

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Generación de especies de cloro activo vía
un ánodo de óxidos metálicos de platino y
paladio soportados en titanio**

TESIS

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

Miguel Morales Castillo

Director de Tesis:

Dra. Teresa Zayas Pérez

Puebla, Pue. Febrero 2020

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I	3
ANTECEDENTES	3
2.1. Planteamiento del problema.....	3
2.2. Justificación	4
2.3. Objetivo General.....	5
2.4. Objetivos Específicos	5
2.5. Hipótesis	5
MARCO TEÓRICO	6
3.1. Oxidación electroquímica de agua residual	6
3.2. Materiales de electrodo usados como ánodos.....	6
3.3. Mecanismos de electrooxidación de materia orgánica	7
3.3.1. Mecanismo directo	7
3.3.2. Mecanismo indirecto o mediado	8
3.4. Cloruro de sodio como electrolito	8
3.4.1. Cloro activo electrogenerado por el mecanismo de oxidación indirecta	8
3.4.2. El equilibrio HClO/ClO^-	9
3.4.3. Identificación de especies de cloro activo por espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	10
3.4.4. La electrogeneración de otras especies derivadas de cloro en solución.....	11
3.4.5. Efectos de cloración	12
3.4.6. Técnicas para cuantificar especies de cloro activo.....	13
3.4.7. Recomendaciones en el muestreo y almacenamiento de soluciones con cloro..	13
3.4.8. Materiales de electrodo y electrogeneración de especies de cloro activo	14
3.4.9. Orientación del presente trabajo.....	14
CAPITULO II.....	15
DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
4.1. Reactivos químicos, materiales y equipo de laboratorio	15
4.1.1. Reactivos químicos	15

4.1.2.	Material de electrodos	15
4.1.3.	Equipo de laboratorio	16
4.2.	Sistema electroquímico para las electrólisis de soluciones acuosas de NaCl.....	17
4.2.1.	Electrólisis de soluciones acuosas de NaCl	19
4.2.2.	Variables de estudio en el proceso de electrólisis de soluciones acuosas de NaCl	19
4.2.2.1.	Diferencia de potencial de celda.....	19
4.2.2.2.	Concentración de NaCl.....	19
4.2.2.3.	Efecto de pH	20
4.2.3.	Análisis por espectroscopia de absorción UV-Vis.....	20
4.2.4.	Identificación de especies de cloro activo por UV-Vis.....	20
4.2.5.	Curva de calibración del ion hipoclorito por espectroscopia de absorción.....	20
CAPITULO III		21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		21
5.1.	Electrodos tipo dimensionalmente estables usados en la electrólisis de soluciones de NaCl	21
5.2.	Solución comercial de hipoclorito de sodio y especies de cloro activo.....	21
5.2.1.	Identificación de especies de cloro activo por espectroscopia UV-Vis	22
5.2.2.	Cuantificación del ion hipoclorito por espectroscopia UV-VIS. Curva de calibración.....	23
5.3.	Evidencia de la generación de ion hipoclorito por electrólisis de soluciones de NaCl usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox	25
5.4.	Generación de ion hipoclorito por electrólisis de soluciones de NaCl usando un ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox bajo diferentes condiciones experimentales.....	26
5.4.1.	Efecto de la diferencia de potencial	26
5.4.2.	Efecto del tiempo de electrólisis	29
5.4.3.	Efecto de la concentración de NaCl	32
5.4.4.	Efecto del pH.....	36
CONCLUSIONES.....		39
	Perspectivas de la investigación de especies de cloro activo y el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox	39
BIBLIOGRAFÍA.....		40

Índice de figuras

CAPITULO I.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 1. Predominio de HClO y OCl ⁻ en función del pH	10
Figura 2. Espectros de absorción de HClO y ClO ⁻ . La absorbancia de HClO y ClO ⁻ , fue medida a pH 5 y pH 10, respectivamente. Temperatura de 21±2 °C.	10
Figura 3. Electrodo DSA de Ti/PtPd(10%)Ox (a) y de Ti/RuO ₂ (b).....	16
Figura 4. Potenciómetro Oakton modelo 510.....	16
Figura 5. Espectrofotómetro UV-vis, Marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20.....	17
Figura 6. Celda electrolítica	18
Figura 7. Sistema electroquímico para electrólisis de soluciones acuosas de NaCl.....	18
Figura 8. Fórmula estructural del hipoclorito de sodio	21
Figura 9. Espectro UV-Vis de una solución comercial de NaClO (diluida) a diferentes valores de pH.	22
Figura 10. Espectros UV-Vis de soluciones de NaClO a diferentes concentraciones	23
Figura 11. Curva de calibración de concentración NaClO vs Absorbancia	24
Figura 12. Espectros UV-Vis de una solución acuosa de NaCl (2.5 g/L): a) sin electrolizar y b) electrolizada con 7 V durante 60 minutos. pH 6.7.	25
Figura 13. Espectros UV-Vis de soluciones acuosas de NaCl 2.5 g/L, sometidas a electrólisis usando un ánodo Ti/PtPd(10%)Ox durante 60 min y diferentes potenciales de celda.....	26
Figura 14. Variación de la concentración del ion hipoclorito en función de la diferencia de potencial. Tiempo de electrólisis 60 min. pH inicial 6.7.....	27
Figura 15. Variación de la corriente que fluye en el circuito durante el proceso de electrólisis en función de la diferencia de potencial aplicado.....	28
Figura 16. Variación del pH (inicial) de las soluciones de NaCl durante el proceso de electrólisis.....	28
Figura 17. Espectros UV-Vis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) electrolizadas a diferentes potenciales de celda: a) 6 V, b) 7 V, c) 8 V y en función del tiempo de electrólisis.....	29
Figura 18. Variación de la concentración de ion hipoclorito generado por electrólisis de una solución de NaCl (2.5 g/L) a diferentes potenciales de celda y en función del tiempo de electrólisis.....	30
Figura 19. Variación del pH de las soluciones de NaCl (2.5 g/L) sometidas a electrólisis con el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox a diferentes potenciales de celda y tiempos de electrólisis. ...	31
Figura 20. Variación de la corriente en función del tiempo de electrólisis para diferentes potenciales aplicados a soluciones de NaCl (2.5 g/L).....	31
Figura 21. Espectros UV-Vis de soluciones acuosas de NaCl con diferente concentración, sometidas a electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox con un voltaje de celda de 7 V durante 60 min. El volumen de solución utilizado fue de 10 mL y pH (inicial) = 6.7.....	32
Figura 22. Variación de la concentración de ion hipoclorito en función de la concentración de NaCl por electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox con un voltaje de celda de 7 V durante 60 min. El volumen de solución utilizado fue de 10 mL y pH (inicial) = 6.7.....	33

Figura 23. Variación de la corriente que fluye en el circuito en función de la concentración de la solución de NaCl.....	33
Figura 24. Variación de la concentración de ClO^- . en función del tiempo de electrólisis usando un ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox . Diferencia de potencial de celda: 7V. pH inicial: 6.7.	34
Figura 25. Variación de la corriente en función del tiempo de electrólisis de soluciones de NaCl con diferente concentración. Diferencia de potencial de celda 7 V. pH inicial 6.7	35
Figura 26. Variación del pH en función del tiempo de electrólisis de soluciones de NaCl con diferente concentración usando un ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox . Diferencia de potencial de celda: 7V. pH inicial: 6.7.....	36
Figura 27. Espectros UV-Vis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) electrolizadas a 7 V durante 60 min.	37
Figura 28. Concentración de ion hipoclorito generado durante la electrólisis de soluciones de NaCl a diferentes valores de pH inicial. Electrólisis a 7 V durante 60 min.	37
Figura 29. Variación del pH final durante la electrólisis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) a 7 V durante 60 min.	38

INTRODUCCIÓN

Sobrepoblación, demanda de energía en los procesos de producción y abasto alimentario son factores que han provocado elevados índices de contaminación en el planeta, que ponen en riesgo la subsistencia de toda especie (Hillel, 1978; Luna, Díaz, & Alcalde, 2018; Martínez, 2017). La contaminación ambiental predomina en el medio acuático, terrestre y aéreo, a pesar de la normatividad ambiental en los diferentes países (Lezama & Graizbord, 2010). Las aguas residuales de procesos industriales: textil, curtiduría, pulpa y papel, impresión, fotografía, cosmética, farmacéutica y de la industria de alimentos, pueden contener principalmente, colorantes, moléculas orgánicas tóxicas, sales inorgánicas, organohalogenados, residuos de pesticidas aromáticos y surfactantes (Gonawala & Mehta, 2014). La regulación ambiental se ha implementado desde finales del siglo XX, sin embargo, ha sido difícil corregir y remediar el ambiente (Micheli, 2002). El tratamiento de aguas residuales contaminadas requiere de métodos más efectivos que permitan cumplir con las normas ambientales antes de su disposición en los cuerpos de agua.

El tratamiento de aguas residuales se ha realizado por diversos métodos, sean químicos, fisicoquímicos, biológicos/enzimáticos, procesos de oxidación avanzada y métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos han mostrado gran atención en las pasadas décadas, ya que el sistema electroquímico se considera, económico y fácil de construir y operar. En el sistema electroquímico los electrodos son lo más importante, ya que éstos sirven como inmovilizadores de sitios activos para la oxidación de orgánicos (Fair, Geyer, & Okun, 1966). La eficiente oxidación de orgánicos, también conocida como proceso de mineralización, transforma los compuestos orgánicos en agua y bióxido de carbono o los transforma en fragmentos más simples (Barrera-Díaz, Cañizares, Fernández, Natividad, & Rodrigo, 2014).

La oxidación electroquímica de materia orgánica se produce en el ánodo mediante un mecanismo directo o indirecto. En el primer caso, la oxidación de materia orgánica ocurre directamente a través del intercambio de electrones entre el compuesto orgánico y la superficie del electrodo, en el segundo caso, el mecanismo indirecto, se produce mediante un intermediario que conduce a la oxidación del compuesto orgánico en el seno de la solución. En este caso, el cloruro de sodio es usado comúnmente como electrolito en la celda electrolítica y juega un papel muy importante ya que la oxidación del ion cloruro (Cl^-) conduce a la formación de intermediarios conocidos como especies de cloro activo (Cl_2 , HClO , ClO^-) que son las responsables de la oxidación indirecta de la materia orgánica.

Debido a la importancia que representa la formación de especies de cloro activo, en el proceso de tratamiento de aguas residuales de materia orgánica usando ánodos de óxidos metálicos, en este trabajo de tesis se lleva a cabo un estudio de la generación de especies de cloro activo usando un electrodo de óxidos de platino y paladio soportados en titanio ($\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{Ox}$). Este electrodo es del tipo de electrodos conocidos como “ánodos dimensionalmente estables” (Dimensionally Stable Anodes: DSA). En este trabajo las variables de estudio son diferencia de potencial de celda aplicado

en el proceso de electrólisis, tiempo de electrólisis, concentración de iones cloruro y pH de la solución.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

2.1. Planteamiento del problema

La oxidación electroquímica u oxidación anódica es un proceso electroquímico de gran interés para el tratamiento de efluentes contaminados con alta carga orgánica. El sistema electroquímico utilizado consta de dos electrodos, ánodo y cátodo, una celda que contiene el agua residual a tratar, el electrolito que favorece la conductividad de la solución y la fuente de poder. El proceso de oxidación anódica ha sido estudiado con gran interés desde las pasadas décadas. El ánodo es el electrodo en el cual se lleva a cabo la oxidación de los contaminantes orgánicos, en tanto que en el cátodo se produce el proceso de reducción, generalmente la reducción del medio. Por tanto, los electrodos utilizados como ánodos requieren de ciertas propiedades específicas como una vida útil prolongada, gran área de superficie, amplia ventana de potencial de operación, estabilidad física y resistencia a la corrosión. Los ánodos utilizados en la oxidación electroquímica son diversos: acero inoxidable, carbón vítreo, Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Ti/Pt-Ir, Ti/SnO₂-Sb, fibras de carbón activado, MnO₂, Pt/carbón, carbón poroso, carbón vítreo reticulado y electrodos de plomo, hierro o grafito (Comninellis & Chen, 2010). Beer en la década de 1970 desarrolló electrodos de películas de óxidos metálicos de Ti y Ru sobre sustratos de titanio, estos electrodos representaron un impacto en la industria cloro-álcali debido a su alta estabilidad y actividad catalítica, estos materiales de electrodo fueron referidos como ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) (Beer, 1966). En general, los ánodos de óxidos metálicos son considerados materiales atractivos para el tratamiento de aguas residuales.

