquid Chromatography, Wiley, New York, (1989).
- [15] L.R., Snyder, N.J. Hoboken, John Wiley & Sons, Introduction to modern liquid chromatography, 3<sup>rd</sup> ed. (2009)
- [16] C. Hung, W.H. Ding, J. Chromatogr. A 926 (2001) 341
- [17] L. Cohen, F. Soto, M.S. Luna, C.R. Pratesi, G. Cassani, L. Faccetti, J. Surfactants Deterg. 6 (2003) 151.
- [18] Z. Kudzin, M. Kudzin, J. Drabowicz, A. Kotynski, Arkivoc, VI (2001) 112.
- [19] D. Dickertman, I.D. Koppitz, J.W. Schultze, Electrochim. Acta 21 (1976) 967.
- [20] J. Clavilier, J. Electroanal. Chem 107 (1980) 211.
- [21] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, J. Electroanal. Chem 107 (1980) 205.
- [22] G.P. Verseci, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, J. Hinden, Thermochim. Acta 176 (1991) 31.
- [23] Ch. Comninellis, G.P. Verseci, J. Appl. Electrochem. 21 (1001) 335.
- [24] B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. de Battisti, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 683.
- [25] Ch. Comninellis y C. Pulgarin , J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 703.

- [26] Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York (2010).
- [27] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>th</sup> ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1998).
- [28] A.R. Bowers, *Toxicity Reduction in Industrial in Industrial Effluents*. P.W. Lankford, W.W. Eckenfelder, Jr Editores. Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [29] A. Arques, A. M. Amat, A. García-Ripoll, R. Vicente, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 447.



## **8.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

*Utiliza un lenguaje ordinario y di cosas extraordinarias.*

*Arthur Schopenhauer  
(filósofo, 1788-1860)*



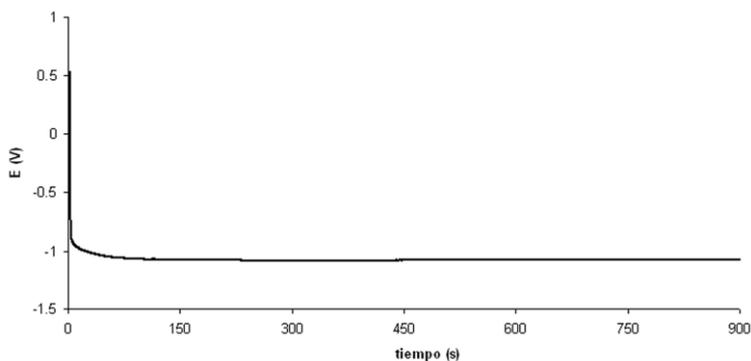
## **8.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS DE ACERO INOXIDABLE**

### **8.1.1. CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA EN DISOLUCIÓN DE ELECTROLITO SOPORTE**

Para estudiar el comportamiento electroquímico de un electrodo de acero inoxidable es importante realizar una primera caracterización voltamétrica en un medio libre de especie electroactiva. Para esta experiencia, se seleccionó una disolución de electrolito soporte compuesta por NaOH 0.5 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. En este caso, la función del hidróxido sódico es únicamente la de aportar el mismo valor de pH que un agua residual procedente de la industria textil y que contiene colorante hidrolizado. Por tanto, el electrolito que hemos considerado para este tipo de experiencias es el sulfato sódico.

Para la caracterización voltamétrica del electrodo de acero inoxidable en éste medio, se ha escogido una zona de potenciales en la que no se observen corrientes debidas a las reacciones de producción de oxígeno y de hidrógeno. Es importante, además, introducir el electrodo en la disolución a un valor de potencial controlado e igual al potencial a circuito abierto. De este modo, estamos asegurando que en el momento en que el electrodo entra en contacto con la disolución no existen procesos de transferencia de carga significativa. El potencial a circuito abierto se estimó mediante la técnica de cronopotenciometría. Durante 900 segundos se registró la evolución del potencial en una disolución de electrolito soporte observándose una estabilización a -1.1 V, tal y como se muestra en la Figura 8.1.

---



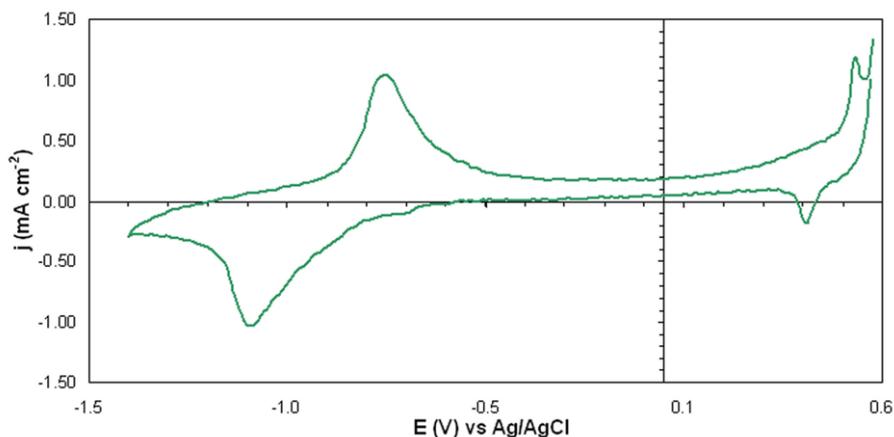
**Figura 8.1.** Cronopotenciograma de un electrodo de acero inoxidable en una disolución de NaOH 0.5 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

Una vez obtenido este valor de potencial a circuito abierto, en todas las experiencias voltamétricas llevadas a cabo posteriormente el electrodo de trabajo se introdujo en la disolución a un potencial controlado igual a -1.1 V. Después se realizaron barridos consecutivos en una zona de potenciales comprendida entre -1.35 V y 0.53 V como límites catódico y anódico, respectivamente. Esta ventana de potencial fue seleccionada considerando que a valores más negativos que -1.35 V y valores más positivos que 0.53 V tienen lugar las reacciones de producción de hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

En la Figura 8.2 se muestra el voltagrama correspondiente al décimo barrido de un electrodo de acero inoxidable en una disolución de electrolito soporte. A potenciales inferiores a -0.5 V se observan dos procesos de origen faradaico correspondientes a la oxidación y la reducción del hierro del acero. Ambos procesos se encuentran situados

---

a -0.70 V y -1.04 V, respectivamente. En la zona comprendida entre -0.5 V y 0.2 V el electrodo no presenta rasgos voltamétricos destacables puesto que nos encontramos en la zona de pasivación.



**Figura 8.2.** Voltagrama cíclico de un electrodo de acero inoxidable en disolución NaOH 0.5 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Velocidad de barrido: 50 mV s<sup>-1</sup>. Programa de polarización: -1.1 → -1.35 → 0.53. 10<sup>0</sup> barrido.

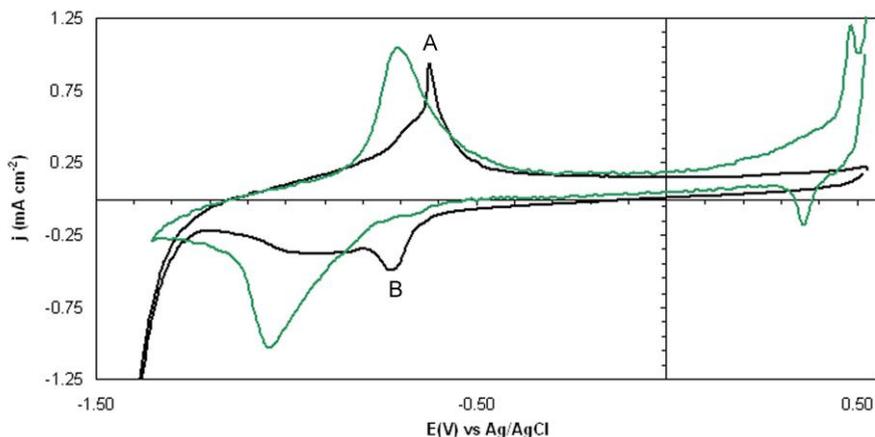
El perfil voltamétrico del acero inoxidable en éste medio presenta, además, una zona muy característica comprendida entre 0.2 V y 0.53 V.

Esta zona se caracteriza por la presencia de dos picos relacionados con la oxidación del cromo presente en el acero y la posterior reducción de dicho óxido. Estos dos procesos aparecen a 0.48 V y 0.36 V, respectivamente, y se consideran un claro testigo de los posibles procesos de adsorción de especies que puedan disminuir la electroactividad del electrodo [1].

### **8.1.2. CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA EN DISOLUCIÓN DE COLORANTE C.I. REACTIVE ORANGE 4**

Seguidamente, se llevó a cabo una caracterización del electrodo de acero inoxidable en una disolución de C.I. Reactive Orange 4 hidrolizado en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$ . La Figura 8.3 muestra el voltograma correspondiente al décimo barrido de una experiencia llevada a cabo con una disolución de colorante que contiene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$ . En la Figura 8.3 puede verse, además, el voltograma correspondiente al décimo barrido de la disolución blanco ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$ ).

Los voltogramas obtenidos en presencia de colorante presentan una envolvente distinta al voltograma registrado en ausencia de éste. Puede verse cómo los procesos de oxidación y reducción de la superficie del electrodo ( $-0.70 \text{ V}$  y  $-1.04 \text{ V}$ , respectivamente) se encuentran parcialmente inhibidos. Esto se debe a que sobre la superficie del electrodo tienen lugar dos procesos preferentes que enmascaran los procesos debidos únicamente al comportamiento electroquímico de la superficie. Se observa un pico de oxidación a  $-0.62 \text{ V}$  (A) y un pico de reducción a  $-0.73 \text{ V}$  (B). Estos dos picos son debidos a la oxidación y posterior reducción de la molécula de colorante y/o los posibles intermedios generados como resultado de la oxidación y reducción del colorante.



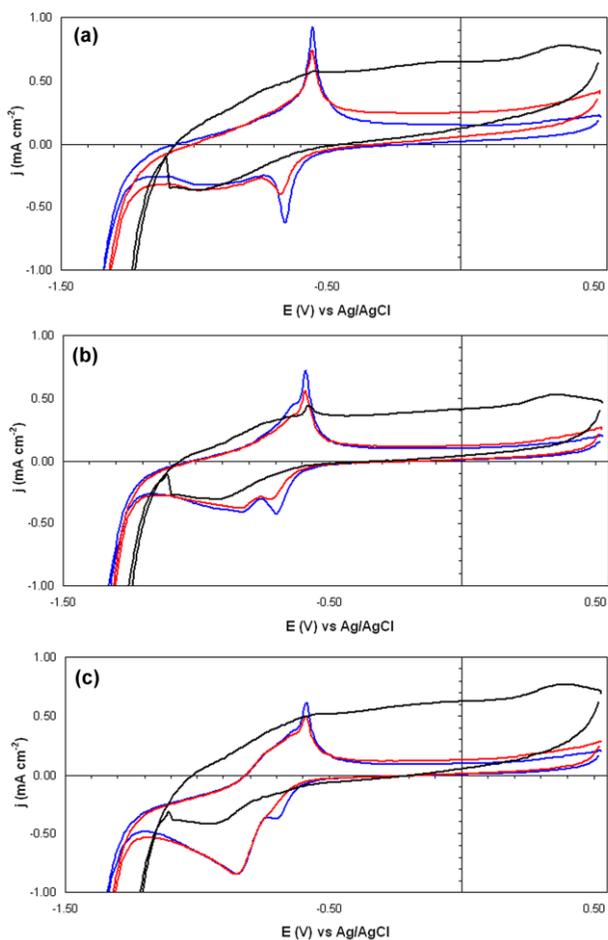
**Figura 8.3.** Voltagramas de un electrodo de acero inoxidable en presencia del colorante C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  (—). Disolución blanco (---). Programa de polarización:  $-1.1 \rightarrow -1.35 \rightarrow 0.53$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$  como electrolito;  $10^\circ$  barrido en todos los casos. Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la zona comprendida entre  $0.2 \text{ V}$  y  $0.53 \text{ V}$  no se observan los picos correspondientes al comportamiento del cromo presente en la composición química del acero inoxidable. Esto indica, por tanto, que hay un ligero bloqueo de la superficie del electrodo posiblemente por la generación de especies que quedan adsorbidas en la superficie.

### 8.1.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN

Es importante conocer la influencia de la concentración del colorante C.I. Reactive Orange 4 en su comportamiento electroquímico sobre electrodos de acero inoxidable. La Figura 8.4 muestra el primer,

quinto y décimo barrido de los voltagramas obtenidos en disoluciones de colorante en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  (Fig. 8.4-a),  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  (Fig. 8.4-b) y  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  (Fig. 8.4-c). Se observa cómo al aumentar la concentración de colorante tiene lugar la aparición de un nuevo proceso de reducción en torno a  $-0.86 \text{ V}$  aproximadamente y que modifica la envolvente del voltagrama. Dicha onda se aprecia claramente cuando la concentración es  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  y podría ser debida a la generación de especies intermedias de carácter electroactivo como resultado de una degradación del colorante por oxidación y/o reducción de ésta.



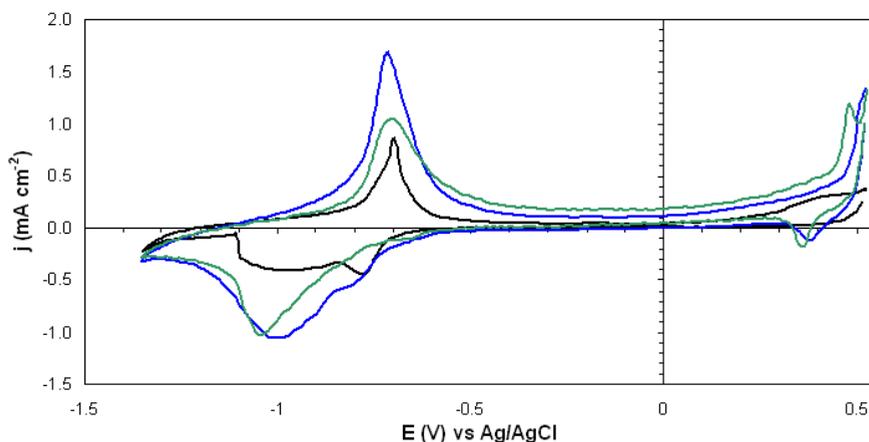
**Figura 8.4.** Voltagramas cíclicos de un electrodo de acero inoxidable en presencia del colorante C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  (a);  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  (b) y  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  (c). Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$  como electrolito; Programa de polarización:  $-1.1 \rightarrow -1.35 \rightarrow 0.53$ . (—) 1<sup>er</sup> barrido; (—) 5<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido.

#### **8.1.4. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE ESPECIES ADSORBIDAS SOBRE LA SUPERFICIE**

La presencia de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo de acero inoxidable tras los procesos de oxidación (Fig. 8.3, pico A) y de reducción (Fig. 8.3, pico B) ha sido también estudiada mediante voltametría cíclica. El procedimiento que se sigue para realizar este estudio consiste en lo siguiente: tras realizar una voltametría cíclica en una disolución de C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$ , el electrodo de trabajo es extraído de la disolución, lavado abundantemente con agua ultrapura y sumergido a potencial controlado en una célula electroquímica que tan sólo contiene la disolución blanco, esto es,  $\text{NaOH}$   $0.5 \text{ M}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$ . Inmediatamente después se da inicio al mismo programa de polarización empleado en la experiencia anterior. La Figura 8.5 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo obtenida comparada, a su vez, con el perfil voltamétrico del electrodo en una disolución blanco.

La principal diferencia encontrada al comparar los voltagramas correspondientes al primer y décimo barrido en presencia de colorante es una onda de reducción situada a aproximadamente  $-0.77 \text{ V}$ . A medida que el número de barridos aumenta, ésta onda va desapareciendo progresivamente mientras que las ondas situadas a  $-0.70 \text{ V}$  y  $-1.0 \text{ V}$  cobran cada vez mas entidad, es decir, se aprecia cada vez más el comportamiento electroquímico de la superficie del acero. Es lógico, por tanto, atribuir el proceso catódico a  $-0.77 \text{ V}$  a especies

electroactivas que se habrían generado como consecuencia de la degradación del colorante.



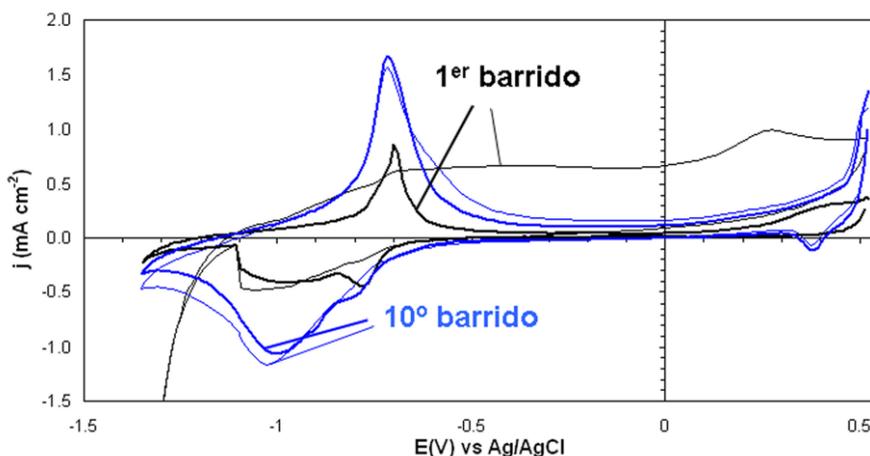
**Figura 8.5.** Voltagrama cíclico obtenido en una disolución de NaOH 0.5M + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M tras haber realizado una voltametría previa en disolución de C.I. Reactive Orange 4 0.08 g L<sup>-1</sup> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M como electrolito. Velocidad de barrido: 50 mV s<sup>-1</sup>. Programa de polarización: -1.1 → -1.35 → 0.53. (—) 1<sup>er</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido; (—) voltagrama de la disolución blanco sin experiencia previa en disolución de colorante.

Por otra parte, la adsorción de estas especies queda confirmada por la ausencia en el primer barrido de los picos característicos del Cr contenido en el acero, prueba indudable del bloqueo que dichas especies provocan sobre la superficie electródica. Es de destacar, además, que ya en el décimo barrido comienzan a observarse de nuevo los picos del Cr lo que indica un desbloqueo de la superficie por agotamiento de la especie que inicialmente se encontraba adsorbida [1].

Es importante, por otro lado, fijarse en el hecho de que el voltograma correspondiente al décimo barrido obtenido en el estudio de las especies adsorbidas presenta mayor carga que el voltograma del mismo barrido realizado previamente en presencia de colorante. Esto no es de extrañar si consideramos que el electrodo de acero, en la experiencia inicial realizada con colorante, ya ha sido sometido a procesos de oxidación y de reducción (Fig. 8.3, picos A y B) que han alterado su superficie y, en consecuencia, ofrece mayores corrientes.

La naturaleza del adsorbato sobre el electrodo también fue estudiado mediante ensayos a circuito abierto. El procedimiento seguido consistió en sumergir el electrodo de acero en una disolución de C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  sin control de potencial durante 15 minutos. A continuación, y tras lavar el electrodo con abundante agua ultrapura, se realizó un voltograma en una disolución blanco. Este procedimiento permite conocer si la adsorción de especies es resultado del tratamiento electroquímico o si, por el contrario, esta adsorción es debida a la propia molécula de colorante.

En la Figura 8.6 se muestra el voltograma obtenido, donde se puede concluir que la adsorción de especies sobre el electrodo de acero es resultado del tratamiento electroquímico al que ha sido sometido. Por lo tanto, este tipo de adsorción se atribuye al hecho de la molécula de colorante, debido a los sucesivos procesos de oxidación y reducción, ha sido fragmentada en algún producto que termina adsorbido sobre la superficie del electrodo.



**Figura 8.6.** Comparativa entre los voltagramas cíclicos obtenidos en una disolución de C.I. Reactive Orange 4  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  sin control de potencial (trazo fino) y con control de potencial (trazo grueso). Se muestran en ambos casos el 1<sup>er</sup> barrido (—) y 10<sup>º</sup> barrido (—).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M como electrolito; Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Programa de polarización:  $-1.1 \rightarrow -1.35 \rightarrow 0.53$ .

### 8.1.5 ESTUDIO DE POSIBLES FRAGMENTOS RESULTANTES DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE C.I. REACTIVE ORANGE 4

Con el propósito de determinar de forma cualitativa la naturaleza química de las especies adsorbidas que dan lugar al pico de reducción a  $-0.86 \text{ V}$ , se estudiaron diversos compuestos comerciales. Estos compuestos se seleccionaron considerando un requisito fundamental y es que su estructura química sea similar a la de los posibles fragmentos

de la molécula de C.I. Reactive Orange 4 que podrían originarse durante su tratamiento electroquímico.

En la Tabla 8.1 se enumeran estos compuestos químicos. Se muestra en cada caso el perfil voltamétrico de cada uno de ellos y los voltagramas correspondientes al estudio de las posibles especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. Cada perfil voltamétrico fue obtenido en las mismas condiciones experimentales que el C.I. Reactive Orange 4. Por tanto, se empleó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito soporte y la ventana de potenciales considerada fue desde -1.35 V como límite catódico hasta 0.53 V como límite anódico. El electrodo se introdujo en la disolución a un potencial controlado de -1.1 V. Por otra parte, para equiparar el pH de cada disolución al pH de una disolución de C.I. Reactive Orange 4 hidrolizado, se añadió NaOH en una concentración de 0.5 M a cada disolución.

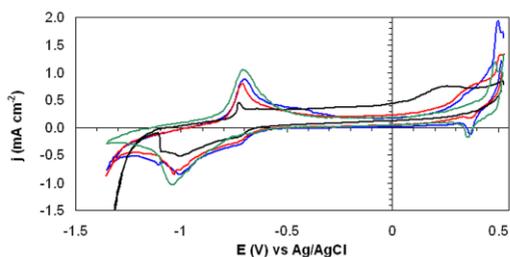
De todos los compuestos investigados, tan sólo uno de ellos aportó información significativa. Este fue el Amarante (Tabla 8.1-i).

**Tabla 8.1.** Voltagramas cíclicos obtenidos en distintas disoluciones de compuestos comerciales postulados como posibles fragmentos. Se muestran también los voltagramas obtenidos en el estudio de especies adsorbidas de cada uno.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. (—) 1er barrido; (—) 5<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido de la disolución blanco.

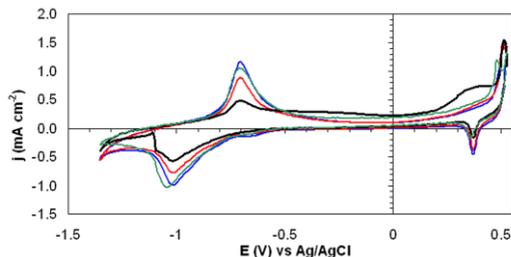
### Compuestos comerciales estudiados

#### a) 1, 3-dihidroinaftaleno

Perfil voltamétrico

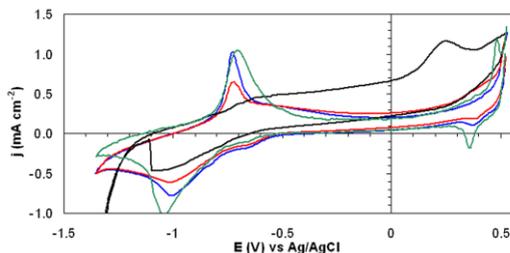


Especies Adsorbidas

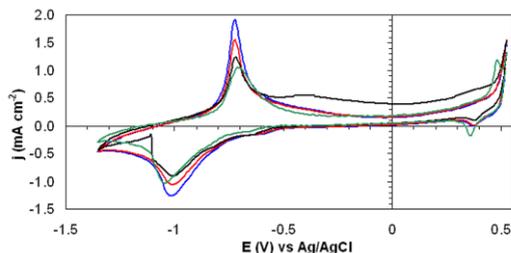


#### b) 1, 5-dihidroinaftaleno

Perfil voltamétrico



Especies Adsorbidas

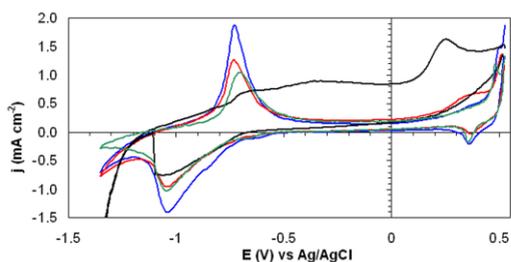


**Tabla 8.1.** (Continuación) Voltagramas cíclicos obtenidos en distintas disoluciones de compuestos comerciales postulados como posibles fragmentos. Se muestran también los voltagramas obtenidos en el estudio de especies adsorbidas de cada uno. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como electrolito. (—) 1er barrido; (—) 5<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido de la disolución blanco.

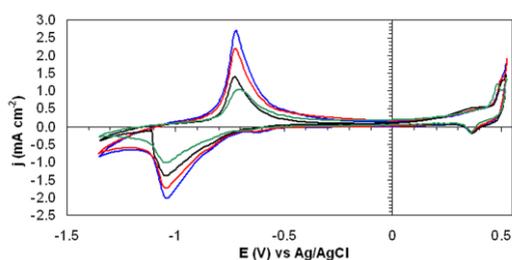
### Compuestos comerciales estudiados

#### c) Acido 2-naftalensulfónico

Perfil voltamétrico

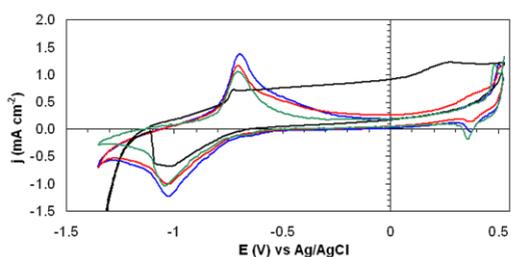


Especies Adsorbidas

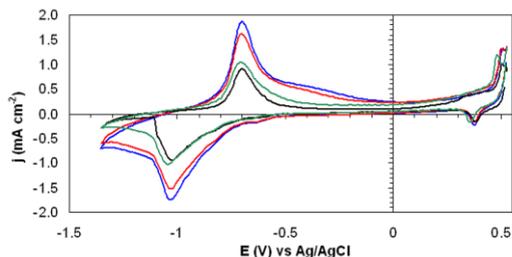


#### d) 2-cloro-4, 6-diamino-1, 3, 5-triazina

Perfil voltamétrico



Especies Adsorbidas

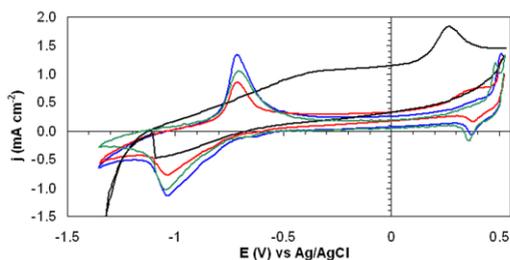


**Tabla 8.1.** (Continuación) Voltagramas cíclicos obtenidos en distintas disoluciones de compuestos comerciales postulados como posibles fragmentos. Se muestran también los voltagramas obtenidos en el estudio de especies adsorbidas de cada uno.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. (—) 1er barrido; (—) 5 ° barrido; (—) 10 ° barrido; (—) 10 ° barrido de la disolución blanco.

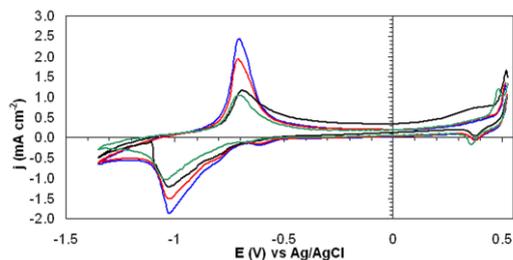
### Compuestos comerciales estudiados

#### e) Acido 1, 5-naftalendisulfónico

Perfil voltamétrico

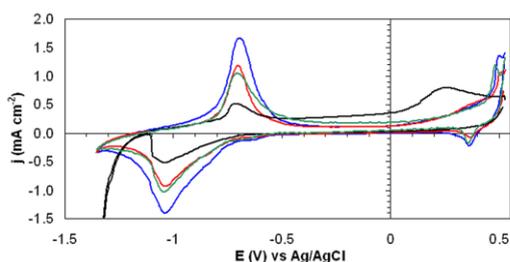


Especies Adsorbidas

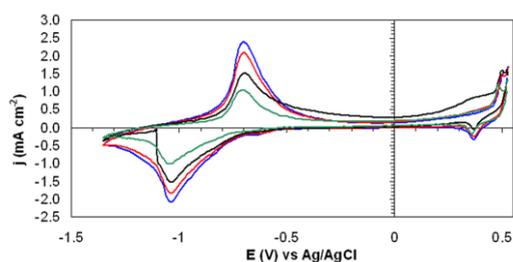


#### f) Acido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico

Perfil voltamétrico



Especies Adsorbidas

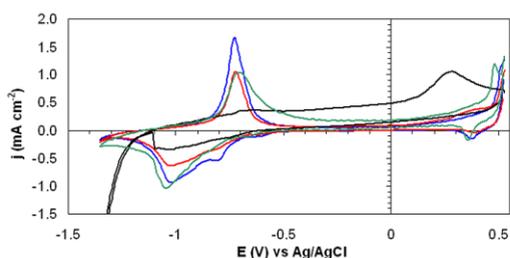


**Tabla 8.1.** (Continuación) Voltagramas cíclicos obtenidos en distintas disoluciones de compuestos comerciales postulados como posibles fragmentos. Se muestran también los voltagramas obtenidos en el estudio de especies adsorbidas de cada uno. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M como electrolito. (—) 1er barrido; (—) 5 ° barrido; (—) 10 ° barrido; (—) 10 ° barrido de la disolución blanco.

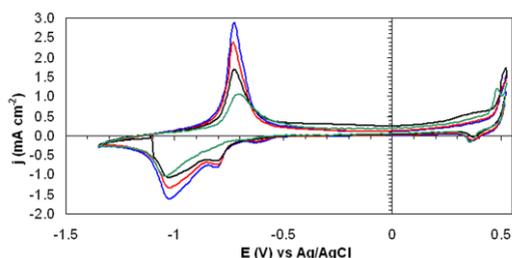
**Compuestos comerciales estudiados**

**g) Acido 2-naftalenamino-1-sulfónico**

Perfil voltamétrico

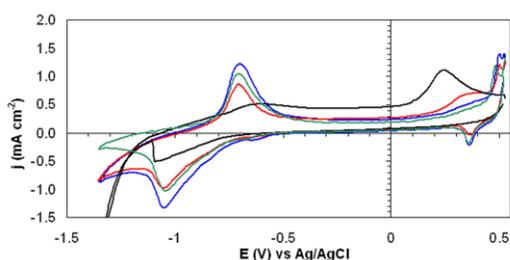


Especies Adsorbidas

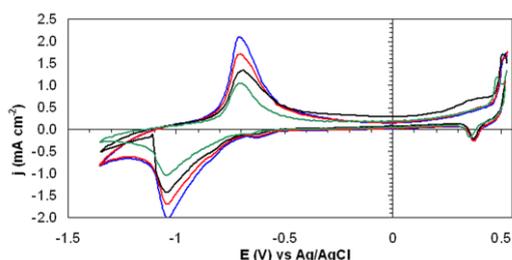


**h) Clorotriazina**

Perfil voltamétrico



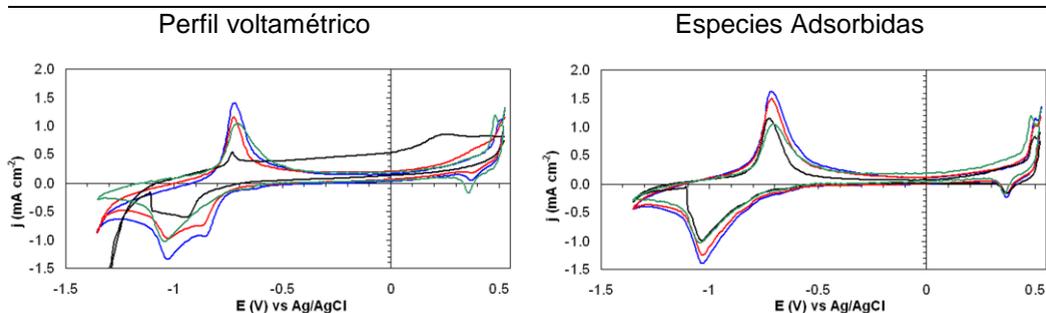
Especies Adsorbidas



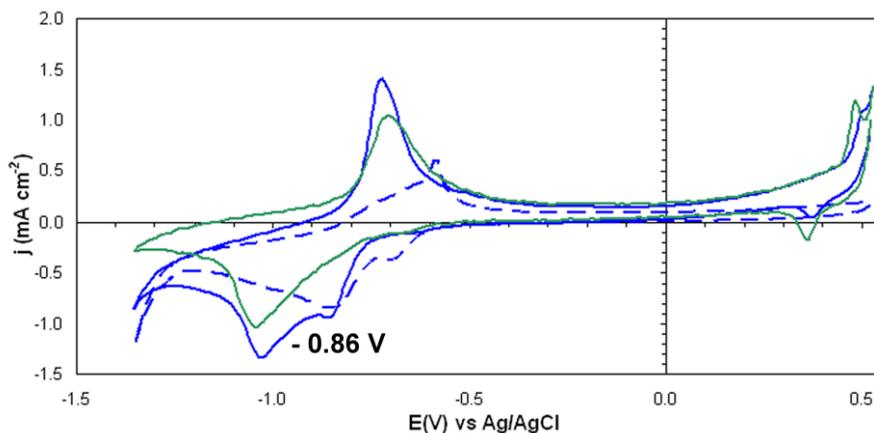
**Tabla 8.1.** (Continuación) Voltagramas cíclicos obtenidos en distintas disoluciones de compuestos comerciales postulados como posibles fragmentos. Se muestran también los voltagramas obtenidos en el estudio de especies adsorbidas de cada uno.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. (—) 1er barrido; (—) 5<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido; (—) 10<sup>o</sup> barrido de la disolución blanco.

### Compuestos comerciales estudiados

#### i) Amarante



En la Figura 8.7 se muestran los voltagramas correspondientes al décimo barrido para una disolución de Amarante en concentración 0.6 g L<sup>-1</sup> comparado con una disolución de C.I. Reactive Orange 4 en concentración 3.9 g L<sup>-1</sup>. Se muestra, además, el voltagrama registrado para la disolución blanco. El electrolito soporte ha sido en todos los casos sulfato sódico 0.5 M y el pH para todas las disoluciones ha sido un pH alcalino.



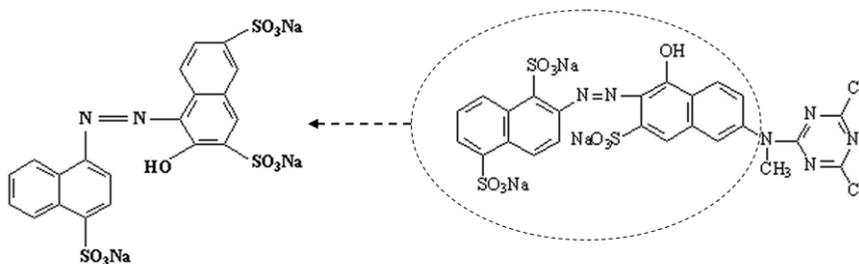
**Figura 8.7.** Voltagramas del acero inoxidable obtenidos en una disolución de C.I. Reactive Orange 4  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  (---), en una disolución de Amarante  $0.6 \text{ g L}^{-1}$  (—) y una disolución blanco ( $\text{NaOH } 0.5 \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5\text{M}$ ) (—).  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.5\text{M}$  como electrolito en todos los casos. Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Programa de polarización:  $-1.1 \rightarrow -1.35 \rightarrow 0.53$ .  $10^{\circ}$  barrido en todos los casos.

El perfil voltamétrico del Amarante muestra un pico de reducción a un potencial de  $-1.03 \text{ V}$  y su correspondiente pico de oxidación a  $-0.71 \text{ V}$  en el barrido registrado en sentido inverso. Estos picos corresponden a la reducción y oxidación de la superficie del electrodo tal y como se deduce por comparación con el voltagrama realizado en la disolución blanco. Aparece, además, un nuevo proceso de reducción a  $-0.86 \text{ V}$  claramente definido y diferenciado de la propia reducción de la superficie.

Este pico de reducción coincide con el pico que aparece en los voltagramas obtenidos en presencia del colorante C.I. Reactive Orange 4 al aumentar la concentración y el número de barridos. Todo esto

parece indicar que el proceso que tiene lugar a  $-0.86$  V en presencia del colorante C.I. Reactive Orange 4 está relacionado con un intermedio generado durante el tratamiento electroquímico cuya estructura química no debe ser muy diferente a la del Amarante, tal y como se indica en la Figura 8.8.

Considerando que la onda a  $-0.86$  V observada en el voltagrama del Amarante aparece desde el primer barrido, podemos pensar en la idea de que la especie responsable de esta onda (en el voltagrama del C.I. Reactive Orange 4) pueda ser un fragmento bastante similar al Amarante o un intermedio resultante de la degradación no muy avanzada de este fragmento.



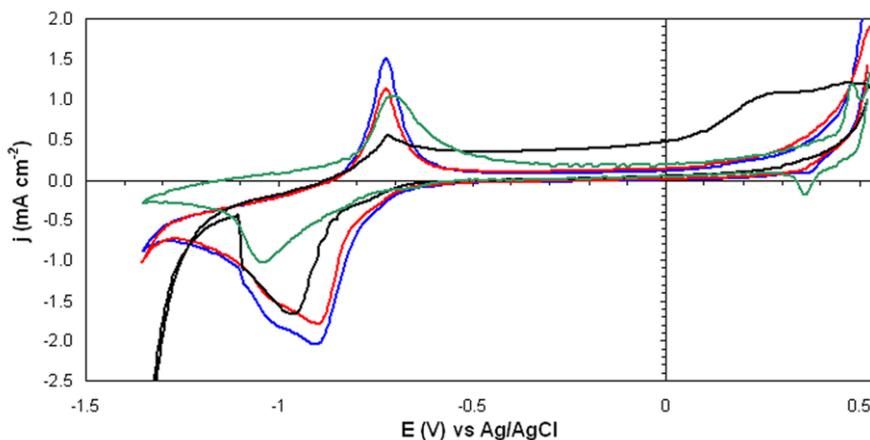
**Figura 8.8.** Estructura molecular del C.I. Reactive Orange 4 (derecha) y del Amarante (izquierda)

En la Figura 8.9 se muestra el voltagrama obtenido a una concentración de Amarante hasta  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ . A potenciales inferiores a  $-0.5$  V se observa una onda de reducción bastante amplia cuya envolvente engloba dos procesos de reducción: la reducción de la superficie y la reducción del propio Amarante o un intermedio de éste. Este último proceso gana en intensidad con respecto a la reducción de

la superficie y, al igual que el voltagrama obtenido en concentración  $0.6 \text{ g L}^{-1}$ , aparece desde el primer barrido desarrollándose cada vez más con el número de barridos.

La adsorción de especies sobre la superficie del electrodo tras una experiencia voltamétrica realizada con Amarante también ha sido estudiada. El procedimiento seguido para ello es el mismo que el comentado para el caso del colorante C.I. Reactive Orange 4. En la Tabla 8.1-i se muestra el voltagrama obtenido al introducir el electrodo de acero en una disolución blanco una vez éste ha sido previamente caracterizado voltaméricamente en una disolución de Amarante. Como puede verse, no existe ninguna especie adsorbida sobre la superficie electródica puesto que tan sólo se observan los procesos característicos del Cr. Además, en la zona de potenciales comprendida entre  $0.3 \text{ V}$  y  $0.5 \text{ V}$  se observa claramente el comportamiento redox; tanto su oxidación a  $0.5 \text{ V}$  y la reducción del correspondiente óxido a  $0.36 \text{ V}$ .

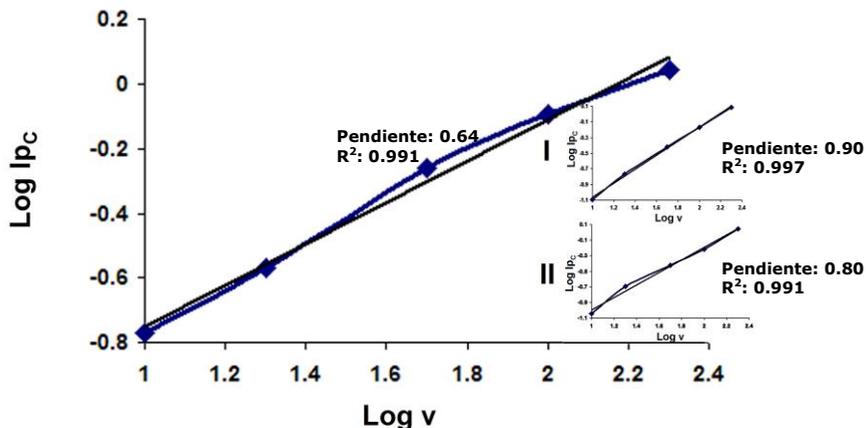
Considerando que estos dos últimos procesos son de carácter únicamente superficial, queda claro que el electrodo no sufre ningún tipo de bloqueo. Esta conclusión también podría adelantarse observando el perfil voltamétrico del Amarante puesto que picos de formación del óxido de cromo y de su posterior reducción ya se observan en los primeros barridos.



**Figura 8.9.** Voltagrama del acero inoxidable obtenido en una disolución de Amarante  $3.0 \text{ g L}^{-1}$ . Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Programa de polarización:  $-1.1 \rightarrow -1.35 \rightarrow 0.53$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5\text{M}$  como electrolito. (—) 1er barrido; (—)  $5^\circ$  barrido; (—)  $10^\circ$  barrido; (—)  $10^\circ$  barrido de la disolución blanco.

### 8.1.6. ANÁLISIS CINÉTICO DEL PROCESO DE REDUCCIÓN DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4 SOBRE EL ELECTRODO DE ACERO INOXIDABLE

En éste apartado se mostrarán los resultados obtenidos en los estudios voltamétricos realizados a diferentes velocidades de barrido comprendidas entre  $10$  y  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Esto ha permitido estudiar la cinética del proceso de reducción del C.I. Reactive Orange 4 a  $-0.73 \text{ V}$ . La Figura 8.10 muestra el resultado de éste análisis.