El mecanismo de oxidación electroquímica de orgánicos sobre ánodos de óxidos metálicos, se ha considerado que ocurre mediante dos vías: i) oxidación directa, la cual ocurre por un intercambio directo de electrones entre el compuesto orgánico (R) y el ánodo y ii) la oxidación indirecta, que se produce por la electrogeneración de intermediarios durante la electrólisis y que son los responsables de llevar a cabo la oxidación de los compuestos orgánicos.

La oxidación de orgánicos por oxidantes generados electroquímicamente, ocurre durante la electrólisis, las especies intermediarias son generadas por la descarga de agua (radical oxhidrilo, peróxido de hidrógeno, ozono), las cuales reaccionan con ellos mismos o con el electrolito para producir los oxidantes activos. La electrooxidación indirecta o mediada involucra iones con alto potencial de oxidación. Las sales de cloruro son comúnmente usadas como electrolitos y en muchos efluentes contaminados prevalece su presencia. Se ha observado que la presencia de iones cloruro (Cl⁻) en el agua residual incrementa la eficiencia de remoción de orgánicos. Las especies de cloro activo (Cl₂, Cl[·], ClO[·], HClO) oxidan eficientemente a los orgánicos de acuerdo con la serie de reacciones 1-4 (Martínez-Huitle & Ferro, 2006; Scialdone, Randazzo, Galia, & Silvestri, 2009).



Sin embargo, la presencia de cloruros también ha sido asociada con la formación de compuestos halogenados que son tóxicos y recalcitrantes a la degradación (Cañizares, García-Gómez, Sáez, & Rodrigo, 2003). En esta dirección es fundamental promover investigaciones que permitan comprender los mecanismos de formación de estas especies.

Hasta ahora se asume que los ánodos de óxidos metálicos son capaces de generar especies de cloro activo a partir de la electrólisis en presencia de iones cloruro. Considerando la importancia de la composición del ánodo, en este trabajo se estudia la capacidad de generación de especies de cloro activo en un ánodo de óxidos de platino y paladio soportados en titanio.

Por lo tanto, el problema que se plantea en este estudio es verificar cualitativa y cuantitativamente la electrogeneración de especies de cloro activo en la electrólisis de soluciones de NaCl usando un ánodo tipo dimensionalmente estable de Ti/PtPd(10%)Ox bajo diferentes condiciones experimentales.

2.2. Justificación

El proceso de oxidación electroquímica con ánodos de óxidos metálicos ha mostrado gran interés en el tratamiento de aguas residuales con carga orgánica. El conocimiento actual establece dos vías de oxidación de materia orgánica: la oxidación directa y la oxidación indirecta. Ambos mecanismos pueden ocurrir durante la electrólisis del agua residual. En presencia de iones cloruro se favorece la eficiencia de remoción de materia orgánica a consecuencia de la participación de un mecanismo indirecto por el cual se produce la electrogeneración de un intermediario que lleva a cabo la oxidación de materia orgánica en el seno de la disolución. Hasta ahora se asume que los ánodos de óxidos metálicos son capaces de generar especies de cloro activo a partir de la electrólisis en presencia de iones cloruro, sin embargo, es fundamental estudiar la capacidad de generación de especies de cloro activo en ánodos de diferente naturaleza. La presencia de cloruros en el proceso de oxidación de materia orgánica también ha sido asociada con la formación de compuestos organoclorados que son tóxicos y recalcitrantes a la degradación. En esta dirección es fundamental promover las investigaciones que permitan comprender los mecanismos de formación de especies de cloro activo.

2.3. Objetivo General

Analizar la capacidad de generación de especies de cloro activo en la electrólisis de soluciones de NaCl, usando un ánodo tipo dimensionalmente estable a base de óxidos de platino y paladio soportados en titanio (Ti/PtPd(10%) Ox), bajo diferentes condiciones experimentales.

2.4. Objetivos Específicos

- Identificar especies de cloro activo por UV-Vis bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones de NaCl, tiempo de electrólisis y diferencia de potencial de celda.
- Cuantificar especies de cloro activo durante el proceso de electrólisis.
- Correlacionar la producción de especies de cloro activo en función de la diferencia de potencial, tiempo de electrólisis, concentración de NaCl y pH de la solución.

2.5. Hipótesis

Un electrodo tipo dimensionalmente estable de óxidos de platino y paladio soportados en titanio (Ti/PtPd(10%)Ox), es capaz de generar especies de cloro activo por electrólisis de soluciones de NaCl. La generación de especies de cloro activo será función de las condiciones experimentales de la electrólisis.

MARCO TEÓRICO

3.1. Oxidación electroquímica de agua residual

Entre los diferentes procesos electroquímicos la oxidación electroquímica es el proceso más común para eliminar contaminantes orgánicos de las aguas residuales (Brillas & Martínez-Huitl, 2015). La investigación exhaustiva de esta tecnología comenzó a finales de los años setenta del siglo pasado. A partir de entonces los trabajos de investigación se han centrado en la eficiencia en la oxidación de diversos contaminantes en diferentes electrodos, la mejora de la actividad electrocatalítica y la estabilidad electroquímica de los materiales de los electrodos, la investigación de factores que afectan el rendimiento del proceso y la exploración de los mecanismos y la cinética de degradación de contaminantes.

Los procesos electroquímicos en general y la oxidación electroquímica en particular ofrecen una alternativa a la solución de problemas de contaminación, debido a la versatilidad de operación, la eficiencia energética, la facilidad de automatización que son favorables al medio ambiente (Rajeshwar, Ibanez, & Swain, 1994).

En la actualidad la oxidación electroquímica ha alcanzado un desarrollo prometedor para su aplicación efectiva en la desinfección y purificación de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos (Rajeshwar et al., 1994). Sin embargo, aún con el nivel de conocimiento alcanzado actualmente, existen aspectos que requieren ser investigados a fin de lograr mayor control del proceso de depuración.

3.2. Materiales de electrodo usados como ánodos

El sistema electroquímico consiste en dos electrodos: ánodo y cátodo dentro de la celda electroquímica que contiene la solución problema y el electrolito, el cual favorece la conductividad eléctrica; los electrodos inmersos en la solución están conectados a la fuente de poder que suministra el potencial o la corriente eléctrica para que ocurran los procesos de electrodo.

En la celda electroquímica el proceso de oxidación se produce en el ánodo y el proceso de reducción se lleva a cabo en el cátodo. Los materiales de electrodo usados como ánodos requieren de propiedades bien definidas: alta estabilidad química y altos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno (Panizza, 2010). Desde el punto de vista electroquímico la selección del material de electrodo es uno de los aspectos más relevantes. Los materiales a base de óxidos metálicos, denominados ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés) han sido ampliamente estudiados para aplicaciones en la oxidación de orgánicos (Catanho, Malpass, &

Motheo, 2006; Foti, Gandini, & Comninellis, 1997; Malpass, Miwa, Machado, Olivi, & Motheo, 2006; Miwa et al., 2006) y sistemas de tratamiento de desechos (Pelegrini, Reyes, Durán, Zamora, & de Andrade, 2000).

Los materiales DSA están formados por películas de óxidos metálicos generalmente sobre un sustrato de titanio. Estos materiales son de interés para uso en sistemas de tratamientos ya que esos materiales presentan tiempos de vida prolongados (Malpass, Miwa, Mortari, Machado, & Motheo, 2007) Panizza y Cerisola (Panizza & Cerisola, 2009); la naturaleza del material de electrodo influye fuertemente en la eficiencia y selectividad del proceso (Martínez-Huitle & Ferro, 2006).

Diversos ánodos favorecen la oxidación selectiva y parcial de contaminantes, mientras que otros materiales anódicos favorecen la completa combustión a CO₂. Comninellis y col. (1994), establecen una clasificación de electrodos “activos” hacia la evolución de oxígeno (con bajos sobrepotenciales de evolución de oxígeno) y electrodos “no activos” (con altos valores de sobrepotencial de evolución de oxígeno). En el primer grupo los ánodos “activos” conducen a la oxidación parcial de contaminantes orgánicos, en tanto que, en el segundo grupo, “ánodos inactivos” favorecen la oxidación completa de orgánicos a CO₂.

Panizza y Cerisola (2010), puntualizan claramente que los ánodos con bajos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno (ánodos que son buenos catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno), como, carbón, grafito, IrO₂, RuO₂ y Pt tienen un comportamiento “activo”, mientras que los ánodos con valores altos de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno (ánodos que son pobres catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno), son los ánodos de óxido de estaño dopados con antimonio, dióxido de plomo y diamante dopado con boro (Panizza & Cerisola, 2009). Comninellis y col. (1997) han propuesto un modelo de la oxidación de orgánicos en electrodos de óxidos metálicos con evolución simultánea de oxígeno (oxidación indirecta o mediada) (Simond, Schaller, & Comninellis, 1997).

3.3. Mecanismos de electrooxidación de materia orgánica

Actualmente, se reconocen dos mecanismos de electrooxidación: el mecanismo directo (electrólisis directa) y el mecanismo indirecto (electrólisis indirecta o mediada) (Panizza & Cerisola, 2009).

3.3.1. Mecanismo directo

En el mecanismo directo o electrólisis directa, los contaminantes orgánicos se oxidan después de la adsorción en la superficie del ánodo, sin la participación de alguna otra sustancia que no sea el electrón, de acuerdo con la siguiente ecuación (Panizza & Cerisola, 2009).



donde R_{ads} representa a los compuestos orgánicos que son oxidados y P_{ads} representa a los productos de oxidación, ambas especies se encuentran adsorbidos sobre la superficie del ánodo. Como lo ha puntualizado Panizza y Cerisola (2010), en las reacciones de incineración electroquímica el oxígeno que participa proviene de la descarga de agua y la electrooxidación directa teóricamente es posible a bajos potenciales, antes de la evolución de oxígeno, no obstante, en este caso la reacción es usualmente lenta y depende de la actividad electrocatalítica del ánodo (Panizza & Cerisola, 2009).

3.3.2. Mecanismo indirecto o mediado

El mecanismo oxidación indirecto o mediado, los contaminantes orgánicos no intercambian los electrones directamente con la superficie del ánodo, sino a través de la mediación de algunas especies electroactivas generadas en el electrodo, que actúan como intermediarios para llevar a cabo la oxidación de los compuestos orgánicos. Los mediadores de oxidación pueden ser parejas redox metálicas, como Ag (II), Ce (IV), Co (III), Fe (III) y Mn (III), o químicos oxidantes fuertes, como cloro activo, ozono, peróxido de hidrógeno, radicales hidroxilo, persulfato, percarbonato y perfosfato (Panizza & Cerisola, 2009).

3.4. Cloruro de sodio como electrolito

El cloruro de sodio (NaCl) como electrolito juega un papel importante en el proceso de oxidación electroquímica de aguas residuales a través del mecanismo de oxidación indirecto. La oxidación del ion cloruro conduce a la formación de intermediarios que llevan a cabo la oxidación de la materia orgánica.

3.4.1. Cloro activo electrogenerado por el mecanismo de oxidación indirecta

La oxidación del ion cloruro conduce a la formación de Cl_2 , HClO y ClO^- , fundamentalmente. Estas especies se reconocen como especies de cloro activo (Shi, Qu, Wang, & Ge, 2005). El cloro y las especies de cloro-oxígeno (HClO y ClO^-) son tradicionalmente usadas para tratar aguas residuales industriales, también son usadas ampliamente en la desinfección de agua potable (Ghalwa, Tamos, ElAskalni, & El Agha, 2012). Uno de los aspectos más interesantes de la oxidación mediada por Cl^- a partir de la oxidación electroquímica es la producción de especies de

cloro activo durante la electrólisis de soluciones que contienen cloro como contaminante. Las ventajas de este proceso han sido discutidas por diferentes autores (Ghalwa et al., 2012) y se pueden resumir en tres aspectos:

- Evita el transporte y almacenamiento de cloro que es altamente peligroso
- En comparación con la oxidación química con especies de cloro activo, la oxidación electroquímica mediada por Cl^- promueve la destrucción rápida de materia orgánica
- La comparación de ambos procesos (químico y electroquímico) en términos económicos resulta más rentable la vía electroquímica con la oxidación mediada por Cl^- .

Se ha reportado que el proceso electroquímico mediado por cloro es particularmente adecuado para el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de cloruro de sodio (incluso más de 5 g/dm^3), tales como aguas residuales de aceite de oliva, textiles y efluentes de curtiduría (Panizza & Cerisola, 2004, 2009). Es importante señalar que en soluciones diluidas de NaCl ocurre una reacción paralela sobre el ánodo concomitante con la reacción de evolución de oxígeno (Mozota & Conway, 1981; Snoeyink & Jenkins, 1980; Trasatti, 1984).

3.4.2. El equilibrio HClO/ClO^-

La formación de ácido hipocloroso y el ion hipoclorito provienen de la interacción de Cl_2 (producido por la oxidación de los iones cloruro) y el agua, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El ácido hipocloroso (HOCl) se disocia en iones hidrógeno y iones hipoclorito (OCl^-):



A valores de pH mayores que 4, las especies predominantes son OCl^- (ion hipoclorito) y HOCl (ácido hipocloroso). El porcentaje presente de HOCl y OCl^- depende fuertemente del pH, ya que es un ácido débil. Ambos compuestos poseen un efecto desinfectante y oxidante, pero el HOCl es más eficiente que el (OCl^-).

La primera reacción predomina con valores bajos de pH y la segunda con valores altos. Cuando el pH es menor que 4, el cloro se encuentra en forma molecular. A pH 5 y 6, el cloro está bajo la forma de ácido hipocloroso. Por encima de pH 6, hay ion hipoclorito, el cual predomina cuando el pH supera el valor de 7.5. El predominio de HClO y OCl^- en función del pH se muestra de forma gráfica en la Figura 1.

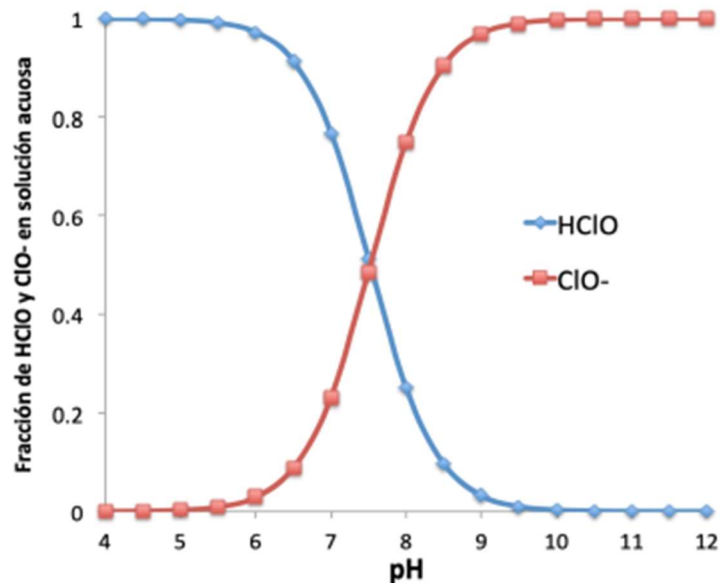


Figura 1. Predominio de HClO y ClO^- en función del pH

3.4.3. Identificación de especies de cloro activo por espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Las bandas de absorción UV de especies de cloro: HClO y ClO^- han sido reportadas por diferentes autores (Feng, Smith, & Bolton, 2007, Feng y col (2007). Feng y col (2007) reportaron el espectro de absorción de HClO y ClO^- , el cual se muestra en la Figura 2. El espectro muestra dos picos característicos de absorción, uno en 236 nm para HClO y otro en 292 nm para ClO^- .

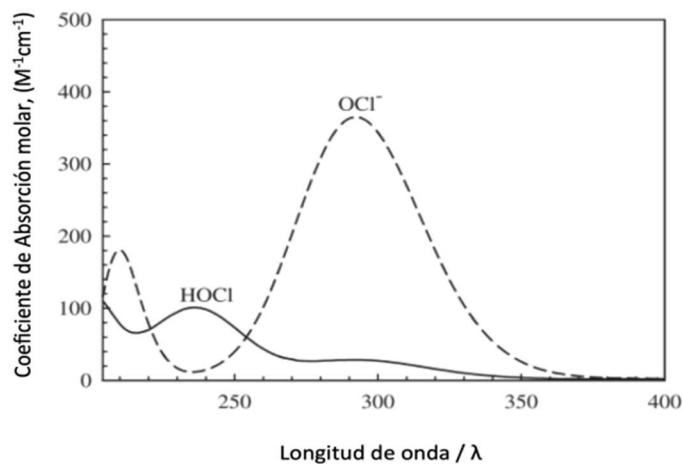
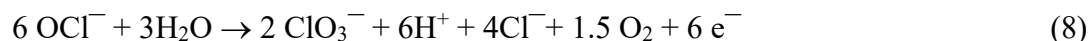


Figura 2. Espectros de absorción de HClO y ClO^- . La absorbancia de HClO y ClO^- , fue medida a pH 5 y pH 10, respectivamente. Temperatura de 21 ± 2 °C. (Feng, Smith, & Bolton, 2007)

3.4.4. La electrogeneración de otras especies derivadas de cloro en solución

Algunos autores (L. Szpyrkowicz, Radaelli, & Daniele, 2005; Lidia Szpyrkowicz, Kaul, Neti, & Satyanarayan, 2005a) han reportado que otros radicales pueden ser formados durante la generación de cloro, como: $\text{Cl}\cdot$, $\text{ClO}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$, los cuales tienen potenciales de oxidación más altos ($E^\circ (\text{Cl}\cdot/\text{Cl}^-) = 2.410 \text{ V/ENH}$ y $E^\circ (\text{Cl}_2\cdot/2\text{Cl}^-) = 2.090 \text{ V/ENH}$), que el cloro activo ($E^\circ (\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1.395 \text{ V/ENH}$) (Hepel & Luo, 2001). Oliveira y col. (2007) sugieren que la posible formación de radicales de cloro sobre el electrodo DSA, generados análogamente a los radicales hidroxilos, durante la oxidación electrocatalítica de iones cloruro, podría incrementar la fuerte oxidación de cloro activo para la degradación indirecta de contaminantes orgánicos. Por otra parte, se ha sugerido que el clorato podría ser generado como una reacción parasita del hipoclorito en solución y sobre el ánodo de acuerdo a las siguientes reacciones (Lidia Szpyrkowicz, Kaul, Neti, & Satyanarayan, 2005b; Xie, 2004):



Sin embargo, Oliveira y col (2007) reportan que, en sus condiciones experimentales, el clorato no fue detectado, sugiriendo que las reacciones parásitas de hipoclorito son minimizadas en este proceso.

Por otra parte, Brillas y Huitle (2015), señalan que, si la concentración de cloro disuelto excede su solubilidad, entonces la supersaturación conduce a la formación de burbuja de gas cloro. Por tanto, el cloro electrogenerado difunde desde el ánodo hacia la solución y puede reaccionar con el ión cloruro para formar el ion tricloruro como se muestra en la siguiente ecuación:



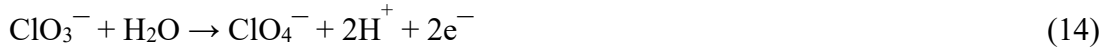
o es rápidamente hidrolizado a ácido hipocloroso y ion cloruro de acuerdo con la reacción siguiente:



Además, esos autores sostienen que la oxidación de colorantes mediada por Cl^- sea más rápida en medio ácido que en medio básico debido a los altos potenciales estándar de $\text{Cl}_2(\text{ac})$ ($E^\circ = 1.36 \text{ V/ESH}$) y HCl ($E^\circ = 1.49 \text{ V/ESH}$) que OCI^- ($E^\circ = 0.89 \text{ V/ESH}$), sin embargo, los autores señalan que la mayoría de las electrólisis en celdas sin dividir son tratadas en medio alcalino y la mineralización de colorantes orgánicos es comúnmente adscrita a la acción química de OCI^- , por tanto, sugieren que la concentración de OCI^- puede ser limitada por su oxidación anódica al ion O_2Cl^- a partir de la reacción:



Y la oxidación consecutiva de estas especies a iones ClO_3^- y ClO_4^- a partir de las siguientes reacciones:



También consideran que la pérdida de OCl^- es factible por reducción del ion Cl^- en el cátodo a partir de la reacción (15) y de las reacciones en el seno de la solución de acuerdo con las ecuaciones (16 - 18).



Las diferentes especies que pueden producirse en durante la formación de especies de cloro activo, pueden influir el proceso de oxidación de materia orgánica. Esas reacciones colaterales pueden ser función de la actividad electrocatalítica del ánodo, concentración de Cl^- , cationes de la sal, agitación o velocidad de flujo, pH, temperatura y densidad de corriente.

3.4.5. Efectos de cloración

En la 20th edición de los métodos estándar para el examen de agua y agua residual (Clesceri, American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Pollution Control Federation, 1998), se menciona que las agencias americanas: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, han establecido que la cloración de los suministros de agua y de las aguas contaminadas sirve principalmente para destruir o desactivar microorganismos productores de enfermedades. Sin embargo, existen asociaciones de salud, agua y ambiente que hacen hincapié en que “la cloración puede producir efectos adversos, ya que puede intensificar las características de sabor y olor de fenoles y otros compuestos orgánicos presentes en el agua (potencialmente carcinógenos). Además, es posible formar compuestos organoclorados como el cloroformo. La cloración de las aguas que contienen amoníaco o amina afecta negativamente a la vida acuática. Se recomienda, por tanto, que para cumplir el objetivo principal de la cloración y minimizar los efectos adversos, es esencial

utilizar procedimientos de prueba adecuados con un conocimiento previo de las limitaciones del análisis”.

Por otro lado, diversos investigadores (Solano y col. (2012); Martínez-Huitile y Brillas (2008); Bergmann (2007)) ha señalado que el mecanismo indirecto a partir de ion cloruro tiene desventajas importantes, como la formación indeseable de derivados organoclororados tóxicos (ej. cloroformo) y la generación de derivados de cloro-oxígeno, como el clorito, clorato y perclorato que tienen alto riesgo para la salud. Por lo tanto, es importante profundizar en el estudio del mecanismo de reacción de la oxidación indirecta a partir del ion Cl^- .