**Figura 8.10.** Análisis cinético del proceso de reducción del colorante C.I. Reactive Orange 4 (localizado a  $-0.73 \text{ V}$  en Figura 8.3). Se muestra la representación  $\text{Log } I_{p_c}$  versus  $\text{Log } v$  para una concentración de colorante  $0.08 \text{ g L}^{-1}$  (gráfico principal),  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  (gráfico I) y  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  (gráfico II). Rango de velocidades consideradas:  $10, 20, 50, 100$  y  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5\text{M}$ .

Según las pendientes obtenidas, se observa un control mayoritariamente por difusión cuando la concentración de colorante es menor de acuerdo con la ecuación  $\text{Log } I_{p_c} = -1.39 + 0.64 \text{Log } v$ , aunque el control por adsorción no es descartable. Al aumentar la concentración a  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y  $3.9 \text{ g L}^{-1}$  los correspondientes gráficos muestran unas pendientes de  $0.90$  y  $0.80$  respectivamente, según las ecuaciones  $\text{Log } I_{p_c} = -1.96 + 0.89 \text{Log } v$  y  $\text{Log } I_{p_c} = -1.80 + 0.80 \text{Log } v$ , respectivamente. Esto indica que el proceso de reducción del colorante pasa a estar controlado principalmente por adsorción cuando la concentración es mayor puesto que la pendiente es próxima a 1 [2-4].

Este último dato se confirma, además, con la linealidad obtenida al representar la intensidad del pico de reducción a -0.73 V ( $I_{p_c}$ /mA) versus  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ ). Las ecuaciones obtenidas se muestran en la Tabla 8.2 [5-7].

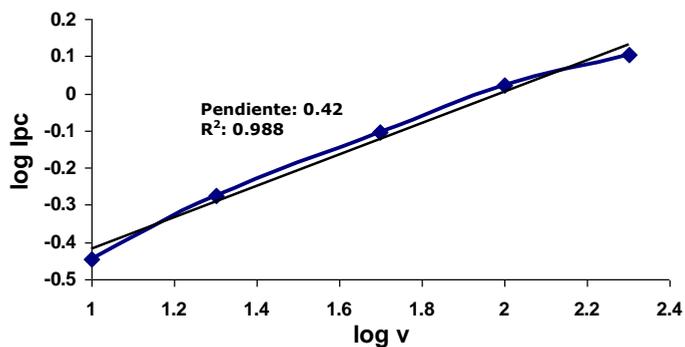
En definitiva, los dos tipos de contribuciones, tanto difusión como adsorción, coexisten predominando la adsorción sobre la difusión a medida que la concentración de colorante aumenta.

**Tabla 8.2.** Resultados obtenidos en la representación de  $I_{p_c}$  (mA) vs  $v$  ( $\text{mV s}^{-1}$ )

Concentración	Ecuación	$R^2$
0.8 g L <sup>-1</sup>	$I_{p_c}$ (mA)=0.058 + 0.006v ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0.998
3.9 g L <sup>-1</sup>	$I_{p_c}$ (mA) = 0.085 + 0.005v ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0.997

La intensidad de corriente del pico de reducción localizado en torno a -0.86 V cuando la concentración de C.I. Reactive Orange 4 es 3.9 g L<sup>-1</sup> también fue estudiada en función de la velocidad de barrido.

La cinética obtenida en este caso se presenta en la Figura 8.11 observándose de nuevo una tendencia lineal con una pendiente de 0.42 (la ecuación correspondiente es  $\text{Log } I_{p_c} = -0.84 + 0.42\text{Log } v$ ). Estos resultados revelan, por tanto, que el transporte de masa por difusión es el que controla este proceso de reducción.



**Figura 8.11.** Análisis cinético del proceso de reducción del colorante observado a -0.86 V cuando la concentración de C.I. Reactive Orange 4 es 3.9 g L<sup>-1</sup>. Rango de velocidades consideradas: 10, 20, 50, 100 y 200 mV·s<sup>-1</sup>. Electrolito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

A continuación, se exponen de forma resumida las principales conclusiones extraídas de la caracterización electroquímica de electrodos de acero en una disolución de colorante C.I. Reactive Orange 4:

1. Como consecuencia de la degradación del colorante, tiene lugar la generación de especies electroactivas. Además, se ha observado la adsorción de varias de estas especies sobre la superficie electródica. La naturaleza del adsorbato viene determinada por la fragmentación de la molécula de colorante como resultado de la oxidación y reducción de ésta.

2. El aumento de la concentración de colorante influye claramente en los procesos catódicos que tienen lugar sobre la superficie del acero inoxidable. Se ha observado la aparición de nuevos procesos de reducción que podrían estar vinculados a la generación de especies intermedias de carácter electroactivo.

3. Uno de los posibles fragmentos que podrían generarse como resultado de la degradación de la molécula de colorante, presenta una estructura molecular bastante similar a la del Amarante.

4. El análisis cinético del proceso de reducción del C.I. Reactive Orange 4 sobre el electrodo de acero ha revelado que existe tanto control por difusión como por adsorción. Este último caso, se da principalmente al aumentar la concentración de colorante.

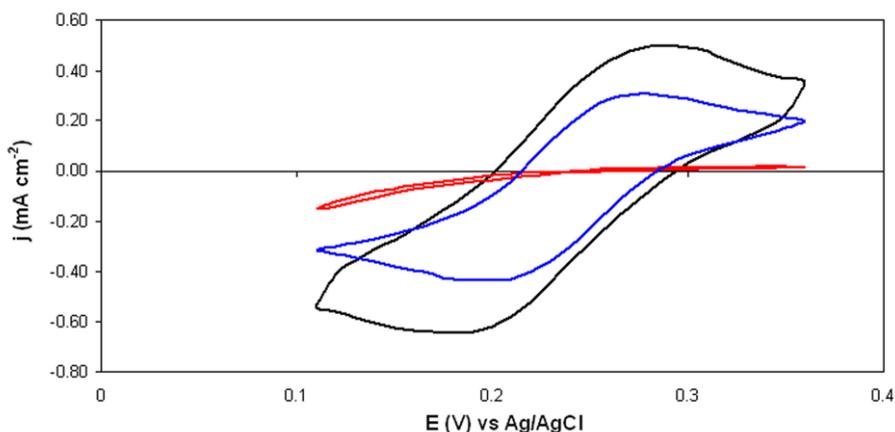
### 8.1.7. REFERENCIAS

- [1] L. García Andión, Estudio de la corrosión de aceros embebidos en morteros fabricados con cemento de aluminato de calcio, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, (2000).
- [2] Meites L. Polarographic techniques. New York: John Willey & Sons (1965).
- [3] Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical methods. John Willey & Sons (1980).
- [4] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Horwood Publishing Chichester (1985).
- [5] M.M. Murphy, J.J. O'Dea, D. Arn, J.G. Osteryoung, Anal. Chem. 61 (1989) 2249.
- [6] T. Bechtold y A. Turcanu, J. Electroanal. Chem. 591 (2006) 118.
- [7] K.M. Millan y S. R. Mikkelsen, Anal. Chem. 65 (1993) 2317.

## 8.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt

### 8.2.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

En la Figura 8.12 se muestra el voltagrama cíclico estabilizado de electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt. En éste caso, se seleccionó el sistema redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> / Fe(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> en una disolución de KCl 0.1 M como mediador de la transferencia electrónica.

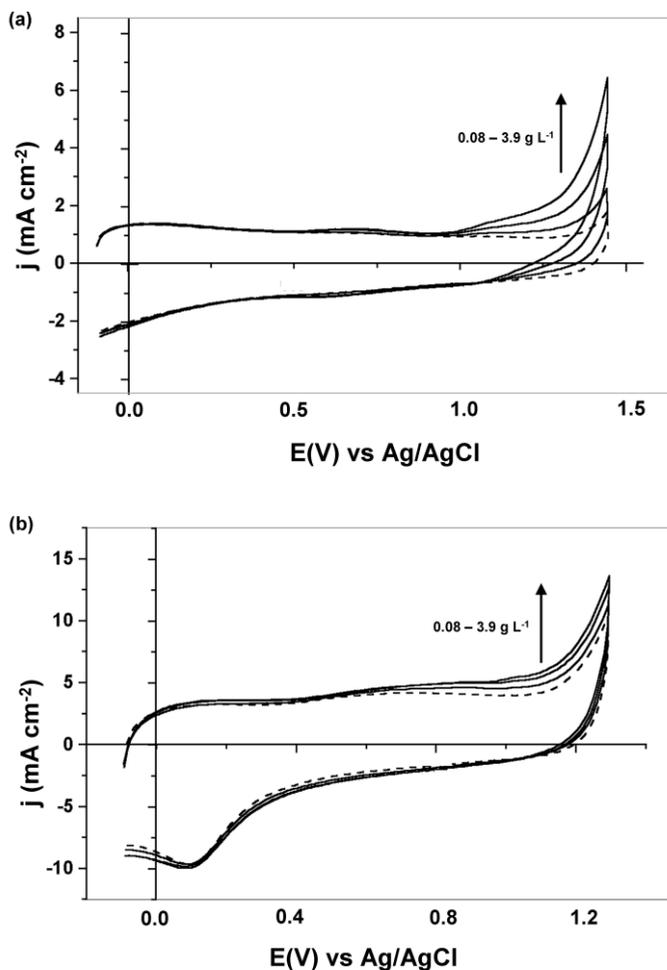


**Figura 8.12.** Voltagramas cíclicos de un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub> (—), Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb (—) y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt (—) en presencia de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> / Fe(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> como mediador y KCl 0.1 M como electrolito. Velocidad de barrido: 20 mV s<sup>-1</sup>. 10<sup>o</sup> barrido en todos los casos. Programa de polarización: 0.11 V → 0.36 V.

Se observa que tanto el pico de oxidación, situado a 0.29 V, como el pico de reducción de la superficie, en torno a 0.18 V, aumentan con el dopado con antimonio. Por otra parte, la adición de platino a la

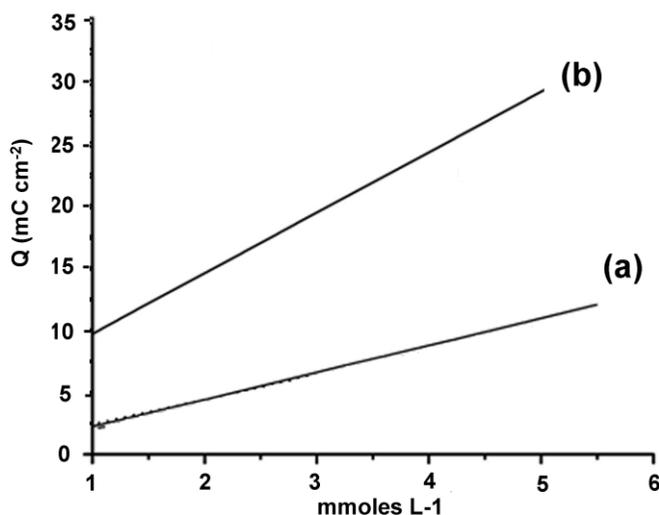
composición el electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb provoca un incremento en la actividad electrocatalítica de éste.

El empleo de este tipo de electrodos en la degradación de una amplia variedad de compuestos orgánicos se debe principalmente a su elevado sobrepotencial para la evolución de oxígeno ( $\eta_{O_2}$ ). Esto se observa claramente en la Figura 8.13 donde se representa la evolución del perfil voltamétrico de un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb y de un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt a concentraciones de C.I. Reactive Orange 4 comprendidas entre 0.08 y 3.9 g L<sup>-1</sup>. En todos los casos, se observa un aumento de la carga de oxidación asociada al colorante para potenciales más positivos de 0.92 V [1].



**Figura 8.13.** Voltagramas cíclicos de un electrodo de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$  (a) y de un electrodo de  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$  (b) en presencia de C.I. Reactive Orange 4 en concentraciones comprendidas entre  $0.8$  y  $3.9 \text{ g L}^{-1}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5 \text{ M}$  como electrolito en todos los casos. Velocidad de barrido:  $50 \text{ mV s}^{-1}$  [1].

La Figura 8.14 muestra la carga correspondiente al proceso de oxidación del C.I. Reactive Orange 4 en distintas concentraciones para un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb (Fig. 8.14-a) y un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt (Fig. 8.14-b). En ambos casos, se representa la carga de oxidación calculada para una concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.



**Figura 8.14.** Representación de la carga de oxidación del C.I. Reactive Orange 4 a distintas concentraciones de un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb (a) y un electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt (b); Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M como electrolito. pH = 5.

De la Fig. 8.14 puede extraerse como conclusión principal que la introducción de pequeñas cantidades de Pt en la composición de los electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> dopados con Sb aumenta sustancialmente la carga de oxidación.

---

### 8.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX)

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido donde se estudian las características morfológicas de los distintos ánodos en formato placa de dimensiones 1 cm x 1 cm. Mediante el empleo de ésta técnica se pretende estudiar el efecto que el dopado con antimonio tiene sobre la superficie del recubrimiento de SnO<sub>2</sub>. Otro tema de interés es obtener información acerca de la introducción del platino en la composición química del SnO<sub>2</sub> dopado. Por último, se estudiarán los cambios morfológicos que conlleva el uso de este tipo de ánodos hasta su total desactivación. Por otra parte, se realizó un análisis zonal mediante Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) focalizando el haz de electrones sobre las diferentes zonas de interés de cada recubrimiento observado mediante SEM.

La Figura 8.15 muestra las imágenes SEM adquiridas a 100 y 1000 aumentos para los ánodos Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt en activo y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado. Como puede verse en las imágenes SEM a 1000 aumentos, la apariencia general de este tipo de ánodos se corresponde con la observada por diversos autores en electrodos de óxidos metálicos. Se trata de una estructura agrietada resultado del proceso de enfriamiento que tiene lugar desde 600 °C hasta temperatura ambiente. Por otra parte, este tipo de morfología confiere al electrodo una mayor área superficial [2-4].

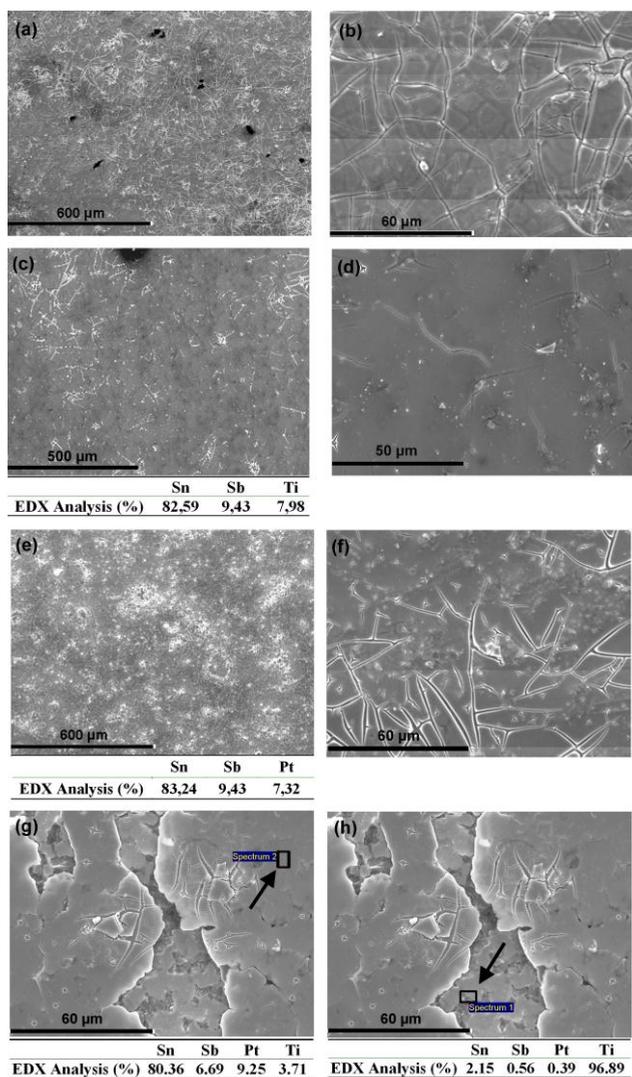
En la Fig. 8.15-a se muestra la imagen SEM correspondiente a un ánodo de  $\text{Ti/SnO}_2$  donde puede observarse una superficie mucho más abrupta en comparación con el resto de ánodos estudiados. Durante el pretratamiento que se hace al soporte de titanio, este adquiere una estructura desordenada y altamente rugosa con cráteres en su superficie. Esto favorece la adherencia del recubrimiento que posteriormente se deposite sobre la superficie de titanio. Teniendo en cuenta esto, el aspecto que muestra la superficie del ánodo  $\text{Ti/SnO}_2$  se debe a que el espesor del recubrimiento de  $\text{SnO}_2$  en este caso es menos compacto.

En la Fig. 8.15-b se observa la superficie de éste recubrimiento con mayor detalle. Se trata de una superficie mucho más agrietada que las correspondientes al resto de ánodos. Este comportamiento ha sido observado por otros autores [5-8].

Al dopar con antimonio, el recubrimiento presenta una estructura algo más lisa tal y como se muestra en la Fig. 8.15-c y en la Fig. 8.15-d. De esto podría deducirse que el espesor de éste recubrimiento es mayor que el del  $\text{SnO}_2$  sin dopar, puesto que los huecos de la superficie de titanio han sido aparentemente cubiertos. No obstante, el análisis EDX (ver Fig. 8.15-c) de la superficie del ánodo de  $\text{SnO}_2\text{-Sb}$  muestra la presencia de titanio en su composición lo que indica que éste recubrimiento tampoco debe ser muy compacto.

Diversos autores han demostrado en estudios anteriores que la presencia de platino en este tipo de recubrimientos mejora considerablemente la homogeneidad y compactación del mismo [5-7, 9].

De hecho, la introducción de este elemento en la composición del recubrimiento cambia la morfología de éste significativamente. En la Fig. 8.15-e y la Fig. 8.15-f se muestran las imágenes SEM correspondientes a un ánodo del tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt. La presencia del platino es más que evidente en las zonas más brillantes de las imágenes. Este efecto de compactación se debe principalmente a la formación de un tamaño de partícula menor lo que afecta directamente a la estabilidad del recubrimiento. Así, se ha demostrado que la vida útil de éste tipo de ánodos aumenta con la introducción de platino [5-7]. Hay que señalar que, en este tipo de ánodos, no se detectó titanio en los análisis EDX (ver Fig. 8.15-e) lo que viene a confirmar este efecto de compactación. En las imágenes SEM de la Fig. 8.15-g y de la Fig. 8.15-h se muestran dos imágenes SEM a 1000 aumentos de la superficie de un ánodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado. Hay que señalar que ésta desactivación es resultado de las distintas electrólisis que se llevaron a cabo con disoluciones de colorante C.I. Reactive Orange 4, tanto en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como de NaCl. Se observan claramente dos zonas. Una en la que el recubrimiento parece estar intacto y otras zonas en las que se aprecia un decaído del mismo. Esto podría ser debido a la acción del oxígeno generado durante la polarización anódica a la que se ha sometido al ánodo durante las electrólisis. Otros autores proponen la formación de una capa pasiva como resultado de la hidratación del SnO<sub>2</sub> [10].



**Figura 8.15.** Imágenes SEM obtenidas a 1000 y 100 aumentos. (a) y (b) ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>; (c) y (d) ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb; (e) y (f) ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt en activo; (g) y (h) ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado.

Los microanálisis EDX realizados para este ánodo demuestran claramente el deterioro sufrido por el recubrimiento. En la Fig. 8.15-g se muestra el análisis EDX realizado sobre una zona del recubrimiento aparentemente inalterada. Se detectó un cierto porcentaje de titanio en la composición. De acuerdo a la literatura, esto podría ser debido o a una disminución del espesor de la capa de óxido electroactivo [11] o a la difusión de especies iónicas de titanio hacia la parte externa del óxido de estaño [7]. En el caso de la Fig. 8.15-h, el porcentaje de titanio detectado es de casi un 97 % lo cual es bastante lógico considerando que en esa zona se ha producido la pérdida de recubrimiento.

En el caso de los ánodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado se calculó también las relaciones Pt/Sn, Pt/Sb y Sb/Sn a partir de los resultados de EDX. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.3.

**Tabla 8.3.** Relaciones Pt/Sn, Pt/Sb y Sb/Sn obtenidas para los ánodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado.

	Pt/Sn	Pt/Sb	Sb/Sn
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb</b>	---	---	0.11
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo</b>	0.09	0.78	0.11
<b>Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado</b>	(a) 0.19	0.85	0.24
	(b) 0.11	1.30	0.08

(a) en la zona interna del desprendimiento del recubrimiento

(b) en la zona externa, donde aún permanece el recubrimiento intacto

Atendiendo a la relación Pt/Sn, en el ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado (en la zona desprovista de recubrimiento) esta relación resultó ser casi el doble del valor obtenido para el ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo. En cuanto a la relación Pt/Sb, ésta aumenta de 0.78 para el ánodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo a 1.30 para la parte de recubrimiento aparentemente inalterada del ánodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado. Estos dos factores revelan que durante su vida útil, el espesor del recubrimiento de SnO<sub>2</sub> dopado va disminuyendo progresivamente. Como resultado, los óxidos de platino quedan más expuestos aumentando así la relación Pt/Sn.

La relación Sb/Sn también fue calculada para los tres tipos de ánodo. No se obtuvieron diferencias significativas en los ánodos de tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt. Esto parece indicar que la presencia de platino en el recubrimiento no afecta en modo alguno a la proporción relativa de Sn y Sb presente en el recubrimiento. No obstante, cabe destacar que este dato no supone que los espesores de dichos recubrimientos tengan que ser similares. Sin embargo, el ánodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado muestra valores de 0.24 en la zona interna del decapado lo que indica que tiene lugar una pérdida del recubrimiento de SnO<sub>2</sub>. En la zona externa al decapado la relación Sb/Sn es de 0.08. Este dato confirma que, además de una pérdida del recubrimiento de SnO<sub>2</sub>, en la desactivación de este tipo de ánodos tiene lugar una pérdida de Sb con la consecuente disminución del dopado.

De los resultados obtenidos en la caracterización de electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. La caracterización mediante voltametría cíclica de electrodos tipo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt activo y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt desactivado tanto en KCl 0.1 M como en presencia de C.I. Reactive Orange 4 ha confirmado que la introducción de platino en la composición de estos electrodos mejora significativamente su electroactividad.

2. Además, mediante microscopía electrónica de barrido, se ha constatado que tienen lugar cambios morfológicos con la introducción del Pt favoreciendo así una mayor compactación del recubrimiento.

3. Durante la desactivación de los ánodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt tiene lugar un decapado del recubrimiento y una pérdida del dopado del mismo.

### **8.3. REFERENCIAS**

- [1] M.J. García Campo, C. Quijada, F. Huerta, F. Montilla, F. Cases, Estudio electroquímico del Procion MX-2R sobre electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> dopados con Sb o Sn/Pt, XXVI Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ y VII Iberic Meeting of Electrochemistry, Córdoba (2004).
- [2] S. Trasatti y G. Lodi, Electrodes of Conductive Metallic Oxides, 529 Part A, Elsevier, Amsterdam, (1980).

- [3] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 616.
- [4] B. Adams, M. Tian, A. Chen, Electrochim. Acta 54 (2009) 1491.
- [5] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 607.
- [6] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, A. Benedetti, H. Yamashita, J.L. Vázquez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5044.
- [7] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, S. Barison, S. Daolio, J.L. Vázquez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15976.
- [8] I. Matko, M. Gaidi, B. Chenevier, A. Charai, W. Saikaly, M. Labeau, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) H153.
- [9] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5036.
- [10] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 14.
- [11] F. Montilla, Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, España, 2002.

### **8.3. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4 EN UNA CÉLULA TIPO H**

En éste apartado se expondrán los resultados experimentales obtenidos en el tratamiento electroquímico del colorante C.I. Reactive Orange 4. Los procesos estudiados son la oxidación, la reducción y la oxido-reducción electroquímica combinada. El objetivo de este apartado es estudiar la decoloración y degradación obtenida en cada proceso así como encontrar las condiciones óptimas de trabajo. Puesto que el empleo de cloruros como electrolito es interesante desde el punto de vista de la generación de especies electroactivas que actúan como mediadores de la transferencia electrónica, en este apartado también se realiza una comparativa en aquéllos casos que sean de especial relevancia.

#### **8.3.1. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN LA MINERALIZACIÓN Y EN LA OXIDACIÓN DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4**

Con el objetivo de determinar la viabilidad de los procesos de oxidación y oxido-reducción conjunta así como las condiciones óptimas de trabajo en la mineralización del colorante monofuncional C.I. Reactive Orange 4, se preparó una disolución de colorante en concentración  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito. La disolución de colorante fue tratada a dos densidades de corriente distintas:  $125$  y  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ . Con el fin de comparar la disminución de Carbono Orgánico Total (COT) y de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) obtenida en

---

cada caso, se ha fijado una carga pasada total de 227 A h L<sup>-1</sup>. En este punto, tanto el COT como la DQO permanecen constantes lo que permite establecer una comparación entre ambos parámetros.

**Tabla 8.4.** Eliminación de COT y DQO obtenida tras cada uno de los tratamientos electroquímicos a las dos densidades de corriente estudiadas. Concentración de colorante: 0.8 g L<sup>-1</sup>; electrolito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.

	<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>	
	<b>ΔDQO (%)</b>	<b>ΔCOT (%)</b>
<b>Oxido-Reducción</b>	93.94	48.47
<b>Oxidación</b>	75.00	54.80
	<b>250 mA cm<sup>-2</sup></b>	
	<b>ΔDQO (%)</b>	<b>ΔCOT (%)</b>
<b>Oxido-Reducción</b>	59.74	71.17
<b>Oxidación</b>	33.94	61.25

La Tabla 8.4. recoge los porcentajes de eliminación de COT y DQO obtenidos tras el tratamiento de la disolución de colorante mediante oxidación y oxido-reducción conjunta a las dos densidades de corrientes consideradas. En los dos casos se observan eliminaciones de COT de más del 50%. Esto se explica porque, en ambos procesos, se generan radicales hidroxilo OH<sup>·</sup> en la superficie del ánodo de Ti/SnO<sub>2</sub>/Sb-Pt. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución, tal y como se expone en la sección “Estado de la Cuestión”.

---

Otro factor importante a determinar para valorar la eficacia con la que tiene lugar el tratamiento electroquímico es la eliminación de la DQO. Se observan mejores resultados de eliminación de DQO cuando la densidad de corriente es menor ( $125 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Además, a esta densidad de corriente, se observa que la disminución de DQO a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  es siempre mayor que el grado de mineralización. Esto parece indicar que a esta densidad de corriente tiene lugar la generación de especies intermedias cuyo estado de oxidación es más positivo que al inicio del tratamiento electroquímico. Al estar más oxidadas, éstos intermedios necesitan un menor aporte de moles de oxígeno para ser oxidados dando como resultado un valor de DQO final menor. No obstante, el hecho de que la disminución de COT sea menor que la de DQO revela que dichas especies son estables en disolución.

Este comportamiento, sin embargo, se invierte cuando la densidad de corriente aplicada es  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ . Para explicar esto, es importante considerar el tipo de ánodo empleado. Tal y como ya se ha comentado en la sección de “Estado de la Cuestión”, los electrodos de  $\text{SnO}_2$  pertenecen al grupo de los electrodos “no activos”. En este tipo de electrodos, por definición, su naturaleza superficial no influye en la reacción de evolución de oxígeno y no proporcionan sitios electroactivos en su superficie para que se lleve a cabo la reacción de transferencia electrónica. Tan sólo proporcionan sitios de adsorción física de los radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Sin embargo, todos los ánodos de óxidos metálicos presentan, en realidad, un comportamiento intermedio entre el mecanismo correspondiente a un electrodo “no activo” y el mecanismo correspondiente a un electrodo “activo”. Esto significa que tiene lugar

---

una oxidación indirecta como resultado de la formación de los radicales OH<sup>·</sup> en las inmediaciones del electrodo y, por otra parte, una oxidación directa como resultado de la presencia de defectos superficiales y sitios parcialmente oxidados que proporcionen zonas de la superficie del electrodo altamente reactivas. Esto último podría explicar el hecho de que a 250 mA cm<sup>-2</sup> se elimine más carbono orgánico total que a 125 mA cm<sup>-2</sup> ya que el electrodo se encuentra sometido a un mayor grado de polarización. Por otra parte, un mayor grado de polarización del electrodo se traduce en una mayor concentración de radicales hidroxilo dando lugar a una oxidación no selectiva del compuesto orgánico que se encuentra en disolución para generar CO<sub>2</sub> como principal producto, según la siguiente reacción:



Esta mayor polarización del electrodo se refleja en un mayor valor del sobrepotencial, magnitud que indica cuán alejado está el sistema del equilibrio y que se define de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\eta = E_j - E_0 \quad (\text{ec. 8.2.})$$

donde E<sub>j</sub> es el potencial de electrodo cuando circula una densidad de corriente j a través del sistema y E<sub>0</sub> es el potencial en situación de equilibrio termodinámico. En cualquier proceso de transferencia electrónica existe una relación directa entre el sobrepotencial necesario para que tenga lugar dicho proceso y la densidad de corriente aplicada. Esta relación viene determinada por la ecuación de Butler-Volmer:

---

---

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_C nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{ec. 8.3.})$$

Así, al aumentar la densidad de corriente aplicada también lo hará el sobrepotencial, condición necesaria para que tenga lugar ésa mayor generación de radicales hidroxilo.

### **8.3.2. EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO (ECP) Y EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO POR UNIDAD DE DQO INICIAL (ECP/DQO<sub>0</sub>)**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la eficiencia de cada proceso al final de la electrólisis. Tal y como se expone en el apartado 7.5.2.3. de la sección de “Métodos y Dispositivo Experimental”, la eficiencia de cada proceso fue calculada empleando el método de la DQO [1, 2] cuya expresión corresponde a la ecuación 7.7.3 del mismo apartado. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de reducción no puede ser calculada por este método. Además, como se verá en apartados posteriores, tras los procesos de reducción del C.I. Reactive Orange 4 tiene lugar la formación de un depósito sobre la superficie del cátodo. Este es un motivo más por el cual el método de cálculo de eficiencias por medio de la DQO es inviable ya que únicamente es aplicable si los productos generados durante la electrólisis son solubles [1, 2].

**Medio sulfato sódico:**

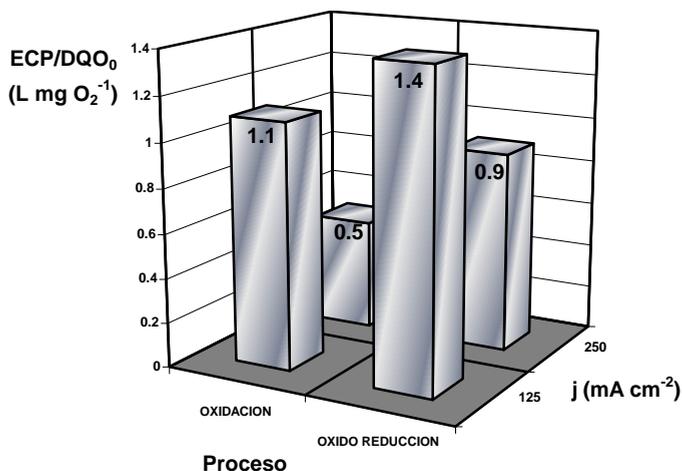
Los resultados de ECP obtenidos, comparados con otros resultados disponibles en la literatura [3-6], no son de extrañar si consideramos que la disolución ha sido sometida a una elevada carga específica y que la eficiencia disminuye con el tiempo de electrólisis. Por otra parte, hay que señalar que la concentración de colorante considerada en este estudio es superior a la considerada en otros estudios donde, además, algunos de los compuestos estudiados presentan una estructura molecular mucho más sencilla. Tal y como se muestra en la Tabla 8.5, el proceso que presenta un peor resultado, en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito, es el de oxidación a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  cuyo valor de ECP es la mitad del de la oxidación a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esto atiende al hecho de que al aumentar la densidad de corriente, se incrementa también el porcentaje de corriente eléctrica que contribuye a que la reacción de evolución de oxígeno tenga lugar. Esta mayor participación del proceso de generación de oxígeno supone un proceso competitivo con la reacción de oxidación del C.I. Reactive Orange 4 haciendo que la eficiencia de degradación disminuya. Esto indica la dificultad que representa degradar mediante oxidación aguas procedentes de efluentes que contengan este colorante. Este hecho viene apoyado por los resultados obtenidos por Panizza y col. [4]. En el estudio de la oxidación electroquímica del colorante Acid Blue 22 concluyeron que un aumento en la densidad de corriente aplicada da lugar a una disminución en los valores de eficiencia debido a una mayor contribución de la reacción paralela de generación de oxígeno.

**Tabla 8.5.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) obtenidos tras los procesos de oxidación y oxido-reducción llevados a cabo en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M como electrolito. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ .

	ECP (%)	
	$125 \text{ mA cm}^{-2}$	$250 \text{ mA cm}^{-2}$
<b>Oxidación</b>	0.6	0.3
<b>Oxido-reducción</b>	0.9	0.8

A la vista de éstos resultados, por lo tanto, el proceso más apropiado para la degradación del C.I. Reactive Orange 4 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  parece ser la oxido-reducción combinada. En éste caso, se observan valores de eficiencia similares a las dos densidades de corriente.

Otro parámetro de interés es la relación entre ECP y la DQO inicial ( $\text{DQO}_0$ ). Mientras que la ECP nos da una idea global de la fracción de corriente que se emplea en el proceso de degradación, la relación  $\text{ECP}/\text{DQO}_0$  se refiere a la eficiencia con la que la corriente aplicada en dicho proceso es empleada en eliminar una unidad del valor de DQO inicial. Su expresión viene determinada por la ecuación 7.3 del apartado 7.5.2.3.



**Figura 8.16.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO inicial ( $\text{ECP/DQO}_0$ ) obtenidos tras los procesos de oxidación y oxido-reducción llevados a cabo en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M como electrolito. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga total pasada:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ .

En la Figura 8.16. se observa, de nuevo, que el proceso de oxido-reducción combinada ofrece los mejores resultados a las dos densidades de corriente lo que significa que la degradación de la carga orgánica contenida en 1 L de disolución inicial de C.I. Reactive Orange 4 por cada mg de oxígeno es más eficiente. El mejor resultado corresponde a la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  con un valor de 1.4.

### Medio cloruro sódico:

Si comparamos con el proceso de oxido-reducción combinada a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  y en presencia de  $\text{NaCl}$  0.1M, se obtuvo un valor de ECP de 1.1 y un valor de 1.4 en el caso de  $\text{ECP/DQO}_0$ . No se observan

diferencias muy significativas en comparación con los resultados en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De hecho, en ambos casos, se obtienen porcentajes de eliminación de DQO en torno a un 90-95%.

### **8.3.3. ESTADO DE OXIDACIÓN PROMEDIO (EOP) Y ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CARBONO (EOC)**

Con objeto de comparar el grado de oxidación obtenido tras los procesos de oxidación y oxido-reducción, se calculó, a partir de las muestras tomadas al inicio y al final de cada electrólisis, el Estado de Oxidación Promedio (EOP) de los compuestos orgánicos no volátiles que se encuentran en disolución [7-9]. Este parámetro aporta una idea de la cantidad de intermedios orgánicos que se han generado durante la electrólisis. Su expresión viene dada por la ecuación 7.5 del apartado 7.5.2.3.

El EOP presenta un incremento de +1.2 y +2.7 unidades hacia valores positivos en el caso de la oxidación y de la oxido-reducción conjunta, respectivamente, ambos procesos llevados a cabo a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  y en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M. Esto confirma que tiene lugar la formación de especies estables en disolución con estado de oxidación más positivo que el inicial.

Otro indicador importante en el estudio de la oxidación de la disolución durante el tratamiento electroquímico es el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) [10]. Este parámetro se calcula con la

---

ecuación 7.4 del apartado 7.5.2.3 y ofrece información sobre la eficacia con la que tiene lugar el tratamiento electroquímico.

El valor inicial del EOC es +0.9. De los procesos llevados a cabo a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , el mayor aumento de este parámetro una vez finalizada la electrólisis corresponde a la oxido-reducción conjunta. En este caso el incremento fue de +3.7 unidades. Esto indica que el proceso de oxido-reducción es el más efectivo, dato que confirma los resultados de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) que se exponen en la Tabla 8.5. El proceso de oxidación a la misma densidad de corriente mostró un incremento del EOC de +3.1 unidades.

### **8.3.4. VALORACIÓN DE LA DECOLORACIÓN OBTENIDA MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

#### **8.3.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE**

Uno de los aspectos a tener en cuenta en la aplicación de un tratamiento de cualquier agua textil, es el grado de decoloración obtenido. Una de las técnicas empleadas en esta Tesis Doctoral para evaluar dicha decoloración es la Espectroscopía UV-Visible.

El espectro del colorante inicial muestra una banda a 486 nm donde tiene lugar la máxima absorbancia del grupo cromóforo de la molécula (grupo azo). Además, se observan una serie de bandas situadas en la región ultravioleta del espectro, entre 200 y 380 nm. La presencia de estas bandas se debe a la existencia de enlaces dobles

conjugados en la estructura molecular. Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  son las responsables de la absorbancia en la región UV [11]. En este caso, dichas bandas son bandas de absorción típicas de estructuras aromáticas de carácter naftalénico [12]. Esto no es de extrañar si consideramos que la estructura molecular del C.I. Reactive Orange 4 contiene dos grupos naftalénicos sustituidos. Además, también contiene un grupo triazínico. Este tipo de grupos presenta una banda con absorbancia máxima en torno a los 280 nm [12].

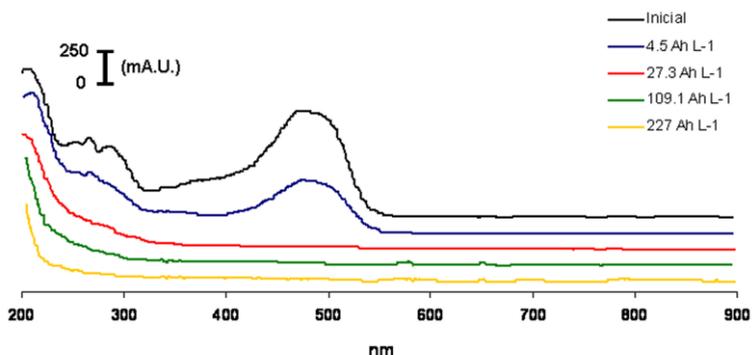
Por lo tanto, la banda comprendida entre 260 y 310 nm observada en el espectro inicial del C.I. Reactive Orange 4 engloba dos contribuciones correspondientes a la absorbancia de las estructuras naftalénicas, por una parte, y del anillo triazínicos en segundo lugar. El seguimiento de estas bandas permite evaluar la pérdida de aromaticidad como resultado de la degradación [13].

### **Medio sulfato sódico:**

Para estudiar el proceso de decoloración, se obtuvo el espectro a distintos valores de carga específica durante el tratamiento electroquímico de una disolución de C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$ . A todas las muestras analizadas se les aplicó una dilución 1:10 puesto que se observaba cierta saturación del detector al medir muestras sin diluir.

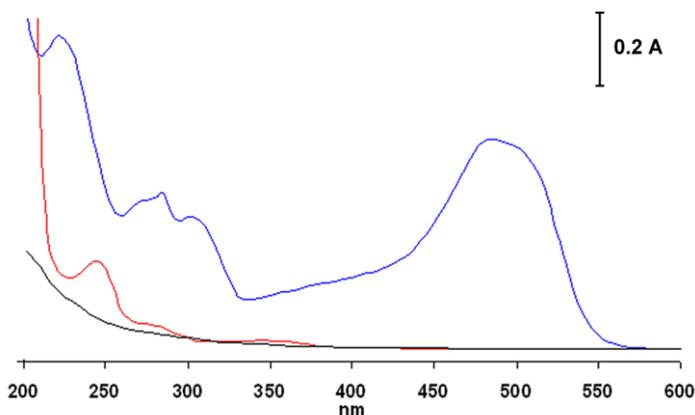
El resultado obtenido durante la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  se muestra en la Figura 8.17. donde se confirma que este proceso elimina

fácilmente el grupo cromóforo de la molécula de colorante así como las estructuras aromáticas.



**Figura 8.17.** Evolución del espectro Ultravioleta Visible de una disolución de colorante C.I. Reactive Orange 4 0.8 g L<sup>-1</sup> sometida a un proceso de oxidoreducción a una densidad de corriente de 125 mA cm<sup>-2</sup> y en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M. Dilución 1:10.

Esto mismo también se observa tras el proceso de oxidación, donde tras 227 A h L<sup>-1</sup> de carga pasada, tampoco se observan las bandas correspondientes al grupo azo y a las estructuras aromáticas (Figura 8.18). No es el caso, sin embargo, de la reducción electroquímica donde, aunque también tiene lugar la eliminación del grupo azo, existen ciertas estructuras aromáticas que permanecen estables en disolución tras el tratamiento aunque éste se haya llevado a cabo a la mayor densidad de corriente (250 mA cm<sup>-2</sup>), tal y como se muestra en la Figura 8.18.



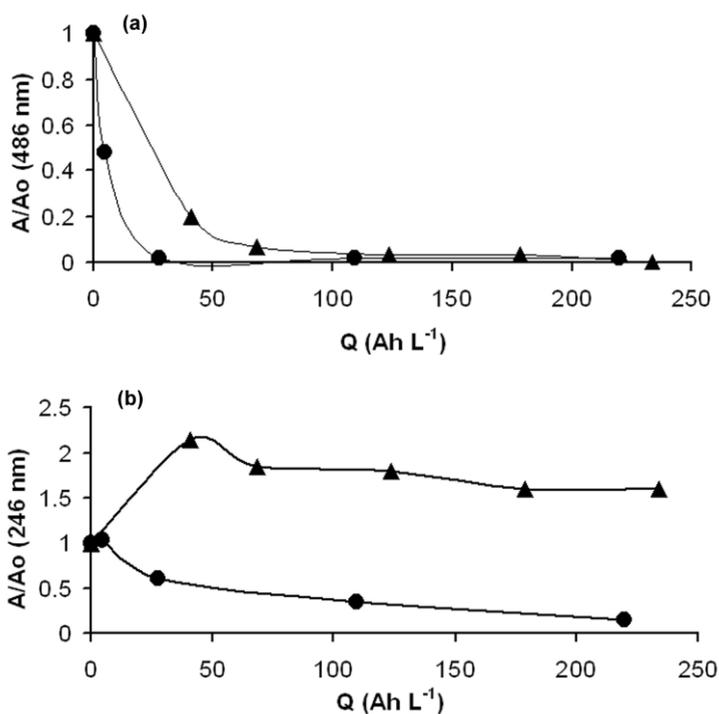
**Figura 8.18.** Espectros Ultravioleta Visible inicial y final tras los procesos de oxidación y reducción electroquímica a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  de una disolución de colorante C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$ . Dilución 1:10. Carga Total:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ . (—) Espectro inicial del C.I. Reactive Orange 4; (—) espectro tras el proceso de reducción electroquímica; (—) espectro tras el proceso de oxidación electroquímica.

En todos estos casos, es importante estudiar la evolución relativa de la decoloración a lo largo del tratamiento electroquímico. La Figura 8.19 muestra la tendencia de la absorbancia normalizadas medida a dos longitudes de onda características:  $486 \text{ nm}$  y  $246 \text{ nm}$ . Únicamente se muestran los resultados de reducción y oxido-reducción electroquímica por presentar diferencias notables en sus tendencias. El caso de la oxidación no se muestra por ser bastante similar al de oxido-reducción. En la Fig. 8.19-a. puede verse la evolución de la absorbancia normalizada de la banda situada a  $486 \text{ nm}$ , correspondiente al grupo azo. Se observa claramente cómo la desaparición de dicha banda es prácticamente completa a una carga pasada de aproximadamente  $30$

Ah L<sup>-1</sup> en el proceso de oxido-reducción combinada mientras durante el proceso de reducción es necesario aplicar en torno a 120 Ah L<sup>-1</sup>. Esto confirma el hecho de que el proceso de oxido-reducción sea el más eficiente, en concordancia con los resultados expuestos anteriormente.

Además, el proceso de oxido-reducción es bastante eficaz en cuanto a la pérdida de aromaticidad. Esto se observa en la Fig. 8.19-b. donde, a diferencia del proceso de reducción, la absorbancia normalizada correspondiente a los compuestos aromáticos con absorbancia máxima a 246 nm disminuye progresivamente

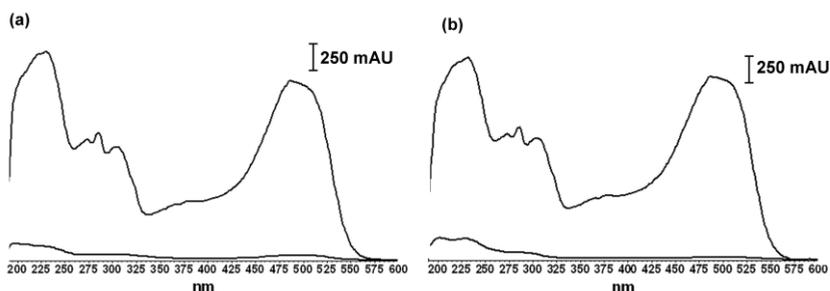
Es bastante llamativo el caso de la reducción donde tiene lugar un aumento de la absorbancia normalizada en torno a un valor de carga de 40 A h L<sup>-1</sup>. Esto implica que durante el proceso de reducción se están generando intermedios como resultado de la ruptura de la molécula de colorante que presentan carácter aromático. Estos intermedios absorben a la longitud de onda seleccionada (246 nm), sumándose ésta absorbancia a la correspondiente a las estructuras aromáticas de la molécula de colorante aún sin degradar.



**Figura 8.19.** Evolución de la absorbancia normalizada a 486 nm (a) y 246 nm (b) para los procesos de reducción electroquímica (▲) y oxido-reducción electroquímica (●) en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M. Densidad de corriente:  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ ; C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ ; Carga pasada:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ .

### Medio cloruro sódico:

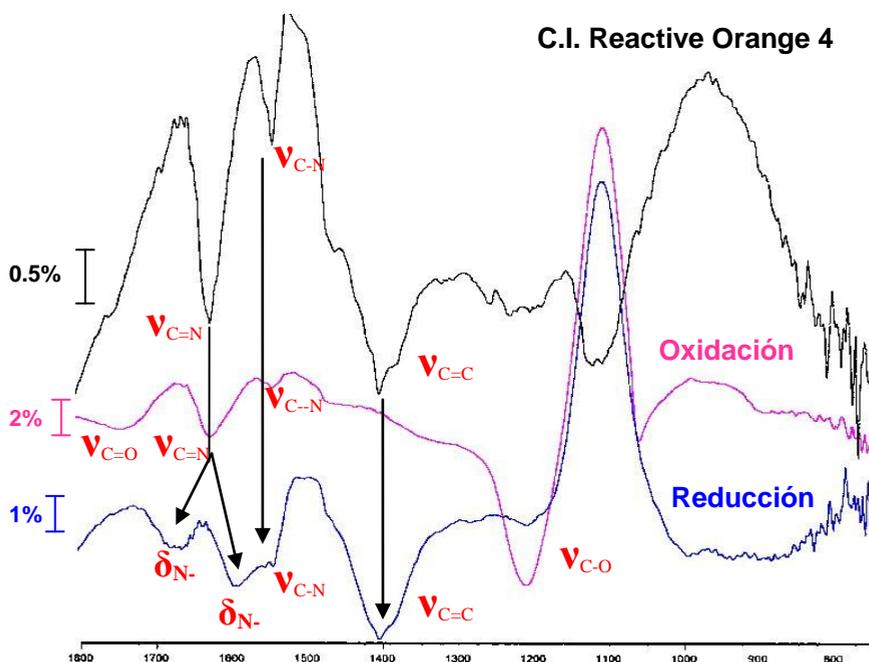
En la Figura 8.20 se muestran los espectros UV-Visible iniciales y los correspondientes a la disolución una vez decolorada mediante oxido-reducción en presencia de NaCl. A las dos densidades de corriente, tiene lugar la completa decoloración de la disolución así como una acusada disminución de compuestos aromáticos.



**Figura 8.20.** Espectros Ultravioleta Visible iniciales y en el momento de decoloración correspondiente a los procesos de oxido-reducción de una disolución de colorante C.I. Reactive Orange 4 a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) y a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  (b). Electrolito NaCl 0.1 M. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 8.3.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR)

Con el objetivo de entender el mecanismo de degradación que tiene lugar durante los procesos de oxidación y de reducción electroquímica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito), se realizaron análisis de muestras mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un accesorio horizontal de Reflexión Total Atenuada (ATR). Esto permitió estudiar la variación de la estructura molecular de las especies presentes en las disoluciones iniciales y cada electrólisis.



**Figura 8.21.** Comparación de los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras iniciales y finales tras los procesos de oxidación y de reducción electroquímica en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M como electrolito. Concentración inicial de C.I. Reactive Orange 4:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga total pasada:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ . Densidad de corriente:  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ . Resolución:  $8 \text{ cm}^{-1}$ . 400 barridos. Cristal de ZnSe.

La Figura 8.21. muestra las diferencias observadas en los espectros obtenidos. Mediante el análisis de las bandas observadas puede concluirse lo siguiente [14]:

1. En el espectro original del C.I. Reactive Orange 4 se observa una banda bastante intensa en torno a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde a la vibración de tensión del enlace C=C de los anillos aromáticos presentes en la estructura molecular del C.I. Reactive Orange 4 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ). Tras el proceso de oxidación se observa la completa desaparición de ésta banda por lo que podemos afirmar que no se generan compuestos aromáticos. Sin embargo, tras la reducción dicha banda continúa observándose lo que confirma que únicamente tras la reducción electroquímica la disolución presenta estructuras aromáticas que no han sido degradadas.

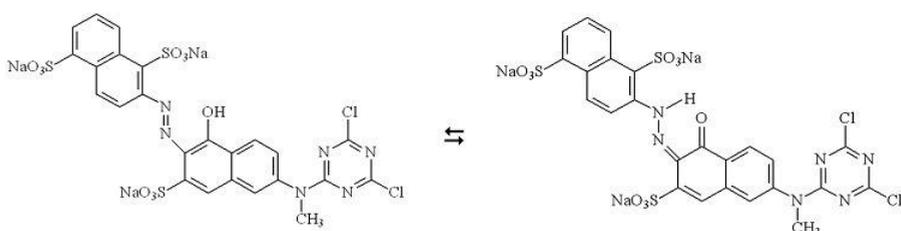
2. El espectro correspondiente a la muestra final tras la oxidación electroquímica muestra una banda débil a  $1740\text{ cm}^{-1}$  que puede asociarse con la vibración de tensión de grupos carbonilo ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Esto, además, puede corroborarse con la aparición de la banda intensa a  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación del carbonilo ( $\delta_{\text{C-O}}$ ). Según estos resultados, como consecuencia de la oxidación del colorante pueden estar generándose compuestos carbonílicos. Estas dos bandas, en cambio, no aparecen tras el proceso de reducción electroquímica lo cual es bastante lógico.

3. El espectro inicial del C.I. Reactive Orange 4 muestra una banda intensa en torno a  $1530\text{ cm}^{-1}$  que puede asociarse a la vibración del anillo triazínico de la molécula de colorante ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Tras la oxidación se observa una disminución en la intensidad de ésta banda lo que indica que el anillo ha sido degradado tras el proceso de oxidación. Este comportamiento se observa también tras la reducción. Por tanto, se

---

concluye, que ambos procesos son capaces de eliminar el anillo triazínico.

4. El espectro inicial del colorante muestra una banda bastante acusada en torno a  $1620\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la vibración de tensión del enlace imina ( $\nu_{\text{-C=N-}}$ ) resultante del equilibrio tautomérico del grupo azo de la molécula de colorante, tal y como se muestra en el Esquema 8.1. Tras la oxidación se observa la misma banda, aunque es menos intensa. Esto podría ser debido a la existencia de estructuras tipo imina en los intermedios resultantes pese a haber degradado el grupo azo o a trazas de colorante cuyo grupo azo aún permanezca sin degradar. En el caso de la reducción se observa un desdoblamiento de la banda inicial a  $1620\text{ cm}^{-1}$  en dos bandas centradas a  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Dichas bandas se atribuyen al movimiento de deformación del enlace N-H ( $\delta_{\text{-N-H}}$ ) resultante de la formación de aminas al romperse el grupo azo original.



**Esquema 8.1.** Equilibrio tautomérico de la molécula de colorante C.I. Reactive Orange 4.

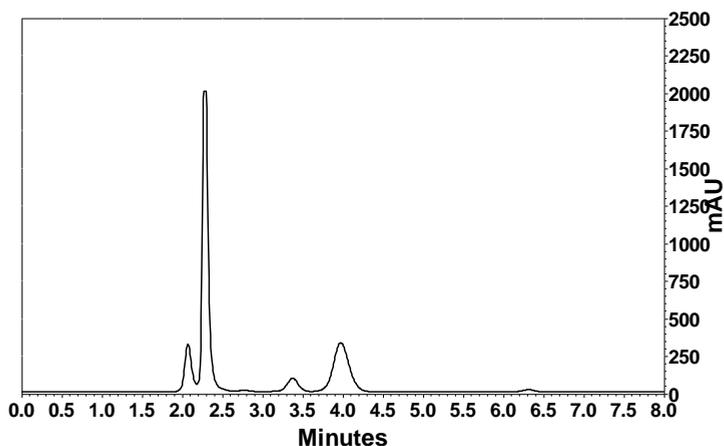
### **8.3.5. ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC). CINÉTICA DE DECOLORACIÓN**

Mediante la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) se realizó un seguimiento de la concentración de colorante así como de los intermedios generados a lo largo de cada electrólisis. Los resultados obtenidos tanto en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como de  $\text{NaCl}$  se exponen a continuación.

#### **Medio sulfato sódico:**

La Figura 8.22. muestra el cromatograma correspondiente a la muestra inicial de C.I. Reactive Orange 4. La longitud de onda de detección fue de 486 nm, valor al cual tiene lugar la absorción máxima del grupo azo. Se observa un pico predominante en torno a los 2.3 minutos asociado, por lo tanto, a la molécula de colorante con el grupo azo intacto.

Considerando que el área cromatográfica se encuentra en relación directa con la concentración de la especie responsable de dicho pico, es posible realizar un seguimiento de la concentración de colorante con el grupo cromóforo aún sin degradar a lo largo de cada una de las electrólisis realizadas. De esta manera, se establecieron las cinéticas de decoloración en cada caso.



**Figura 8.22.** Cromatograma de una disolución inicial de C.I. Reactive Orange 4.  $\lambda=486$  nm.

El área normalizada ( $S_t/S_0$ ) del pico cromatográfico asociado al colorante presentó una tendencia exponencial decreciente a medida que la electrólisis avanzaba para cualquiera de los procesos estudiados.

Este comportamiento describe una cinética de pseudo-primer orden donde la velocidad de reacción dependerá únicamente del reactivo principal, es decir, del colorante. Así, la velocidad de decoloración del C.I. Reactive Orange 4 viene dada por la siguiente expresión:

$$r = -\frac{dS}{dt} = k_{ap}S \quad (\text{ec. 8.4})$$

donde reordenando variables,

$$r = -\frac{dS}{S} = k_{ap}dt \quad (\text{ec. 8.5})$$

e integrando llegamos a la siguiente expresión:

$$\ln \left[ \frac{S}{S_0} \right] = -k_{ap} t \quad (\text{ec. 8.6})$$

donde  $S$  es el área del pico cromatográfico del colorante detectado a 486 nm y  $k_{ap}$  es la constante de velocidad aparente de la reacción de decoloración (expresada en segundos<sup>-1</sup>) proporcional a la constante de velocidad verdadera. Considerando que el tiempo de electrólisis es directamente proporcional a la carga específica aplicada, la expresión cinética anterior podría reescribirse como:

$$\ln \left[ \frac{S}{S_0} \right] = -k_{ap} Q \quad (\text{ec.8.7})$$

donde la unidades de  $k_{ap}$  en este caso serían  $L A^{-1} h^{-1}$ . Los resultados de  $K_{ap}$  obtenidos para cada caso se exponen en la Tabla 8.6.

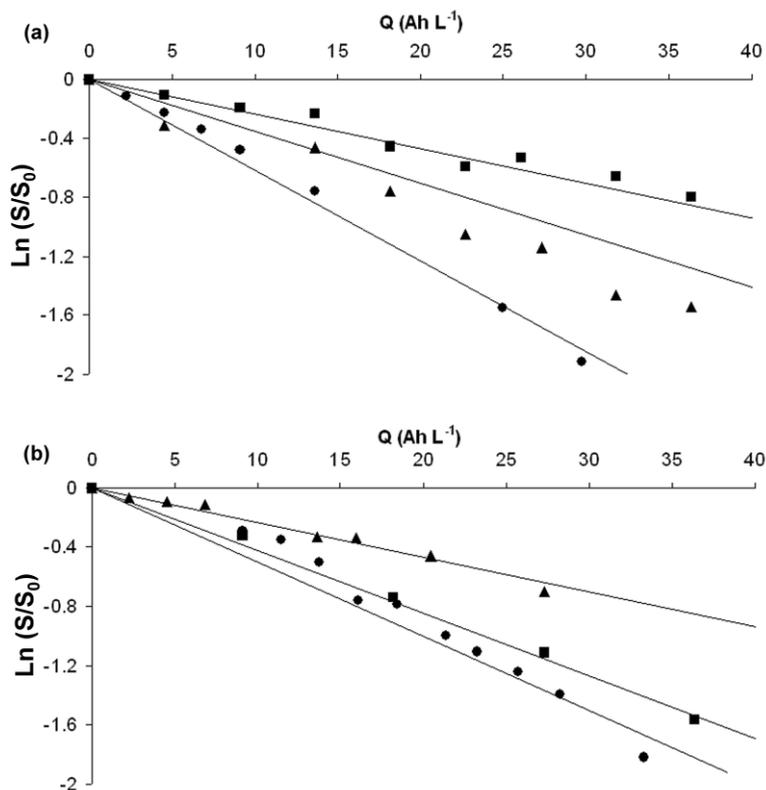
**Tabla 8.6.** Constantes cinéticas aparentes de decoloración ( $L A^{-1} s^{-1}$ ) obtenidas para los tres tipos de procesos estudiados.  $Na_2SO_4$  como electrolito.

<b><math>j = 125 \text{ mA cm}^{-2}</math></b>			
	<b>Oxidación</b>	<b>Reducción</b>	<b>Oxido-Reducción</b>
<b><math>k_{ap} (L A^{-1} h^{-1})</math></b>	0.024	0.035	0.063
<b><math>j = 250 \text{ mA cm}^{-2}</math></b>			
	<b>Oxidación</b>	<b>Reducción</b>	<b>Oxido-Reducción</b>
<b><math>k_{ap} (L A^{-1} h^{-1})</math></b>	0.043	0.023	0.058

Observando los resultados de la Figura 8.23. y de la Tabla 8.6. puede verse que el proceso de oxido-reducción combinada a 125 mA

---

$\text{cm}^{-2}$  es algo más rápido que a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ . Aunque las diferencias entre las constantes cinéticas no son muy significativas, esto puede explicarse porque a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  tiene lugar una mayor generación de oxígeno e hidrógeno, dos procesos que favorecen la ralentización del proceso de decoloración puesto que compiten por las posiciones activas de los electrodos.



**Figura 8.23.** Representación logarítmica del área normalizada del pico cromatográfico correspondiente al C.I. Reactive Orange 4 detectado a  $486 \text{ nm}$  versus la carga pasada ( $\text{Ah L}^{-1}$ ) a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  (a) y a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  (b); (■) Oxidación; (▲) Reducción; (●) Oxido-reducción. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito.

En cuanto a la oxidación, ésta es más lenta cuando se lleva a cabo a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  ya que a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  la mayor polarización a la que está sometido el ánodo implica una mayor concentración de radicales  $\text{OH}^\cdot$  que favorecen el rendimiento del proceso pese a que también tiene lugar una mayor generación de oxígeno sobre el ánodo. No es el caso de la reducción, donde no se generan radicales  $\text{OH}^\cdot$ . En este caso, el más rápido en decolorar es el proceso de reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  puesto que a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  la generación de  $\text{H}_2$ , como reacción secundaria, ralentiza el proceso.

Además, también es interesante el hecho de que a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  la reducción presenta una velocidad de decoloración menor que la oxidación. Esto parece tener relación, de nuevo, con la presencia de los radicales  $\text{OH}^\cdot$  generados en la oxidación y que favorecen la degradación y decoloración del colorante. A  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , en cambio, la reducción es más rápida que la oxidación.

En la Tabla 8.7. se presentan los valores de carga necesarios para obtener una decoloración completa a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Se ha establecido como criterio de decoloración completa aquél en el que el área del pico cromatográfico correspondiente al colorante, S, (detectado a  $486 \text{ nm}$ ) se reduce hasta el 1% de su valor inicial. Esto supone, por tanto, que se ha eliminado en un 99% la concentración de colorante inicial en disolución.

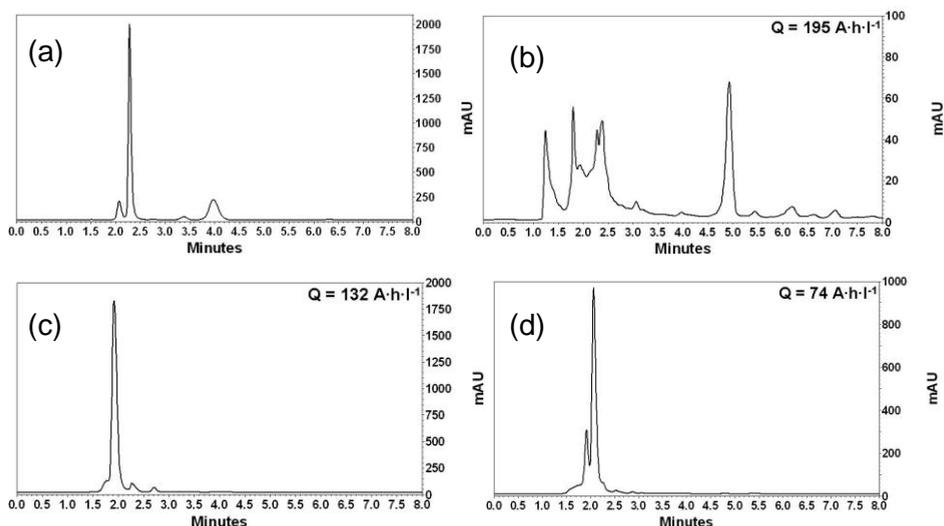
Puede verse que el proceso de oxido-reducción conjunta es el proceso que requiere menos carga para alcanzar el punto de decoloración completa mientras que la oxidación es el proceso que requiere más carga, incluso más que la reducción, para decolorar por completo la disolución.

**Tabla 8.7.** Ecuaciones resultantes del ajuste obtenido para el modelo cinético de pseudo-primero orden. Se muestran, además, los coeficientes de determinación así como los valores de carga específica necesaria para la decoloración completa.  $S_0$  y  $S$  son las áreas inicial y a cualquier valor de carga del pico cromatográfico asociado al colorante. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$

$j = 125 \text{ mA cm}^{-2}$			
	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = a \cdot Q + b$	$R^2$	$Q_{\text{decol.}} (\text{AhL}^{-1})$ ( $S=0.01S_0$ )
<b>Oxido-Reducción</b>	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.063 \cdot Q + 0.043$	0.996	74
<b>Oxidación</b>	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.0239 \cdot Q + 0.0478$	0.994	195
<b>Reducción</b>	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.0351 \cdot Q + 0.1589$	0.995	136

La explicación a este comportamiento se encuentra en los resultados obtenidos mediante HPLC y que se resumen en la Figura 8.24. En ella se muestran los cromatogramas obtenidos a  $246 \text{ nm}$  al inicio de la electrólisis y en el momento de decoloración completa de cada proceso: oxido-reducción, oxidación y reducción. Puede verse que, mientras que la reducción y la oxido-reducción generan un único intermedio principal cuyo pico cromatográfico se encuentra en torno a los  $2$  minutos, la oxidación da como resultado una serie de nuevos intermedios. Este mayor número de intermedios supone una mayor complejidad en el mecanismo de degradación del C.I. Reactive Orange

4 mediante oxidación y podría estar relacionado con la disminución de la velocidad de degradación/decoloración.

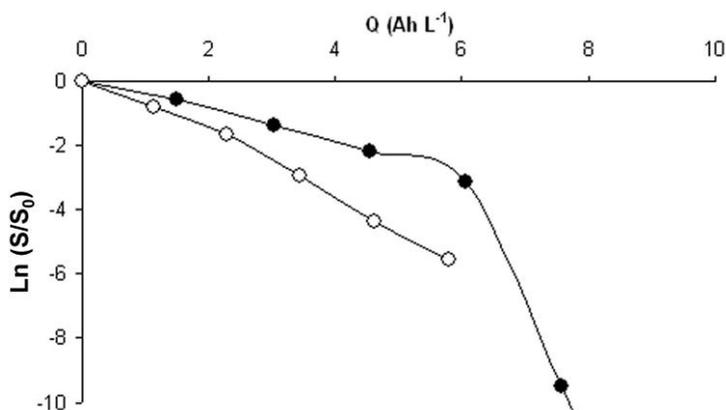


**Figura 8.24.** Cromatogramas correspondientes a una disolución de C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito antes de la electrólisis (a) y tras la oxidación (b), la reducción (c) y la oxido-reducción (d) cuando se ha alcanzado el momento de decoloración completa. Densidad de corriente:  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Cromatogramas detectados a  $246 \text{ nm}$ .

### **Medio cloruro sódico:**

En el caso de emplear  $\text{NaCl}$  como electrolito, los resultados obtenidos tras realizar el ajuste cinético del proceso de oxido-reducción muestran que dicho proceso se rige por una cinética de pseudo-primer orden. Pese a obtenerse eficiencias de oxidación similares tanto en presencia de  $\text{NaCl}$  como de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el proceso de oxido-reducción con

NaCl muestra una clara influencia de la densidad de corriente aplicada en su cinética de decoloración.



**Figura 8.25.** Cinéticas de decoloración para los proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Orange 4 a 250 mA cm<sup>-2</sup> (●) y a 125 mA cm<sup>-2</sup> (○). NaCl 0.1M como electrolito. Concentración de colorante: 0.8 g L<sup>-1</sup>

La Figura 8.25 muestra los resultados obtenidos. Llama la atención el proceso llevado a cabo a 250 mA cm<sup>-2</sup> donde se observa una doble tendencia. Durante este proceso la velocidad de decoloración presenta un cambio brusco en su pendiente a un valor de carga de 6 Ah L<sup>-1</sup> aproximadamente.

Este dato es de especial relevancia si tenemos en cuenta los resultados mostrados en la Tabla 8.8. En ella se recogen los valores de las constantes aparentes de velocidad de decoloración junto con los valores de carga específica estimada para obtener una decoloración

completa, calculados a partir de la ecuación resultante del ajuste cinético.

**Tabla 8.8.** Constantes cinéticas aparentes de decoloración ( $L A^{-1} h^{-1}$ ) y cargas de decoloración estimadas para los procesos de oxido-reducción de una disolución de colorante C.I. Reactive Orange 4 a  $250 mA cm^{-2}$  y a  $125 mA cm^{-2}$ . NaCl 0.1M como electrolito.

<sup>a</sup> Cinética correspondiente a valores de carga entre 0 y  $4.5 Ah L^{-1}$ .

<sup>b</sup> Cinética correspondientes a valores de carga superiores a  $4.5 Ah L^{-1}$ .

	$250 mA cm^{-2}$	$125 mA cm^{-2}$
$k_{ap}$ ( $L A^{-1} h^{-1}$ )	$0.4859^a$ $3.5807^b$	0.9761
$Q$ 1% azo ( $Ah L^{-1}$ )	6.28	4.97

Como puede verse, el proceso de oxido-reducción a  $250 mA cm^{-2}$  presenta una carga de decoloración de  $6.28 Ah L^{-1}$ . Una vez que la degradación del cromóforo se ha dado en una proporción considerable la velocidad de decoloración aumenta hasta 7.4 veces el valor de la velocidad inicial. Esto es lógico, pues cada vez hay menos cantidad de estructuras azo en la disolución. De hecho, a juzgar por los resultados obtenidos por diversos autores, durante el proceso de degradación electroquímica, el grupo cromóforo es el más susceptible de ser degradado en una primera fase del mecanismo. En una fase posterior, una vez degradado el grupo cromóforo de la molécula de forma mayoritaria, tendría lugar la degradación preferente de los intermedios generados contribuyendo así a una disminución posterior en los valores

de COT y/o DQO [15-17]. No obstante, el proceso de oxido-reducción llevado a cabo a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  presenta mayor valor de carga de decoloración que a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , lo que significa que tarda más tiempo en decolorar. Así pues, el proceso de oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  parece ser el más adecuado para el tratamiento electroquímico de este tipo de aguas en presencia de cloruros, si bien la diferencia entre los valores de carga de decoloración no resulta ser muy elevada.

Si comparamos los resultados de la Tabla 8.8 con los mismos resultados correspondientes al empleo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Tablas 8.6 y 8.7), se observa una notable diferencia entre las constantes cinéticas. En el caso de la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  con  $\text{NaCl}$  la velocidad de decoloración se incrementa 16 veces con respecto a la obtenida en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . En la oxido-reducción a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  en presencia de  $\text{NaCl}$  la velocidad de decoloración es, al inicio del proceso, 8.4 veces superior a la velocidad de decoloración en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A partir de  $6 \text{ Ah L}^{-1}$ , la velocidad de decoloración pasa a ser 62 veces mayor que con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

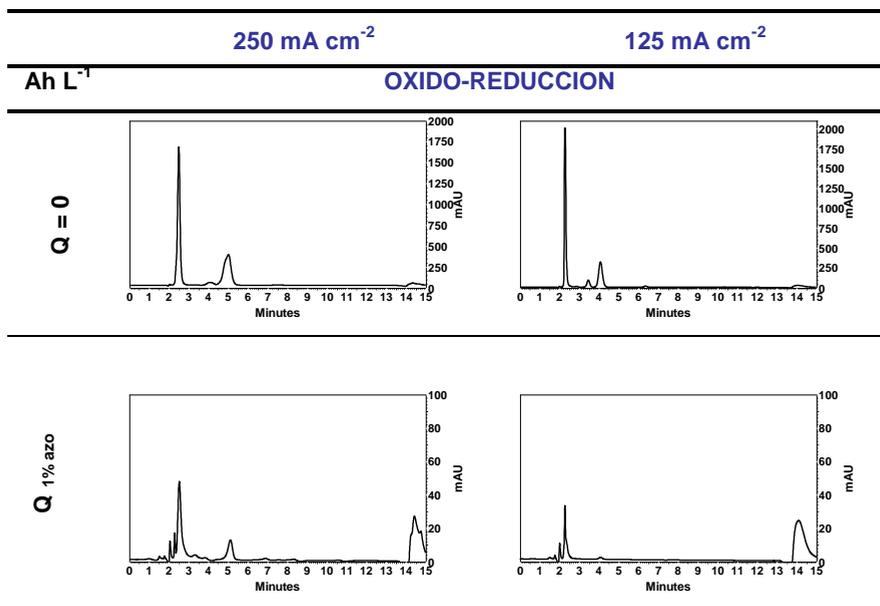
En la Tabla 8.9 se resume la información cromatográfica más relevante en el caso de la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  en presencia de  $\text{NaCl}$ . En ella se muestran los cromatogramas iniciales y los correspondientes al momento de decoloración, a la longitud de onda correspondiente a la máxima absorción en el Visible (486 nm). Al igual que en el caso de emplear  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , los cromatogramas iniciales muestran un pico principal en torno a 2.3 minutos, correspondiente al

---

colorante C.I. Reactive Orange 4 antes de ser sometido a la oxidoreducción en presencia de cloruros.

En los cromatogramas correspondientes al momento de decoloración completa, dicho pico presenta una clara disminución., al igual que sucedía en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

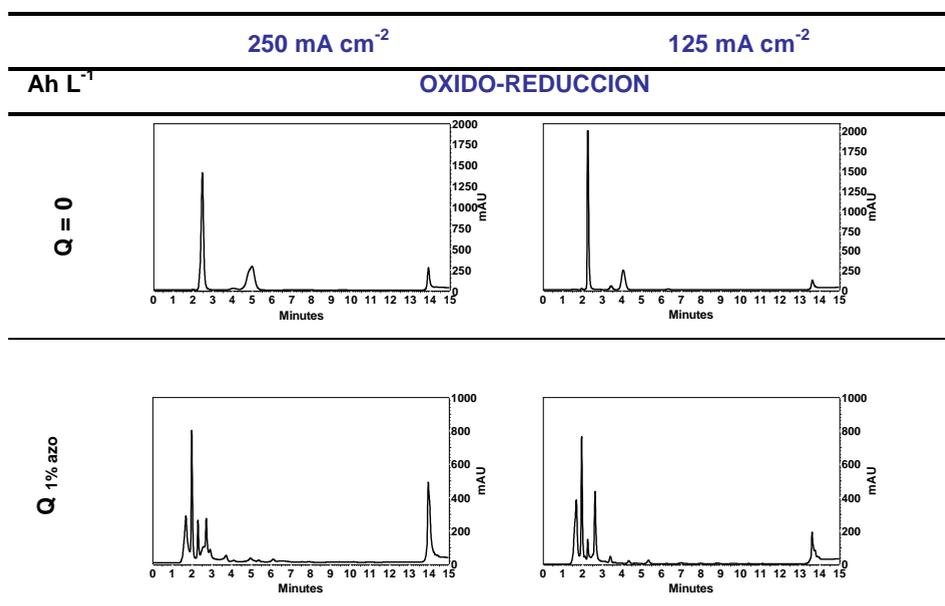
**Tabla 8.9.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y NaCl como electrolito. Densidad de corriente:  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Longitud de onda del detector:  $486 \text{ nm}$ .



Sin embargo, no sólo es importante la decoloración obtenida mediante este proceso sino también la cantidad de intermedios generados. Para ello, en la Tabla 8.10 se muestran los cromatogramas

correspondientes a los mismos valores de carga que en la Tabla 8.9 ( $Q = 0 \text{ Ah L}^{-1}$  y  $Q_{\text{decoloración}}$ ) pero ésta vez registrados a una longitud de onda de 248 nm, lo que nos da una idea de la presencia o no de compuestos aromáticos en disolución.

**Tabla 8.10.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y NaCl como electrolito. Densidad de corriente:  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Longitud de onda del detector: 250 nm.



En comparación con los resultados obtenidos en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , donde se obtenía un pico cromatográfico principal en el momento de decoloración (Fig. 8.24-d), en presencia de NaCl se observa la aparición de una serie de picos. Destaca entre todos ellos un

pico a  $t_R = 2$  minutos. Tanto a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  como a  $250 \text{ mA cm}^{-2}$ , la intensidad de los picos en el momento de decoloración es similar. Parece entonces, que el mecanismo de degradación es distinto según el tipo de electrolito empleado. Algo lógico si tenemos en cuenta que el empleo de NaCl da lugar a la generación de hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) como agente oxidante (además de los radicales hidroxilo, único agente oxidante en caso de emplear  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

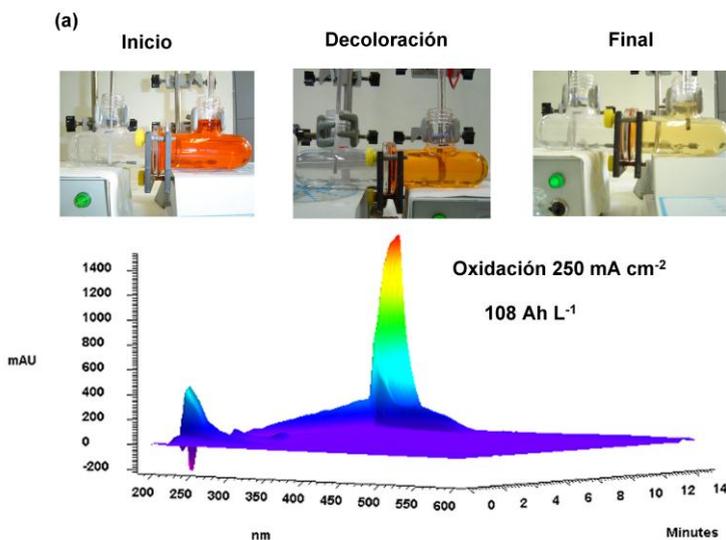
Atendiendo, además, al porcentaje de eliminación de DQO obtenido al final de la electrólisis (en torno a un 90 – 95 % en la oxidoreducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ ), podemos afirmar que los intermedios generados presentan un grado de oxidación bastante elevado pese a permanecer estables en la disolución una vez decolorada. Este último dato es independiente del tipo de electrolito utilizado.

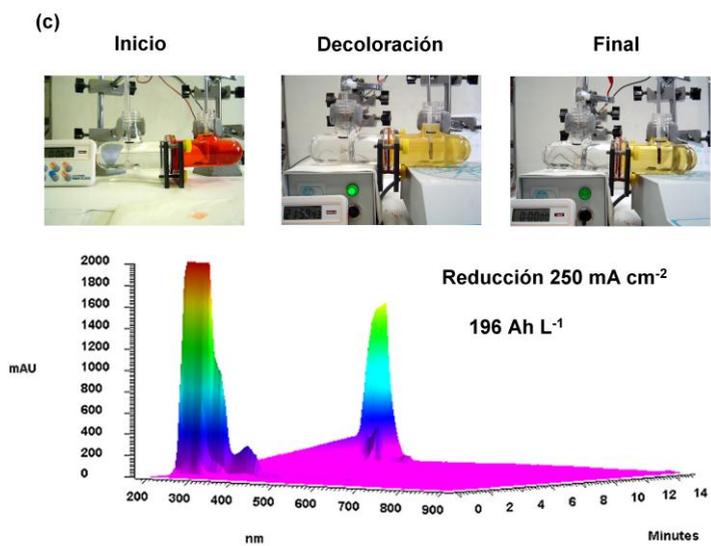
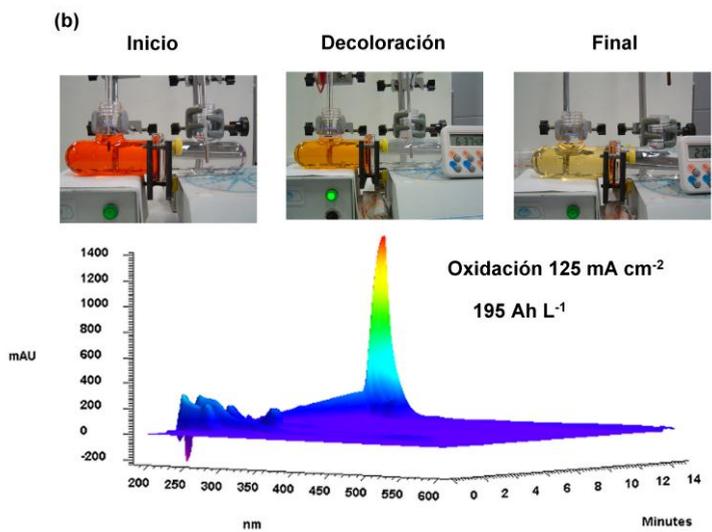
Por último, cabe destacar que, en presencia de NaCl, puede darse la formación de compuestos organoclorados que contribuyen a un aumento en los valores de toxicidad. La generación de este tipo de compuesto ha sido confirmada por diversos autores [18-20]. No obstante, en algunos casos se ha demostrado que tiene lugar una posterior degradación de este tipo de compuestos una vez generados [15, 18, 20, 21].

A modo de resumen, se muestra a continuación la evolución de la decoloración obtenida en las distintas electrólisis realizadas:

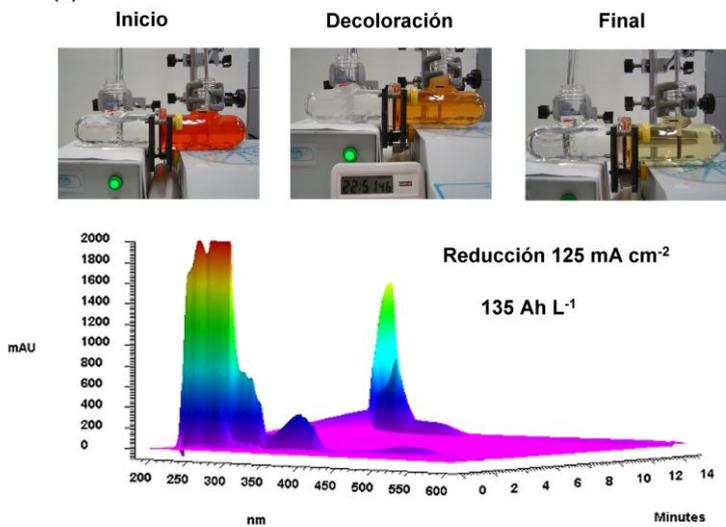
### **Medio sulfato sódico:**

En las siguientes imágenes tridimensionales se recoge la información obtenida mediante UV-Visible y HPLC en el momento de decoloración completa. El valor de carga necesaria para decolorar se incluye en cada figura. Asimismo, se han insertado fotografías que permiten observar la evolución del color durante cada proceso. Estas fotografías fueron tomadas antes de cada proceso, en el momento de decoloración y al final de la electrólisis ( $Q_{\text{final}} = 227 \text{ Ah L}^{-1}$ ).

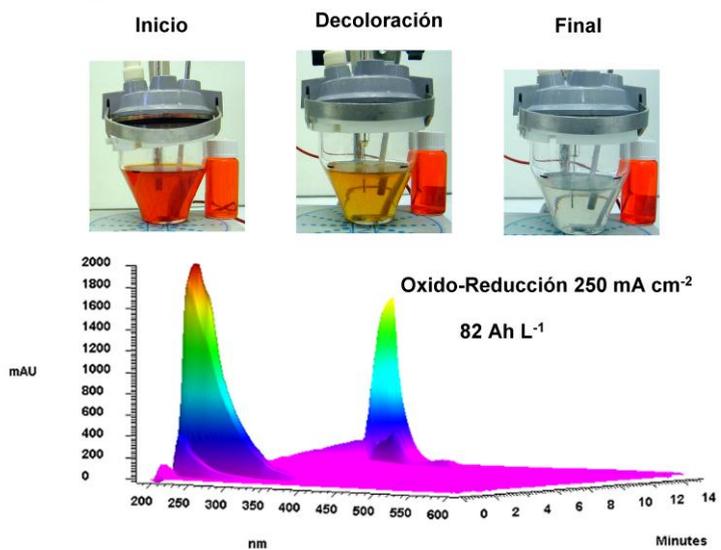


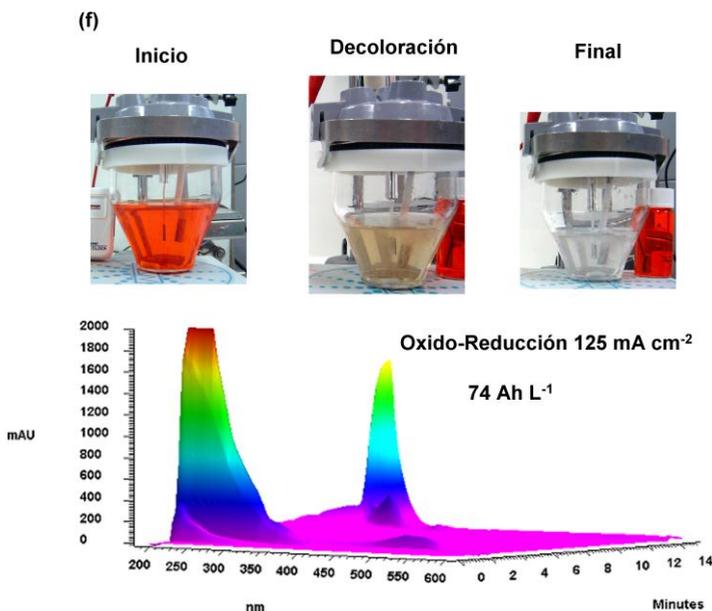


(d)



(e)





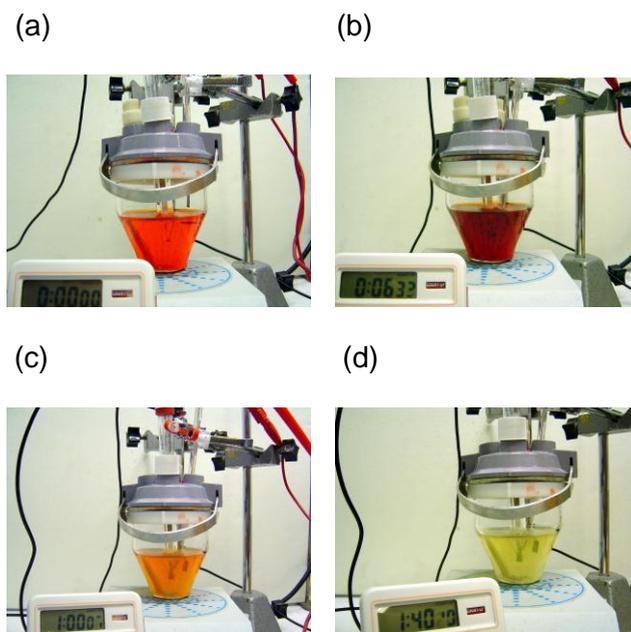
Como es de esperar, la banda correspondiente al grupo azo (centrada a 486 nm) prácticamente ya no se observa en ningún caso. Sin embargo, en la zona ultravioleta de los espectros (200-300 nm) se aprecian diferencias notables, sobre todo en los espectros correspondientes a la oxidación, tal y como se ha explicado anteriormente.