3.4.6. Técnicas para cuantificar especies de cloro activo

El cloro residual libre en el agua para consumo humano se encuentra como una combinación de hipoclorito y ácido hipocloroso, en una proporción que varía en función del pH como se indicó arriba. El cloro residual combinado es el resultado de la combinación del cloro con el amoníaco y materia orgánica nitrogenada que contiene el agua. El cloro total es la suma de cloro libre y el cloro combinado. El principal problema analítico ha sido distinguir entre las formas de cloro libre o combinado.

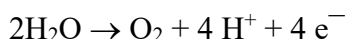
Los métodos analíticos para la determinación de cloro libre comprenden el método colorimétrico DPD (N, N-dietil-p-fenilendiamina) y métodos de titulación DPD, iodométrico y amperométrico, principalmente (Clesceri et al., 1998). Los procedimientos, alcances y limitaciones de cada método se describen en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater; 20th ed.; op. cit., Method 4500-Cl; Danial L. Harp, Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater Technical Information Series—Booklet No.17, Hach Company, 2002.

3.4.7. Recomendaciones en el muestreo y almacenamiento de soluciones con cloro

Se ha indicado que el cloro en soluciones acuosas no es estable. El contenido de cloro en las muestras o soluciones, deberá disminuir rápidamente (Tomlinson & Carnali, 2007). La exposición a la luz solar u otra fuente de luz, o bien, agitación, son factores que deberán acelerar la reducción de cloro, por tanto, la determinación de cloro deberá empezar inmediatamente después del muestreo, evitando luz excesiva y agitación. Es recomendable, de acuerdo con los métodos estándar de examen de agua y agua residual no almacenar las muestras a las cuales se analizará cloro.

3.4.8. Materiales de electrodo y electrogeneración de especies de cloro activo

Los materiales anódicos utilizados en el mecanismo de oxidación indirecto de materia orgánica son similares aquellos usados para la electrooxidación directa. Estos materiales anódicos clasificados como ánodos activos y no activos en relación a la reacción de evolución de oxígeno (Cominellis, 1994). Los ánodos activos comprenden aquellos electrodos con bajos sobrepotenciales ($\eta = E - E_{eq}$) para la reacción de evolución de oxígeno:



mientras que los ánodos no activos exhiben altos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno. De acuerdo con esta clasificación, los ánodos no activos pueden favorecer un mecanismo de oxidación directo o indirecto, en el caso indirecto o mediado, son los intermediarios los que adquieren un papel significativo.

El nivel de conocimiento alcanzado en relación al proceso de oxidación indirecto a partir de soluciones de cloruro y la influencia del material anódico es avanzado, sin embargo, importante reconocer la capacidad de electrogeneración de cloro activo a partir de un ánodo tipo DSA de composición específica.

3.4.9. Orientación del presente trabajo

Considerando la importancia del proceso de electrooxidación indirecta de materia orgánica en presencia de cloruros y la influencia del material anódico. En este trabajo se estudia la capacidad de electrogeneración de especies de cloro activo sobre un electrodo tipo DSA de Ti/PtPd(10%)Ox.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos químicos, materiales y equipo de laboratorio

En este capítulo se describen los reactivos, materiales, equipos y la metodología que se empleó para realizar los experimentos del presente trabajo.

4.1.1. Reactivos químicos

El cloruro de sodio (NaCl) marca Merck RA, se utilizó como electrolito soporte para la preparación de las soluciones acuosas salinas del proceso de electrólisis.

Se prepararon soluciones acuosas al 1.0% utilizando NaOH (grado reactivo, Merck) y HCl al 37% en masa (marca Merck), respectivamente. Estas soluciones acuosas fueron preparadas usando agua desionizada. Las soluciones acuosas de NaOH y HCl al 1.0%, fueron usadas para modificar el pH inicial de las soluciones acuosas de NaCl.

4.1.2. Material de electrodos

En los experimentos se emplearon electrodos de Ti/PtPd(10%)Ox y Ti/RuO₂, ánodos del tipo DSA (por sus siglas en inglés), se muestran en la Figura 3.

Es importante mencionar que los electrodos fueron preparados previamente en el laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa de la CDDM. La malla de titanio (American Society for Testing and Materials (ASTM) grado 2) fue usada para soportar capas de óxidos metálicos. La cantidad relativa de cada metal en la película corresponde al porcentaje molar nominal del metal en la solución precursora. El área de cada electrodo fue de 21 cm² (5 cm x 4.2 cm).

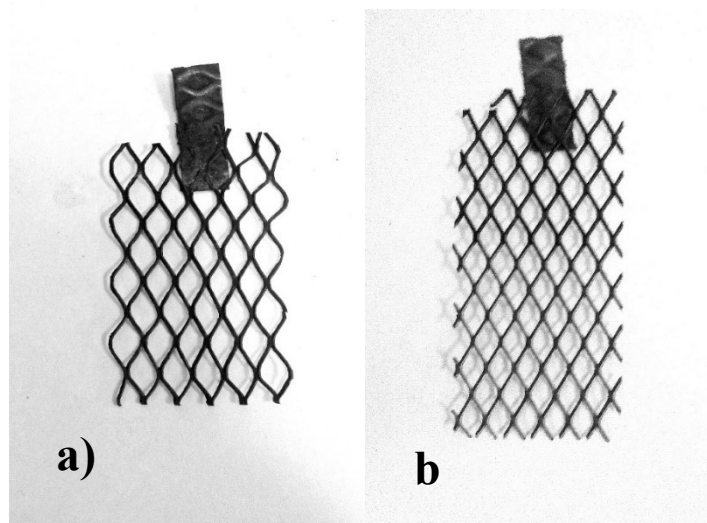


Figura 3. Electrodo DSA de Ti/PtPd(10%)Ox (a) y de Ti/RuO₂ (b).

El electrodo de Ti/PtPd(10%)Ox actuó como ánodo y el electrodo de Ti/RuO₂ como cátodo.

4.1.3. Equipo de laboratorio

El ajuste y determinación de pH de las soluciones acuosas de NaCl antes y después del proceso de electrólisis se realizó en un potenciómetro Oakton modelo 510 (Figura 4). El potenciómetro fue calibrado de acuerdo con el manual del fabricante antes de realizar las mediciones.



Figura 4. Potenciómetro Oakton modelo 510

Los espectros de absorción de las soluciones acuosas salinas fueron registrados con un espectrofotómetro UV-vis Marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20 (Figura 5). Los espectros de absorción UV-vis fueron obtenidos en la región de 200 a 600 nm.



Figura 5. Espectrofotómetro UV-vis, Marca Perkin Elmer, modelo Lambda 20

4.2. Sistema electroquímico para las electrólisis de soluciones acuosas de NaCl

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica que consistió en un vaso de precipitados de vidrio Pyrex con capacidad de 250 mL que contenía la solución electrolítica, el sistema de electrodos: ánodo (Ti/PtPd(10%) Ox) y cátodo (Ti/RuO₂), fueron conectados a una fuente de poder. La separación entre los electrodos fue de 3 mm como se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Celda electrolítica

El sistema electroquímico (Figura 7) consistió en una fuente de poder BK Precision modelo 1745a (1) que nos permitió imponer una diferencia de potencial o corriente variable a la celda electroquímica en el proceso de electrolisis, una parrilla eléctrica marca Thermolyne Cimarec® con agitación (2) y la celda electrolítica (3).

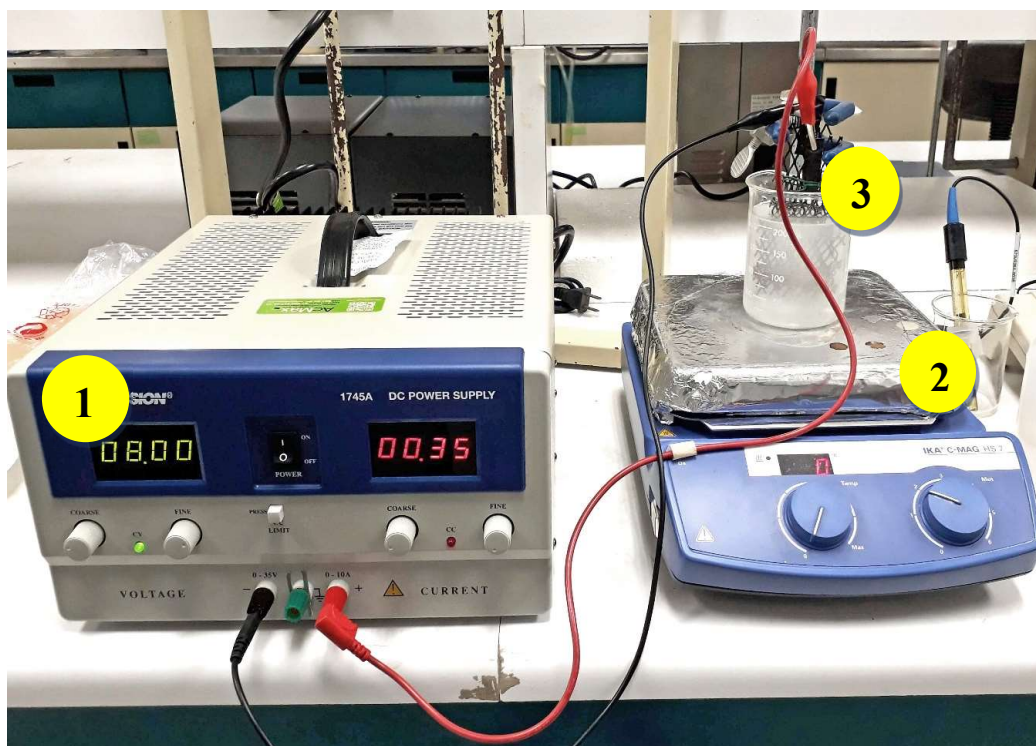


Figura 7. Sistema electroquímico para electrolisis de soluciones acuosas de NaCl

4.2.1. Electrólisis de soluciones acuosas de NaCl

Los experimentos de electrólisis para generar las especies de cloro activo vía el ánodo Ti/PtPd(10%)Ox se realizaron bajo las siguientes variables de estudio: diferencia de potencial de celda; tiempo de electrólisis, concentración de iones cloruro y pH. Las variables de control corresponden al volumen de muestra (200 mL), el área expuesta de los electrodos (21 cm²). Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (23-25 °C), dependiendo de las condiciones experimentales.

4.2.2. Variables de estudio en el proceso de electrólisis de soluciones acuosas de NaCl

4.2.2.1. Diferencia de potencial de celda

En una primera etapa los experimentos de electrólisis de las soluciones acuosas de NaCl a diferentes potenciales de celda (6, 7, 8 V) se realizaron bajo las siguientes variables de control: volumen de muestra 200 mL, concentración de NaCl (2.5 g/L), área de electrodo de (21 cm²), temperatura 23°C, tiempo de electrólisis de 60 min. Cabe resaltar que las magnitudes de las variables de estudio y de control fueron establecidas en un estudio preliminar.

En una segunda etapa, se llevaron a cabo experimentos de electrólisis de las soluciones de NaCl a diferentes potenciales de celda (6, 7, 8 V) en función del tiempo de electrólisis (5, 15, 30, 45, 60 min) bajo las siguientes variables de control: volumen de muestra 200 mL, concentración de NaCl (2.5 g/L), área de electrodo de (21 cm²), temperatura 23°C.

4.2.2.2. Concentración de NaCl

Los experimentos de efecto de la concentración de NaCl (2.5, 3.5, 4.5 g/L) se realizaron bajo las siguientes variables de control: volumen de solución; 200 mL, área de electrodos 21 cm², diferencia de potencial de celda 7 V, pH inicial de 6.7, temperatura 23 °C, tiempo de electrólisis: 60 min.