### **Medio cloruro sódico:**

La decoloración observada cuando se emplea NaCl como electrolito puede apreciarse en la Figura 8.26. En ella se presentan una serie de fotografías tomadas en distintos puntos de una electrólisis de oxido-reducción a 125 mA cm<sup>-2</sup> en el momento inicial, minutos después

---

de comenzar el proceso, en el momento de decoloración y al final del proceso. Únicamente se muestran las imágenes correspondientes a la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  por ser el proceso que mejores resultados cinéticos presenta en presencia de este electrolito.



**Figura 8.26.** Grado de decoloración obtenida en las distintas fases del proceso de oxido-reducción a del C.I. Reactive Orange 4 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . (a) Antes del proceso;  $Q = 0 \text{ Ah L}^{-1}$ ; (b) Oscurecimiento inmediatamente después de dar comienzo el proceso;  $Q = 0.4 \text{ Ah L}^{-1}$ ; (c) Momento de decoloración estimado;  $Q = 4.97 \text{ Ah L}^{-1}$ ; (d) Decoloración 40 minutos después del punto estimado como decoloración completa;  $Q = 7.6 \text{ Ah L}^{-1}$ . Electrolito NaCl 0.1M. Concentración inicial de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ .

Por lo general, tiene lugar un acusado oscurecimiento inicial en los primeros minutos de electrólisis (Fig. 8.26-b). Esto es debido a un desplazamiento de la banda de absorción situada en el visible como resultado del ataque inicial al cromóforo. Este comportamiento también es observado en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, se observa una eliminación del color progresiva (Fig. 8.26-c y Fig. 8.26-d). La diferencia con los resultados correspondientes al empleo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  viene dada por el valor de carga necesaria para obtener dicha decoloración. Así, por ejemplo, mientras que en la oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se necesita una carga de  $74 \text{ Ah L}^{-1}$  (Tabla 8.7), en el caso de usar  $\text{NaCl}$  únicamente se requiere una carga de  $4.97 \text{ Ah L}^{-1}$  (Tabla 8.8).

Según lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico [22], una de las condiciones mínimas en la estima del tratamiento de vertidos es que el color sea inapreciable tras realizar una dilución 1:40, 1:30 o 1:20. Pese a que en el momento de decoloración la disolución de colorante muestra cierta coloración (independientemente del electrolito utilizado), la correspondiente dilución 1:10 de la disolución no muestra coloración alguna con lo que la aplicación de este proceso es viable a la hora de cumplir con lo establecido en dicho Reglamento.

### **8.3.6. ANÁLISIS DE LA DISOLUCIÓN Y DE LA SUPERFICIE DEL CÁTODO TRAS LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA.**

Tras el proceso de reducción, independientemente de la densidad de corriente aplicada, se observó la aparición de un depósito oscuro

---

sobre la superficie del cátodo (Figura 8.27). Con la intención de comprender mejor éste fenómeno se realizó un estudio más detallado del principal intermedio generado en disolución durante este proceso así como del depósito que aparece sobre la superficie del cátodo empleando para ello distintas técnicas.

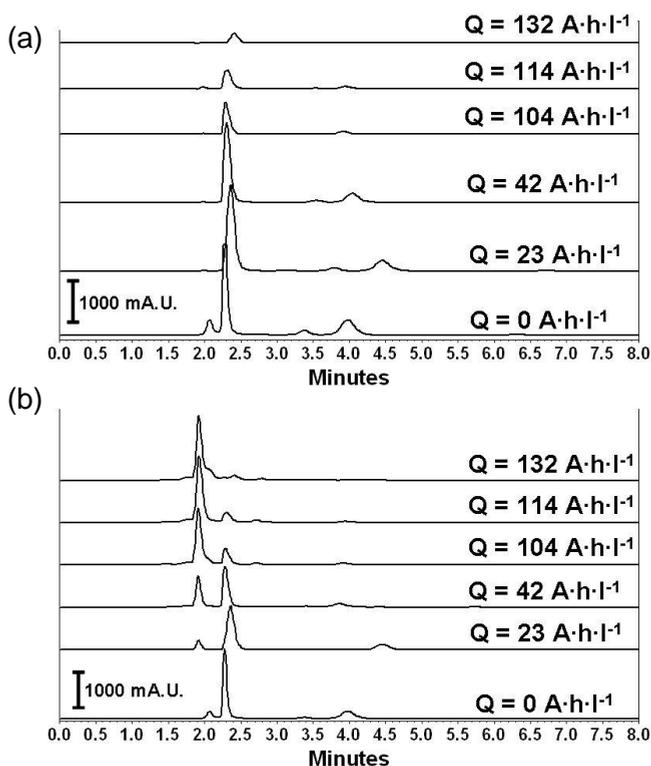


**Figura 8.27.** Estado del cátodo de acero inoxidable tras el proceso de reducción electroquímica.

### **8.3.6.1. ANÁLISIS DE LA DISOLUCIÓN MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)**

La Figura 8.28-a muestra la evolución del pico cromatográfico del C.I. Reactive Orange 4, detectado a 486 nm y con un  $t_R = 2.3$  minutos.

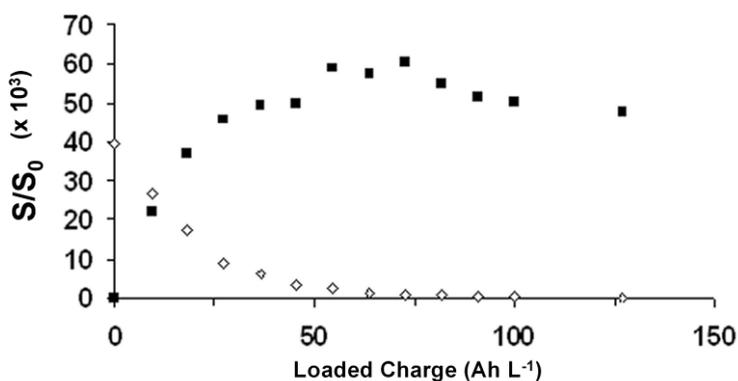
Puede verse cómo, a medida que aumenta la carga específica, el área del pico cromatográfico (S) correspondiente al C.I. Reactive Orange 4 disminuye hasta su completa desaparición.



**Figura 8.28.** Evolución de los cromatogramas obtenidos para una disolución de C.I. Reactive Orange 4 en concentración  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito durante el proceso de reducción electroquímica a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ .

(a) Cromatogramas detectados a  $486 \text{ nm}$ ; (b) Cromatogramas detectados a  $246 \text{ nm}$

Al mismo tiempo, tiene lugar el aumento progresivo del área cromatográfica del pico cromatográfico asociado a un intermedio generado durante la electrólisis ( $t_R = 1.9 - 2.0$  minutos). Este pico se detecta a  $246 \text{ nm}$  (presenta, por lo tanto, un carácter aromático). La Figura 8.28-b muestra la evolución de dicho pico.



**Figura 8.29.** Evolución de las áreas cromatográficas de los picos correspondientes al C.I. Reactive Orange 4, detectado a 486 nm, (▼) y al intermedio generado durante la reducción electroquímica, detectado a 246 nm, (■). Disolución de C.I. Reactive Orange 4 0.8 g L<sup>-1</sup> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M como electrolito. Densidad de corriente: 250 mA cm<sup>-2</sup>.

Este comportamiento se observa claramente en Figura 8.29. En ella se representa la variación del área normalizada del pico cromatográfico observado a 486 nm (lo que nos da una idea de la concentración de colorante en disolución con el grupo azo intacto) frente a la carga específica. Como puede verse, el proceso de reducción es capaz de degradar completamente las estructuras tipo azo del colorante. Por otra parte, se representa la variación del área normalizada del principal pico cromatográfico observado cuando la longitud del detector es 246 nm. La formación del intermedio asociado a dicho pico presenta un incremento hasta mantenerse en concentración constante a partir de un valor de carga en torno a 100 Ah

L<sup>-1</sup>. Este punto, además, coincide con el momento en que la concentración de C.I. Reactive Orange 4 sin degradar es prácticamente nula.

### 8.3.6.2. ANÁLISIS DE LA DISOLUCIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Con la intención de determinar la naturaleza de éste intermedio generado durante el proceso de reducción, se realizaron estudios con determinados productos comerciales cuya estructura química es similar a la de aquéllos intermedios que se plantean como posibles fragmentos resultantes de la ruptura de la molécula de C.I. Reactive Orange 4. El estudio se basó en una comparación de los cromatogramas y de los espectros UV-Visible de cada compuesto con los correspondientes al intermedio generado tras la reducción del C.I. Reactive Orange 4.

**Tabla 8.11.** Relación de compuestos comerciales estudiados con sus tiempos de retención correspondientes y el grado de similitud de su espectro UV-Visible con el del intermedio generado tras la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4.

Compuesto	Tiempo de retención (t <sub>R</sub> )	Grado de similitud (%)	
		125 mA cm <sup>-2</sup>	250 mA cm <sup>-2</sup>
Ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico	1.65	99.00	98.14
Ácido 2-naftalenamino-1-sulfónico	8.28	94.90	95.46
Clorotriazina	2.68	90.70	87.65

**Tabla 8.11.** (Continuación) Relación de compuestos comerciales estudiados con sus tiempos de retención correspondientes y el grado de similitud de su espectro UV-Visible con el del intermedio generado tras la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4.

Compuesto	Tiempo de retención ( $t_R$ )	Grado de similitud (%)	
		125 mA cm <sup>-2</sup>	250 mA cm <sup>-2</sup>
Amarante	4.83	78.03	72.74
Ácido 1, 5-naftalendisulfónico	1.91	70.03	58.77
2-cloro-4, 6-diamino-1, 3, 5-triazina	6.82	64.81	53.52
Acido 2-naftalensulfónico	14.01	63.03	53.34
1, 3-dihidroxinaftaleno	11.2	59.15	48.57

En la Tabla 8.11 se resume la información referente a los tiempos de retención y al grado de similitud de los espectros UV-Visible. Esto permitió establecer una primera idea sobre el/los principal/es fragmento/s generados durante éste tratamiento electroquímico.

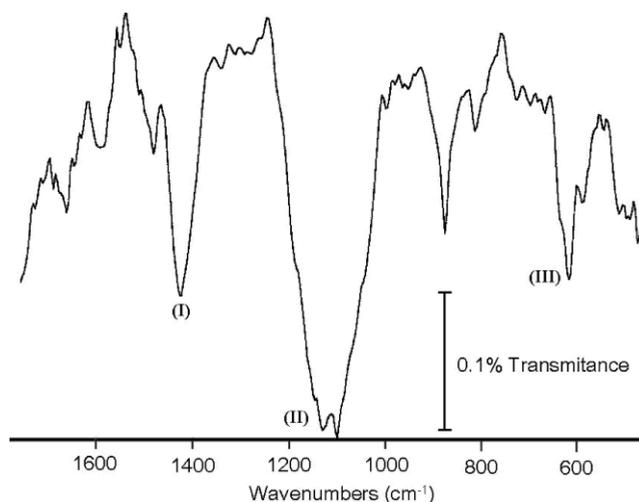
Pudo comprobarse que, de todos los compuestos estudiados, el ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico es el que presenta una mayor similitud con el intermedio resultante de la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4.

### **8.3.6.3. CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO FORMADO SOBRE LA SUPERFICIE DEL CÁTODO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR)**

Debido a que se produce una desactivación parcial del cátodo de acero inoxidable en la reducción del C.I. Reactive Orange 4 debido a la aparición de un depósito marrón, se decidió analizar la naturaleza de éste mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). En este caso, se ha utilizado un ATR vertical. El espectro se muestra en la Figura 8.30.

El espectro de infrarrojo reveló una banda intensa en torno a  $1400\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de tensión del enlace C=C. Además, se observa una banda amplia situada entre  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de anillos aromáticos. Las bandas con número de onda superior a  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponden también a bandas de compuestos orgánicos.

Por lo tanto, el depósito estudiado tiene naturaleza orgánica y muy posiblemente se encuentre formado por una especie con estructura aromática.



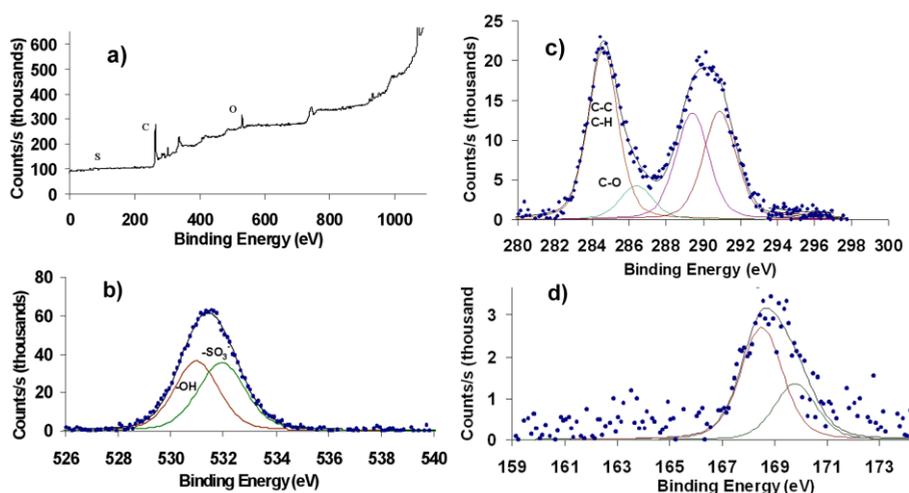
**Figura 8.30.** Espectro de infrarrojo en modo ATR vertical del depósito observado sobre la superficie del cátodo de acero inoxidable tras una reducción electroquímica. Resolución:  $8\text{ cm}^{-1}$ . 400 barridos. Prisma de KRS 5. Concentración inicial de colorante:  $0.8\text{ g L}^{-1}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5\text{ M}$  como electrolito. Carga total pasada:  $227\text{ Ah L}^{-1}$ . Compartimentos anódico y catódico separados mediante membrana catiónica.

Por otra parte, las bandas situadas entre  $900$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , son características de óxidos metálicos. En concreto la banda que aparece alrededor de  $590\text{ cm}^{-1}$  corresponde al óxido de hierro ( $\text{FeO}$ ) [23]. El espectro infrarrojo confirma por tanto la presencia de óxido de hierro en la superficie del electrodo.

#### **8.3.6.4. CARACTERIZACIÓN DEL DEPÓSITO FORMADO SOBRE LA SUPERFICIE DEL CÁTODO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).**

La aplicación de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) aporta información relevante sobre la composición de la superficie del depósito observado sobre el cátodo tras la reducción electroquímica. La Figura 8.31-a muestra el espectro XPS general obtenido. De su estudio se confirma la presencia de C, O, S y Cl entre otros elementos en cantidades traza. Posteriormente, la obtención de espectros más específicos en las regiones de energía del elemento de interés permite determinar la composición química de la superficie (Figuras 8.31-b-d).

En el análisis por FTIR-ATR se detectó hierro en forma de óxido (FeO) mientras que el análisis realizado mediante XPS no muestra indicios de la presencia de éste elemento tal y como puede verse en el espectro general (survey). Esto es debido a que la técnica de XPS se caracteriza por ser un método de caracterización de superficies cuya profundidad de información se sitúa en torno a los 5 nm aproximadamente mientras que la técnica de FTIR-ATR ofrece una profundidad del análisis del orden de la micra. Esto se traduce en que la información obtenida mediante FTIR-ATR es menos representativa de la superficie del depósito observado en el cátodo ya que, considerando el poco espesor de éste, muy posiblemente nos esté aportando también información sobre la composición superficial del sustrato de acero inoxidable.



**Figura 8.31.** Espectro XPS del depósito de la superficie del cátodo tras la reducción electroquímica del colorante C.I. Reactive Orange 4. Concentración C.I. Reactive Orange 4:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito. Carga total pasada:  $227 \text{ A h L}^{-1}$ . Compartimentos anódico y catódico separados mediante membrana catiónica. (a) Espectro XPS general, (b) Espectro XPS de alta resolución obtenido en la región O1s, (c) Espectro XPS de alta resolución obtenido en la región C1s, (d) Espectro XPS de alta resolución obtenido en la región S 2p.

Además hay que destacar el hecho de que no se ha detectado ninguna contribución del entorno atómico del N1s (alrededor de 400 eV) ni en el espectro general (Fig. 8.31-a) ni tampoco en el espectro de alta resolución realizado en la zona comprendida entre 395 y 408 eV. Esto significa, por lo tanto, que no existen evidencias de que el depósito formado sobre la superficie del cátodo se componga de fragmentos procedentes de la molécula de colorante con grupos azo ni diclorotriazínicos.

Se descarta también la presencia de aminas aromáticas en la composición del depósito que pudieran proceder de la hidrogenación del grupo azo durante el proceso de reducción electroquímica. Considerando estos datos, es posible que la ruptura de la molécula tenga lugar por el enlace -N=N- y/o el nitrógeno unido a uno de los grupos naftaleno.

La Fig. 8.31-b muestra el espectro XPS de alta resolución deconvolucionado obtenido en la región O1s. En ella se aprecian dos picos solapados a 531.0 eV y 531.9 eV. Esto indica la presencia de grupos hidroxilo y grupos sulfonato tal y como se muestra en la Tabla 8.12. El espectro XPS llevado a cabo entre 280 eV y 300 eV muestra el entorno atómico del C1s (Fig. 8.31-c). En éste caso, se aprecian dos picos cuya deconvolución da lugar a cuatro contribuciones. La primera contribución se sitúa a 284.6 eV, correspondiente a los enlaces C-C y C-H presentes en los anillos naftalénicos de la molécula de colorante.

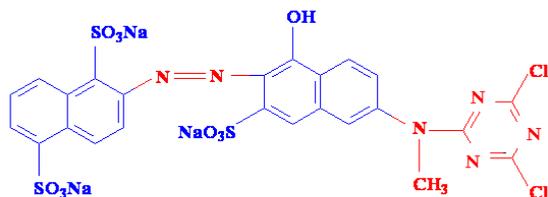
La señal detectada a 286.4 eV es debida a enlaces C-OH. Por último, la tercera y la cuarta contribución se encuentran en torno a 289.4 eV y 290.9 eV y son resultado de la presencia de carbonatos y policarbonatos, respectivamente, en la superficie del depósito.

La Fig. 8.31-d corresponde al espectro XPS obtenido en el entorno atómico del S2p<sub>3/2</sub>. Se observa un doblete de acoplamiento spin-órbita a 168.5 y 169.8 eV. Este acoplamiento es debido a la presencia de grupos sulfonato en la composición del depósito (ver Tabla 8.12)

**Tabla 8.12.** Energías de ligadura de los niveles de transición de diversos elementos presentes en la superficie del depósito.

Elemento	Nivel	Energía de ligadura (eV)	Especie correspondiente	Referencia
O	1s	531.0	-OH	[24, 25]
		531.9	R-SO <sub>3</sub> Na	[25, 26]
C	1s	284.6	-C-C- ; -C-H-	[27, 28]
		286.4	-C-OH	[29-32]
		289.4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	[33-35]
		290.9	policarbonatos	
		S	2p	168.5
169.8				

Así, si consideramos la estructura del colorante y todo lo comentado anteriormente, el depósito estaría formado por los fragmentos naftalénicos de la molécula, tal y como se muestra en la parte azul del Esquema 2. Las estructuras nitrogenadas, esto es, el grupo azo y el grupo diclorotriazínico no formarían parte de éste depósito.



**Esquema 8.2.** Posibles fragmentos de la molécula de colorante C.I. Reactive Orange 4 responsables del depósito aparecido sobre la superficie del cátodo tras el proceso de reducción electroquímica.

A continuación se resumen las principales conclusiones extraídas del estudio de la degradación electroquímica del C.I. Reactive Orange 4 en una célula tipo H:

1. La densidad de corriente aplicada es un factor importante que determina el grado de oxidación y mineralización que tiene lugar. Así, a densidades corrientes menores los resultados de COT y DQO revelan la generación de especies altamente oxidadas. Al aumentar la densidad de corriente tiene lugar una mayor mineralización. Esto está basado en la mayor polarización a la que está sometido el electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt.

2. Esta mayor polarización favorece la reacción de generación de oxígeno contribuyendo así a una disminución en los valores de eficiencia.

3. Mediante Espectroscopía UV-Visible se ha confirmado la eliminación del color en todos los procesos estudiados. Además, tras la oxidación y la oxido-reducción, se ha observado una disminución significativa de las bandas de absorción situadas en la zona UV indicando que se están degradando estructuras aromáticas. No es el caso de la reducción. Esto último también ha sido confirmado mediante espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR).

4. Las cinéticas de decoloración son de pseudo-primer orden en todos los casos. El proceso de oxido-reducción ha resultado ser el que antes decolora, independientemente de la densidad de corriente

---

aplicada. No obstante, cualquiera de los procesos estudiados sería viable en función de lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

5. El análisis mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Espectroscopía UV-Visible, Espectroscopía Infrarroja (FTIR) y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X ha permitido determinar las principales zonas de ruptura de la molécula de colorante durante el proceso de reducción. Se ha postulado la generación de un intermedio con estructura molecular bastante similar al ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico.

### 8.3.7. REFERENCIAS

- [1] Ch. Comninellis y C. Pulgarin , J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 703.
- [2] Ch. Comninellis, G. Chen, Electrochemistry for the Environment, Springer, New York (2010).
- [3] L.S. Andrade, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, J. Hazard. Mater. 153 (2007) 252.
- [4] M. Panizza, G. Cerisola, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 83.
- [5] E. Chatzisyneon, N.P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, J. Hazard. Mater. 137 (2006) 998.
- [6] Y. Wang, B. Gu, W. Xu, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1159.
- [7] A.E. Greenberg, T.R. Rhodes, L.S. Clesceri, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> ed., American

- 
- Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA (1998).
- [8] A.R. Bowers, Toxicity Reduction in Industrial in Industrial Effluents. P.W. Lankford, W.W. Eckenfelder, Jr Editores. Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [9] W. Stumm y J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, second ed. John Wiley & Sons, New York (1981).
- [10] A. Arques, A. M. Amat, A. García-Ripoll, R. Vicente, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 447.
- [11] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [12] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (2000).
- [13] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 616.
- [14] G. Sócrates, Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- [15] D. Rajkumar, B. Joo Song, J. Guk Kim, Dyes Pigments 72 (2007) 1.
- [16] A. fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, Dyes Pigments 61 (2004) 287.
- [17] C-T. Wang, W-L. Chou, Y-M. Kuo, F-L. Chang, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 16.
-

- [18] D. Rajkumar, J.G. Kim, K. Palanivelu, Chem. Eng. Technol. 28 (2005) 98.
- [19] N.N. Rao, K.M. Somasekhar, S.N. Kaul, L. Szpyrkowicz, J. Chem. Technol. Biotechnol. 76 (2001) 1124.
- [20] M. Panizza, M. Delucchi, G. Cerisola, J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 357.
- [21] M. Muthukumar, M. Thalamadai Karuppiah, G. Bhaskar Raju, Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 198.
- [22] Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. B.O.E. núm. 103, pág.15500.
- [23] A. Bewick, M. Kalaji, G. Larramona, J. Electroanal. Chem. 318 (1991) 207.
- [24] C.R. Grahmann, M.E. Pilleux, V.M. Fuenzalida, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1601.
- [25] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr., X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, The National Institute of Standards and Technology, U.S. Secretary of Commerce, 2002, <http://www.srdata.nist.gov/xps>.
- [26] C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perking-Elmer Corporation (1979).
- [27] F. Beguin, I. Rashkov, N. Manolova, R. Benoit, R. Erre, S. Delpeux, Eur. Polym. J. 34 (1998) 905.

- 
- [28] A. Hamwi, C. Latouche, J. Dupuis, R. Benoit, V. Marchand, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 991.
- [29] R. Benoit, C.N.R.S. Orléans, Y. Durand, B. Narjoux, G. Quintana, Y. Georges, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, La Surface, Thermo Electron Corporation, Thermo Electron France, <http://www.lasurface.com/>
- [30] C.A. Olsson, S.E. Hornstrom, Corros. Sci. 36 (1994) 141.
- [31] J.M. Burkstrand, J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 363.
- [32] J.W. Rogers Jr, J.A. Kelber, M.A. Hederson, J.M. White, Appl. Surf. Sci. 35 (1988) 423.
- [33] W.J. Landis, J.R. Martin, J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984) 1108.
- [34] J.S. Hammond, J.W. Holubka, J.E. Devries, R.A. Duckie, Corros. Sci. 21 (1981) 239.
- [35] M.M. Gorelova, V.Y. Levin, I.L. Dubchak, A.A. Zhdanov, L.I. Makarova, et al., Vysokomol. Soedin., Ser. A 31 (1989) 588.
- [36] R. Holm, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Department of Applied Physics, Bayer AG, Leverkusen, Alemania.
- [37] J.C. Lin, S.L. Cooper, Biomater. 16 (1995) 1017.
- [38] R. Molina, J.P. Espinós, F. Yubero, P. Erra, A.R. González-Elipse, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1417.

#### **8.4. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4 EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA**

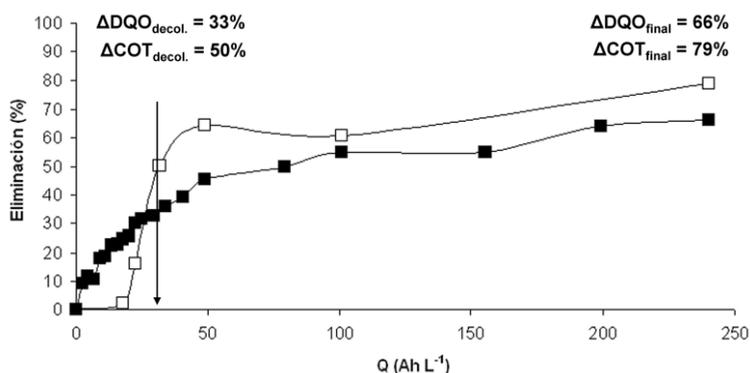
A continuación, se expondrán los resultados correspondientes al tratamiento electroquímico del C.I. Reactive Orange 4 obtenidos con una célula filtro prensa. El objetivo de esta parte del estudio es comprobar la posibilidad del escalado de los ensayos anteriores a un reactor con un volumen mayor.

En este caso, únicamente se estudiaron los procesos llevados a cabo a una densidad de corriente de  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  por ser los que mejores resultados de eficiencia ofrecieron en los ensayos previos realizados en célula tipo H.

##### **8.4.1. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN LA MINERALIZACIÓN Y EN LA OXIDACIÓN DEL C.I. REACTIVE ORANGE 4**

Tal y como se detalla en el apartado 7.5.2.1. de la sección de “Métodos y Dispositivo Experimental”, la célula filtro prensa presenta una mayor capacidad lo que permite, entre otras cosas, llevar a cabo la toma de un mayor número de muestras. Por lo tanto, es posible realizar un estudio más detallado del grado de mineralización y de oxidación que tiene lugar a lo largo del proceso electroquímico aplicado.

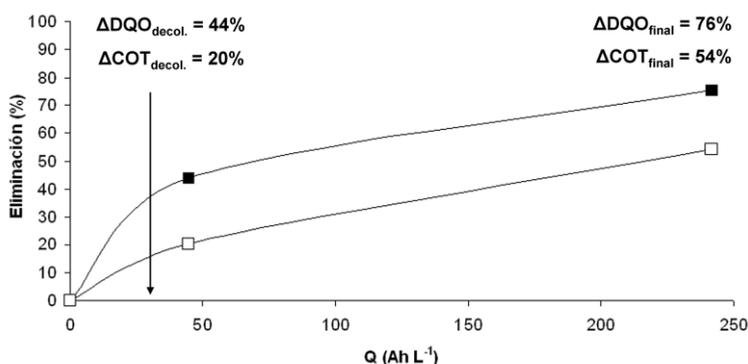
La Figura 8.32 muestra la evolución de COT y DQO observada para el proceso de oxidación.



**Figura 8.32.** Evolución de COT (□) y DQO (■) durante la oxidación electroquímica del C.I. Reactive Orange 4 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como electrolito. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada:  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ .

Como puede verse, hay un importante descenso de COT entre 25 y  $50 \text{ Ah L}^{-1}$  punto a partir del cual permanece prácticamente constante, si bien se observa una ligera disminución al final de la electrólisis. La DQO, sin embargo, presenta una disminución progresiva a lo largo de todo el proceso. Esto puede ser evaluado mediante la relación DQO/COT calculada en dos puntos significativos de la electrólisis: el momento de decoloración completa y el final de la electrólisis. Así, se ha obtenido un incremento de esta relación de  $+0.19 \text{ moles O}_2 / \text{mol C}$ . Esto significa que, durante el transcurso de la electrólisis, la velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos en disolución cada vez está menos favorecida. No obstante, a la vista de los porcentajes finales de eliminación de COT y DQO y de resultados cromatográficos que se expondrán en apartados posteriores, estos compuestos orgánicos, aunque son poco oxidables, sí presentan una mayor tendencia a ser mineralizados.

El caso de la oxido-reducción se observa en la Figura 8.33. A lo largo de este proceso, tiene lugar una disminución de DQO algo más acusada que de COT. Esto se traduce en una mayor generación de intermedios donde el estado de oxidación es más positivo que el inicial (de ahí un descenso mayor de DQO) pero que no llegan a ser totalmente degradados a  $\text{CO}_2$  lo que indica que son estables en disolución.

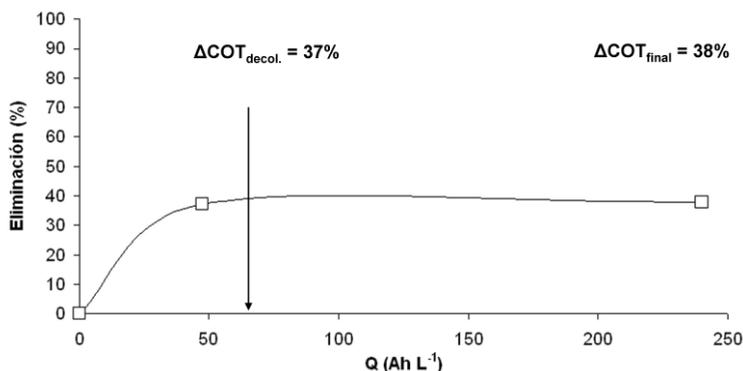


**Figura 8.33.** Evolución de COT (□) y DQO (■) durante la oxido-reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como electrolito. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada:  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ .

La relación DQO/COT (moles de  $\text{O}_2$  / mol C) en este caso pasa de 0.83 en el momento de decoloración a un valor de 0.63 al final de la electrólisis confirmando así la presencia de compuestos oxidados que son estables en disolución.

Por último, en la Figura 8.34 se muestra la evolución de COT para el caso de la reducción electroquímica. Por ser un proceso de reducción, no se muestra la evolución de DQO puesto que la muestra

no sufre ningún proceso de oxidación. De hecho, no se observa una disminución de DQO considerable.



**Figura 8.34.** Evolución de COT (□) durante la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como electrolito. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada:  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ .

La disminución de COT durante la reducción tiene lugar principalmente en los primeros estadios del tratamiento permaneciendo prácticamente invariable a partir de una carga de  $50 \text{ Ah L}^{-1}$ . Esta disminución es menor que en el caso de la oxidación y de la oxido-reducción por lo que podría decirse que el proceso de reducción es el menos eficaz a la hora de degradar la molécula de colorante y posteriores intermedios.

Es importante destacar que los porcentajes de eliminación de COT y DQO observados en éste apartado muestran la misma pauta observada en los resultados obtenidos en célula tipo H (apartado 8.3.)

#### **8.4.2 EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO (ECP) Y EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO POR UNIDAD DE DQO INICIAL (ECP/DQO<sub>0</sub>)**

Al igual que se hizo en el apartado 8.3.2., se mostrarán en éste caso los resultados correspondientes a la oxidación y a la oxido-reducción. De nuevo se consideraron dos puntos representativos de las electrólisis: el momento estimado de decoloración completa y el final de la electrólisis ( $Q_{\text{final}} = 240 \text{ Ah L}^{-1}$ ).

Los resultados de eficiencia en corriente promedio (ECP) se presentan en la Tabla 8.13. En este caso, el proceso de oxidación muestra valores ligeramente superiores que la oxido-reducción tanto en el momento de decoloración completa como al final de la electrólisis si bien es cierto que la diferencia existente no resulta muy significativa.

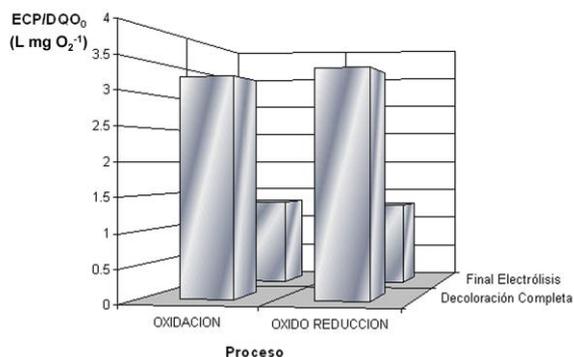
Podría decirse, por lo tanto, que el empleo de la célula filtro prensa mejora la electroactividad del ánodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt en la degradación del C.I. Reactive Orange 4 por medio de la oxidación (con respecto al empleo de la célula tipo H). El régimen turbulento de esta célula electroquímica, la distribución homogénea del potencial, la baja caída óhmica y el empleo de Ti expandido como soporte en el diseño del electrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt (lo que evita el llamado “efecto burbuja”) son algunos de los factores que favorecen el transporte de materia ayudando así al proceso de degradación.

Por otra parte, se observa de nuevo que los valores de ECP son mayores en el momento de decoloración que al final de la electrólisis.

**Tabla 8.13.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) obtenidos para los procesos de oxidación y oxido-reducción llevados a cabo en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en una célula filtro prensa. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada:  $240 \text{ A h L}^{-1}$ .

Proceso	Momento de electrólisis	ECP
Oxidación	Decoloración completa	1.91
	Final de la electrólisis	0.78
Oxido-reducción	Decoloración completa	1.67
	Final de la electrólisis	0.64

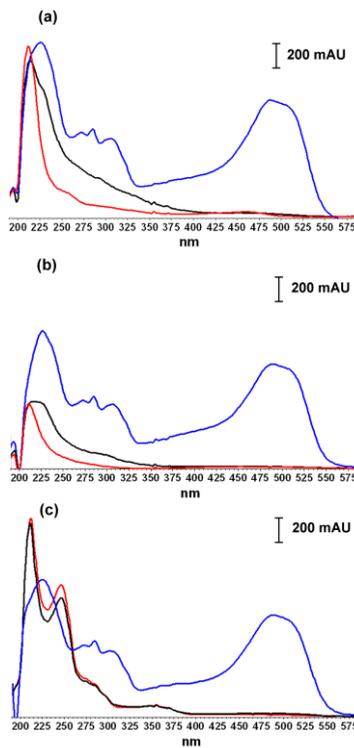
En la Figura 8.35 se representa la variación de ECP/DQO<sub>0</sub> en el momento de decoloración y al final de la electrólisis. Tanto oxidación como óxido-reducción ofrecen resultados similares.



**Figura 8.35.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO (ECP/DQO<sub>0</sub>) obtenidos tras los procesos de oxidación y oxido-reducción en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M como electrolito en un reactor filtro prensa. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Carga total pasada:  $240 \text{ A h L}^{-1}$ .

### 8.4.3. VALORACIÓN DE LA DECOLORACIÓN OBTENIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La decoloración y degradación del C.I. Reactive Orange 4 en la célula filtro prensa también ha sido estudiada empleando la Espectroscopía Ultravioleta-Visible.

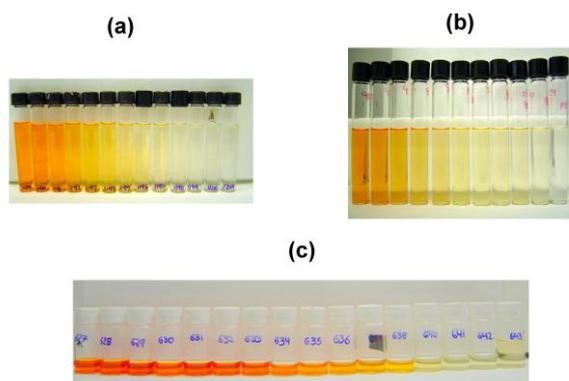


**Figura 8.36.** Evolución del espectro UV-Visible. (—) espectro UV-Visible de la disolución de colorante inicial,  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ ; (—) espectro UV-Visible de una muestra tomada a una valor de carga de  $Q \sim 45 \text{ Ah L}^{-1}$ ; (—) espectro UV-Visible de la muestra final. (a) Oxidación. (b) Oxido-reducción. (c) Reducción.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito en todas las electrólisis.

La Figura 8.36 muestra la evolución espectroscópica observada para los tres casos estudiados: oxidación (Fig. 8.36-a), oxido-reducción (Fig. 8.36-b) y reducción (Fig. 8.36-c). En los tres casos se muestran los espectros UV-Visible correspondientes a la disolución inicial de colorante, a un valor de carga intermedio y al final de las electrólisis tras haber aplicado una carga total de 240 Ah L<sup>-1</sup>.

En todos los casos la banda situada a 486 nm (banda asociada al grupo cromóforo de la molécula, grupo azo) desaparece totalmente. Este resultado también ha sido observado en el caso de emplear una célula tipo H (ver Fig. 8.17 y 8.18). En los espectros correspondientes a una carga intermedia, ya se distinguen bandas diferentes en la región ultravioleta. Mientras que la oxidación y la oxido-reducción son capaces de eliminar gran parte de estas estructuras aromáticas y heteroaromáticas, el proceso de reducción presenta un incremento de la intensidad de las bandas situadas en la zona ultravioleta. Este comportamiento también se observó en el caso de la reducción en célula tipo H e implica la generación de especies intermedias de carácter aromático como resultado de la degradación de la molécula de colorante. Podemos decir, además, que estas especies no son mineralizadas sino que permanecen estables en disolución.

La decoloración obtenida para cada caso puede apreciarse en la Figura 8.37.

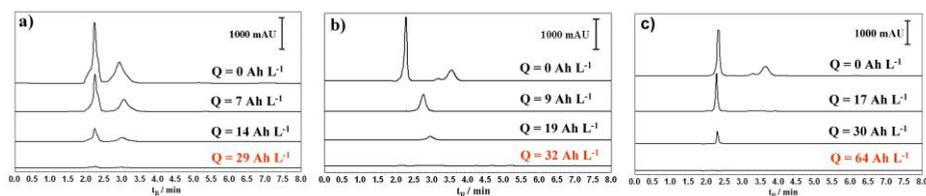


**Figura 8.37.** Decoloración obtenida tras los procesos de (a) oxido-reducción; (b) oxidación y (c) reducción del C.I. reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en una célula filtro prensa.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito en todas las electrólisis.

#### 8.4.4 ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC). CINÉTICA DE DECOLORACIÓN

El progreso de la degradación y la decoloración obtenidas durante las distintas electrólisis del C.I. Reactive Orange 4 realizadas en un reactor filtro prensa también fue estudiado mediante la técnica de HPLC.

En la Figura 8.38 se muestra la evolución de los cromatogramas obtenidos a una longitud de onda de  $486 \text{ nm}$  para los procesos de oxido-reducción (Fig. 8.38-a), oxidación (Fig. 8.38-b) y reducción (Fig. 8.38-c). Esta longitud de onda, tal y como se detalla en apartados anteriores, está asociada con la banda de máxima absorción del grupo cromóforo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) observada en el espectro UV-Visible.



**Figura 8.38.** Evoluciones cromatográficas obtenidas durante el tratamiento electroquímico del C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito. Cromatogramas registrados a  $\lambda=486 \text{ nm}$ . (a) Oxidoreducción; (b) Oxidación; (c) Reducción.

Los valores de carga indicados en color rojo corresponden a la carga necesaria para obtener una decoloración completa. Los cromatogramas iniciales muestran un pico con un tiempo de retención en torno a 2.3 minutos que corresponde al colorante sin degradar. A medida que la carga específica aplicada aumenta se observa una clara disminución del área de dicho pico cromatográfico hasta su completa desaparición. Por lo tanto, podemos concluir que en los tres procesos estudiados se obtiene una decoloración completa de la disolución de colorante inicial.

La cinética de decoloración obtenida para los tres casos corresponde a una cinética de pseudoprimer orden. En la Tabla 8.14. se muestran las ecuaciones resultantes del análisis cinético junto con los factores de determinación correspondientes.

**Tabla 8.14.** Ecuaciones resultantes del ajuste obtenido para el modelo cinético de pseudo-primero orden. Se muestran, además, los coeficientes de determinación así como los valores de carga específica necesaria para la decoloración completa.  $S_0$  y  $S$  son las áreas inicial y a cualquier valor de carga del pico cromatográfico asociado al colorante. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$

Proceso	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = a \cdot Q + b$	$R^2$	$Q_{\text{deco l.}} (\text{Ah L}^{-1})$ ( $S=0.01S_0$ )
Oxidación	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.153 \cdot Q + 0.143^a$	0.991	31.2
Oxido-Reducción	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.130 \cdot Q + 0.142^b$	0.990	29.2
	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.343 \cdot Q + 5.420^c$	0.999	
Reducción	$\text{Ln} \frac{S}{S_0} = -0.076 \cdot Q + 0.277^a$	0.968	64.2

<sup>a</sup> Calculated from  $Q = 0$  to  $Q = 240 \text{ Ah L}^{-1}$

<sup>b</sup> Calculated from  $Q = 0$  to  $Q = 25 \text{ Ah L}^{-1}$

<sup>c</sup> Calculated from  $Q = 25$  to  $Q = 240 \text{ Ah L}^{-1}$

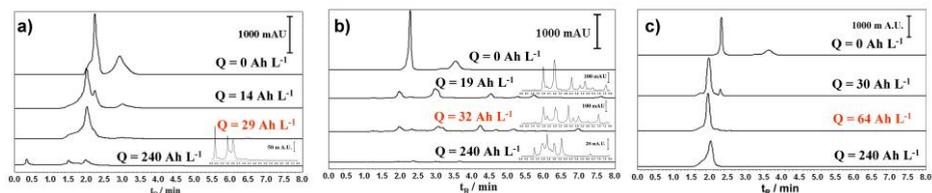
A partir de dichas ecuaciones se determinaron los valores teóricos de carga específica necesarios para obtener una decoloración completa, esto es, el momento en el cual se ha obtenido un 99 % de degradación de la molécula de colorante con el grupo azo (grupo cromóforo) intacto. Según estos resultados, el proceso de reducción

necesita el doble de carga que los procesos de oxido-reducción y oxidación para obtener una decoloración completa.

Atendiendo a los resultados mostrados en la Tabla 8.14, es destacable el comportamiento observado en la oxido-reducción donde se observan dos tendencias claramente diferenciadas. Hasta un valor de carga en torno a  $25 \text{ Ah L}^{-1}$  el proceso de oxido-reducción presenta una constante de velocidad de decoloración ( $K_{\text{app}} = 0.130 \text{ L A}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) similar a la del proceso de oxidación ( $K_{\text{app}} = 0.153 \text{ L A}^{-1}\text{h}^{-1}$ ). A partir de  $25 \text{ Ah L}^{-1}$ , la constante de velocidad de decoloración aumenta. Esto no es un hecho sorprendente si consideramos que este aumento sucede a un valor de carga prácticamente igual a aquél en que tiene lugar una decoloración completa ( $29 \text{ Ah L}^{-1}$ ). El motivo es porque únicamente queda en disolución un 1 % de colorante con su grupo azo intacto.

En el caso de la oxidación, pese a presentar un valor teórico de carga específica de decoloración similar al de la oxido-reducción, se observó una única tendencia en la cinética de decoloración. Esto nos hace pensar en un mecanismo de degradación de la molécula distinto al del proceso de oxido-reducción.

En la Figura 8.39 se muestran las evoluciones cromatográficas para los procesos de oxido-reducción (Fig. 8.39-a), oxidación (Fig. 8.39-b) y reducción (Fig. 8.39-c) obtenidas a 258 nm.



**Figura 8.39.** Evoluciones cromatográficas obtenidas durante el tratamiento electroquímico del C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$  como electrolito. Cromatogramas registrados a  $\lambda=258 \text{ nm}$ . (a) Oxido-reducción; (b) Oxidación; (c) Reducción.

Los cromatogramas fueron obtenidos a una longitud de onda de  $258 \text{ nm}$  y corresponden a diferentes valores de carga específica. Además de los cromatogramas correspondientes al momento de decoloración se incluyen los cromatogramas de la disolución final ( $240 \text{ Ah L}^{-1}$ ). Al aumentar la carga, el pico cromatográfico inicial detectado a  $2.3$  minutos desaparece para generar una serie de picos cromatográficos con distintos tiempo de retención. A juzgar por el pico cromatográfico que aparece en el proceso de reducción en torno a los  $2.0$  minutos, podemos concluir que tiene lugar la generación de una única especie intermedia. Esto ya se observó en las electrólisis realizadas anteriormente en la célula tipo H. En las evoluciones cromatográficas correspondientes a los procesos de oxido-reducción y oxidación se observó, en cambio, la aparición de distintos picos cromatográficos. El número de picos cromatográficos, o lo que es lo mismo, de especies intermedias generadas tras la oxidación es mayor que tras la oxido-reducción. Esto parece indicar que el mecanismo de degradación que tiene lugar durante la oxidación es más complicado.

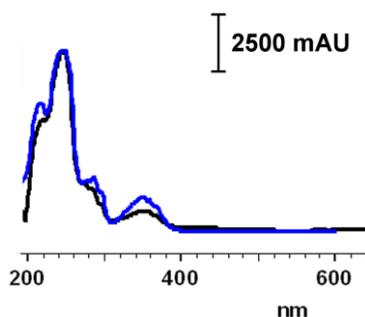
Además, si comparamos las escalas de dichos cromatogramas con los resultados de COT comentados en el apartado 8.4.1., se observa también una concordancia. En este sentido, la intensidad que presentan los picos observados en el cromatograma final de la oxido-reducción es mayor que la de los picos cromatográficos observados tras la oxidación. Esto supone que dichos intermedios se encuentran en mayor proporción que los intermedios generados tras la oxidación. Por lo tanto, se verifica el hecho de que la oxidación presente un mayor grado de mineralización que la oxido-reducción.

#### **8.4.5. ANÁLISIS DE LA DISOLUCIÓN TRAS LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA**

##### **8.4.5.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) Y ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE**

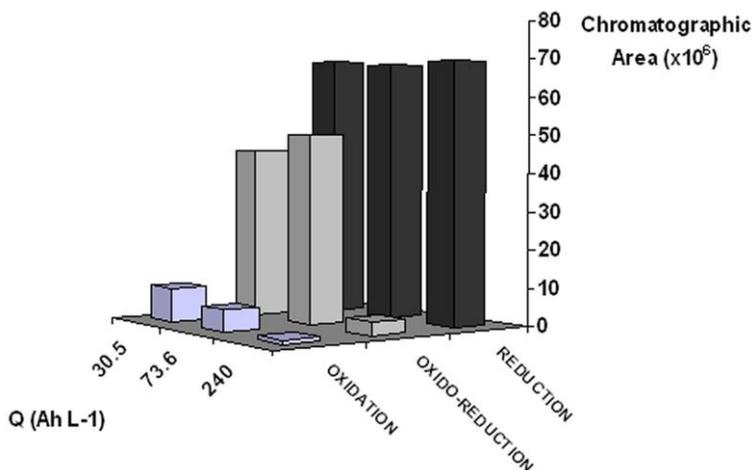
Según los resultados obtenidos mediante la técnica de HPLC y la Espectroscopía UV-Visible, parece claro, pues, que durante el proceso de reducción se genera una especie principal con carácter aromático. Al igual que se hizo en el caso de la reducción llevada a cabo en una célula tipo H (donde se observó exactamente lo mismo), se ha realizado un estudio de la naturaleza de esta especie. Para ello, se procedió de la misma manera que en el caso de la célula tipo H. Así, se llevó a cabo una comparativa, tanto cromatográfica como espectroscópica, entre los diversos compuestos comerciales enumerados en la Tabla 8.11 y el intermedio generado tras la reducción electroquímica ( $t_R = 2$  minutos).

Una vez más, considerando la similitud entre los tiempos de retención y los espectros UV-Visible, se observó que el ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico era el compuesto comercial cuya estructura parece ser la más similar a la del fragmento generado durante la reducción. En la Figura 8.40 se muestra una comparativa de los espectros UV-Visible del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico y de la especie generada durante la reducción electroquímica donde puede verse la gran similitud que existe entre dichos espectros.



**Figura 8.40.** Comparativa del espectro UV-Visible del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico (—) y del espectro UV-Visible correspondiente al intermedio generado durante la reducción electroquímica (—).

Es interesante, además, el hecho de que la generación de este intermedio tiene lugar de forma paulatina sin llegar a ser degradado en ningún momento. Esto puede verse en la Figura 8.41 dónde se representa el área correspondiente al pico cromatográfico que aparece a un tiempo de retención de 2 minutos y cuyo espectro UV-Visible es el de la Fig. 8.40. Como puede comprobarse, este intermedio también se forma durante el proceso de oxido-reducción y la oxidación (aunque en éste último caso en menor concentración). Sin embargo, en éstos dos casos una vez formado este intermedio es posteriormente degradado.



**Figura 8.41.** Evolución del área del pico cromatográfico con  $t_R = 2$  min observado en los cromatogramas registrados a  $\lambda = 258$  nm. Disolución inicial de C.I. Reactive Orange 4  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$ .

La generación de compuestos aminosulfónicos ha sido también constatada por otros autores. Así, Carliell y col. observaron la generación del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico como uno de los principales intermedios tras la decoloración biológica de aguas textiles bajo condiciones anaeróbicas. Además de este intermedio, obtuvieron también el ácido 1, 7-diamino-8-naftalen-3, 6-disulfónico [1].

Por último, cabe destacar que los resultados mostrados la Fig. 8.41 están en concordancia con los resultados de mineralización obtenidos (Fig. 8.32, 8.33 y 8.34). De acuerdo con estos resultados, el proceso de oxidación es el que presenta un mayor grado de mineralización, seguido de la oxido-reducción. La reducción es el

proceso con menor grado de mineralización. Todo ello queda reflejado en la Fig. 8.41.

#### **8.4.5.2. CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)**

Los análisis previos realizados mediante HPLC y espectroscopía UV-Visible parecen indicar que tras la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4 aparece un intermedio estable en disolución cuya estructura se asemeja bastante a la del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico. Por lo tanto, se consideró necesario un estudio más minucioso que permitiera confirmar tales resultados. Con este objetivo, se empleó la técnica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).

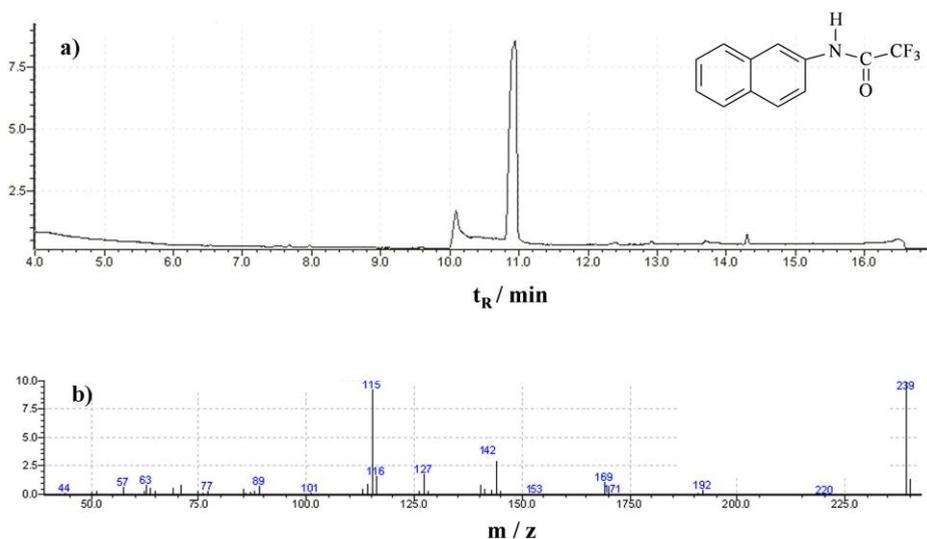
Debido a su naturaleza, los compuestos sulfónicos presentan ciertas dificultades para ser analizados mediante GC-MS debido a su pobre estabilidad térmica así como su baja volatilidad. Para solventar este problema se utiliza la técnica de la derivatización, técnica mediante la cual es posible transformar estos compuestos en derivados volátiles.

Entre los procedimientos descritos en la literatura para la transformación de los compuestos sulfónicos, aparecen la esterificación del grupo sulfónico con bisulfato de tetrabutilamonio [2], la transformación del grupo sulfónico a su N-metilánilida [3], la trimetilsilación [4], la cloración o fluorización [5, 6], desulfonización con ácidos [7] y la fusión con álcalis [8]. En la elaboración de esta Tesis Doctoral, el procedimiento de derivatización empleado ha sido la

reducción del grupo sulfónico con anhídrido trifluoroacético (TFAA) en presencia de ioduro potásico [9]. Esta técnica permite obtener compuestos con una alta volatilidad mediante la transformación del grupo sulfónico en un grupo tiol. Puesto que aquéllo que se pretende constatar mediante el empleo de la técnica de GC-MS es la generación del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico o un compuesto similar a éste como intermedio principal tras la reducción electroquímica, es importante destacar que el grupo amino resultante de la reducción del grupo azo inicial sufre también una transformación en su correspondiente amida.

Este método de derivatización fue validado empleando para ello disoluciones patrón de 2-naftilamina y ácido 2-naftalensulfónico en un medio de dimetilformamida (DMF). La intención de ésta validación es confirmar los cambios estructurales que deberían darse sobre los grupos sulfónico y amino de éstos compuestos patrón.

En el caso de la 2-naftilamina, el compuesto que debería obtenerse tras su derivatización debería ser el N,(2-naftalen)trifluoroetanamida cuya estructura aparece en la esquina superior derecha de la Figura 8.42-a. En esta figura se muestra el cromatograma de iones totales (TIC) obtenido para la 2-naftilamina derivatizada. Aparece un pico cromatográfico cuyo tiempo de retención es 10.9 minutos.

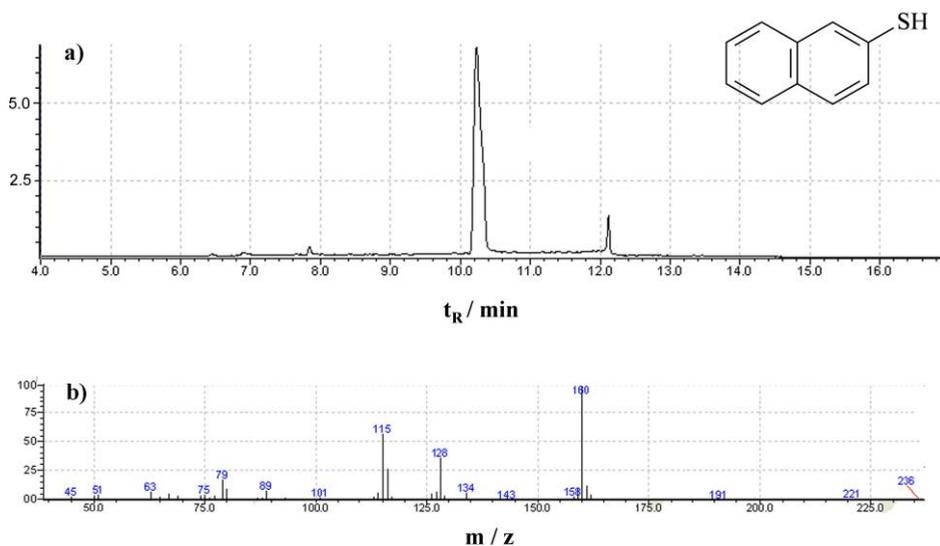


**Figura 8.42.** (a) Cromatograma de iones totales del compuesto 2-naftilamina derivatizado. Programa empleado: 120 °C (durante 4 min) hasta 250 °C, 10 °C  $\text{min}^{-1}$  Inyección de 1  $\mu\text{L}$  (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C. (b) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico a 10.9 minutos.

En la Fig. 8.42-b se observa el espectro de masas de impacto electrónico correspondiente a este pico cromatográfico. En él aparece un pico a  $m/z$  239 que se postula como el ión molecular  $(M-1)^+$ .

En el caso de estudiar la disolución patrón de ácido 2-naftalensulfónico en DMF, el compuesto derivatizado correspondiente sería el 2-naftalentiol. Su estructura molecular se muestra en la parte superior derecha de la Figura 8.43-a junto con el cromatograma de iones totales (TIC) obtenido en este caso.

Aparece un pico cromatográfico a un tiempo de retención de 10.3 minutos y que corresponde al 2-naftalentiol. El espectro de masas de impacto electrónico correspondiente a este pico cromatográfico es el que aparece en la Fig. 8.43-b. Se observa en el espectro un pico a  $m/z$  160 correspondiente al ión molecular  $M^+$ .

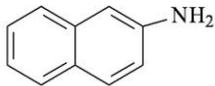
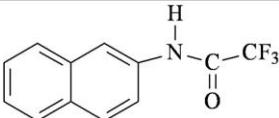
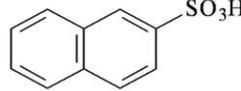
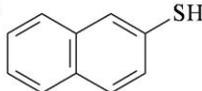


**Figura 8.43.** (a) Cromatograma de iones totales del ácido 2-naftalensulfónico derivatizado. Programa empleado: 120 °C (durante 4 min) hasta 250 °C, 10 °C  $\text{min}^{-1}$  Inyección de 1  $\mu\text{L}$  (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C. (b) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico a 10.3 minutos.

Comparando los espectros de masas de las Fig. 8.42-b y 8.43-b con los contenidos en la librería del equipo de GC-MS se confirmó que dichos espectros son correctos.

Los resultados obtenidos mediante el análisis GC-MS de la 2-naftilamina y el ácido 2-naftalensulfónico se encuentran resumidos en la Tabla 8.15.

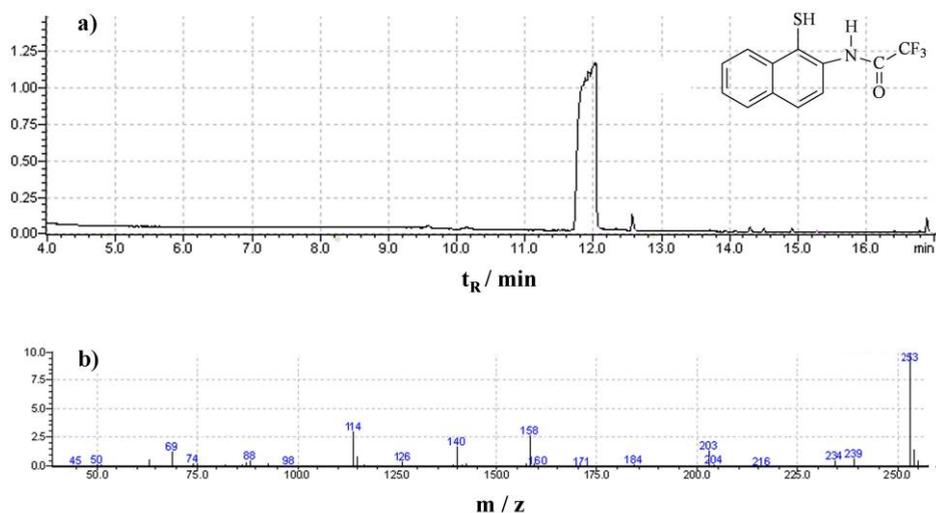
**Tabla 8.15.** Resumen del análisis realizado mediante GC-MS de los patrones 2-naftilamina y ácido 2-naftalensulfónico derivatizados.

STANDARD SOLUTIONS IN DMF			
Standard compound	Derivatized structure	Retention time (Rt)	m/z
 2-naphthaleneamine	 N,(2-naphthalene)trifluoroethanamide	10.9	239
 2-Naphthalenesulphonic acid	 2-Naphthalenethiol	10.3	160

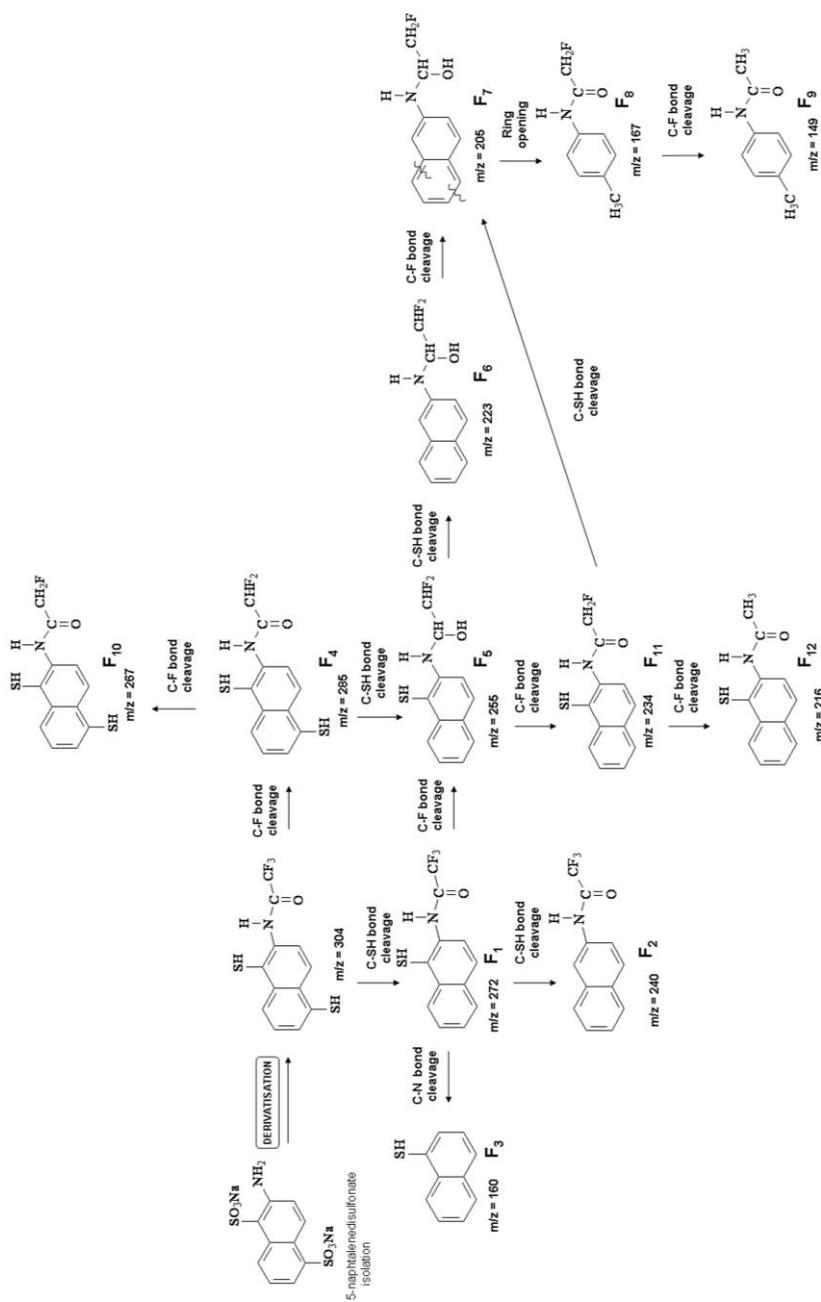
El objetivo en última instancia del empleo de la técnica de GC-MS es identificar los intermedios generados durante la electrólisis del C.I. Reactive Orange 4. Se hace, por tanto, necesario considerar también el estudio de disoluciones patrón en medio acuoso puesto que las muestras procedentes de la electrólisis del C.I. Reactive Orange 4 que se pretende analizar mediante GC-MS son de naturaleza acuosa. Se seleccionaron para ello el ácido 2-amino-1-naftalensulfónico y el ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico como patrones. Estas disoluciones, tras un proceso de extracción en fase sólida previo, fueron posteriormente derivatizadas y extraídas en hexano. Basándonos en los resultados obtenidos para cada una de estas disoluciones patrón, fue posible

elaborar una posible ruta de degradación del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico derivatizado. La ruta propuesta se presenta de forma detallada en el Esquema 3.

En el caso del ácido 2-amino-1-naftalensulfónico, el compuesto resultante tras el proceso de derivatización es el que aparece en la esquina superior derecha de la Figura 8.44-a.



**Figura 8.44.** (a) Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1-naftalensulfónico derivatizado. Programa empleado: 120 °C (durante 4 min) hasta 250 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección de 1 µL (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C. (b) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico a 11.9 minutos.



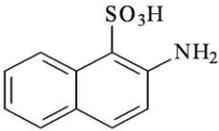
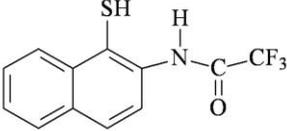
**Esquema 3.** Ruta de degradación del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico derivatizado. Fragmentos propuestos a partir de los resultados obtenidos mediante el análisis GC-MS de las distintas disoluciones patrón estudiadas.

Dicho compuesto presenta un tiempo de retención de 11.9 minutos cuyo espectro de masas de impacto electrónico asociado se presenta en la Fig. 8.44-b. Atendiendo a la estructura molecular del ácido 2-amino-1-naftalensulfónico derivatizado, el pico correspondiente al ión molecular debería encontrarse a  $m/z = 271$  ( $F_1$  en el Esquema 3). Sin embargo, este pico no se observa. Esto podría ser debido a la ruptura de la molécula debido a su baja estabilidad. Se observó, en cambio, que el pico base presenta un  $m/z$  de 253 ( $F_5$  en el Esquema 3). Si consideramos el ión molecular  $(M+1)^+$ , este pico sería el resultado de la fragmentación de un enlace C-F de la estructura molecular del compuesto derivatizado. Posteriores fragmentaciones de los restantes enlaces C-F dan lugar a los picos con  $m/z$  234 y 216 ( $F_{11}$  y  $F_{12}$  en el Esquema 3, respectivamente).

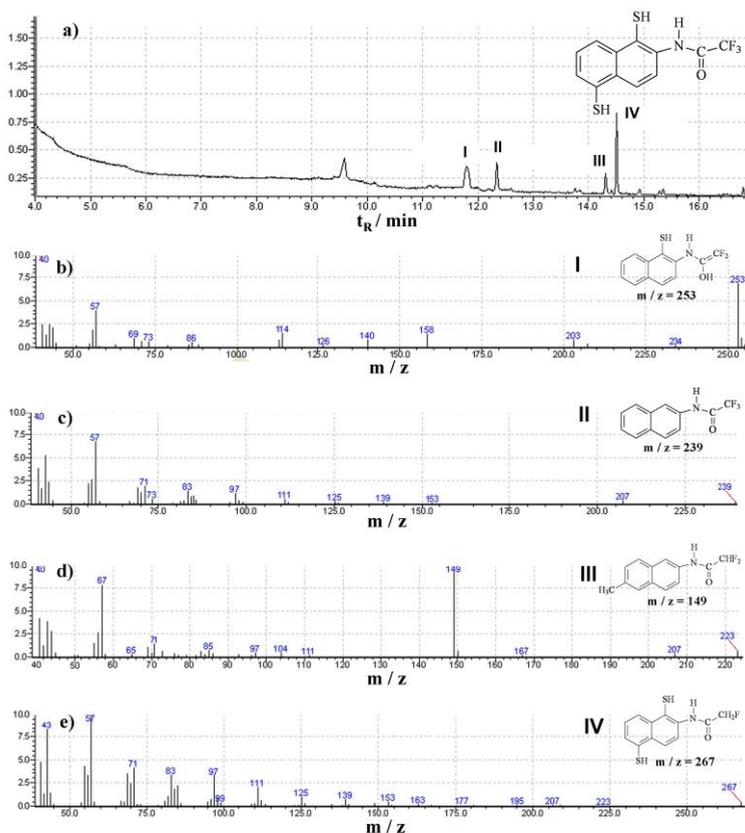
El pico cuyo  $m/z$  es 239 correspondería a la estructura del ión N-(naftalen)trifluoroetanamida ( $F_2$  en el Esquema 3). Los picos cuyo  $m/z$  es 160 y 158 corresponderían a los iones moleculares del naftalentiol ( $m/z = 160$ , ver Fig. 8.43.  $F_3$  en el Esquema 3) y de la pérdida de dos hidrógenos de la estructura del naftalentiol, respectivamente.

En la Tabla 8.16. se presenta un resumen de la información obtenida mediante GC-MS de la disolución patrón de ácido 2-amino-1-naftalensulfónico en medio acuoso posteriormente derivatizado.

**Tabla 8.16.** Resumen del análisis realizado mediante GC-MS del patrón ácido 2-amino-1-naftalensulfónico derivatizado.

Standard compound	Derivatised structure	Retention time (Rt)	m/z	Proposed fragment
 2-amino-1-naphthalenesulphonic (2A1NS)	 m/z = 272	11.9	253	F <sub>5</sub>
			239	F <sub>2</sub>
			234	F <sub>11</sub>
			215	F <sub>12</sub>
			158	F <sub>3</sub>

Por último, se realizó el mismo estudio con una disolución patrón de ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico en medio acuoso. En la Figura 8.45-a se muestra la estructura molecular de este compuesto una vez derivatizado junto con el cromatograma de iones totales correspondiente. En este caso, el cromatograma de iones totales presenta un aspecto más complejo. Esto puede ser debido a dos razones. En primer lugar, podría darse el caso de que durante el proceso de derivatización se formaran especies como resultado de reacciones secundarias que fueran extraídas durante la SPE en la fase orgánica y que dieran, por tanto, señal en el detector. Otro motivo podría ser la inestabilidad de este compuesto razón por la cual al ser inyectado en el equipo para su vaporización, este compuesto se descompusiera. Sin embargo, es importante señalar que la reproducibilidad de estos resultados ha sido confirmada.

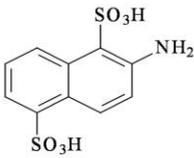
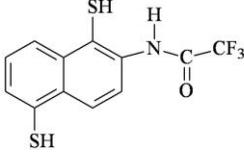


**Figura 8.45.** (a) Cromatograma de iones totales del ácido 2-amino-1, 5-naftalensulfónico derivatizado. Programa empleado: 120 °C (durante 4 min) hasta 250 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección de 1 µL (splitless), 250 °C. Interfase: 250 °C. (b) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico I (11.8 minutos). (c) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico II (12.3 minutos) (d) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico III (14.3 minutos) (e) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico IV (14.5 minutos).

Las Fig. 8.45-b-e muestran los espectros de masas de impacto electrónico correspondientes a los picos cromatográficos I, II, III y IV. En la parte superior derecha de cada espectro se muestra, además, la estructura molecular de la especie responsable de cada uno de los picos moleculares.

En la Tabla 8.17 podemos encontrar un resumen de los resultados obtenidos del estudio por GC-MS de la disolución patrón en medio acuoso de ácido 2-amino-1-naftalensulfónico derivatizado.

**Tabla 8.17.** Resumen del análisis realizado mediante GC-MS de la disolución patrón de ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico derivatizado.

Standard compound	Derivatised structure	Retention time (Rt)	m/z	Proposed fragment	
 <p>2-amino-1, 5-naphthalenedisulphonic acid (2A15NDS)</p>	 <p>m/z = 304</p>	11.8	253	F <sub>5</sub>	
				234	F <sub>11</sub>
				203	F <sub>7</sub>
				158	F <sub>3</sub>
			12.3	239	F <sub>2</sub>
				207	F <sub>7</sub>
			14.3	223	F <sub>6</sub>
				207	F <sub>7</sub>
				167	F <sub>8</sub>
				149	F <sub>9</sub>
	14.5	267	F <sub>10</sub>		
		223	F <sub>6</sub>		
		207	F <sub>7</sub>		

Hay que resaltar que la intención de esta Tabla, al igual que las Tablas 8.15 y 8.16, es facilitar al lector el seguimiento de éste análisis mediante la asociación de los distintos picos observados en los

---

espectros de masas con sus correspondientes estructuras moleculares según el Esquema 3.

En el espectro de la Fig. 8.45-b, el pico base tiene un  $m/z$  de 253. Este pico se explica si consideramos el ión molecular de la molécula de ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico derivatizada. Este ión molecular presenta un  $m/z$  teórico de 303 que, tras la ruptura de un enlace C-F, pasaría a ser  $m/z$  285 ( $F_4$  en el Esquema 3). Con la posterior pérdida de un grupo tiol, la estructura presenta un  $m/z$  de 256 ( $F_5$  en el Esquema 3). Una posterior ruptura de otro enlace C-F a partir de la estructura molecular del fragmento  $F_5$ , daría como resultado al fragmento  $F_{11}$  con  $m/z$  234. El pico correspondiente a  $m/z$  207 ( $F_7$  en el Esquema 3) podría proceder de la pérdida de un grupo tiol y el átomo de flúor restante a partir del fragmento  $F_5$ .

Los picos asociados a los fragmentos  $F_2$  y  $F_7$  comentados en la Fig. 8.45-b son también observados en el espectro de masas de la Fig. 8.45-c.

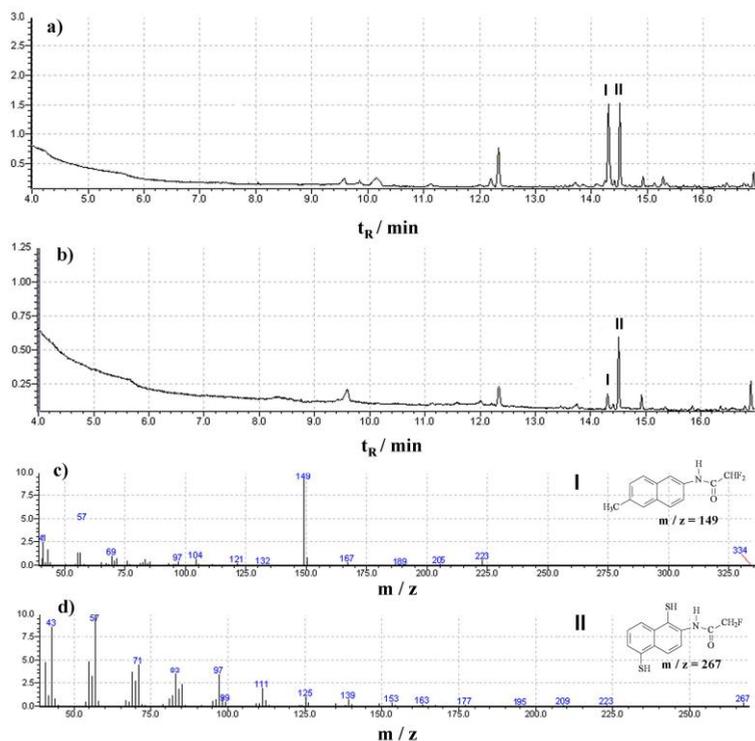
Los espectros de masas de las Fig. 8.45-d-e muestran también el pico asociado al fragmento  $F_7$ . No obstante, además de este pico aparecen otros que indican las formación de los fragmentos  $F_6$ ,  $F_8$  y  $F_9$  (en el espectro de la Fig. 8.45-d, correspondiente al pico cromatográfico III) y los fragmentos  $F_6$  y  $F_{10}$  (en el espectro de la Fig. 8.45-e, correspondiente al pico cromatográfico IV).

Una vez verificado el proceso de derivatización y analizadas todas las disoluciones patrón, se planteó el estudio mediante GC-MS de

diversas muestras obtenidas mediante oxido-reducción, oxidación y reducción electroquímica.

Con este objetivo, se consideraron dos tipos de muestras diferentes. En un primer lugar, se analizaron muestras tomadas a un valor de carga específica intermedio ( $Q \sim 45 \text{ Ah L}^{-1}$ ). Por otro lado, las muestras tomadas al final de cada electrólisis fueron también analizadas y comparadas con las intermedias.

Todas las muestras fueron sometidas a un proceso de extracción en fase sólida, derivatizadas posteriormente y extraídas en hexano. La identificación de los distintos fragmentos (F) encontrados en disolución se llevó a cabo mediante la comparación de los espectros de masas y de los tiempos de retención de los picos cromatográficos con los observados en el estudio previo llevado a cabo con disoluciones patrón.

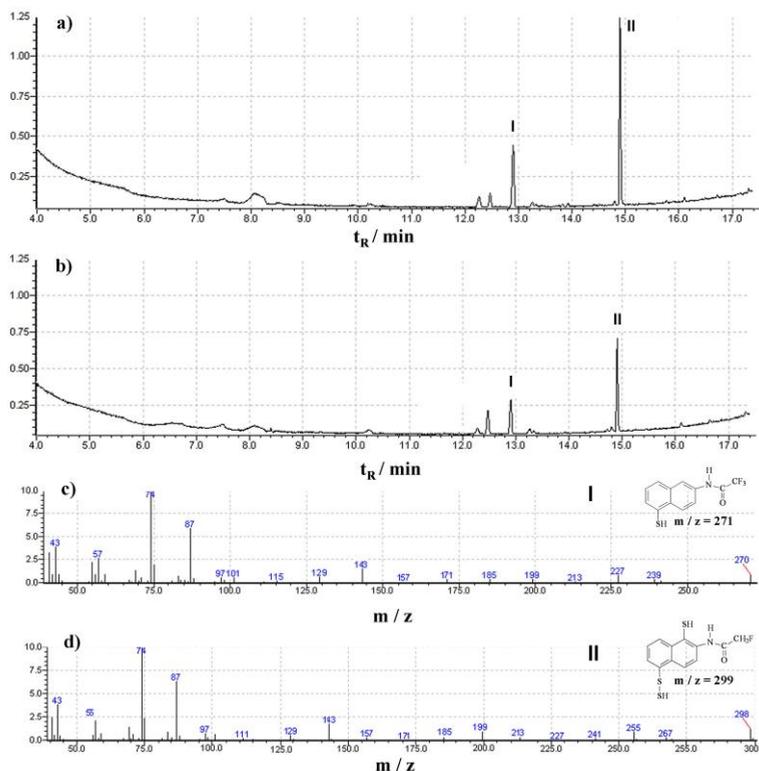


**Figura 8.46.** (a) Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia procedente de la oxido-reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección: 1  $\mu$ L (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (b) Cromatograma de iones totales de la muestra final procedente de la oxido-reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección: 1  $\mu$ L (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (c) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico I del cromatograma de la muestra intermedia. (d) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico II del cromatograma de la muestra intermedia.

En el caso de la oxido-reducción, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.46. En las Fig. 8.46-a y 8.46-b se presentan los cromatogramas correspondientes a las muestras intermedia y final, respectivamente. Si comparamos estos cromatogramas con el obtenido para el ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico (Fig. 8.45-a) se observa una gran similitud. Esto implica que durante la oxido-reducción se estaría formando éste intermedio o algún otro con una estructura bastante semejante. Las Fig. 8.46-c y 8.46-d presentan los espectros de masas de impacto electrónico correspondientes a los picos I y II, respectivamente. Comparando estos dos espectros con los obtenidos para el ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico (Fig. 8.45-d y 8.45-e) podemos concluir que las muestras, tanto intermedia como final, procedentes de la oxido-reducción presentan los mismos fragmentos.

Por otra parte, es interesante destacar el hecho de que los picos cromatográficos I y II disminuyen en intensidad a medida que aumenta la carga aplicada. Esto nos indica que tiene lugar una degradación gradual de este intermedio lo que viene a confirmar los resultados obtenidos anteriormente mediante HPLC (ver Fig. 8.41).

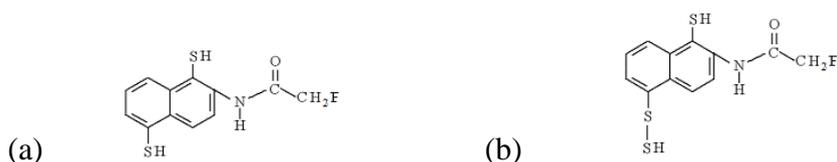
Esto también ha sido observado en los cromatogramas correspondientes a muestras intermedia y final procedentes de la oxidación (Figura 8.47-a y 8.47-b, respectivamente).



**Figura 8.47.** (a) Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia procedente de la oxidación electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C  $\text{min}^{-1}$  Inyección: 1  $\mu\text{L}$  (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (b) Cromatograma de iones totales de la muestra final procedente de la oxidación electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C  $\text{min}^{-1}$  Inyección: 1  $\mu\text{L}$  (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (c) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico I del cromatograma de la muestra intermedia. (d) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico II del cromatograma de la muestra intermedia.

En este caso, en el cromatograma de la muestra intermedia se observa un pico a 14.9 minutos (pico II) cuyo espectro de masas (Fig. 8.47-d) muestra un pico, correspondiente al ión molecular (M-1)<sup>+</sup> con m/z 298. La estructura molecular de este ión se muestra en la parte superior derecha del espectro.

La presencia de este fragmento se explica si consideramos que tiene lugar un proceso de adición de un grupo tiol al fragmento F<sub>7</sub> cuyo m/z es 267 formando así un enlace disulfuro tal y como se muestra en el Esquema 4.



**Esquema 4.** Formación del enlace disulfuro (b) a partir del fragmento F<sub>7</sub> (a)

El espectro de masas correspondiente al pico I (Fig. 8.47-c) revela la formación del fragmento F<sub>2</sub>. Entonces, la presencia de éstos fragmentos confirman también la generación del ácido 2-amino-1, 5-naftalendisulfónico o un compuesto similar como intermedio. Este intermedio es, además, posteriormente degradado una vez se ha formado.

Song y col., en el estudio de la oxidación electroquímica del C.I. Reactive Red 195 (un colorante bifuncional, con un grupo reactivo monoclorotriazínico y otro tipo vinilsulfona, y un grupo azo como cromóforo), obtuvieron resultados similares. Así, mediante el análisis de GC-MS concluyeron que aquéllos fragmentos con sustituyentes

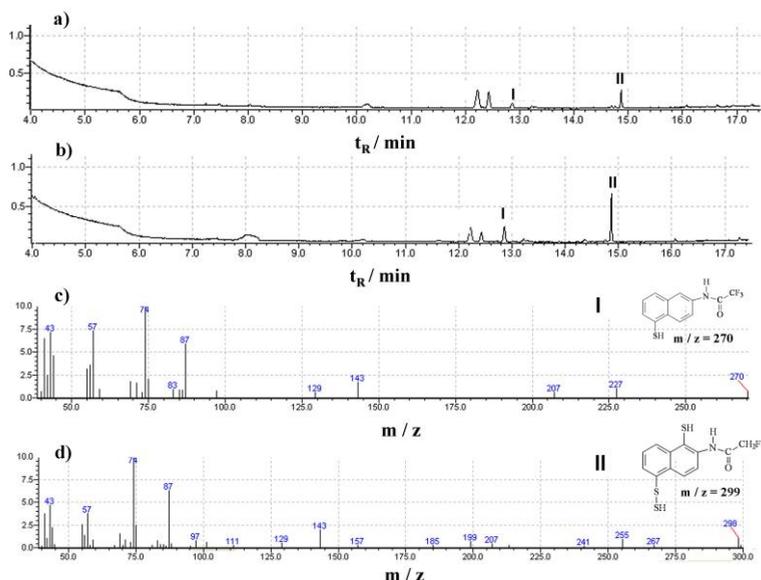
---

sulfónicos resultantes de la degradación eran rápidamente degradados [10]. Rajkumar y col. también realizaron un análisis de posibles intermedios generados durante la oxido-reducción del colorante C.I. Reactive 19 en presencia de NaCl. En este caso, observaron la aparición de aminas aromáticas como especies intermedias en las primeras fases de la electrólisis que, posteriormente, eran degradadas dando lugar a compuestos de bajo peso molecular [11]. Muthukumar y col. también detectaron compuestos aminosulfónicos de carácter aromático durante la oxidación electroquímica del C.I. Acid Orange 10 que eran rápidamente oxidados [12].

Atendiendo a lo expuesto anteriormente, los resultados obtenidos mediante GC-MS para la oxidación y oxido-reducción durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral son coherentes con aquéllos disponibles en la literatura.

Finalmente, en la Figura 8.48 se muestran los resultados obtenidos para las muestras intermedia y final correspondientes al proceso de reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4.