Se realizó una segunda serie de experimentos de electrólisis de NaCl (2.5, 3.5, 4.5 g/L) en función del tiempo de electrólisis (5, 15, 30, 45, 60 min) bajo las siguientes variables de control: volumen de solución; 200 mL, área de electrodos 21 cm², diferencia de potencial de celda 7 V, pH inicial de 6.7, temperatura 23 °C.

4.2.2.3. Efecto de pH

Los Experimentos de electrólisis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) a diferentes valores de pH (2,4,6,7,8,10) se realizaron bajo las siguientes variables de control: volumen de solución: 200 mL, área de electrodos 21 cm², diferencia de potencial de celda 7 V, temperatura 23°C, tiempo de electrólisis: 60 min.

4.2.3. Análisis por espectroscopia de absorción UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis fue utilizada como técnica analítica para evaluar cualitativa y cuantitativamente especies de cloro activo generadas por electrólisis de las soluciones de NaCl.

Los espectros de absorción ultravioleta visible fueron obtenidos en la región de 200 a 600 nm.

4.2.4. Identificación de especies de cloro activo por UV-Vis

Se llevo a cabo la identificación de especies de cloro activo por espectroscopía a partir de una solución comercial de hipoclorito de sodio al 5%, confirmando la presencia de ion hipoclorito (OCl^-), encontrando una absorbancia máxima ($A_{\text{máx}}$) a una longitud de onda de 292 nm.

4.2.5. Curva de calibración del ion hipoclorito por espectroscopia de absorción

La determinación cuantitativa de especies de cloro activo generados por electrólisis de las soluciones acuosas de NaCl, particularmente del ion hipoclorito, se llevó a cabo la elaboración de una curva de calibración, utilizando una solución patrón acuosa de hipoclorito de sodio al 5.4% y posteriormente realizando las siguientes diluciones: 0.0337, 0.0675, 0.1350, 0.2700, 0.4050, 0.5400 mg/L, aforando a 10 mL con agua desionizada.

La concentración en las muestras de las soluciones acuosas de NaCl sometidas a electrólisis se calculó con base en la curva de calibración.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo se presenta en esta sección, siguiendo el orden de la metodología experimental.

5.1. Electrodo tipo dimensionalmente estables usados en la electrólisis de soluciones de NaCl

Los electrodos utilizados en el sistema electroquímico para llevar a cabo las electrólisis de soluciones de NaCl consistieron en electrodos tipo dimensionalmente estables. Un electrodo de óxidos metálicos de platino y paladio soportados en placa de titanio (Ti/PtPd(10%) Ox) fue usado como ánodo y un electrodo de óxido de rutenio soportado en titanio (Ti/RuO₂) fue usado como cátodo.

Ambos electrodos [Ti/PtPd(10%)Ox y Ti/RuO₂] fueron preparados en el laboratorio de electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana. La preparación de los electrodos se llevó a cabo mediante soluciones alcohólicas de los precursores (Pt y Pd o Ru), que son aplicadas en diferentes capas y calcinadas en un horno tubular bajo control de temperatura.

En todos los experimentos de electrólisis el área expuesta de los electrodos fue constante de 21 cm². La caracterización superficial de los electrodos por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) ha sido reportada en (Zayas, Picazo, Morales, Torres, & Salgado, 2015). Las técnicas de caracterización mostraron las características superficiales de las películas y confirmaron su composición.

5.2. Solución comercial de hipoclorito de sodio y especies de cloro activo

El hipoclorito de sodio es un compuesto químico de fórmula NaClO, es fuertemente oxidante y el cloro se encuentra en estado de oxidación 1+. La fórmula estructural del NaClO se muestra en el esquema de la figura 8.

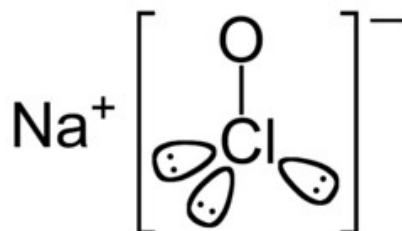


Figura 8. Fórmula estructural del hipoclorito de sodio

En general, el hipoclorito de sodio se utiliza como desinfectante. Con el objeto de verificar la presencia de especies de cloro activo, en este trabajo se utilizó una solución comercial de hipoclorito de sodio (Cloralex). La solución comercial de NaClO, Cárdenas – Bahena y col (2012), reportaron el valor promedio de la concentración de hipoclorito de sodio en la producción de la solución comercial, siendo de 5.40% en un intervalo de 5.38-5.41.

Para propósitos prácticos usamos la concentración molar de NaClO y, por tanto, la equivalencia entre la concentración porcentual y molar de: 5.4% NaClO = 0.724 M.

5.2.1. Identificación de especies de cloro activo por espectroscopia UV-Vis

La Figura 9 muestra el espectro UV-Vis de una solución comercial de NaClO diluida con diferentes valores de pH. Se observa que a valores de pH > que 8 se define un pico agudo e intenso en absorbancia con un máximo a una longitud de onda de 292 nm, el cual corresponde a la absorción del ion hipoclorito (ClO^-). Al valor de pH 4 el pico de absorbancia en 292 nm disminuye significativamente y aparece una segunda banda en 236 nm que corresponde a la presencia del ácido hipocloroso (HClO). Finalmente, al valor de pH 3, prácticamente desaparece el pico de absorción en 292 nm y prevalece el pico en 236 nm del HClO. Los espectros UV-Vis de la Figura 9, confirma la presencia de especies de cloro activo a partir de una solución comercial de NaClO a diferentes valores de pH.

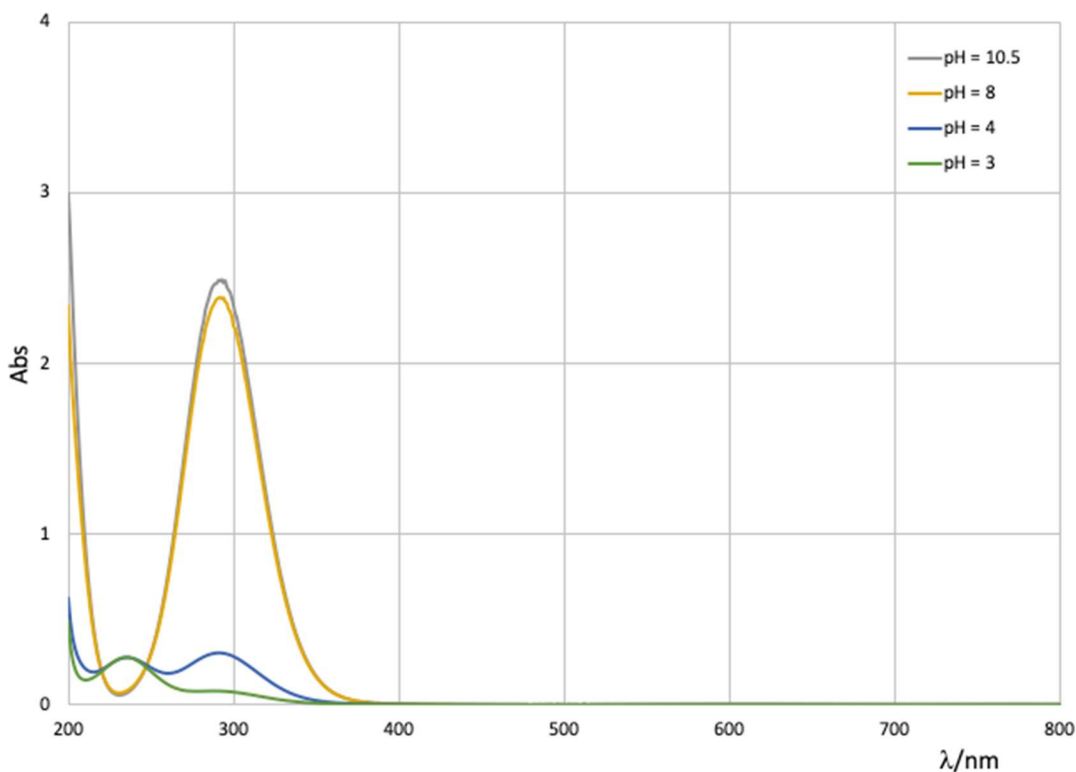


Figura 9. Espectro UV-Vis de una solución comercial de NaClO (diluida) a diferentes valores de pH.

5.2.2. Cuantificación del ion hipoclorito por espectroscopia UV-VIS. Curva de calibración

La determinación cuantitativa de especies de cloro activo, particularmente del ion hipoclorito, se llevó a cabo a partir de la curva de calibración resultante de la correlación entre absorbancia y concentración del ion hipoclorito. Las soluciones de NaClO con diferente concentración fueron preparadas a partir de una solución comercial de NaClO (Cloralex) al 5.4% con pH= 12.97.

La Figura 10 muestra los espectros UV-Vis de las soluciones de NaClO a diferentes concentraciones, donde se observa la presencia de una banda con un máximo de absorción a 292 nm, cuya intensidad se incrementa con el aumento en la concentración.

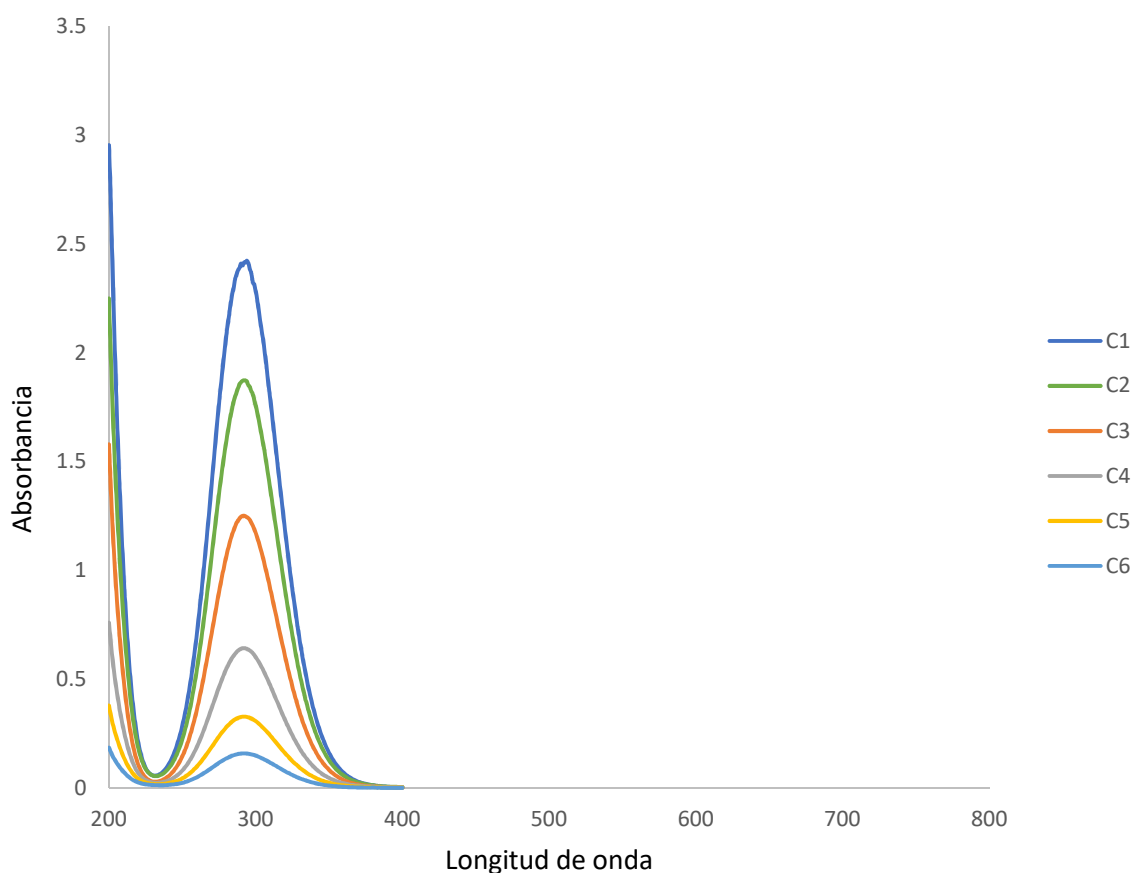


Figura 10. Espectros UV-Vis de soluciones de NaClO a diferentes concentraciones

La tabla 1. muestra la serie de soluciones usadas de NaClO con diferente concentración y la absorbancia máxima obtenida a la longitud de onda de 292 nm, correspondiente al pico de absorción asignado al ion (ClO^-).