Los cromatogramas de iones totales correspondientes a las muestras intermedias y final se presentan en las Fig. 8.48-a y 8.48-b.



**Figura 8.48.** (a) Cromatograma de iones totales de la muestra intermedia procedente de la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección: 1  $\mu$ L (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (b) Cromatograma de iones totales de la muestra final procedente de la reducción electroquímica del C.I. Reactive Orange 4. Programa: 140 °C (4 min) hasta 275 °C, 10 °C min<sup>-1</sup> Inyección: 1  $\mu$ L (splitless), 250 °C. Interfase: 275 °C. (c) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico I del cromatograma de la muestra intermedia. (d) Espectro de masas de impacto electrónico correspondiente al pico cromatográfico II del cromatograma de la muestra intermedia.

En este caso, es interesante destacar el hecho de que los picos cromatográficos principales (picos I y II) presentan un aumento en intensidad en el transcurso de la electrólisis. Esto revela que se está generando un fragmento similar al ácido 2-amino-1, 5-

naftalendisulfónico durante la reducción electroquímica del colorante pero que no es degradado en ningún momento de la electrólisis.

Los espectros de masas correspondientes a los picos I y II se muestran en las Fig. 8.48-c y 8.48-d, respectivamente. El estudio de estos espectros permite confirmar la presencia de los fragmentos con  $m/z$  271 y 299, comentados anteriormente.

A partir de los resultados obtenidos en el tratamiento electroquímico del C.I. Reactive Orange 4 mediante oxido-reducción, oxidación y reducción en una célula filtro prensa, podemos extraer las siguientes conclusiones:

1. Los resultados de COT y DQO han demostrado que el proceso de oxidación genera especies intermedias mas susceptibles de ser mineralizadas que en el caso de la oxido-reducción. En este último caso, se obtienen especies con naturaleza más oxidada que en la oxidación.

2. Mediante la espectroscopía UV-Visible y la técnica de HPLC se ha comprobado que los tres procesos estudiados son capaces de decolorar la disolución de C.I. Reactive Orange 4. Dicha decoloración se rige por una cinética de pseudo-primer orden.

3. El mecanismo de degradación del C.I. Reactive Orange 4 parece estar en relación directa con el proceso llevado a cabo. Así, la técnica de HPLC ha permitido observar que tras la oxido-reducción y la oxidación aparecen diversos picos cromatográficos asociados a las distintas especies intermedias generadas. El proceso de reducción, por el contrario, genera una única especie principal a juzgar por el unico pico cromatográfico observado.

4. Tal y como revelan los resultados obtenidos mediante HPLC y GC-MS, en los tres procesos estudiados tiene lugar la generación de un intermedio principal cuya estructura es bastante similar a la del ácido 2-

---

amino-1, 5-naftalendisulfónico. Este intermedio, una vez generado durante la oxido-reducción y la oxidación, es posteriormente degradado. Durante la reducción electroquímica, sin embargo, tiene lugar la generación continua de este intermedio que no llega a ser degradado en ningún momento.

#### 8.4.6. REFERENCIAS

- [1] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior, *Water SA* 21 (1995) 61.
- [2] C-H. Liu, W-H. Ding, *J. Chrom. A*, 926 (2001) 341.
- [3] H. Kataoka, N. Muroi, M. Makita, *Anal. Sci.* 7 (1991) 585.
- [4] J. Eagles, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1697.
- [5] J. S. Parson, *J. Chrom.. Sci.* 11 (1973) 659.
- [6] J. S. Parson, *J. Gas Chrom.* 5 (1967) 254.
- [7] J. D. Knight y R. Honse, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 36 (1959) 195.
- [8] T. Nakagawa, K. Miyajima, T. Uno, *J. Gas Chrom.* 6 (1968) 292.
- [9] L. Cohen, F. Soto, M.S. Luna, C.R. Pratesi, G. Cassani, L. Faccetti, *J. Surfact. Deterg.* 6 (2003) 151.
- [10] S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3606.
- [11] D. Rajkumar, B. Joo Song, J. Guk Kim, *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- [12] M. Muthukumar, M. Thalamadai Karuppiah, G. Bhaskar Raju, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 198.

## 8.5. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS COLORANTES BIFUNCIONALES C.I. REACTIVE BLACK 5 Y C.I. REACTIVE YELLOW 138:1 EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA

### 8.5.1. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN LA MINERALIZACIÓN Y EN LA OXIDACIÓN

Los resultados obtenidos del análisis de COT y DQO de las muestras obtenidas durante las electrólisis de oxidación y reducción se muestran en la Tabla 8.18.

**Tabla 8.18.** Resultados de eliminación de DQO y COT tras los procesos de oxido-reducción, oxidación y reducción del C.I. Reactive Black 5 y del C.I. Reactive Yellow 138:1 tanto en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M como de NaCl 0.1M.

<b>C.I. Reactive Black 5</b>		
<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>		
	<b><math>\Delta\text{DQO}</math> (%)</b>	<b><math>\Delta\text{COT}</math> (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Oxido-Reducción	62.35	49.09
Oxidación	50.99	60.51
<b>NaCl</b>		
Oxido-Reducción	92.26	38.15
Oxidación	97.52	69.44

**Tabla 8.18.** (Continuación) Resultados de eliminación de DQO y COT tras los procesos de oxido-reducción, oxidación y reducción del C.I. Reactive Black 5 y del C.I. Reactive Yellow 138:1 tanto en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M como de NaCl 0.1M.

<b>C.I. Reactive Black 5</b>		
<b>50 mA cm<sup>-2</sup></b>		
	<b>ΔDQO (%)</b>	<b>ΔCOT (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Oxido-Reducción	64.18	44.80
Oxidación	59.51	77.8
<b>NaCl</b>		
Oxido-Reducción	91.32	47.07
Oxidación	95.95	61.34
<b>C.I. Reactive Yellow 138:1</b>		
<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>		
	<b>ΔDQO (%)</b>	<b>ΔCOT (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Oxido-Reducción	61.17	45.07
Oxidación	68.80	62.34
<b>50 mA cm<sup>-2</sup></b>		
	<b>ΔDQO (%)</b>	<b>ΔCOT (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Oxido-Reducción	58.49	48.55
Oxidación	62.56	48.72

A continuación se realizará un análisis detallado de estos resultados:

### **C.I. Reactive Black 5:**

El proceso de oxido-reducción, independientemente del electrolito y de la densidad de corriente empleados, destaca por presentar porcentajes de eliminación de DQO superiores a los de COT en todos los casos. Esto indica, por lo tanto, que tras los procesos de electrólisis ha tenido lugar una mineralización parcial situándose ésta en torno a un 50 % en la mayoría de los casos. El resto de materia orgánica permanece en disolución. No obstante, estos compuestos orgánicos se encuentran bastante degradados como resultado de un proceso de conversión de la molécula de colorante inicial a las distintas especies intermedias.

En presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e independientemente de la densidad de corriente empleada, la eliminación de DQO obtenida tras la oxido-reducción y la oxidación se encuentra en torno a un 60 %, exceptuando la oxidación a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  con un 50.9 %. Sin embargo, cuando se empleó  $\text{NaCl}$  como electrolito, se obtuvo en todos los casos una eliminación de DQO comprendida entre 90 % y 98 %. Podemos concluir, por lo tanto, que el empleo de cloruros mejora significativamente la eliminación de DQO. Esto es lógico si consideramos que en presencia de cloruros tiene lugar la generación de hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), de acuerdo a las ecuaciones (3.1) - (3.3) que se detallan en la sección "Estado de la Cuestión" de la presente Tesis

Doctoral), un agente fuertemente oxidante que da lugar a una oxidación indirecta del colorante [1, 2], además de la oxidación que tiene lugar por parte de los radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Asimismo, también puede tener lugar un proceso de oxidación directa sobre la superficie del ánodo que viene dado por las ecuaciones (3.4) – (3.8) de la sección “Estado de la Cuestión” [3-5].

En relación a la eliminación de COT en disoluciones de C.I. Reactive Black 5, los resultados obtenidos son variables. Es significativo el hecho de que en la oxidación, independientemente del electrolito empleado, las eliminaciones de COT se encuentran comprendidas entre un 60-80 % excepto el proceso de oxido-reducción donde no se supera el 49.1 %. Además, tras la oxido-reducción, la eliminación de COT siempre es inferior a la de DQO, cualquiera que sea el electrolito utilizado. A juzgar por estos resultados, podemos concluir de forma general que durante este proceso se está generando una mayor proporción de especies cuya naturaleza es más resistente al proceso de degradación, pese a estar más oxidados que la molécula inicial.

En función del tipo de electrolito, la oxidación del C.I. Reactive Black 5 aporta resultados diferentes. La oxidación en presencia de NaCl presenta eliminaciones de COT inferiores a las de DQO mientras que en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se obtuvieron eliminaciones de COT superiores a las de DQO, independientemente de la densidad de corriente.

Además, de forma general, podemos decir que el porcentaje de eliminación de COT en presencia de NaCl es igual o inferior que el obtenido en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a excepción de la oxidación a 125

---

mA cm<sup>-2</sup> y NaCl). Esto se explica si nos fijamos en los potenciales estándar de los pares redox Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> y HClO/ Cl<sub>2</sub>. Estos potenciales estándar son +1.36 V y +1.63 V, respectivamente, mientras que el potencial estándar para OH<sup>•</sup>,H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O es +2.70 V [6]. Como resultado, la presencia del llamado “cloro activo” no influye significativamente en incrementar la eliminación de COT (pero sí en aumentar la eliminación de DQO). Se pueden encontrar diversos trabajos en la literatura en los que se propone esta teoría [7, 8]. Es de destacar el trabajo llevado a cabo por Song y col. quienes confirmaron este comportamiento mediante análisis de GC-MS realizados a muestras resultantes de la oxidación del C.I. Reactive Red 195 en presencia y en ausencia de NaCl [8].

A la vista de estos datos, podemos concluir que la presencia de cloruros es un factor determinante del mecanismo de degradación, puesto que se favorece la velocidad oxidación frente a la de mineralización.

### **C.I. Reactive Yellow 138:1:**

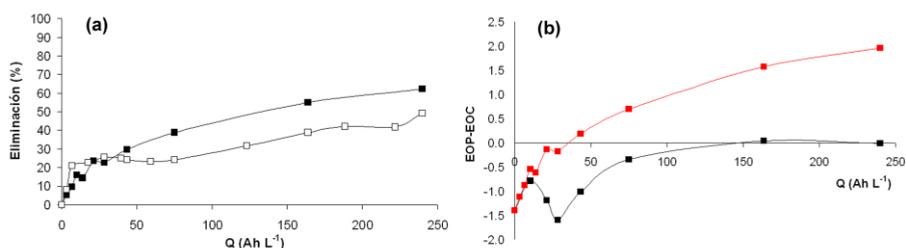
Los resultados obtenidos para el C.I. Reactive Yellow 138:1 revelaron porcentajes de eliminación de DQO superiores a los de COT en todos los casos. Esto implica la generación de especies intermedias altamente oxidadas que permanecen en disolución. Sin embargo, tras el proceso de oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 125 mA cm<sup>-2</sup> se obtuvieron eliminaciones totales de DQO y COT similares (en torno a un 60 %). Esto indica que, en este caso, tanto el proceso de mineralización como de oxidación son, en última instancia, igual de favorables.

### 8.5.2. ESTADO DE OXIDACIÓN PROMEDIO (EOP) Y ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CARBONO (EOC)

A continuación se realizará un análisis más detallado de las evoluciones de los casos más relevantes considerando la evolución del EOP y del EOC en cada caso.

#### Oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 (medio sulfato sódico):

En la Figura 8.49 se muestra la evolución de DQO y COT (Fig. 8.49-a) así como la evolución del EOP y del EOC correspondiente (Fig. 8.49-b) para el caso de la oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 8.49.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en todos los casos. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso.

En la evolución del EOP, pueden distinguirse cuatro etapas:

1. Se observa que hasta una carga específica de aproximadamente  $20 \text{ Ah L}^{-1}$ , el EOP evoluciona con una pendiente mayor que a valores de carga intermedios y finales. Esto se debe al hecho de que la molécula de colorante se oxida más rápido que se mineraliza, es decir, no se alcanza el estado de oxidación máximo de +4 (correspondiente a la molécula de  $\text{CO}_2$ ). Por tanto, podemos decir que en la disolución tiene lugar una conversión estructural significativa.

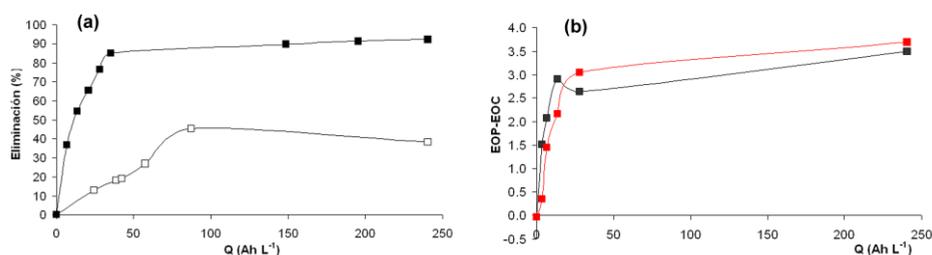
2. A aproximadamente 25 de carga específica se observa una tendencia del EOP hacia valores más negativos. Esto es debido a que al aumentar la carga específica la eliminación relativa de COT con respecto a la de DQO es mayor. Esto se traduce en que estamos degradando aquellos intermedios que se han formado previamente, en la primera etapa.

3. Desde  $25 \text{ Ah L}^{-1}$  en adelante, se observa de nuevo un incremento en la evolución del EOP debido a la generación de especies resultantes de la oxidación parcial de la molécula sin que ésta llegue a mineralizarse completamente.

4. Finalmente, tiene lugar una estabilización del EOP lo que indica que prácticamente ya no tienen lugar cambios estructurales. La variación de DQO y de COT es similar en esta fase del proceso. En éste punto, aunque varíe la concentración de cada intermedio presente en la disolución, su proporción relativa permanece constante ya que la velocidad de oxidación es comparable a la velocidad de mineralización.

### Oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 (medio cloruro sódico):

Los resultados obtenidos en caso de emplear NaCl para este mismo proceso se muestran en la Figura 8.50. Según puede apreciarse en la Fig. 8.50-a, se observa una importante disminución de la DQO al inicio de la electrólisis hasta un valor de carga aproximado de 35 Ah L<sup>-1</sup>, valor a partir del cual la DQO permanece estable. Parece, entonces, que prácticamente toda la DQO inicial es eliminada al inicio de este proceso, al contrario de lo que sucede en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> donde dicha eliminación es más paulatina. Los valores de COT también muestran una disminución, aunque de forma menos acentuada que la DQO, y a partir de una carga de 85 Ah L<sup>-1</sup> no se observa una disminución significativa. Las razones de este comportamiento son las comentadas en la página 278 del apartado 8.5.1 [7, 8].



**Figura 8.50.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Electrolito NaCl 0.1M. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso.

Todo esto se refleja en las tendencias de EOP y EOC representadas en la Fig. 8.50-b. La tendencia de EOP obtenida revela tres fases importantes en este proceso:

1. Se observa un aumento bastante brusco del EOP al inicio del proceso lo que viene a indicar que la oxidación de la materia orgánica presente en disolución tiene lugar a una velocidad considerable. En esta primera fase la materia orgánica en disolución presenta cambios estructurales debido a que el proceso de oxidación está bastante favorecido por la presencia de cloruros en el medio. El grado de oxidación de esta primera fase es bastante superior al grado de mineralización obtenido por lo que una gran parte de esta materia orgánica permanece en disolución, pese a las variaciones en cuanto al estado de oxidación.

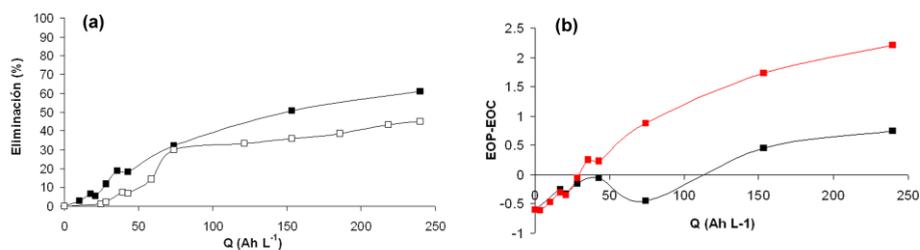
2. Posteriormente, se observa una ligera disminución del EOP. Esto es indicativo de que la velocidad de mineralización comienza a ser más importante. En este punto de la electrólisis, aquéllos compuestos oxidados formados en la etapa anterior son ahora mineralizados.

3. En una última fase, se observa de nuevo un aumento del EOP ésta vez con una pendiente bastante moderada. Esto implica que, aunque la materia orgánica continúa siendo oxidada, la velocidad de oxidación es prácticamente la misma que la velocidad de mineralización.

El EOC muestra en todo momento una tendencia ascendente tanto con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como con  $\text{NaCl}$ . De forma general, podemos afirmar que el proceso de oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  del C.I. Reactive Black 5 tanto en presencia de  $\text{NaCl}$  como de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es eficiente a la hora de oxidar el carbono orgánico inicial.

### **Oxido-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 (medio sulfato sódico):**

En la Figura 8.51 puede verse la evoluciones de DQO y COT (Fig. 8.51-a) así como la evolución del EOP y del EOC correspondiente (Fig. 8.51-b) para el caso de la oxido-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 8.51.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en todos los casos. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso.

En la evolución del EOP se pueden distinguir tres etapas:

1. Entre una carga de 0 a 40 Ah L<sup>-1</sup>, el EOP aumenta progresivamente. Esto implica que el descenso de la DQO es más significativo que el de COT (la relación DQO/COT disminuye).

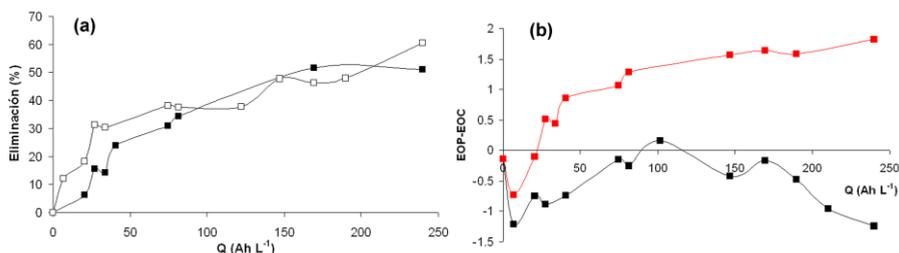
2. A partir de 40 Ah L<sup>-1</sup> el EOP presenta una pequeña disminución. Esta disminución observada en torno a 70 Ah L<sup>-1</sup>, se debe a un aumento de la velocidad de mineralización. Esto se traduce en una degradación de aquellos intermedios que se han formado previamente.

3. Posteriormente, el EOP vuelve a presentar una tendencia ascendente. Por lo tanto, la velocidad de oxidación vuelve ser preferente a la de mineralización. En consecuencia, en este punto del proceso los intermedios no son degradados completamente sino que, sencillamente, éstos se van transformando en otros con un estado de oxidación cada vez más positivo.

El EOC evoluciona en todo momento con una pendiente ascendente debido a esta disminución de DQO. Por lo tanto, estos resultados indican que el proceso de oxidación-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 125 mA cm<sup>-2</sup> tiene lugar de forma eficiente.

### **Oxidación del C.I. Reactive Black 5 (medio sulfato sódico):**

En la Figura 8.52 se incluyen las evoluciones de DQO y COT (Fig. 8.52-a) así como la evolución del EOP y del EOC correspondiente (Fig. 8.52-b) para el caso de la oxidación del C.I. Reactive Black 5 a 125 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 8.52.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxidación del C.I. Reactive Black 5 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en todos los casos. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso.

En este caso podemos distinguir dos fases:

1. En una primera fase, tiene lugar un descenso brusco en el progreso del EOP seguido de un aumento hasta alcanzar un valor máximo a una carga de  $100 \text{ Ah L}^{-1}$  aproximadamente. Este comportamiento viene dado por una mayor mineralización de la muestra al inicio del proceso, seguida de una posterior oxidación de los compuestos orgánicos presentes en la disolución que se da de forma preferente al proceso de mineralización.

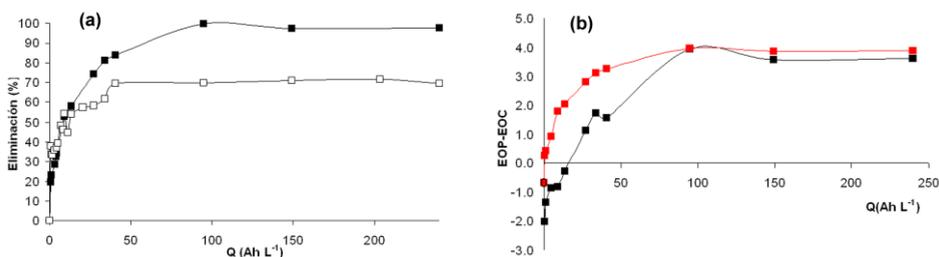
2. En una segunda fase, se observa de nuevo una disminución del EOP. Por lo tanto, aquéllos intermedios generados en la primera fase, son ahora mineralizados completamente. Esto se observa en la Fig. 8.52-a. Mientras que la DQO en disolución parece permanecer prácticamente constante (es decir, el proceso ya no es capaz de

continuar oxidando los compuestos orgánicos) sí que se observa una disminución del COT en disolución.

Este proceso tiene lugar, una vez más, de forma bastante eficaz tal y como demuestra la tendencia ascendente del EOC.

**Oxidación del C.I. Reactive Black 5 (medio cloruro sódico):**

Las evoluciones de DQO y COT así como las de EOP y EOC obtenidas cuando el electrolito empleado para la oxidación de este colorante es NaCl, se representan en las Figura 8.53-a y 8.53-b, respectivamente.



**Figura 8.53.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxidación del C.I. Reactive Black 5 a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Electrolito NaCl 0.1M. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso.

Como puede verse, al igual que la oxido-reducción en las mismas condiciones de trabajo, la disminución de DQO tiene lugar de forma bastante significativa al inicio del proceso de oxidación. El COT también

presenta una disminución considerable aunque de forma más lenta. A partir de un valor de  $50 \text{ Ah L}^{-1}$  aproximadamente, se observa una estabilización de los valores de COT lo que implica que el proceso ya no es capaz de mineralizar más materia orgánica pese a haberla oxidado prácticamente al 100 % [7, 8].

En este caso, el EOP presenta dos etapas:

1. Un aumento progresivo del EOP hasta un valor de carga aproximado de  $100 \text{ Ah L}^{-1}$  que coincide con el valor de carga a partir del cual la DQO deja de disminuir. Este aumento del EOP indica una alta velocidad de oxidación que tiene lugar de forma paulatina. La mineralización de la disolución de colorante no es descartable aunque se da en menor grado. De hecho, se observa una ligera caída del EOP en torno a  $40 \text{ Ah L}^{-1}$ .

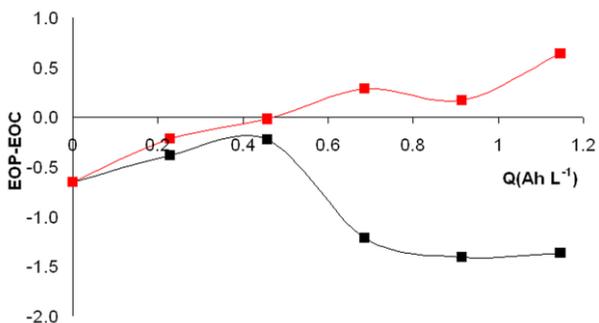
2. A partir de  $100 \text{ Ah L}^{-1}$  el EOP evoluciona de forma lineal. A partir de este valor de carga tanto la mineralización como la oxidación de la disolución ya no son significativas, como se muestra en la Fig. 8.53-a.

Al inicio del proceso, el EOC evoluciona hacia valores cada vez más positivos hasta estabilizarse a partir de  $100 \text{ Ah L}^{-1}$ .

A juzgar por los resultados de eliminación de COT y DQO durante la oxidación del C.I. Reactive Black 5 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabla 8.18) el porcentaje de mineralización es algo más elevado que en el resto de casos. La Figura 8.54 muestra este comportamiento. En ella se

---

representa la evolución de EOP y EOC correspondientes al primer tramo de este proceso.

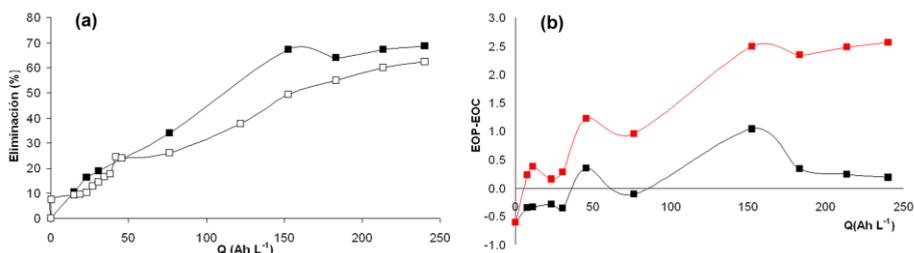


**Figura 8.54.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el primer tramo del proceso de oxidación del C.I. Reactive Black 5 a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Electrolito NaCl 0.1M. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para el primer tramo de este proceso.

El EOP pasa de aumentar progresivamente a presentar valores cada vez más negativos. De esto se deduce que el proceso de mineralización de la muestra es bastante significativo en este tramo. De hecho, si consideramos el valor absoluto de la disminución de EOP que tiene lugar en esta primera etapa del proceso, observamos que el EOP disminuye 1.18 unidades hacia valores negativos. Además, se produce otra disminución de EOP a 40 Ah L<sup>-1</sup> de 0.1 unidades hacia valores negativos (Fig. 8.53-b)

### **Oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 (medio sulfato sódico):**

En la Figura 8.55 se muestran las evoluciones de DQO y COT (Fig. 8.55-a) además de la evolución del EOP y del EOC correspondiente (Fig. 8.55-b) para el caso de la oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 8.55.** (a) Evolución de DQO (■) y COT (□) durante el proceso de oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en todos los casos. (b) Tendencias del EOP (■) y el EOC (■) obtenidas para este proceso

En la evolución del EOP del proceso de oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 se pueden distinguir cuatro etapas:

1. Hasta un valor de carga de aproximadamente  $40 \text{ Ah L}^{-1}$ , el EOP presenta un aumento inicial para mantenerse después estable. De acuerdo con la explicación dada en casos anteriores, esto supone que la composición de la muestra prácticamente no varía en esta parte del

proceso siendo la velocidad de oxidación y de mineralización comparables.

2. Posteriormente, observamos un aumento brusco del EOP hasta un valor de  $50 \text{ Ah L}^{-1}$  lo que indica que el proceso de oxidación de los intermedios presentes en la disolución es bastante favorable.

3. Se observa una tendencia del EOP hacia valores negativos (a un valor de carga en torno a  $75 \text{ Ah L}^{-1}$ ). Esto implica una mineralización de los intermedios generados en la fase anterior.

4. Finalmente, tiene lugar un nuevo aumento de los valores de EOP hasta una carga de  $150 \text{ Ah L}^{-1}$  aproximadamente, con una posterior estabilización. En esta última fase, tiene lugar de nuevo un incremento de la oxidación de los intermedios presentes en la disolución. Este punto puede también observarse con claridad en la Fig. 8.55-a, donde se aprecia que la DQO en disolución es menor que el COT. A partir de  $150 \text{ Ah L}^{-1}$ , tiene lugar una nueva estabilización del EOP pues, tal y como se observa en la Fig. 8.55-a, las velocidades de oxidación y de mineralización son similares.

El EOC evoluciona de forma ascendente aunque en ciertos tramos de la electrólisis presenta ligeras disminuciones.

---

### 8.5.3. EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO (ECP) Y EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO POR UNIDAD DE DQO INICIAL (ECP/DQO<sub>0</sub>)

Como ya se comentó en el apartado 8.3.2, otra forma de evaluar la eficiencia de los procesos electroquímicos es mediante la Eficiencia en Corriente Promedio (ECP). A continuación, se detallan los resultados obtenidos tanto en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como de NaCl como electrolito.

#### **Medio sulfato sódico:**

La Tabla 8.19 muestra los resultados de ECP obtenidos en el momento de decoloración y al final de cada electrólisis de los dos colorantes bifuncionales estudiados. Al igual que sucedía en el caso del colorante monofuncional, se obtienen valores de ECP mayores en el momento de decoloración. No se muestra el dato correspondiente al momento de decoloración de la oxidación a 50 mA cm<sup>-2</sup> del C. I. Reactive Yellow 138:1 puesto que, como se comentará en apartados siguientes, el valor de carga específica estimado para obtener una decoloración completa resultó ser mayor de 240 Ah L<sup>-1</sup>.

Como puede verse, los valores de ECP en el momento de decoloración se encuentran en torno a 2.0 – 2.5 en la mayoría de los casos. Únicamente en los procesos de oxidación a 125 mA cm<sup>-2</sup> de ambos colorantes se obtuvieron valores inferiores a 2.0. El caso del C.I. Reactive Black 5 es el más significativo por tener el menor valor de ECP en el momento de decoloración.

**Tabla 8.19.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) obtenidos para los colorantes C.I. Reactive Black 5 y C.I. Reactive Yellow 138:1 tanto en el momento de decoloración completa como al final de cada proceso. Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M en todos los casos. Concentración de colorante:  $0.8 \text{ g L}^{-1}$  para el C.I. Reactive Black 5 y  $1.4 \text{ g L}^{-1}$  para el C.I. Reactive Yellow 138:1. Carga específica aplicada:  $240 \text{ A h L}^{-1}$ .

<b>C.I. Reactive Black 5</b>			
	<b>Oxidación</b>	<b>Oxido-reducción</b>	
<b>Momento decoloración</b>	2.72	2.57	<b>50 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	0.48	0.63	
<b>Momento decoloración</b>	0.64	2.37	<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	0.44	0.62	
<b>C.I. Reactive Yellow 138:1</b>			
	<b>Oxidación</b>	<b>Oxido-reducción</b>	
<b>Momento decoloración</b>	---	2.02	<b>50 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	1.29	1.48	
<b>Momento decoloración</b>	1.56	2.35	<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	1.42	1.46	

Esto se explica si tenemos en cuenta que al principio del proceso, sea cual sea éste, la degradación tanto del colorante como de los

intermedios generados constituye la reacción principal. A medida que disminuye la concentración de colorante y/o intermedios en disolución cobra especial relevancia la electrólisis del agua. Esto hace que la eficacia decrezca a medida que transcurre el tiempo de electrólisis.

Por otra parte, al aumentar la densidad de corriente se observan diferencias (sobre todo en el momento de decoloración) en función del colorante estudiado. Por lo general, la densidad de corriente es uno de los factores que presenta una clara influencia en los resultados de ECP. Esta influencia está estrechamente relacionada con las características estructurales del compuesto orgánico de estudio.

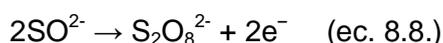
Los resultados obtenidos para el C.I. Reactive Black 5 muestran una disminución de los valores de ECP al aumentar la densidad de corriente. Esta disminución se debe a que la reacción paralela de generación de oxígeno se da en mayor extensión, impidiendo así que la degradación del colorante tenga lugar. En este caso, podemos decir que el proceso de degradación del C.I. Reactive Black 5, tanto la oxidación como la oxido-reducción, está controlado por el transporte de masa desde el seno de disolución hasta el ánodo. Esto significa que la velocidad de degradación viene determinada por la velocidad con que las moléculas de colorante y/o intermedios llegan a la superficie del ánodo y no por la velocidad con la que tiene lugar la transferencia de electrones [9-12]. Como se verá en apartados posteriores, esto también afecta a la velocidad de decoloración, ralentizándola.

En el caso del C.I. Reactive Yellow 138: 1, se observa un comportamiento opuesto. Al aumentar la densidad de corriente, los

---

valores de ECP se incrementan. Esto se explica si tenemos en cuenta que, en este caso, un aumento en la densidad de corriente implica una mayor generación de agentes altamente oxidantes (es decir, radicales OH<sup>•</sup>) que favorecen un aumento de la degradación del colorante y, en consecuencia, de la eficiencia del proceso. También tiene lugar un ligero aumento de la velocidad de decoloración, como se expondrá más adelante. Por todo esto, podemos afirmar que tanto la oxidación como la oxido-reducción se encuentran controlados por procesos de transferencia de carga, y no por transporte de materia.

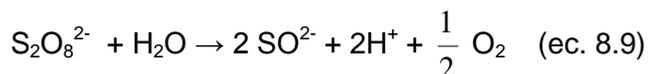
Llegados a este punto, es necesario hacer una breve reseña en relación a la generación de agentes oxidantes en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito. Podemos encontrar en la literatura numerosos trabajos llevados a cabo con este tipo de electrolito en los que se propone la generación de un agente oxidante adicional, además de los radicales OH<sup>•</sup> resultantes de la hidrólisis del agua, en aquellas disoluciones que contienen sulfatos. Se trata del peroxodisulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>):



Si bien el peroxodisulfato es un agente fuertemente oxidante, en comparación con los radicales OH<sup>•</sup> su capacidad oxidante resulta ser menor. Sin embargo, presenta cierta estabilidad en disolución lo que le permite oxidar de forma homogénea los compuestos orgánicos en disolución [12-16]. La generación de peroxodisulfato depende de variables como el pH y la temperatura. En relación al pH, este ha de ser fuertemente ácido para que tenga lugar la formación de este agente

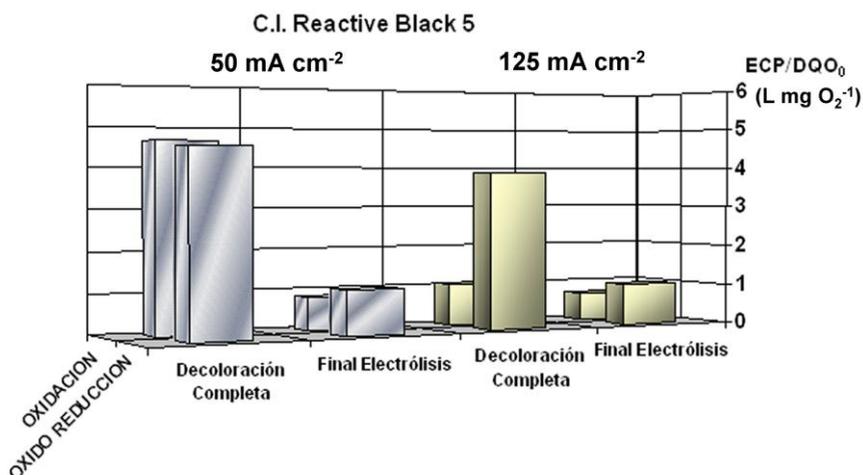
---

oxidante [14, 17]. En los procesos llevados a cabo en esta Tesis Doctoral, únicamente la oxidación da como resultado disoluciones con pH altamente ácido debido al consumo de aniones  $\text{OH}^-$  que tiene lugar en las inmediaciones del ánodo. En este sentido, sería posible que durante la oxidación se esté generando cierta cantidad de aniones peroxodisulfato. Sin embargo, la otra variable a tener en cuenta es la temperatura. Por lo general, un aumento en la temperatura implica un aumento de la velocidad de oxidación indirecta por parte del peroxodisulfato (la oxidación por parte de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  no se ve afectada por los cambios de temperatura). No obstante, algunos autores han confirmado que a temperaturas muy elevadas el peroxodisulfato sufre una reacción de descomposición dada por la siguiente ecuación:



Panizza y Cerisola, en su estudio de degradación del colorante Acid Blue 22, confirmaron que a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 60 °C predomina el efecto de descomposición del peroxodisulfato [12]. En los procesos electroquímicos llevados a cabo en esta investigación, los valores de temperatura registrados se encuentran en torno a 40 °C y 65 °C. Por lo tanto, atendiendo a lo expuesto anteriormente, podemos concluir que en ningún caso se estaría generando peroxodisulfato como agente oxidante adicional. Este no es un resultado atípico pues otros autores han llegado a la misma conclusión en el tratamiento electroquímico de colorantes u otros compuestos orgánicos [4, 18], algunos de ellos tras realizar una valoración iodométrica para detectar la presencia del peroxodisulfato.

En la Figura 8.56 se representan los valores de ECP/DQO<sub>0</sub> calculados en el momento de decoloración y al final de cada electrólisis tanto a 50 como a 125 mA cm<sup>-2</sup> para el colorante C.I. Reactive Black 5 en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Al igual que sucedía con el colorante monofuncional, se observan valores de ECP/DQO<sub>0</sub> mayores en el momento de decoloración que al final de las electrólisis a excepción de la oxidación a 125 mA cm<sup>-2</sup>, que presenta valores bastante similares entre el momento de decoloración y el final de la electrólisis.

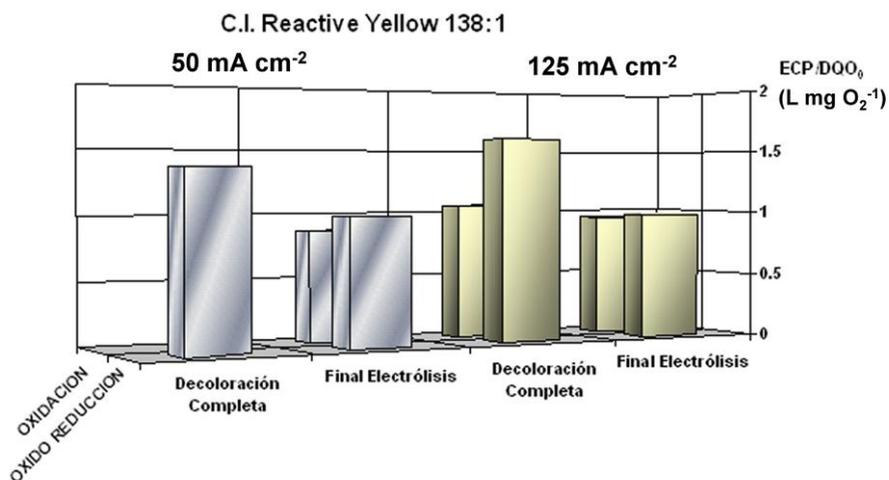


**Figura 8.56.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO (ECP/DQO<sub>0</sub>) obtenidos para los procesos de oxidación y oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 en el momento de decoloración y al final de cada electrólisis. Electrolito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M en todos los casos. Procesos llevados a cabo a 50 mA cm<sup>-2</sup> (gris) y 125 mA cm<sup>-2</sup> (amarillo). Concentración de colorante: 0.8 g L<sup>-1</sup> de C.I. Reactive Black 5.

En todos los procesos llevados a cabo con el C.I. Reactive Black 5 y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito, las cargas específicas estimadas para el momento de decoloración son bastante similares en todos los casos

(entre 15 y 20 Ah L<sup>-1</sup>). Sin embargo, la oxidación de este colorante a 125 mA cm<sup>-2</sup> presenta, en su momento de decoloración, una disminución de DQO de tan sólo un 6.3 % mientras que en el resto de procesos ésta disminución de DQO se encuentra en torno a un 20 %. De ahí el menor valor de ECP/DQO<sub>0</sub> obtenido en la oxidación a 125 mA cm<sup>-2</sup>.

Los valores de ECP/DQO<sub>0</sub> obtenidos para el caso del C.I. Reactive Yellow 138:1, tanto en el momento de decoloración como al final de la electrólisis a 50 mA cm<sup>-2</sup> y a 125 mA cm<sup>-2</sup> y en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se presentan en la Figura 8.57.



**Figura 8.57.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO (ECP/DQO<sub>0</sub>) obtenidos para los procesos de oxidación y oxido-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 en el momento de decoloración y al final de cada electrólisis. Electrolito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M en todos los casos. Procesos llevados a cabo a 50 mA cm<sup>-2</sup> (gris) y 125 mA cm<sup>-2</sup> (amarillo). Concentración de colorante: 1.4 g L<sup>-1</sup> de C.I. Reactive Yellow 138:1

En esta ocasión, las diferencias entre los momentos de decoloración y el final de cada electrólisis son menos significativas que en el caso del C.I. Reactive Black 5. No se incluye el dato correspondiente a la decoloración completa para la oxidación llevada a cabo a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  debido a que el valor de carga estimado para ello superaba los  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ . Como se verá mas adelante, la oxidación a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  presentaba su momento de decoloración a una carga de  $202 \text{ Ah L}^{-1}$ , un valor de carga también bastante elevado.

La oxido-reducción, por el contrario, reveló valores de carga de decoloración mucho más bajos, entre  $45 \text{ Ah L}^{-1}$  y  $55 \text{ Ah L}^{-1}$ . Pese a tener cargas de decoloración bastante similares a las dos densidades de corriente, destaca el proceso a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  con un mayor valor de ECP/DQP<sub>0</sub>.

### **Medio cloruro sódico:**

Los valores de ECP obtenidos en caso de emplear NaCl como electrolito en la degradación del C.I. Reactive Black 5 se muestran en la Tabla 8.20. Una vez más, se repite el mismo comportamiento que en casos anteriores con valores de ECP, en el momento de decoloración, superiores a los obtenidos al final de cada proceso. Por otra parte, es interesante destacar la gran diferencia existente entre los valores de ECP correspondientes al momento de decoloración en el caso de la oxidación a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  y a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Se ha observado que al aumentar la densidad de corriente, los valores de ECP aumentan el doble.

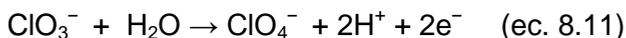
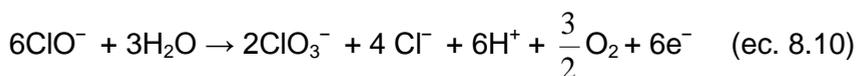
**Tabla 8.20.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio (ECP) obtenidos para el colorante C.I. Reactive Black 5 tanto en el momento de decoloración completa como al final de cada proceso. Electrolito NaCl 0.1 M. Concentración de colorante:  $0.9 \text{ g L}^{-1}$ . Carga específica aplicada al final de cada proceso:  $240 \text{ A h L}^{-1}$ .