Tabla 1. Soluciones de NaClO a diferentes concentraciones y absorbancia máxima en 292 nm.

Solución NaClO	Concentración		Absorbancia
	mg/L	mol/litro	u.a.
C1	0.5400	7.24×10^{-3}	2.41493
C2	0.4050	5.43×10^{-3}	1.87405
C3	0.2700	3.62×10^{-3}	1.25157
C4	0.1350	1.81×10^{-3}	0.64371
C5	0.0675	9.05×10^{-4}	0.3295
C6	0.0337	4.525×10^{-4}	0.16026

La Figura 11 muestra la curva de calibración asociada con la concentración de NaClO y absorbancia máxima a la longitud de onda de 292 nm correspondiente al pico de absorción del ion hipoclorito. La grafica muestra la proporcionalidad lineal entre absorbancia y concentración molar como lo establece la ley de Lambert Beer. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se indican en el gráfico correspondiente.

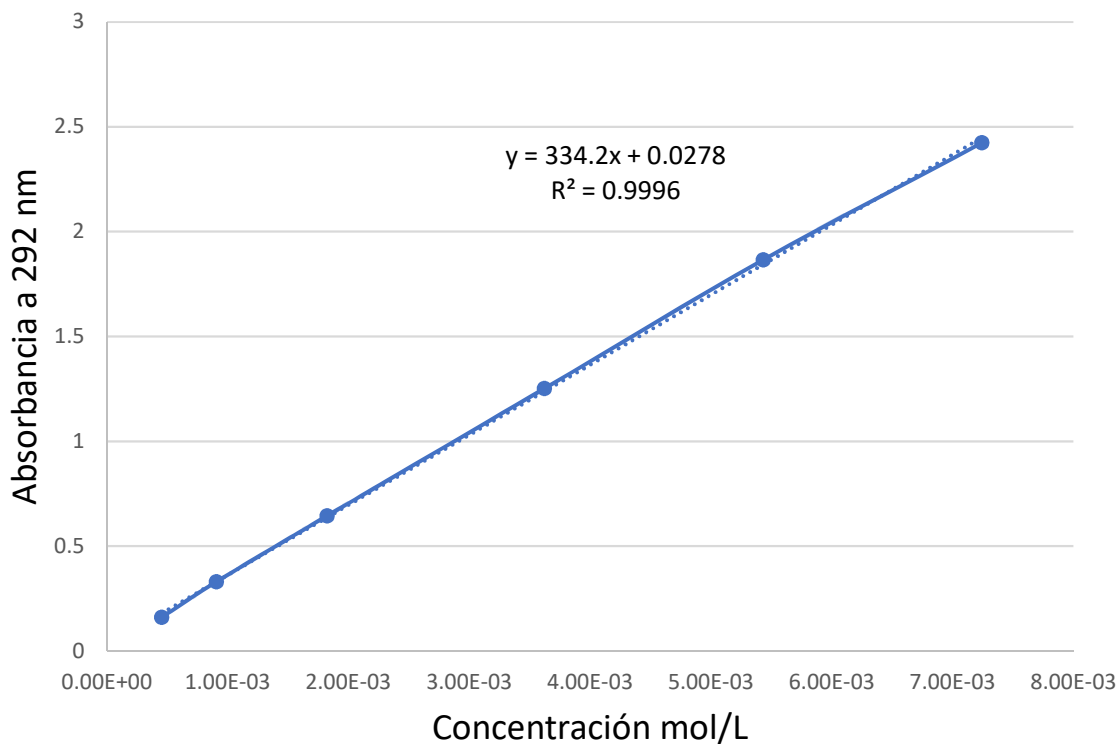


Figura 11. Curva de calibración de concentración NaClO vs Absorbancia

5.3. Evidencia de la generación de ion hipoclorito por electrólisis de soluciones de NaCl usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox

Los espectros UV-Vis de una solución acuosa de NaCl (Figura 4.5.a) y una solución de NaCl después de ser sometida al proceso de electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox (Figura 12.b), muestra notable diferencia. En el primer caso se observa la ausencia de bandas de absorción, mientras que, en el segundo caso, después de la electrólisis surge la presencia de un pico de absorción simétrico con máximo en 292 nm, indicativo de la presencia de ion hipoclorito.

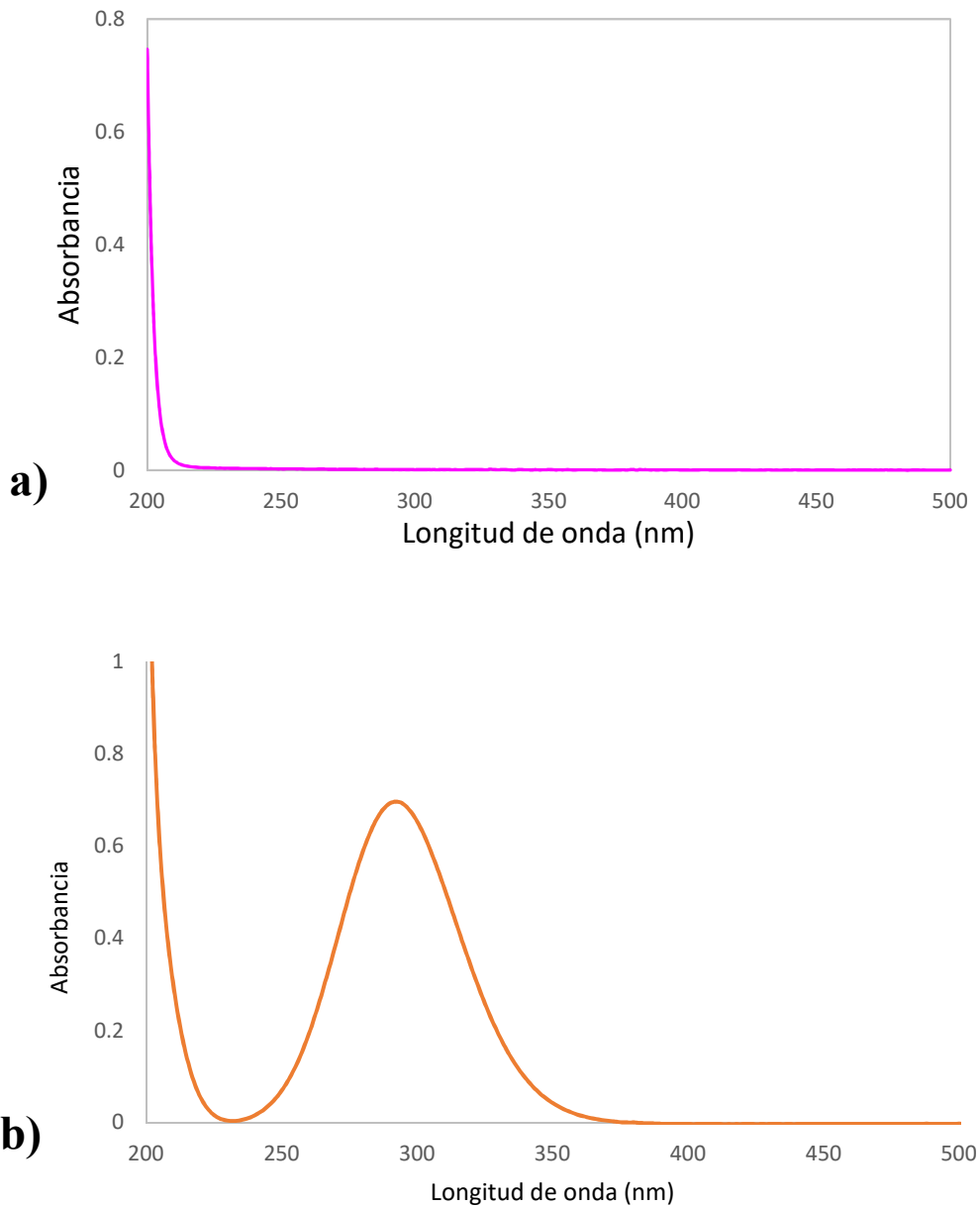


Figura 12. Espectros UV-Vis de una solución acuosa de NaCl (2.5 g/L): a) sin electrolizar y b) electrolizada con 7 V durante 60 minutos. pH 6.7.

A partir del comportamiento de los espectros UV-Vis de la Figura 12. a y b es evidente que el proceso de electrólisis induce la electrogeneración de especies de cloro activo, en particular del ion hipoclorito.

De acuerdo con la literatura se establece que los iones cloruro son oxidados para formar cloro molecular el cual interactúa con agua para producir ácido hipocloroso (HClO). El equilibrio $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, es dependiente del pH y temperatura.

5.4. Generación de ion hipoclorito por electrólisis de soluciones de NaCl usando un ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox bajo diferentes condiciones experimentales.

5.4.1. Efecto de la diferencia de potencial

La Figura 13 muestra los espectros UV-Vis de las soluciones acuosas de NaCl sometidas a electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox y el cátodo: RuO₂ en función de la diferencia de potencial de celda aplicado (6-8 V) y tiempo de electrólisis constante (60 min). La concentración de NaCl fue de 2.5 g/L, el volumen de 200 mL y el pH inicial = 6.7.

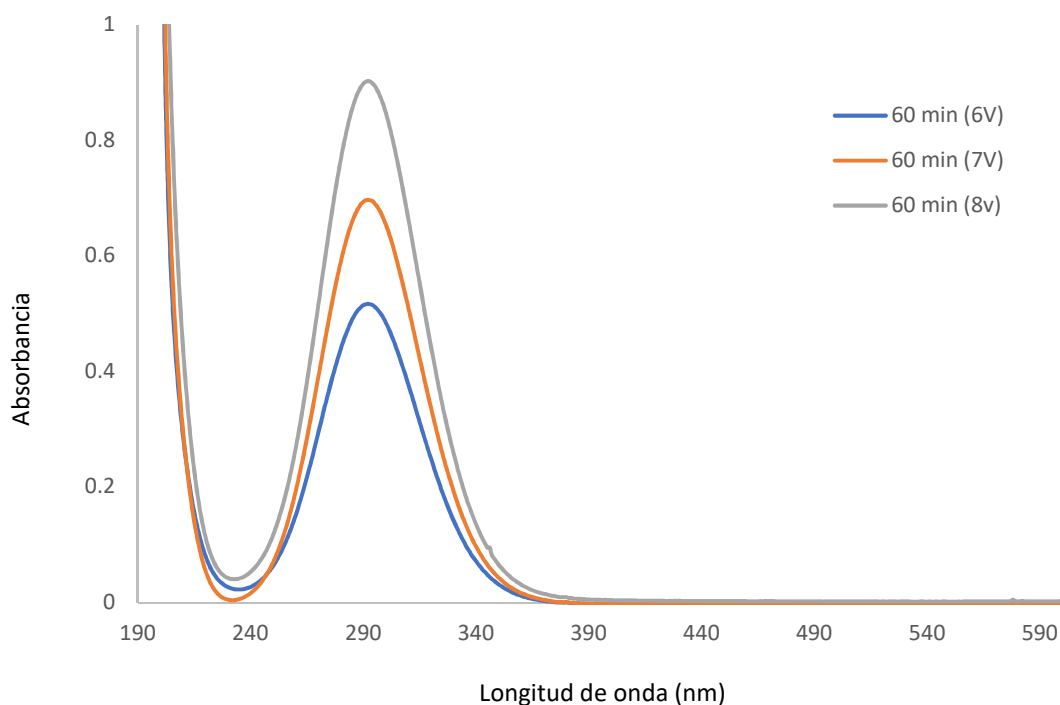


Figura 13. Espectros UV-Vis de soluciones acuosas de NaCl 2.5 g/L, sometidas a electrólisis usando un ánodo Ti/PtPd(10%)Ox durante 60 min y diferentes potenciales de celda.