	Oxidación	Oxido-reducción	
<b>Momento decoloración</b>	15.11	10.19	<b>50 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	0.15	1.05	
<b>Momento decoloración</b>	32.71	12.16	<b>125 mA cm<sup>-2</sup></b>
<b>Final Electrólisis</b>	0.88	0.97	

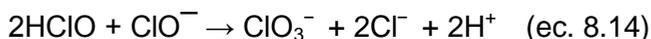
A juzgar por estos resultados, y al contrario de lo que sucede en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , podemos decir que el mecanismo de degradación de este colorante está controlado por transferencia de carga. En otras palabras, una mayor polarización de la superficie anódica se traduce en una mayor generación del agente oxidante que finalmente resulta en una mayor degradación del colorante. En consecuencia, con el empleo de cloruros al aumentar la densidad de corriente no sólo se ve favorecida la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  como agente oxidante sino también la formación hipoclorito ( $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ ) aumentando así la capacidad de oxidación de la disolución de colorante. En la oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 en presencia de NaCl las diferencias entre los valores de ECP a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  son mucho menores.

Además, en el momento de decoloración, las eficiencias del proceso de oxidación son mayores que para la oxido-reducción. La explicación a esto viene dada por los cambios de pH de la disolución durante cada uno de estos procesos. Como ya se ha comentado anteriormente, el pH de la disolución, pese a ser fuertemente alcalino antes de dar comienzo a la electrólisis, disminuye bruscamente a pH fuertemente ácido durante la oxidación debido al consumo de aniones  $\text{OH}^-$ . Durante la oxido-reducción, en cambio, el pH tiende a estar comprendido entre valores neutros o ligeramente básicos. Esta diferencia en los valores de pH determina sustancialmente el proceso de oxidación indirecta que tiene lugar en presencia de cloruros. De acuerdo con las ecuaciones 3.1 – 3.3 de la sección “Estado de la Cuestión”, la presencia de cloruros como electrolito da como resultado la generación de ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) e hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ). Como es lógico, la presencia mayoritaria de uno u otro está en relación directa con el pH. Así, mientras que a pH ácido predomina la especie  $\text{HClO}$ , a pH básico predomina la especie  $\text{ClO}^-$ . Los potenciales estándar de ambas especies son +1.50 V para el  $\text{HClO}$  y + 0.89 V para el  $\text{ClO}^-$ . De acuerdo a estos datos, el  $\text{HClO}$  (predominante en medios ácidos) tiene una mayor capacidad de oxidación que el  $\text{ClO}^-$  (medios básicos). Esto explica que el proceso de oxidación del C.I. Reactive Black 5 sea más eficiente que el de oxido-reducción [7, 19-24].

Además de esto, a un pH neutro o alcalino se dan determinadas reacciones parásitas que contribuyen a la disminución de la concentración en disolución del agente oxidante ( $\text{ClO}^-$ , en este caso). Estas reacciones son la generación de clorato y perclorato, según las ecuaciones siguientes [17, 19, 24-27]:

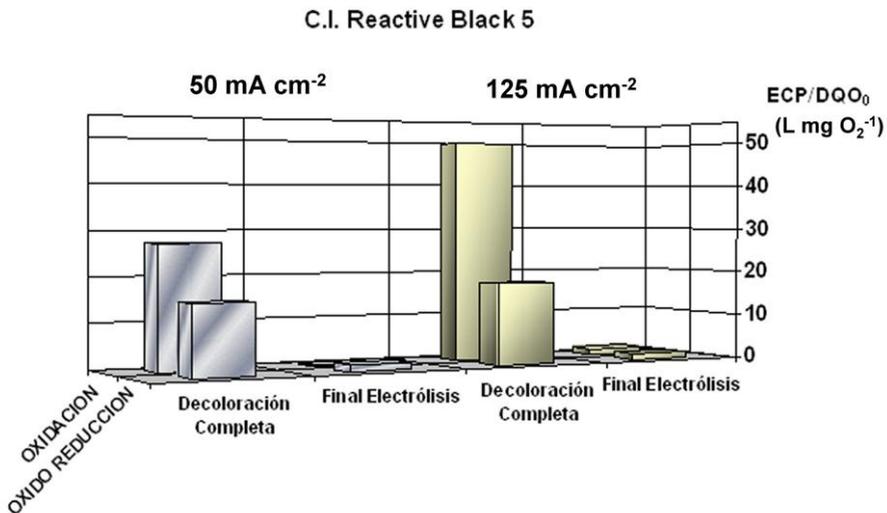


Por otra parte, durante el proceso de oxido-reducción también tienen lugar reacciones parásitas por reducción ya que la célula filtro prensa no presenta separación de compartimentos. Así, además de la correspondiente reacción de generación de hidrógeno, pueden darse los siguientes procesos:



Costa y col. realizaron un estudio de la influencia de la concentración de cloruros en el tratamiento electroquímico de aguas residuales procedentes de la industria de curtiduría empleando ánodos tipo  $\text{Ti/Ir}_{0.10}\text{Sn}_{0.90}\text{O}_2$ . En las condiciones trabajo empleadas en su estudio concluyeron que la reacción de generación de oxígeno se ve favorecida cuando el electrolito utilizado era  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mientras que el empleo de cloruros provocaba un efecto contrario [10]. En nuestro caso, la reacción competitiva de generación de oxígeno tampoco parece verse favorecida con el empleo de cloruros siendo preferente la generación de hipoclorito.

Los valores de ECP/DQO<sub>0</sub> también han sido calculados en el caso de emplear NaCl (Figura 8.58), observándose de nuevo un mayor valor de este parámetro en el momento de decoloración. Esto nos indica, por tanto, que la proporción de carga empleada en oxidar el colorante en una concentración correspondiente a la inicial, con respecto a la carga total aplicada, es mayor en el momento de decoloración que al final del proceso. Además, independientemente de la densidad de corriente aplicada, el proceso de oxidación muestra mayores valores de ECP/DQO<sub>0</sub> que la oxido-reducción en el momento de decoloración. Como ya se ha indicado anteriormente, esto es debido a la disminución de pH que tiene lugar durante la oxidación.



**Figura 8.58.** Valores de Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO (ECP/DQO<sub>0</sub>) obtenidos para los procesos de oxidación y oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 en el momento de decoloración y al final de cada electrólisis. Electrolito NaCl 0.1M en todos los casos. Procesos llevados a cabo a 50 mA cm<sup>-2</sup> (gris) y 125 mA cm<sup>-2</sup> (amarillo). Concentración de colorante: 0.9 g L<sup>-1</sup>.

En la Tabla 8.21 se muestran los porcentajes de eliminación de DQO obtenidos en el momento de decoloración de los procesos llevados a cabo con C.I. Reactive Black 5 en presencia de NaCl. Puede verse que a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtienen porcentajes de eliminación de DQO similares (en torno a 25 % de eliminación de DQO) tanto para la oxidación como para la oxido-reducción, pese a presentar valores de ECP/DQO<sub>0</sub> distintos.

**Tabla 8.21.** Porcentajes de eliminación de DQO en el momento de decoloración correspondiente a cada uno de los procesos de oxido-reducción y oxidación del C.I. Reactive Black 5. Electrolito NaCl 0.1 M.

	$125 \text{ mA cm}^{-2}$	$50 \text{ mA cm}^{-2}$
<b>Oxido-Reducción</b>	36.72	24.63
<b>Oxidación</b>	48.92	23.12

Este comportamiento puede explicarse atendiendo al tiempo necesario para obtener dicha decoloración. Como se verá apartados siguientes, la oxidación a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  y NaCl presenta la mayor velocidad de decoloración mientras que la oxido-reducción a la misma densidad de corriente y mismo electrolito presenta la menor velocidad de decoloración. Esto supone que la oxidación a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  tarda menos tiempo en decolorar lo que determina que la eficiencia en el momento de decoloración sea mayor. En otras palabras, se obtiene el mismo porcentaje de eliminación de DQO en menos tiempo (o lo que es lo mismo, a menos carga específica). En última instancia, esto es

debido a las diferencias de pH de la disolución durante la oxidación y la oxido-reducción.

Un razonamiento similar podría aplicarse a los procesos llevados a cabo a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  con el mismo colorante y electrolito. Según la Tabla 8.21, la oxidación a esta densidad de corriente es la que aporta una mayor eliminación de DQO con un 48.92 %, así como un mayor valor de ECP/DQO<sub>0</sub>. Como se expondrá en apartados posteriores, este proceso muestra una constante de velocidad de decoloración mayor que en el caso de la oxido-reducción a la misma densidad de corriente. Este hecho, sumado a la polarización a la que está sometida la superficie anódica, favorece que la oxidación a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  presente el mayor valor de ECP/DQO<sub>0</sub> de todos los casos estudiados.

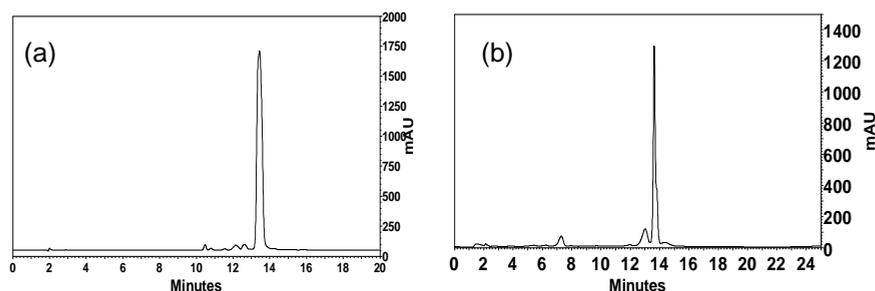
Como conclusión, podemos decir que el proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 y del C.I. Reactive Yellow 138:1 en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> presenta mayores eficiencias que la oxidación, independientemente de la densidad de corriente aplicada. Por el contrario, cuando el electrolito empleado es NaCl se ve favorecido el proceso de oxidación.

### **8.5.4. VALORACIÓN DE LA DECOLORACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE Y CINÉTICA DE DECOLORACIÓN**

Al igual que se hizo con el colorante monofuncional C.I. Reactive Orange 4, el seguimiento del área del pico cromatográfico correspondiente al colorante con el grupo cromóforo intacto permite

conocer y establecer el modelo cinético que se ajuste mejor al proceso de decoloración que tiene lugar en cada caso.

En la Figura 8.59 se muestran los cromatogramas correspondientes a las muestras iniciales tanto para el C.I. Reactive Black 5 como para el C.I. Reactive Yellow 138:1.



**Figura 8.59.** (a) Cromatograma de una disolución inicial de C.I. Reactive Black 5.  $\lambda=600$  nm. (b) Cromatograma de una disolución inicial de C.I. Reactive Yellow 138:1.  $\lambda=417$  nm

En ambos casos, el pico cromatográfico presenta un tiempo de retención de 14 minutos, aproximadamente. La diferencia entre ellos reside en la longitud de onda a la que han sido registrados. Puesto que cada colorante presenta una estructura molecular distinta, su longitud de onda de máxima absorbancia del grupo azo también es distinta. En el caso del C.I. Reactive Black 5 es 417 nm y en el caso del C.I. Reactive Yellow 138:1 es 600 nm.

A continuación se expondrán los resultados obtenidos para estos dos colorantes en función del tipo de electrolito empleado:

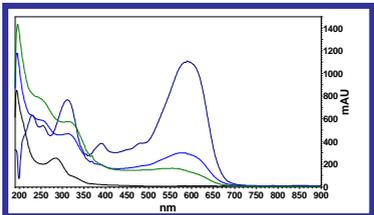
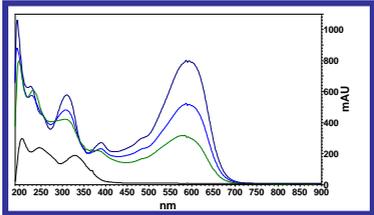
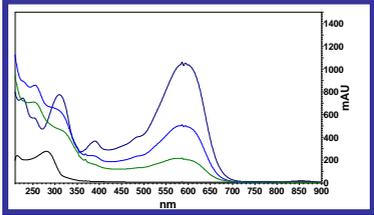
**Medio sulfato sódico:**

Se observó que para los dos colorantes bifuncionales (y al igual que sucedía con el colorante monofuncional), la cinética de decoloración viene definida por un modelo de pseudo-primer orden. Esto nos confirma que la velocidad de decoloración depende únicamente de la concentración de colorante en disolución.

En la Tabla 8.22 se muestran las constantes de velocidad de decoloración obtenidas para la oxido-reducción, oxidación y reducción electroquímica, a las dos densidades de corriente estudiadas, para el colorante C.I. Reactive Black 5 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se incluyen, además, los valores de carga específica a los que tiene lugar una decoloración del 99 %.

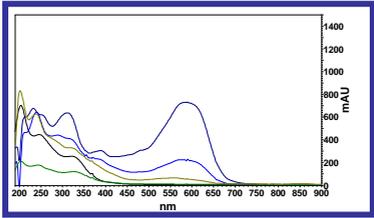
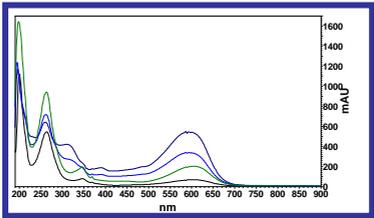
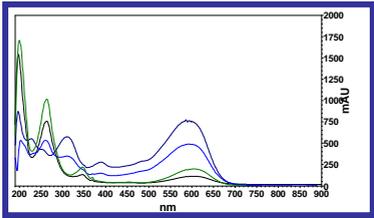
El proceso que presenta una mayor velocidad de decoloración es la oxido-reducción a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . De hecho, si nos fijamos en los valores de ECP y ECP/DQO<sub>0</sub> (Tabla 8.19 y Fig. 8.56) obtenidos para este proceso podemos comprobar que también presenta eficiencias bastante elevadas (siendo de 2.57 y 4.5, respectivamente), en comparación con otros procesos. Esto se traduce en un menor consumo energético.

**Tabla 8.22.** Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Black 5. Se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M como electrolito.

Proceso	$j$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$K_{ap}$	$Q$ 1% azo (Ah L <sup>-1</sup> )	
OXID-RED	50	0.371	12.88	
		50	0.319	14.92
OXID	50	0.319	14.92	
		125	0.239	20.30
OXID-RED	125	0.239	20.30	
				

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.22.** (Continuación) Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Black 5. Se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito.

Proceso	$j$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$K_{ap}$	$Q$ 1% azo ( $\text{Ah L}^{-1}$ )	
OXID	125	0.233	19.76	
		50	0.186	25.39
RED	125	0.083	56.76	
				

Una tendencia general que se deduce a tenor de los resultados presentados en la Tabla 8.22, es que los procesos llevados a cabo a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  presentan velocidades de decoloración mayores. Esto es lógico, puesto que en la degradación del C.I. Reactive Black 5 en presencia de sulfato un aumento en la densidad de corriente supone un aumento de la reacción competitiva de generación de oxígeno.

Sin embargo, en el caso de la reducción no se obtuvo decoloración completa de este colorante a ninguna de las densidades de corriente estudiadas, tal y como puede verse en las imágenes incluidas en la misma Tabla. En ellas se muestra la evolución del color de las distintas muestras tomadas a lo largo de cada electrólisis, y tras aplicarles una dilución 1:10. Mientras que los procesos de oxido-reducción y oxidación son capaces de decolorar completamente la disolución inicial de C.I. Reactive Black 5, en el caso de la reducción esto no es posible y continúa apreciándose color pese a haber realizado una dilución 1:10.

Considerando lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico [28], parece claro que tanto el proceso de oxido-reducción como la oxidación en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  cumplen con dicho reglamento. La reducción, en cambio, no lo hace. De hecho, si se realizan diluciones 1:20 o 1:40 tampoco se consigue eliminar el color tal y como se aprecia en la Figura 8.60.



**Figura 8.60.** De izquierda a derecha: muestra final tras la reducción del C.I. Reactive Black 5 tras una dilución 1:10, 1:20 y 1:40.

Todo lo comentado anteriormente, queda reflejado en la evolución de los espectros UV-Visible obtenidos a distintos valores de carga. Estas evoluciones se muestran también en la Tabla 8.22. Tanto la oxidación como la oxido-reducción son capaces de eliminar de forma efectiva la banda situada a 600 nm. Tras la reducción dicha banda permanece confirmándose así el bajo poder de decoloración de este proceso. En relación a las bandas situadas en la región ultravioleta, éstas se observan tanto en los espectros correspondientes a la disolución inicial como en los distintos espectros obtenidos durante y al final de cada proceso. Sin embargo, se distinguen algunas diferencias en función del proceso aplicado. Respecto a la oxido-reducción y la oxidación, estas bandas presentan una disminución bastante importante lo cual es indicativo de que se están degradando las estructuras aromáticas. No obstante, no son degradadas por completo pues dichas bandas persisten aunque con menor intensidad. En consecuencia, los procesos de oxidación-reducción y oxidación no son capaces de mineralizar de forma total los fragmentos de la molécula del colorante. En el caso de la reducción, por el contrario, se observa un aumento de

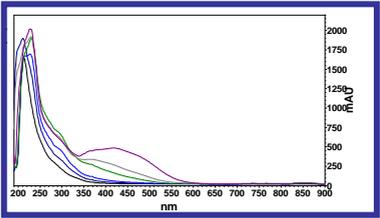
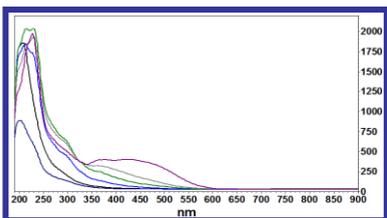
la intensidad de las bandas situadas en la región ultravioleta lo que revela que se están generando intermedios estables en disolución con estructura aromática y que no llegan a ser degradados.

En la Tabla 8.23 se presentan los resultados obtenidos esta vez con el C.I. Reactive Yellow 138:1 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito). Como puede apreciarse, el proceso de oxido-reducción es el que presenta una velocidad de decoloración mayor a las dos densidades de corriente con una carga de decoloración completa en torno a  $50 \text{ Ah L}^{-1}$  en ambos casos. Esto está de acuerdo, una vez más, con los resultados de eficiencia mostrados en la Tabla 8.19 y en la Fig. 8.57. Tanto los valores de ECP (con valores de 2.02 y 2.35, a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente) como de ECP/DQO<sub>0</sub>, ambos en el momento de decoloración, son los mas elevados para este proceso. De hecho, la evolución de los espectros UV-Visible refleja que la banda situada a 417 nm desaparece totalmente tras la oxido-reducción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.23.** Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Yellow 138:1. En los casos en que se obtiene decoloración completa, se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.

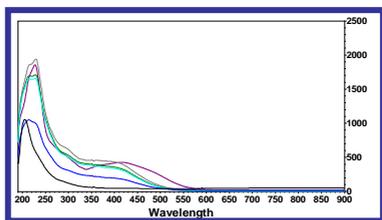
<sup>a</sup> Q = 0-30 Ah L<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Q = 30-130 Ah L<sup>-1</sup> ; <sup>c</sup> Q = 130-240 Ah L<sup>-1</sup>

Proceso	j (mA cm <sup>-2</sup> )	K <sub>ap</sub>	Q 1% azo (Ah L <sup>-1</sup> )
OXID-RED	125	0.089	55.31
 OXID-RED	50	0.090	46.60
 OXID-RED			
			

**Tabla 8.23.** (Continuación) Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Yellow 138:1. En los casos en que se obtiene decoloración completa, se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.

<sup>a</sup> Q = 0-30 Ah L<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Q = 30-130 Ah L<sup>-1</sup> ; <sup>c</sup> Q = 130-240 Ah L<sup>-1</sup>

Proceso	j (mA cm <sup>-2</sup> )	K <sub>ap</sub>	Q 1% azo (Ah L <sup>-1</sup> )
OXID	125	0.019 <sup>a</sup>	202
		0.005 <sup>b</sup>	
		0.052 <sup>c</sup>	

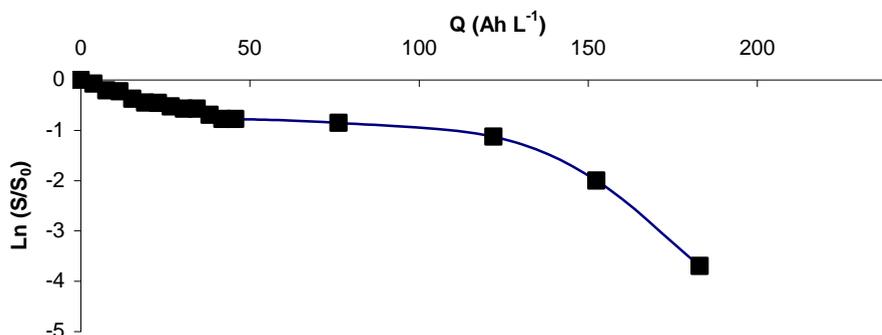


OXID	50	0.011	Q > 240
RED	125	0.003	Q > 240
RED	50	0.007	Q > 240

Por otra parte, si nos fijamos en la Fig. 8.55-b vemos que la tendencia del EOP correspondiente a la oxido-reducción a 125 mA cm<sup>-2</sup> presenta un mínimo en torno a una carga de 70 Ah L<sup>-1</sup>, aproximadamente. En el análisis correspondiente a este parámetro, se señala que esta tendencia es debida a un aumento en la velocidad de mineralización, es decir, aquéllos intermedios formados anteriormente son ahora mineralizados. El valor de carga estimado para una decoloración completa de la disolución de C.I. Reactive Yellow 138:1

mediante oxido-reducción a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  es  $55.31 \text{ Ah L}^{-1}$  (ver Tabla 8.23) por lo que parece lógico pensar que, a partir de dicha carga, tiene lugar la degradación de los intermedios resultantes de la fragmentación de la molécula por el grupo azo. En otras palabras, podríamos decir que una vez que el grupo azo ha sido prácticamente destruido comienza la degradación de los fragmentos resultantes.

En cuanto a la oxidación, sólo se consigue decolorar la disolución de C.I. Reactive Yellow 138:1 cuando la densidad de corriente es  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , aunque necesita valores de carga bastante elevados. Este proceso es destacable por el hecho de mostrar tres velocidades de decoloración distintas, tal y como puede comprobarse en la Tabla 8.23. Esto puede verse de forma mas clara en la Figura 8.61 donde se representa la tendencia de la cinética de decoloración obtenida en este caso. Como puede verse, a medida que aumenta la carga, la velocidad de decoloración aumenta. La degradación de los grupos azo presenta tres fases, siendo la última de ellas la que más rápida. No es de extrañar si tenemos en cuenta que a  $130 - 240 \text{ Ah L}^{-1}$  la proporción de grupo cromóforo intacto es mucho menor.



**Figura 8.61.** Cinética de decoloración obtenida para el proceso de oxidación del C.I. Reactive Yellow a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1\text{M}$ . Concentración de colorante:  $1.4 \text{ g L}^{-1}$

Con respecto a la oxidación a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  y la reducción a  $125$  y  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  no se observó decoloración alguna (Tabla 8.23). De hecho, la carga estimada para obtener una decoloración completa superaba los  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ .

### **Medio cloruro sódico:**

Cuando el electrolito empleado fue  $\text{NaCl}$ , se ha determinado también una cinética de pseudoprimer orden en todos los procesos estudiados. En la Tabla 8.24 se resumen los resultados obtenidos.

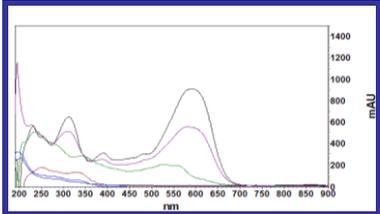
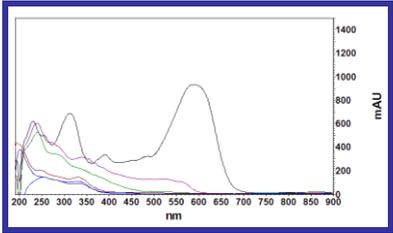
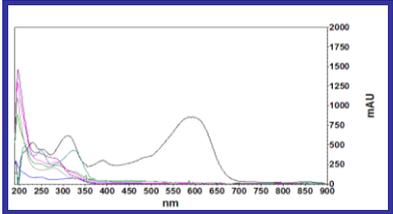
Los mejores resultados corresponden al caso de la oxidación, tanto a  $50$  como a  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , lo que viene a confirmar de nuevo que la oxidación por parte del llamado “cloro activo” está mas favorecida en este caso. De los dos procesos de oxidación, el llevado a cabo a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  es el que presenta una carga de decoloración menor, con dos

tendencias claramente diferenciadas. Este cambio en las velocidades de decoloración se debe a que, una vez que se ha eliminado la mayor parte de las estructuras azoicas presentes en disolución, el resto de estructuras carbonadas propias del colorante y/o intermedios son ahora susceptibles de ser también degradadas. De hecho, si comparamos resultados de EOC obtenidos para la oxidación a 50 y a 125 mA cm<sup>-2</sup>, se observa un incremento de este parámetro de +5.7 unidades cuando el proceso se realiza a 50 mA cm<sup>-2</sup>, frente a un incremento de +4.5 unidades cuando tiene lugar a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Esto significa que la oxidación del carbono, una vez degradado el grupo azo en su mayoría, es más eficiente a 50 mA cm<sup>-2</sup>.

Sin embargo, es interesante el hecho de que, aunque el proceso de oxidación a 50 mA cm<sup>-2</sup> presenta la menor carga de decoloración y una oxidación más eficiente del carbono orgánico, sus valores de ECP y ECP/DQO<sub>0</sub> son menores que en la oxidación a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Esto es indicativo de que en la oxidación de la estructura molecular del colorante e intermedios hay un mayor porcentaje de carga aplicada que no es empleada en tal proceso. Por lo tanto, la oxidación (posterior a la ruptura del cromóforo) de los heteroátomos presentes en los distintos grupos funcionales requiere de una mayor polarización de la superficie anódica.

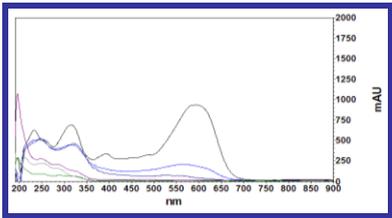
**Tabla 8.24.** Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Black 5. Se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida. NaCl como electrolito.

<sup>a</sup> Q = 0 - 0.70 Ah L<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup> Q = 0.70 – 1.13 Ah L<sup>-1</sup>

Proceso	j (mA cm <sup>-2</sup> )	K <sub>ap</sub>	Q 1% azo (Ah L <sup>-1</sup> )
OXID	50	1.267 <sup>a</sup> 4.932 <sup>b</sup>	1.46
		125	2.021
OXID	125	2.021	2.38
		125	0.990
OXID-RED	125	0.990	4.89
			

**Tabla 8.24.** (Continuación) Constantes de velocidad de decoloración y cargas correspondientes al momento de decoloración completa para el C.I. Reactive Black 5. Se incluye la evolución de los espectros UV-Visible e imagen de la decoloración obtenida. NaCl como electrolito.

Proceso	$j$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$K_{ap}$	$Q$ 1% azo ( $\text{Ah L}^{-1}$ )
OXID-RED	50	0.594	8.23




El proceso de oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 en presencia de NaCl es el que presenta las velocidades de decoloración mas bajas. No obstante, se observó que, en función del electrolito empleado, la oxido-reducción a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  presenta cinéticas de decoloración diametralmente opuestas. Mientras que en presencia de cloruros es el proceso que tarda más en decolorar, en presencia de sulfatos éste es el proceso que antes decolora (Tabla 8.22). Esto se debe a que en presencia de sulfatos la generación de oxígeno como resultado de la reacción competitiva de hidrólisis del agua es menor cuanto menor sea la densidad de corriente. De hecho, los resultados de ECP y ECP/DQO<sub>0</sub> en presencia de sulfato muestran valores mayores a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabla 8.19 y Fig. 8.56).

De la evolución de los espectros UV-Visible de la Tabla 8.24, se confirma que, en todos los casos, tiene lugar la desaparición de la banda situada a 600 nm. Dicha decoloración puede apreciarse en las imágenes incluidas en la misma Tabla. Queda patente, por lo tanto, que tanto la oxidación como la oxido-reducción electroquímica en presencia de cloruros cumplen de nuevo con el Reglamento del Dominio Público Hidráulico [28]. Además, la disminución de las bandas situadas en la región ultravioleta (200-380 nm) es también bastante notable, indicando así una eliminación importante de los compuestos de naturaleza aromática.

#### **8.5.5. ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)**

De igual manera que se hizo con el colorante monofuncional, se realizó en este caso un estudio cromatográfico en detalle en el que se consideraron dos longitudes de onda distintas. En un primer lugar, es importante estudiar la evolución de los picos cromatográficos detectados a la longitud de onda a la que tiene lugar la máxima absorbancia en la región Visible. Dichas longitudes de onda se asocian a la presencia del grupo cromóforo en la estructura molecular del colorante. Por otra parte, también es necesario conocer si tiene lugar o no la generación de intermedios como resultado de la degradación del colorante. Sobre todo, resulta de gran interés conocer si son de carácter aromático. Como se describe en apartados anteriores, este tipo de compuestos absorben en la región ultravioleta. De ahí, la importancia de

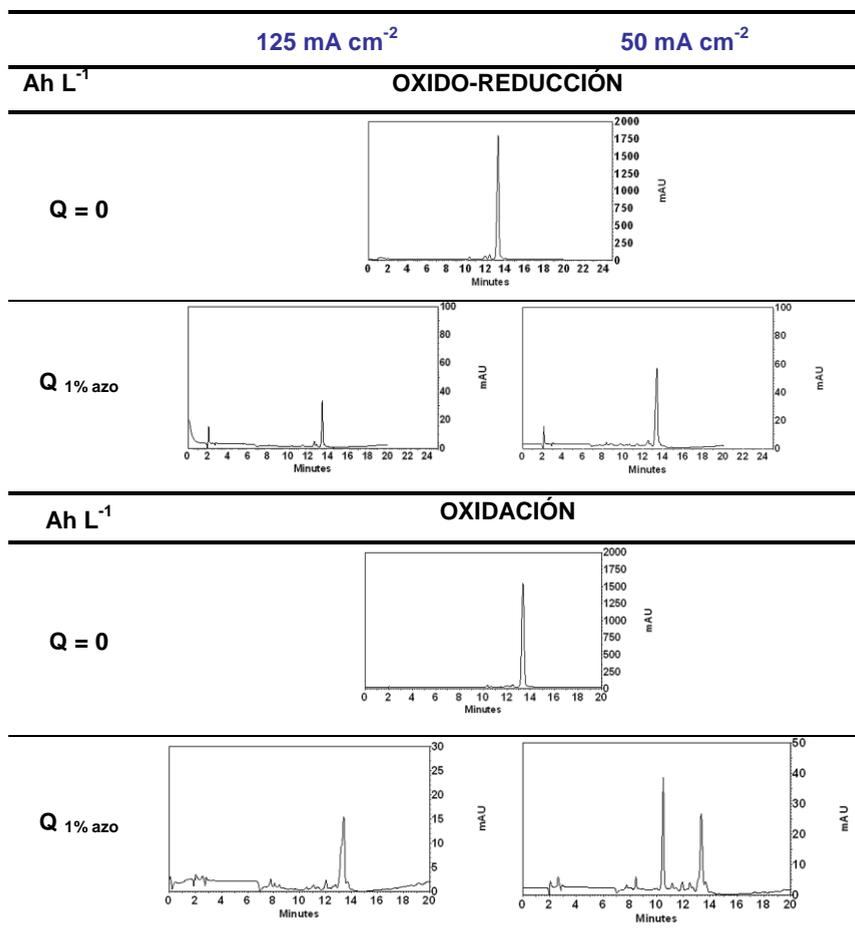
---

realizar un seguimiento cromatográfico a una longitud de onda dada comprendida en esa zona del espectro.

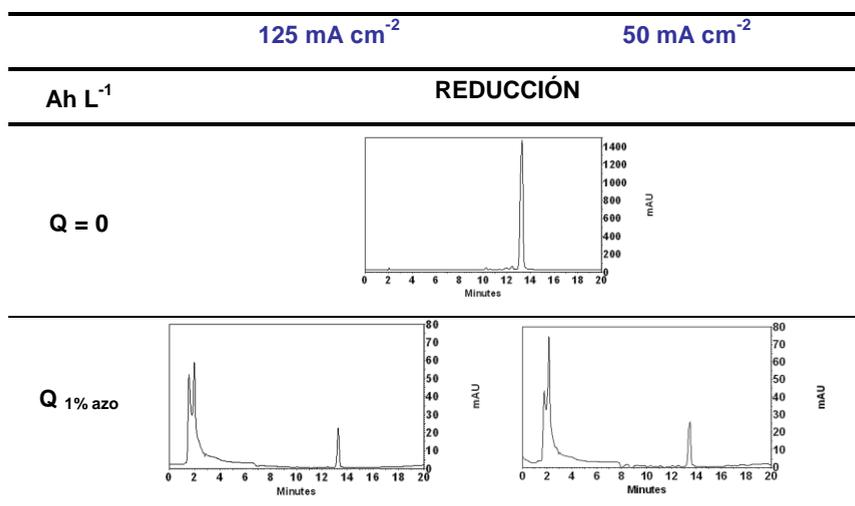
**Medio sulfato sódico:**

En la Tabla 8.25 se incluyen los cromatogramas correspondientes a las muestras obtenidas durante las distintas electrólisis del colorante C.I. Reactive Black 5 a las dos densidades de corriente consideradas y en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La longitud de onda del detector fue 600 nm. En cada caso, se muestra el cromatograma inicial así como el cromatograma correspondiente a una decoloración completa (momento en el que únicamente permanece en disolución un 1% de grupo azo sin degradar), atendiendo a los resultados presentados en la Tabla 8.22. Como puede verse, en todos los casos se aprecia una disminución considerable del pico cromatográfico asociado al C.I. Reactive Black 5 (cuyo  $t_R$  es 13.9 minutos), si bien en los cromatogramas correspondientes al valor de carga estimado para una decoloración completa continúa observándose este pico. No obstante, hay que destacar que su área es bastante menor teniendo en cuenta las escalas de estos cromatogramas.

**Tabla 8.25.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 600 nm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito



**Tabla 8.25.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 600 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito



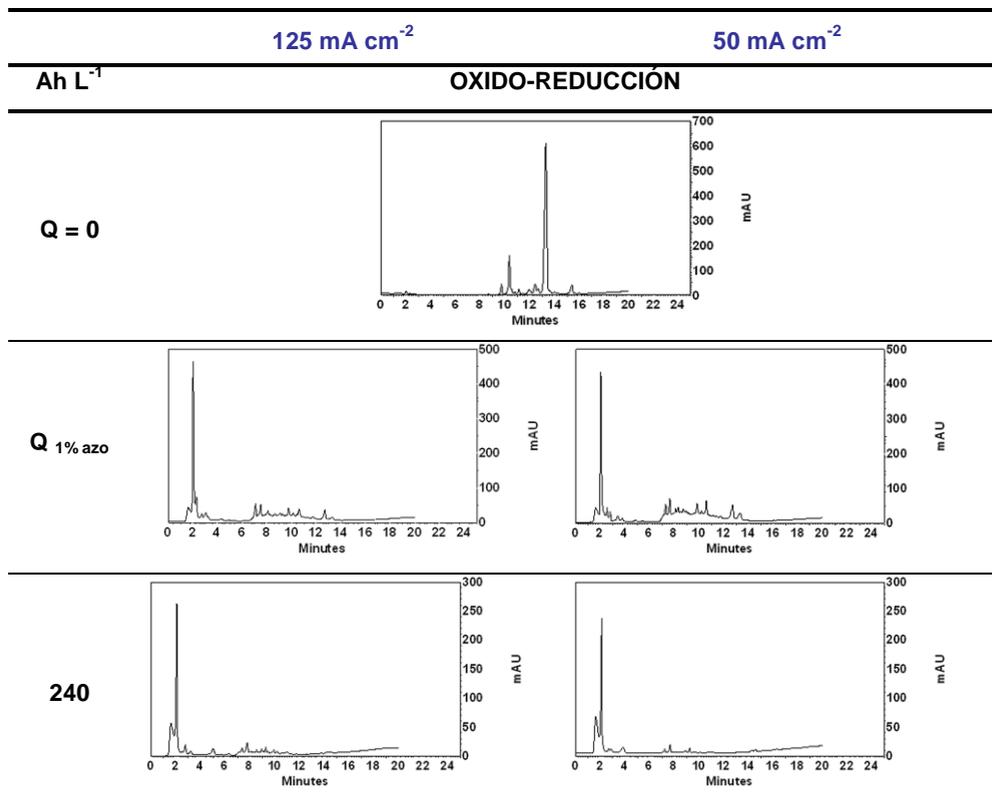
Resulta curioso el caso de la reducción del C.I. Reactive Black 5 tanto a 50 mA cm<sup>-2</sup> como a 125 mA cm<sup>-2</sup>. Si nos fijamos en la Tabla 8.22, el proceso de reducción no presenta decoloración alguna. En cambio, en los cromatogramas correspondientes al valor de carga de decoloración completa se observa una disminución similar a la que tiene lugar en los casos de la oxido-reducción y la oxidación (donde sí se observa una decoloración efectiva a juzgar por las imágenes de la Tabla 8.22). La explicación a este comportamiento podría venir dada por el hecho de que la fragmentación progresiva de los dos grupos azo presentes en la molécula de C.I. Reactive Black 5 en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genera una serie de intermedios con otros grupos cromóforos cuya absorbancia máxima también se encuentre cercana a los 600 nm.

Como ya se ha mencionado anteriormente, también es interesante estudiar la región ultravioleta. Dicha región se encuentra comprendida entre los 200 nm y 380 nm y es característica de los compuestos cuya estructura es aromática. En este caso, se fijó la longitud de onda del detector del equipo de HPLC a un valor comprendido en la zona ultravioleta. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 8.26.

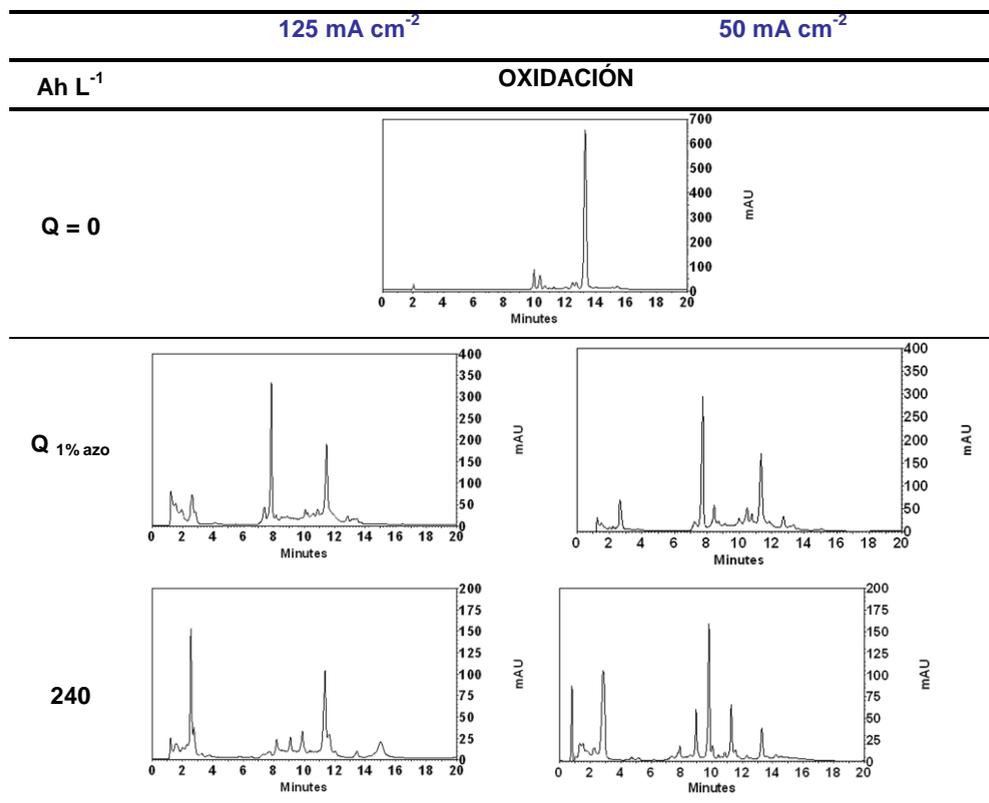
En todos los casos, se observa el pico correspondiente al colorante en el cromatograma inicial ( $t_R=13.9$  minutos). Esto es lógico pues el colorante presenta estructuras aromáticas. En el valor de carga de decoloración completa, este pico desaparece totalmente en todos los casos mientras tiene lugar la aparición de otra serie de picos.

En el caso de la oxido-reducción el pico cromatográfico principal observado en el momento de decoloración se sitúa a un  $t_R$  de 2 minutos aproximadamente. Este pico permanece en el cromatograma correspondiente a  $240 \text{ Ah L}^{-1}$  lo que demuestra que la especie asociada a este pico es estable en disolución.

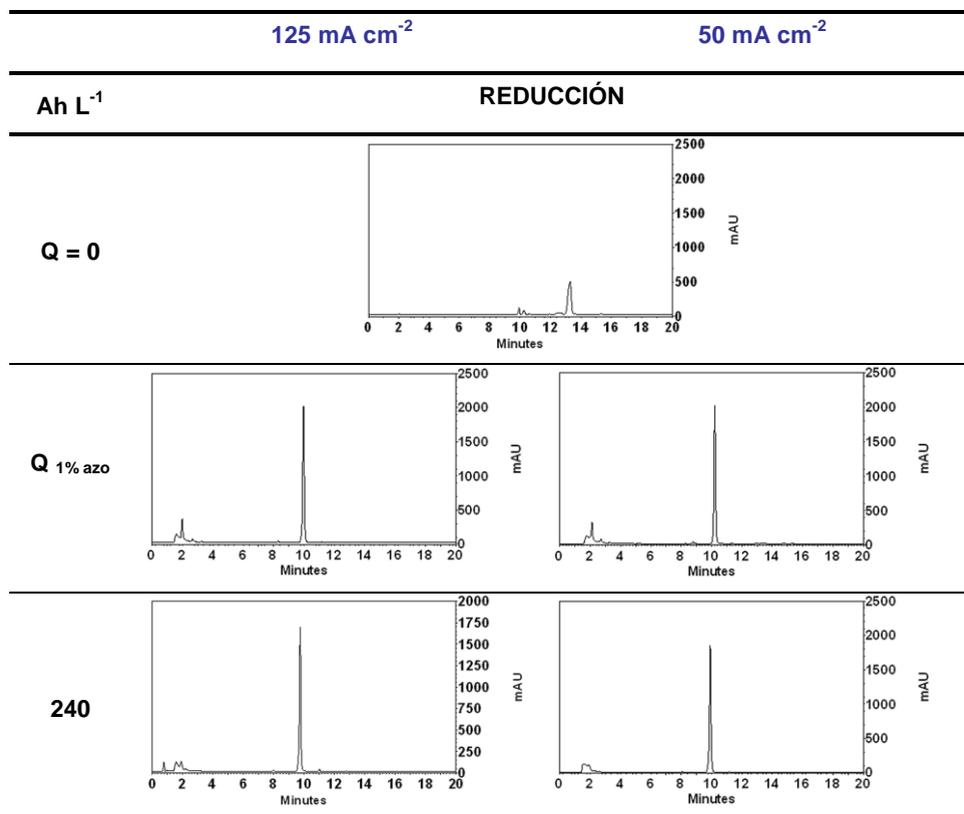
**Tabla 8.26.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito



**Tabla 8.26.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.



**Tabla 8.26.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.



En el caso de la oxidación, tiene lugar la generación de un pico principal a un  $t_R$  de aproximadamente 8 minutos en el momento de decoloración. Este pico posteriormente desaparece mientras se observa otra serie de picos cromatográficos a 240 Ah L<sup>-1</sup> (principalmente a 2.5 minutos y 11.5 minutos cuando la densidad de corriente es 125 mA cm<sup>-2</sup> y a 2.5 minutos y 9.9 minutos cuando la densidad de corriente es 50 mA cm<sup>-2</sup>). Podemos decir, en consecuencia, que durante el proceso de

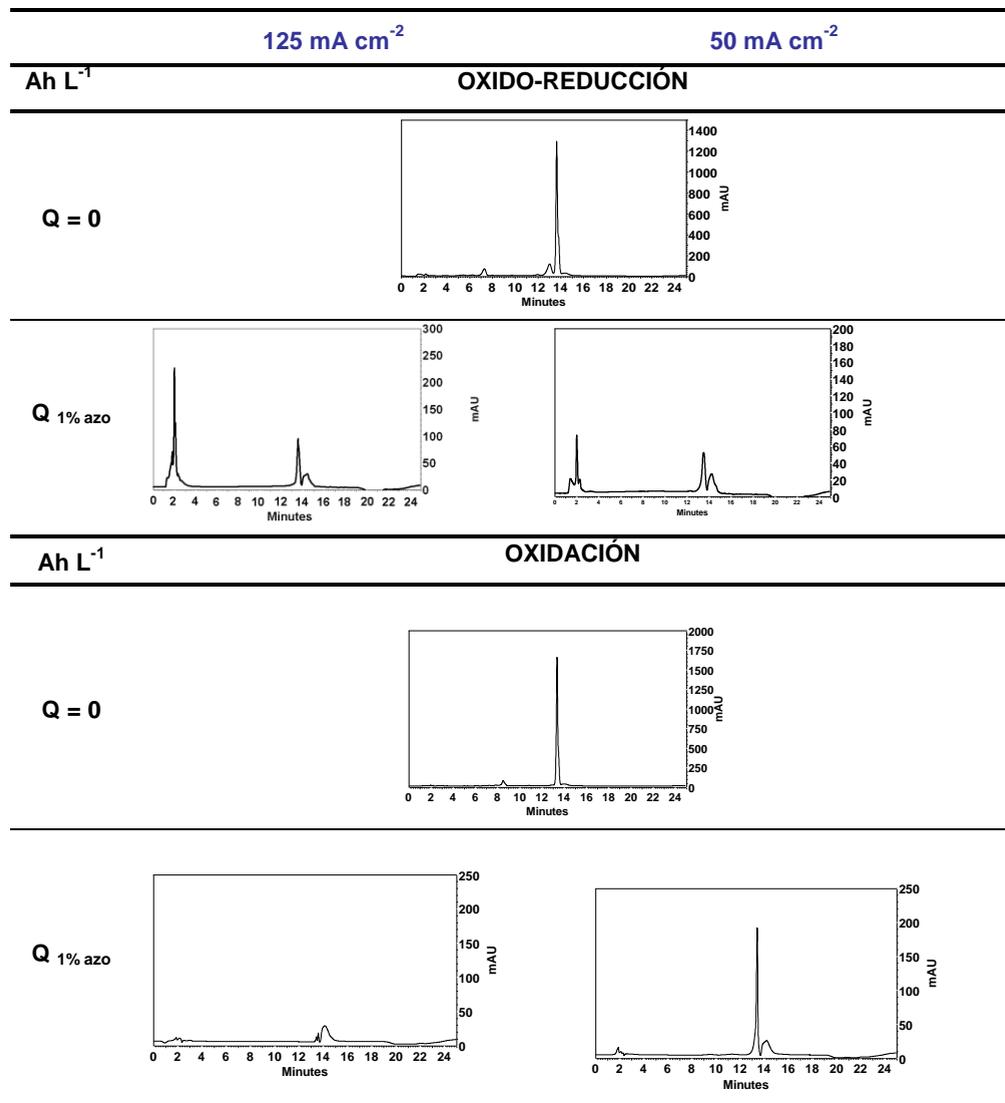
oxidación del C.I. Reactive Black 5 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tiene lugar la generación de especies intermedias que son posteriormente degradadas generando así otra serie de intermedios. No obstante, cabe resaltar el hecho de que a medida que aumenta la carga específica, tanto en la oxido-reducción como en la oxidación, la intensidad de estos picos cromatográficos es cada vez menor lo que concuerda con los resultados de COT y DQO. En otras palabras, la concentración de especies intermedias es cada vez menor ya que la disolución está siendo degradada eficazmente.

El caso de la reducción del C.I. Reactive Black 5 vuelve a destacar en ésta parte del estudio. Mientras que en los procesos de oxido-reducción y de oxidación la intensidad de los picos cromatográficos va en disminución a medida que la carga aumenta, en el caso de la reducción esto no se observa. En el momento correspondiente a la decoloración completa, se observa un pico cromatográfico con  $t_R$  en torno a los 10 minutos. Dicho pico permanece a  $240 \text{ Ah L}^{-1}$  indicando la estabilidad de esta especie. Al contrario de lo observado en los casos anteriores, este pico no disminuye en intensidad.

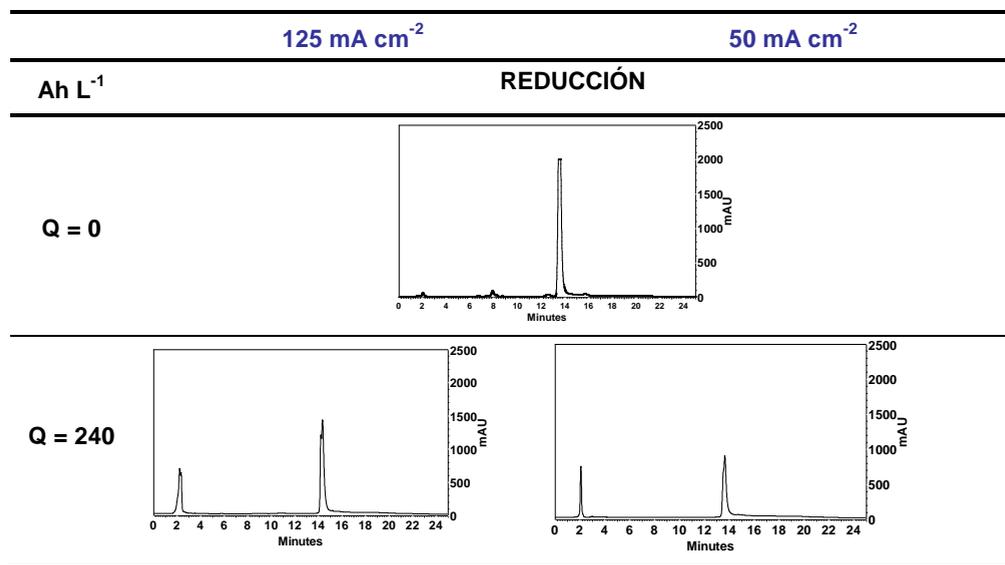
En la Tabla 8.27 se muestran los cromatogramas correspondientes a las muestras obtenidas durante las distintas electrólisis del colorante C.I. Reactive Yellow 138:1 en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y a las dos densidades de corriente consideradas. La longitud de onda del detector fue de 417 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.27.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 417 nm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito.



**Tabla 8.27.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 417 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.



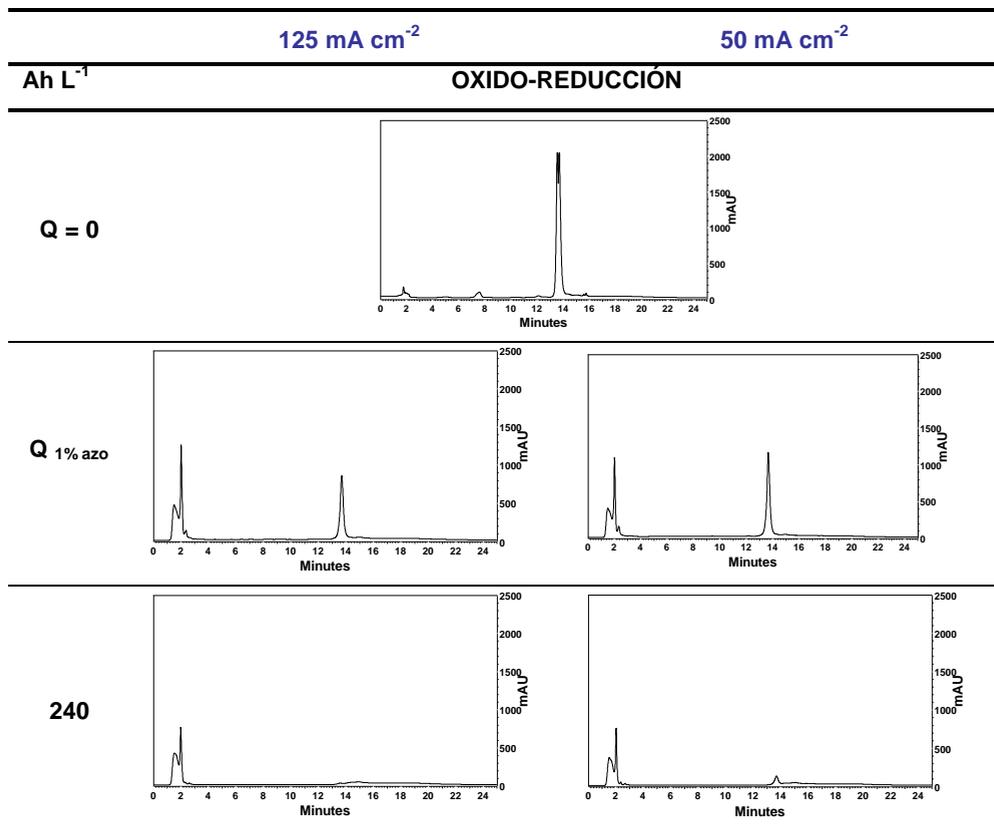
Como puede verse, el pico cromatográfico del colorante ( $t_R$  en torno a 14 min) disminuye progresivamente a medida que aumenta la carga específica, tanto en la oxido-reducción como en la oxidación. Además, a medida que esto sucede durante el proceso de oxido-reducción, tiene lugar la aparición de un pico a un  $t_R$  de 2 minutos como consecuencia de la generación de posibles fragmentos generados tras la degradación de la molécula de colorante.

Los resultados presentados en la Tabla 8.23 revelan que ni la oxidación a 50 mA cm<sup>-2</sup> ni la reducción a 50 mA cm<sup>-2</sup> y 125 mA cm<sup>-2</sup> son capaces de decolorar la disolución de colorante. Esto queda confirmado

por los cromatogramas obtenidos (Tabla 8.27), donde la intensidad del pico a 13.5-13.9 minutos continúa siendo significativa.

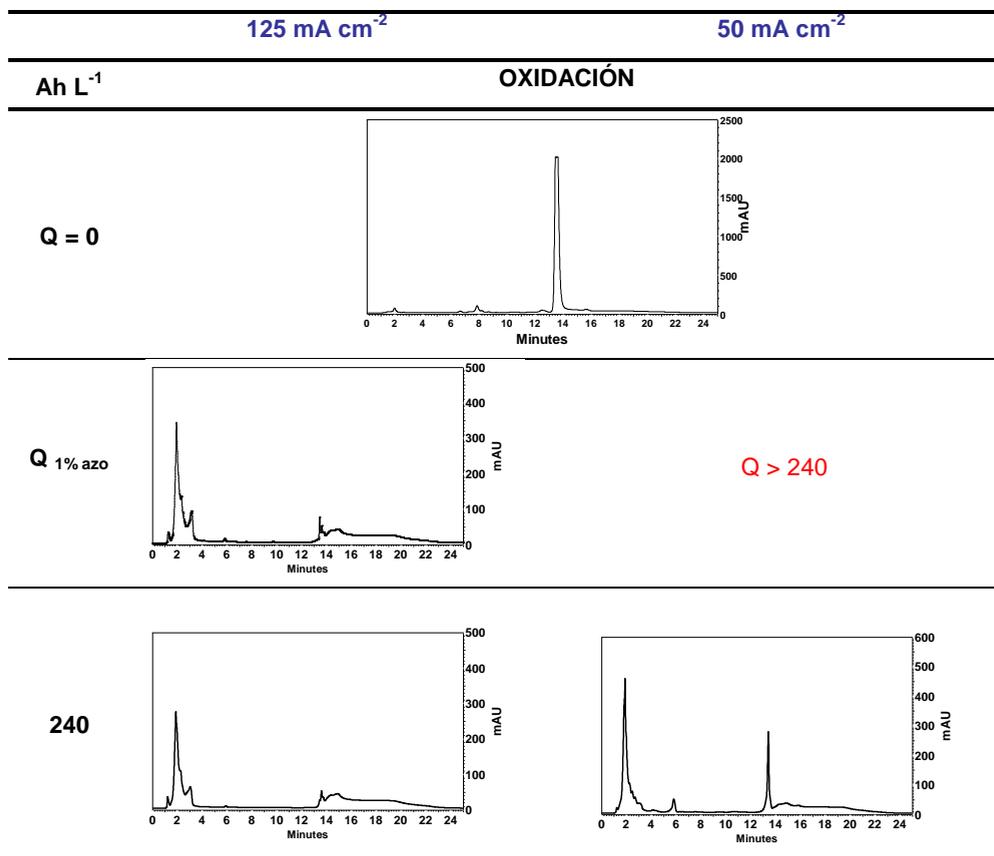
Por otra parte, los resultados cromatográficos del C.I. Reactive Yellow 138:1 obtenidos a una longitud de onda de 250 nm, se resúmen en la Tabla 8.28. En esta ocasión, el proceso de oxido-reducción presenta una singularidad. En la evolución del pico cromatográfico del colorante para este proceso registrada a 417 nm, se observa que el área de este pico disminuye significativamente hasta alcanzar el punto de decoloración completa ( $Q \approx 50 \text{ Ah L}^{-1}$ ). Sin embargo, si nos fijamos en la evolución de este pico cuando la longitud de onda del detector es 250 nm, la disminución de su área es menos acentuada. De hecho, los cromatogramas realizados sobre las muestras obtenidas al valor de carga de decoloración muestran este pico con intensidades aún bastante significativas. A la vista de estos resultados, parece que el hecho de que este pico se observe o no en los cromatogramas correspondientes al momento de decoloración viene determinado por la longitud de onda que se haya fijado en el detector. Una explicación a este comportamiento podría venir dada por el mecanismo de ruptura del enlace azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ). Puesto que se trata de un grupo que contiene un doble enlace, el ataque a este grupo se iniciaría preferentemente por el enlace  $\Pi$ . Posteriormente, tendría lugar la ruptura del enlace  $\sigma$ . Una vez que éste ha sido degradado, comienza el ataque al resto de la molécula. Este es el motivo por cual la disminución del pico del colorante a 250 nm se da a partir de  $50 \text{ Ah L}^{-1}$  y hasta su completa desaparición a  $240 \text{ Ah L}^{-1}$ ,

**Tabla. 8.28.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.

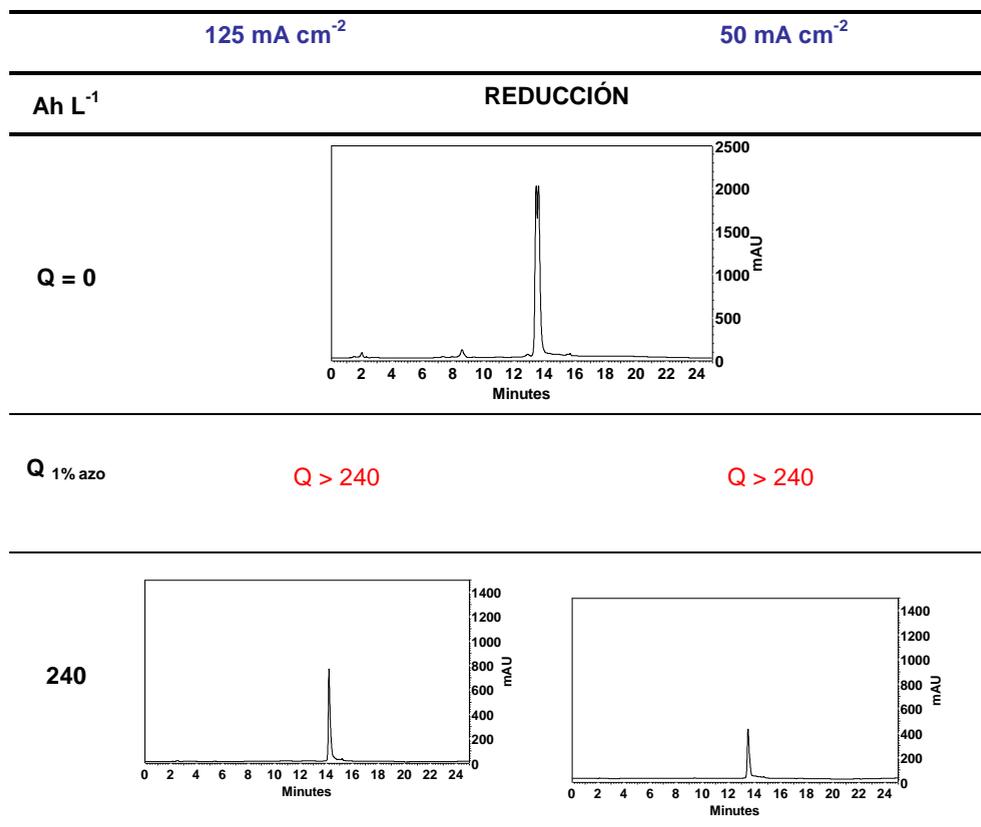


## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla. 8.28.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.



**Tabla. 8.28.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Yellow 138:1 a 250 nm. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.



Los procesos de oxidación y de reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1, como ya se ha comentado anteriormente (Tabla 8.23), aportan resultados completamente distintos. En la oxidación se observa de nuevo un pico cromatográfico a  $t_R$  2 minutos. No obstante, a 50 mA cm<sup>-2</sup> continúa observándose el pico del colorante ( $t_R$  en torno a 14 minutos), debido a que dicho proceso no es capaz de decolorar la disolución en

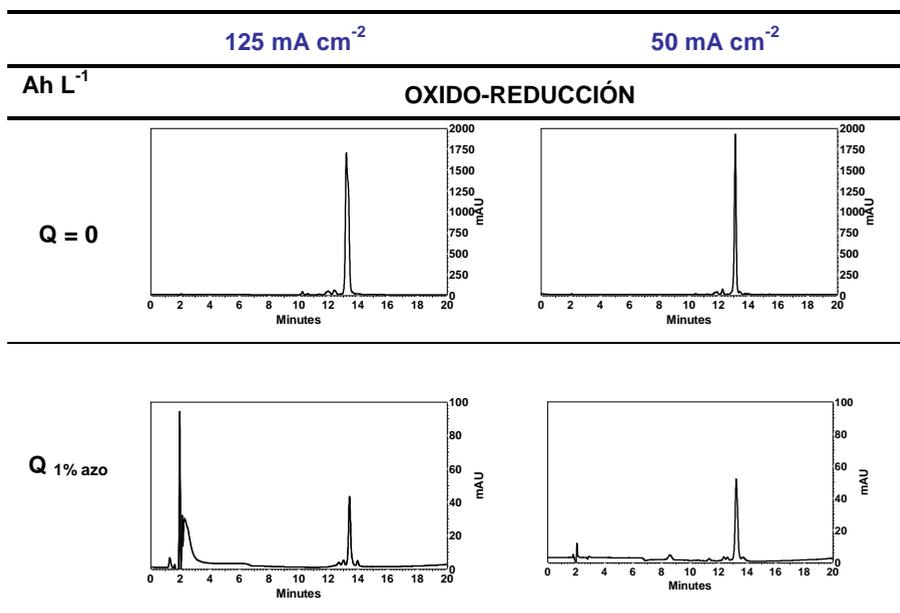
esas condiciones de trabajo. Esto último se repite en el caso de la reducción. A 250 nm el único pico que se observa es el del propio colorante que, aunque ha sido degradado parcialmente (a juzgar por las escalas de los cromatogramas), no se observa una decoloración completa a ninguna de las densidades de corriente aplicadas.

**Medio cloruro sódico:**

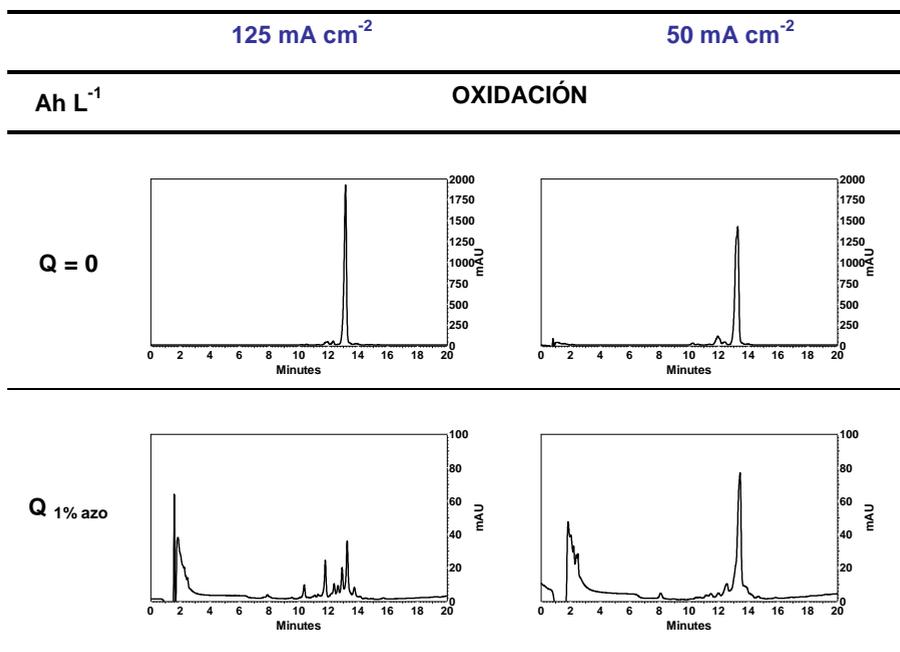
Todo este análisis se realizó también para los procesos de oxido-reducción y oxidación del C.I. Reactive Black 5 en presencia de NaCl. En la Tablas 8.29 y 8.30 se presentan los distintos cromatogramas correspondientes a muestras tomadas antes de cada proceso y en el momento de decoloración tanto a 600 nm como a 250 nm.

A juzgar por los resultados de la Tabla 8.29, la decoloración obtenida es bastante patente ya que el pico cromatográfico correspondiente al colorante presenta, en el momento de decoloración, un área considerablemente menor en todos los casos.

**Tabla 8.29.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 600 nm. NaCl como electrolito.

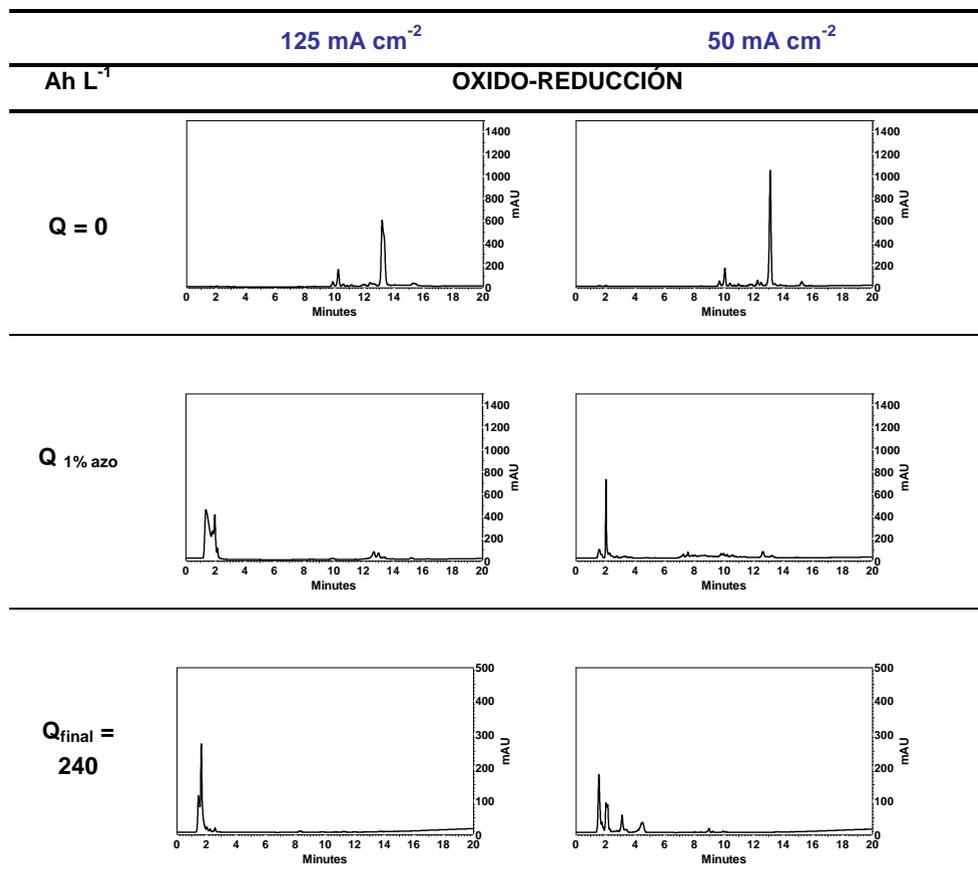


**Tabla 8.29.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 600 nm. NaCl como electrolito.

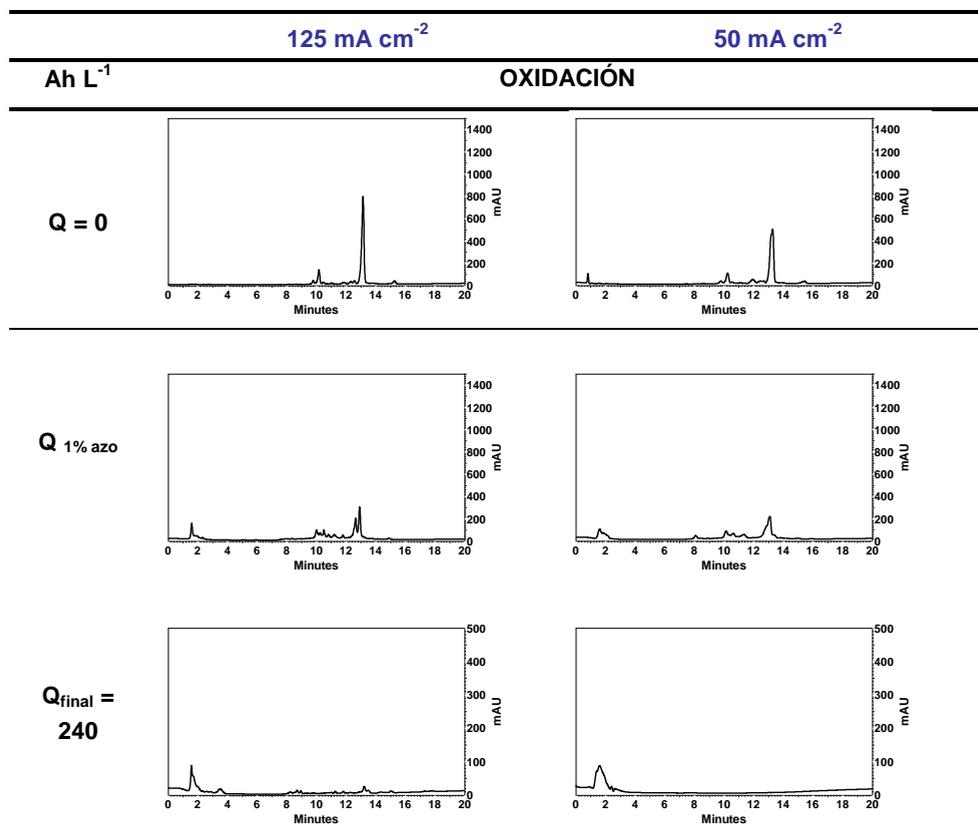


Según puede verse en la Tabla 8.30, el proceso de oxido-reducción muestra, en el momento de decoloración, un pico cromatográfico a  $t_R = 2$  minutos que continúa observándose en los cromatogramas obtenidos a 240 Ah L<sup>-1</sup>. Esto mismo se observa en el caso de la oxido-reducción en presencia de sulfatos (Tabla 8.26), luego el tipo de electrolito empleado en este proceso no parece ser determinante en la generación de uno u otro intermedio.

**Tabla 8.30.** Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 250 nm. NaCl como electrolito.



**Tabla 8.30.** (Continuación) Análisis cromatográfico del C.I. Reactive Black 5 a 250 nm. NaCl como electrolito.



Por otra parte, se observa que el cromatograma final tras la oxidoreducción a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  presenta intensidades de pico menores lo que viene a confirmar la mayor mineralización obtenida a esta densidad de corriente (en comparación con  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ ). En esta línea, los cromatogramas finales correspondientes a la oxidación también se encuentran en concordancia con los resultados de eliminación de COT obtenidos según la Tabla 8.18. En este proceso, además, aunque la

intensidad de los picos es bastante baja se obtiene un mayor número de éstos, es decir, un mayor número de intermedios, al igual que sucedía en caso de emplear sulfatos.

Los resultados obtenidos en el tratamiento electroquímico de los colorantes bifuncionales C.I. Reactive Black 5 y C.I. Reactive Yellow 138:1 en una célula filtro prensa han permitido concluir lo siguiente:

1. La eliminación de COT y DQO obtenida en la oxidación del C.I. Reactive Black 5 varía en función del tipo de electrolito empleado. Así, la presencia de cloruros favorece un aumento de la velocidad de oxidación. La oxido-reducción de este colorante así como la oxidación y la oxido-reducción del C.I. Reactive Yellow 138:1 dan como resultado la aparición de intermedios altamente oxidados.

2. La eficiencia de los procesos de oxidación y oxido-reducción en presencia de sulfato se encuentra en relación directa con las características del colorante y con la densidad de corriente aplicada. Los procesos llevados a cabo con el C.I. Reactive Black 5 presentan menores eficiencias cuando aumenta la densidad de corriente. Esto también se traduce en menores velocidades de decoloración. En el caso del C.I. Reactive Yellow 138:1, al aumentar la densidad de corriente aumenta tanto la eficiencia como la velocidad de decoloración debido a que los procesos están controlados por transferencia de carga.

3. Los procesos del C.I. Reactive Black 5 en presencia de cloruros también presentan control por transferencia de carga. Además, se han observado resultados distintos en función del proceso llevado a cabo. La oxidación presenta eficiencias superiores que la oxido-reducción debido los cambios de pH que tienen lugar.

---

4. En todos los casos se han obtenidos cinéticas de decoloración de pseudo-primer orden. Sin embargo, no todos los procesos son aptos para decolorar la disolución de estos colorantes. La reducción a ambas densidades de corriente del C.I. Reactive Black 5, la oxidación del C.I. Reactive Yellow 138:1 a  $50 \text{ mA cm}^{-1}$  y la reducción de este último colorante a ambas densidades de corriente no son alternativas viables en base a lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

### 8.5.6. REFERENCIAS

- [1] Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1857.
- [2] Ch. Comninellis y A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 23.
- [3] N. Mohan y N. Balasubramanian, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 239.
- [4] D. Rajkumar, J.G. Kim, K. Palanivelu, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 98.
- [5] N. Mohan, N. Balasubramanian, C.A. Basha, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 644.
- [6] U. Schumann, P. Gründler, *Water Res.* 32 (1998) 2835.
- [7] D. Rajkumar, B. Joo Song, J. Guk Kim, *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- [8] S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3606.
- [9] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3573.
- [10] C.R. Costa y P. Olivi, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2046.

- [11] Ch. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York (2010).
- [12] M. Panizza y G. Cerisola, *J. Hazard. Mater.* 53 (2008) 83
- [13] A.M. Polcaro, A. Vcca, M. Mascia, S. Palmas, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1841.
- [14] P. Cañizares, M. Díaz, J.A. Domínguez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 565.
- [15] C. Saez, M. Panizza, M.A. Rodrigo, G. Cerisola, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 575.
- [16] A.M. Faouzi, B. Nasr, G. Abdellatif, *Dyes Pigments* 72 (2007) 86.
- [17] C.A. Martínez-Huitle y S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324.
- [18] J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, N. Bunce, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4898.
- [19] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, S. Daniele, M.D. de Faveri, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3241.
- [20] N.M. abu Ghalwa y F.R. Abdel-Latif, *J. Iran. Chem. Soc.* 2 (2005) 238.
- [21] M. Hongzhu, B. Wang, X. Luo, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 482.
- [22] A.G. Vlyssides, M. Loizidou, P.K. Karlis, A.A. Zorpas, D. Papaioannou, *J. Hazard. Mater.* 70 (1999) 41.
- [23] E. Chatzisyneon, N.P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 998.
- [24] P. Kariyajjanavar, N. Jogtappa, Y. Arthoba Nayaka, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 952.
-

- [25] A.G. Vlyssides, D. Papaioannou, M. Loizidou, P.K. Karlis, A.A. Zorpas, *Waste Management* 20 (2000) 569.
- [26] L.R. Czarnetzki y L.J.J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 315.
- [27] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 369.
- [28] Real Decreto 849/1986, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. B.O.E. núm. 103, pág.15500



## **9. CONCLUSIONES GENERALES**

*Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores.*

*Julius Robert Oppenheimer  
(físico, 1904-1967)*



## 9. CONCLUSIONES GENERALES

Se exponen a continuación las conclusiones obtenidas del análisis de los resultados de todas las experiencias realizadas:

1. El estudio de caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica del electrodo de acero inoxidable permite obtener las condiciones en las que tienen lugar los procesos de transferencia electrónica. Se ha observado que la concentración de colorante empleada se encuentra directamente relacionada con los procesos de reducción observados. Cuando la concentración es mayor, además de la propia reducción del colorante y/o intermedios se observa un nuevo proceso de reducción.

2. El comportamiento del C.I. Reactive Orange 4 implica especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo como resultado de la polarización electroquímica.

3. Los estudios voltamétricos realizados con distintos compuestos comerciales han permitido determinar la similitud estructural entre la/s especie/s adsorbida/s en la superficie del electrodo y el amarante.

4. Los análisis cinéticos revelan que a bajas concentraciones el proceso de reducción del colorante está gobernado mayoritariamente por difusión. Sin embargo, a altas concentraciones este proceso pasa a estar controlado principalmente por adsorción. Es importante destacar el

hecho de que no se trata de un control único. En todos los casos ambas contribuciones coexisten.

5. El análisis cinético del proceso de reducción a -0.86 V observado cuando la concentración es mayor reveló un control por difusión.

6. La caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica de electrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb y Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt ha permitido confirmar el incremento de la electroactividad que tiene lugar con el dopado con antimonio.

7. Asimismo, el empleo de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y los microanálisis de energía dispersiva de Rayos X (EDX) han permitido conocer la influencia de la presencia de Pt en la composición de este tipo de electrodos, observándose un recubrimiento más compacto cuando contiene este elemento. Por otra parte, en la pérdida de electroactividad de este tipo de electrodos tiene lugar un decapado progresivo del recubrimiento.

8. Las distintas técnicas analíticas empleadas en la elaboración de la presente Tesis Doctoral han demostrado que los tres procesos estudiados son capaces de decolorar la disolución del colorante C.I. Reactive Orange 4.

9. El proceso de oxido-reducción del colorante C.I. Reactive Orange 4 en la célula troncocónica es el que ofrece mejores resultados en términos de eliminación de DQO y decoloración de la muestra. La

cinética de decoloración resultó ser más rápida en caso de emplear NaCl.

10. Cuando la célula empleada es de tipo filtro prensa los valores carga necesaria para la decoloración del C.I. Reactive Orange 4 (en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) se reducen a la mitad. En este caso, tanto la oxido-reducción como la oxidación decoloran a valores de carga similares con la diferencia de que en la oxidación se consigue eliminar más materia orgánica. Durante el proceso de oxido-reducción tiene lugar a generación de intermedios altamente oxidados pero estables en disolución.

11. Los resultados obtenidos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) revelan la generación de diversos intermedios durante el proceso de oxidación del C.I. Reactive Orange 4. Esto revela que su mecanismo de degradación es más complicado. En el caso de la reducción, se genera un único intermedio y, junto con la espectroscopía UV-Visible, se ha podido confirmar que es bastante similar al ácido-2-amino-1, 5-naftalendisulfónico.

12. Los resultados de FTIR, XPS y GC-MS han demostrado que este intermedio se genera también durante la oxidación y la oxido-reducción y es posteriormente degradado. Sin embargo, durante la reducción es generado de forma paulatina permaneciendo estable en disolución.

13. En el estudio de la degradación electroquímica de los colorantes bifuncionales C.I. Reactive Black 5 y C.I. Reactive Yellow 138:1, únicamente los procesos de oxidación y oxido-reducción mostraron decoloraciones significativas de la disolución inicial. El proceso de reducción resultó ser inviable para la decoloración de este tipo de aguas.

## **10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

*Largo es el camino de la enseñanza por medio de teorías. Breve y eficaz por medio de ejemplos.*

*Lucio Anneo Séneca  
(filósofo, 4 A.C. - 65 D.C.)*



## 10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

1. La influencia de la presencia de cloruros ha sido estudiada con dos tipos de colorantes y dos tipos de células electroquímicas. En el caso del colorante monofuncional C.I. Reactive Orange 4 se ha empleado una célula electroquímica tipo H y una célula troncocónica mientras que con el colorante bifuncional C.I. Reactive Black 5 se ha empleado la célula filtro prensa. Una de las experiencias futuras que se propone sería completar el estudio en presencia de NaCl tanto para el C.I. Reactive Orange 4 como el C.I. Reactive Yellow 138:1 en una célula filtro prensa. De esta forma, se podrían establecer las principales diferencias durante el proceso de degradación y decoloración en comparación con el empleo de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Asimismo, se debería llevar a cabo una determinación de los posibles compuestos organoclorados resultantes.

2. Puesto que el estudio mediante la técnica de GC-MS ha permitido conocer de forma mas detallada la naturaleza del principal intermedio resultante de los distintos procesos electroquímicos llevados a cabo con el C.I. Reactive Orange 4, se debería llevar a cabo un estudio similar con muestras resultantes de la oxidación, reducción y oxido-reducción del C.I. Reactive Black 5 y del C.I. Reactive Yellow 138:1. Esto permitiría conocer de una forma cualitativa y cuantitativa el tipo de intermedios generados. Estos dos colorantes contienen grupos naftalénicos en sus estructuras sustituidos por grupos sulfónicos y unidos a su vez a grupos azo. Por lo tanto, sería interesante constatar si

---

los intermedios generados presentan alguna similitud con el principal intermedio generado durante la electrólisis del C.I. Reactive Orange 4.

3. Atendiendo a la literatura [1], los efluentes industriales procedentes de tinturas con colorante reactivos pueden llegar a tener concentraciones de colorante comprendidas en el rango  $0.01 \text{ g L}^{-1}$  a más de  $0.25 \text{ g L}^{-1}$ . Por lo tanto, se propone realizar estudios de la degradación y decoloración obtenidas mediante tratamiento electroquímico de disoluciones sintéticas que contiene concentraciones reales de colorante. Por otra parte, se deberían estudiar disoluciones que contienen mezclas de colorantes. Esta línea de investigación ya se ha puesto en marcha. Se ha centrado el estudio en una mezcla de colorantes correspondientes a la tricromía H-EXL. Estos son: Navy H-EXL, Crimson H-EXL y Yellow H-EXL. Las concentraciones consideradas para cada uno de estos colorantes son  $0.1 \text{ g L}^{-1}$ .

4. Es importante resaltar que uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido evaluar la degradación y decoloración de disoluciones sintéticas de colorantes reactivos de forma que el resultado final sea más biodegradable y/o permita la reutilización de las aguas de tintura. En este último caso, se propone realizar tinturas sucesivas con la disolución previamente decolorada tras el tratamiento electroquímico.

5. Resultados previos realizados por nuestro grupo de investigación con los colorantes C.I. Reactive Orange 4 y C.I. Reactive Black 5 sobre tejidos de algodón han revelado que, aunque los resultados de solidez al lavado son bastante aceptables, la igualación del color tras cada reutilización debe ser mejorada.

6. Actualmente, se está llevando a cabo también un estudio sobre la síntesis de platino disperso sobre polímeros conductores depositados sobre diferentes sustratos [2] (electrodos de Pt, electrodos de Ti, tejidos de carbono, etc.) con el fin de mejorar las propiedades catalíticas de estos electrodos. Con una dispersión de Pt ( $<100 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) se puede alcanzar el mismo efecto que con un electrodo completamente de Pt [2]. El Pt disperso sobre los polímeros conductores ha demostrado aumentar la electroactividad de los recubrimientos frente a la oxidación de moléculas pequeñas como el metanol [3-9], sobre todo pensando en su empleo en células de combustible. El envenenamiento del Pt por adsorción de especies CO, también es menor cuando se encuentra dispersado respecto del metal en su forma normal [3]. El fin del estudio de la dispersión de Pt sería conseguir electrodos con suficiente actividad catalítica y probarlos en la degradación y decoloración de colorantes.

## 10.1. REFERENCIAS

- [1] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L.Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Deleé, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1009.
- [2] M.J. Croissant, T. Napporn, J.-M. Léger, C. Lamy, Electrochim. Acta 43 (1998) 2447.
- [3] L. Niu, Q. Li, F. Wei, X. Chen, H. Wang, Synth. Met. 139 (2003) 271.

- [4] K. Bouzek, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 501.
- [5] L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 331.
- [6] J. Li, X. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1074.
- [7] H. Laborde, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 219.
- [8] L. Li, Y. Zhang, J.-F. Drillet, R. Dittmeyer, K.-M. Jüttner, *Chem. Eng. J.* 133 (2007) 113.
- [9] S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 259.