Se observa la presencia de un pico simétrico de absorción con máximo en 292 nm, asignado a ion hipoclorito, el cual se incrementa en intensidad conforme aumenta la diferencia de potencial de celda. La concentración del ion hipoclorito fue estimada a partir del máximo de absorción en 292 nm sobre los espectros UV-Vis.

La variación de la concentración de ion hipoclorito con la diferencia de potencial de celda muestra una relación de proporcionalidad directa como se muestra en el gráfico de la Figura 14. Este comportamiento muestra que la producción de ion hipoclorito incrementa linealmente con el aumento de la diferencia de potencial aplicado al sistema.

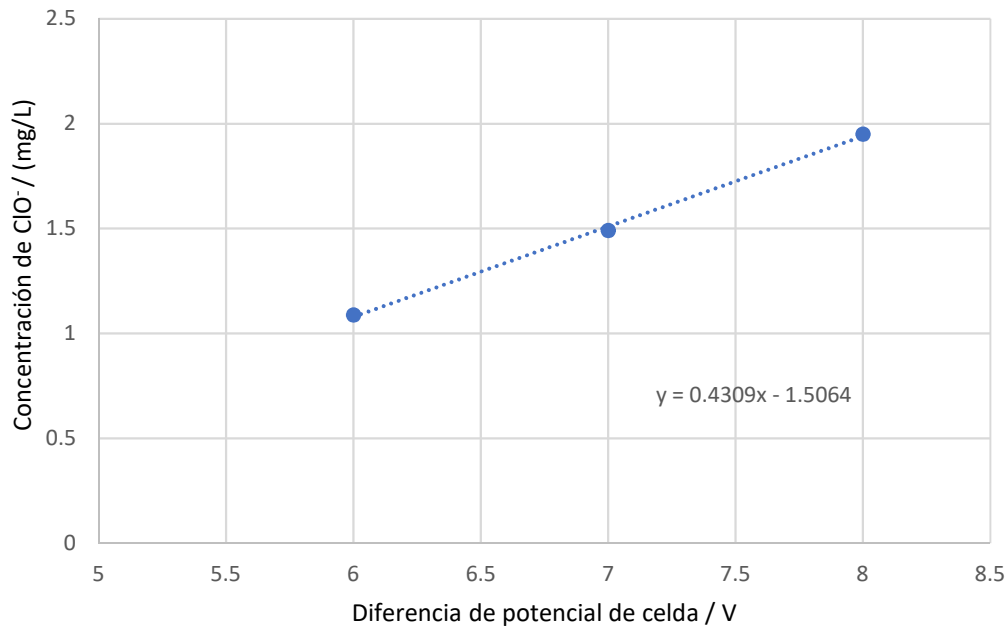


Figura 14. Variación de la concentración del ion hipoclorito en función de la diferencia de potencial. Tiempo de electrólisis 60 min. pH inicial 6.7.

La corriente que fluye en el circuito durante el proceso de electrólisis se mantiene constante y es proporcional a la diferencia de potencial de celda aplicado como se observa en la Figura 15. Por tanto, el incremento en la diferencia de potencial de celda va acompañado del incremento en la corriente que fluye en el circuito, siguiendo la ley de ohm.

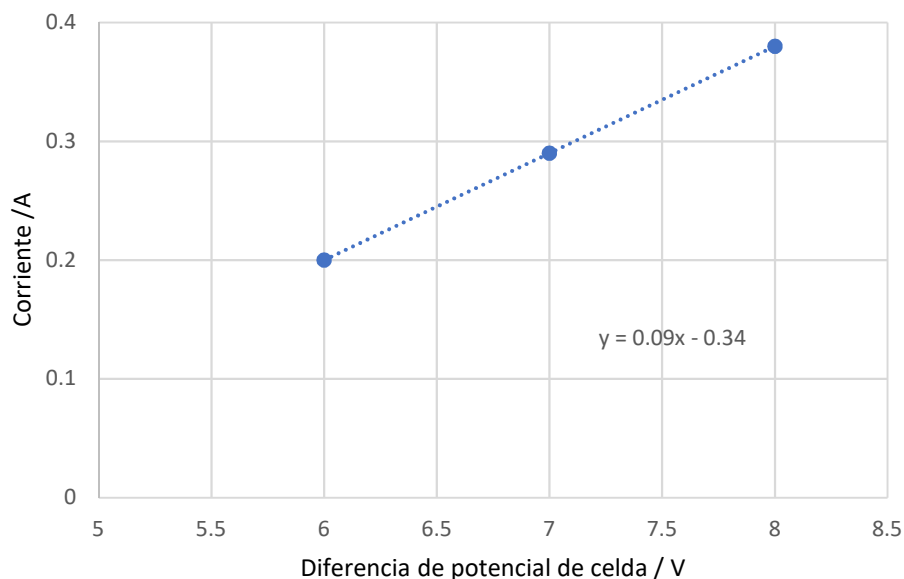


Figura 15. Variación de la corriente que fluye en el circuito durante el proceso de electrólisis en función de la diferencia de potencial aplicado.

Durante el proceso de electrólisis el pH de las soluciones cambia desde un pH inicial de 6.7 hasta un pH final de 9.5, es decir, en el transcurso del proceso de electrólisis, disminuye significativamente la concentración de protones dando lugar a valores altos de pH que favorecen el predominio del ion hipoclorito.

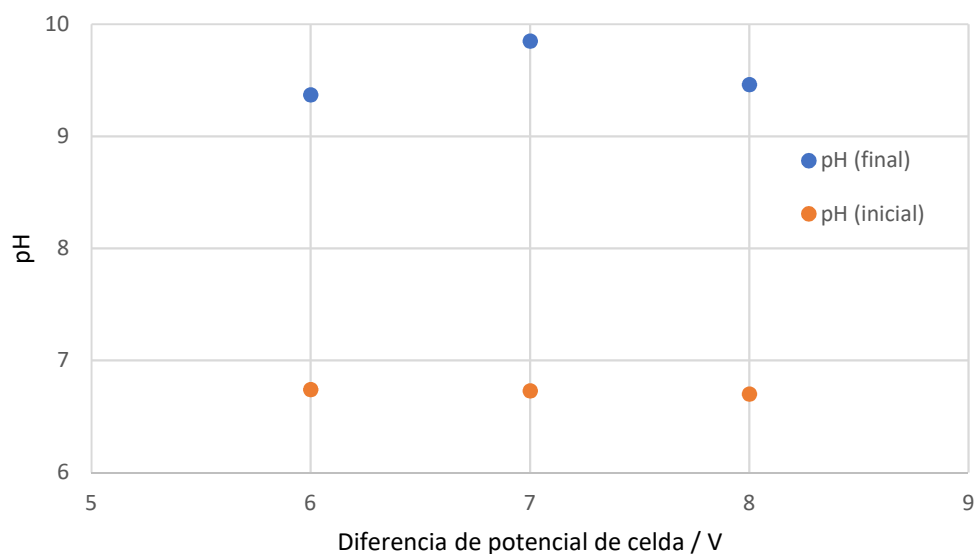


Figura 16. Variación del pH (inicial) de las soluciones de NaCl durante el proceso de electrólisis.

5.4.2. Efecto del tiempo de electrólisis

Las figuras 17. a-c muestran los espectros U-Vis de las soluciones de NaCl (2.5 g/L) electrólizadas con diferentes potenciales de celda (6-8 V) y en función del tiempo de electrólisis.

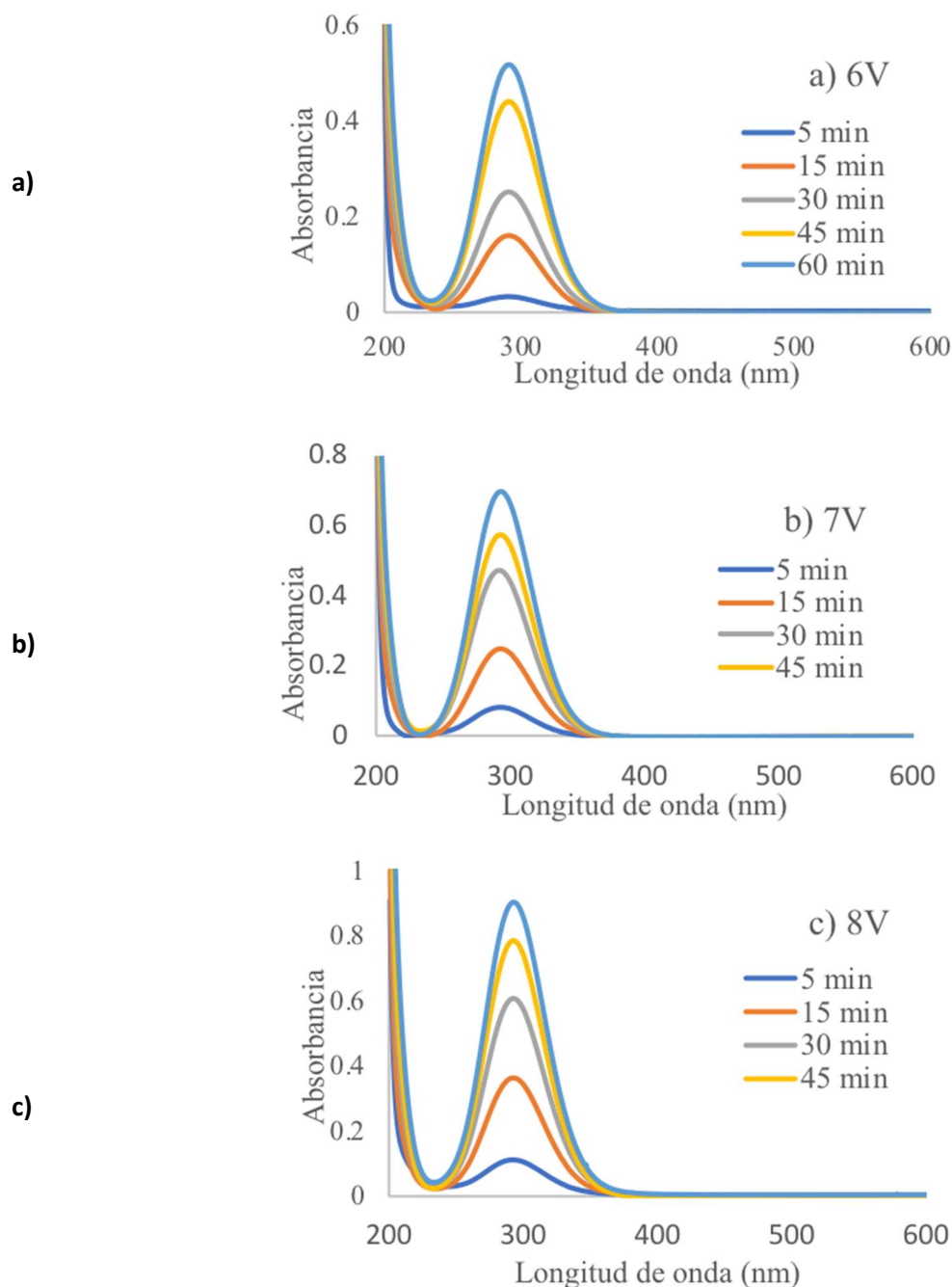


Figura 17. Espectros UV-Vis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) electrólizadas a diferentes potenciales de celda: a) 6 V, b) 7 V, c) 8 V y en función del tiempo de electrólisis.

Se observa en todos los casos que la electrólisis a diferentes potenciales de celda promueve la formación del pico de absorción en 292 nm asociado con el ión hipoclorito. La intensidad del pico de absorción en cada caso se incrementa conforme aumenta el tiempo de electrólisis, lo cual indica que el tiempo de electrólisis incrementa la producción del ion hipoclorito.

La variación de la concentración del ion hipoclorito en función del tiempo de electrólisis para los diferentes potenciales de celda aplicados se muestra en la Figura 18. Para cada potencial de celda la concentración de ion hipoclorito se incrementa y tiende a un valor constante que es proporcional al potencial de celda aplicado. Para los mismos tiempos de electrólisis la concentración de ion hipoclorito es mayor a mayor potencial de celda. Por ejemplo, a 60 minutos de electrólisis la cantidad de ion hipoclorito prácticamente se duplica (1.08 a 1.95 mg/L) al pasar de 6 a 8 V. Por lo tanto, el resultado grafico nos indica que la concentración de ion hipoclorito es proporcional al potencial de celda y al tiempo de electrólisis aplicado.

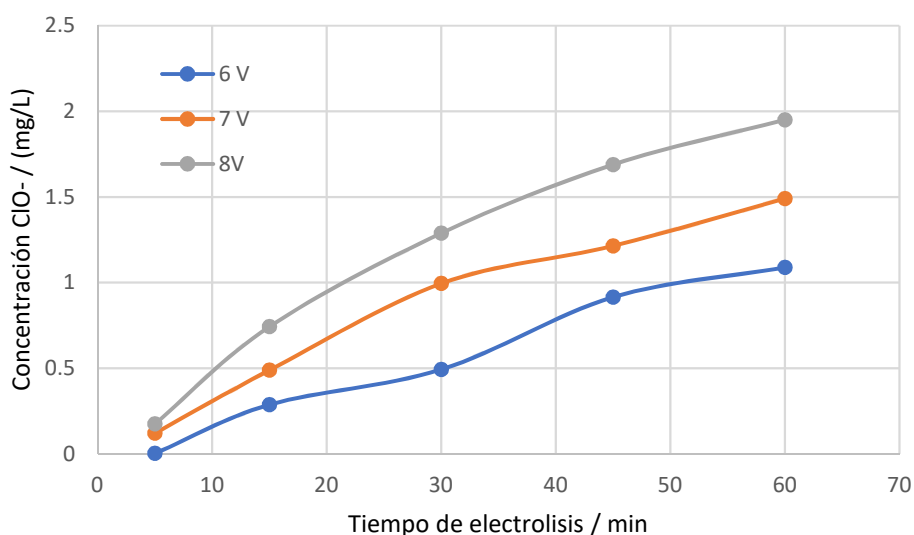


Figura 18. Variación de la concentración de ion hipoclorito generado por electrólisis de una solución de NaCl (2.5 g/L) a diferentes potenciales de celda y en función del tiempo de electrólisis.

El pH inicial en todas las soluciones de NaCl fue del orden de 6.7 y para todo proceso de electrólisis con el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox a diferentes potenciales de celda y tiempo de electrólisis, el pH se modifica y adquiere valores más altos como se observa en la Figura 19. El pH de las soluciones de NaCl electrólizadas tiende a incrementar con el tiempo de electrólisis, tal incremento es mayor al aumentar el potencial de celda y superan el valor inicial de 6.7. El cambio de pH que se produce con 5 min de electrólisis está comprendido entre 8 y 9, en tanto que, al aumentar el tiempo de electrólisis hasta 60 min, los valores de pH están comprendidos entre 9 y 10.4. Este comportamiento indica que la electrólisis en su etapa inicial reduce significativamente la concentración de protones provocando valores altos de pH, el incremento en el tiempo de

electrólisis conduce a elevar el valor de pH y, por tanto, favorece el predominio del ion hipoclorito como especie de cloro activo(Scialdone et al., 2009).

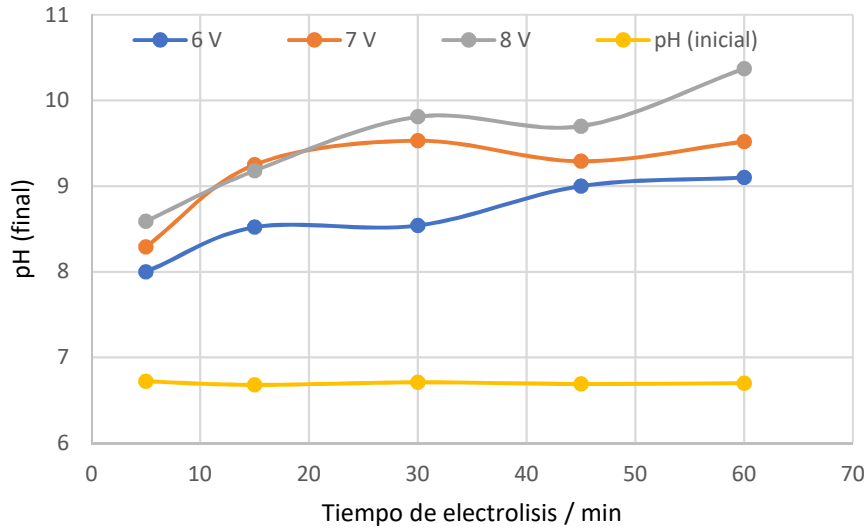


Figura 19. Variación del pH de las soluciones de NaCl (2.5 g/L) sometidas a electrólisis con el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox a diferentes potenciales de celda y tiempos de electrólisis.

La corriente que fluye en el circuito durante el proceso de electrólisis fue registrada para cada potencial de celda a los diferentes tiempos de electrólisis. Las gráficas correspondientes (corriente – tiempo de electrólisis a diferentes potenciales) se muestra en la Figura 20.

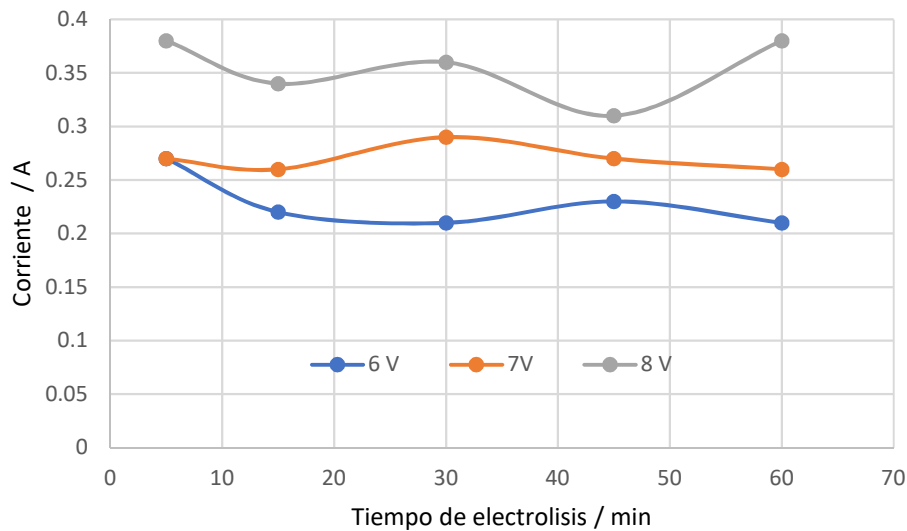


Figura 20. Variación de la corriente en función del tiempo de electrólisis para diferentes potenciales aplicados a soluciones de NaCl (2.5 g/L)

Los valores promedio de la corriente que fluye son de: 0.23, 0.27 y 0.35 A, para los potenciales de celda aplicados en la electrólisis: 6, 7 y 8 V, respectivamente. En consecuencia, a mayor diferencia de potencial de celda mayor es la corriente que fluye entre los electrodos y mayor es la producción de ion hipoclorito.

5.4.3. Efecto de la concentración de NaCl

La Figura 21 muestra los espectros UV-Vis de soluciones acuosas de NaCl con diferente concentración que fueron electrólizadas usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox aplicando 7 V y 60 min de electrólisis. El volumen de solución utilizado fue 200 mL con pH = 6.7 (inicial). El área de contacto de los electrodos fue constante en todos los experimentos (21 cm²).

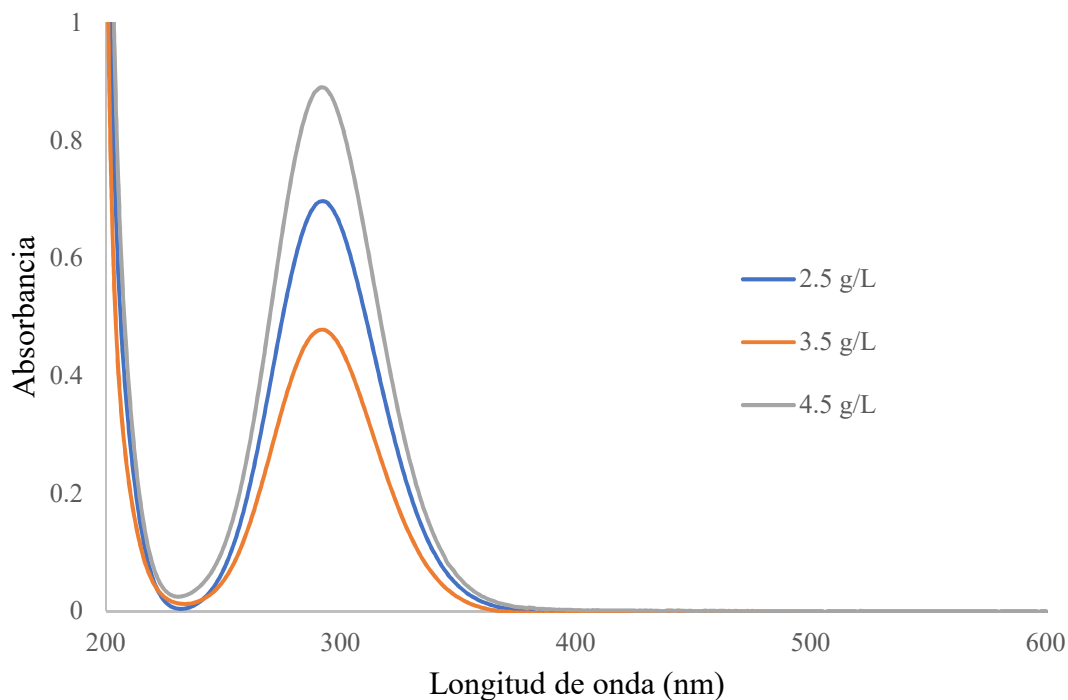


Figura 21. Espectros UV-Vis de soluciones acuosas de NaCl con diferente concentración, sometidas a electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox con un voltaje de celda de 7 V durante 60 min. El volumen de solución utilizado fue de 200 mL y pH (inicial) = 6.7.

Los espectros UV-Vis resultantes (Figura 21) muestran la presencia del pico de absorción en 292 nm correspondiente al ion hipoclorito, tomando los máximos de absorción en 292 nm para la concentración de NaCl de 2.5 y 4.5 g/L se observa un incremento en la absorbancia que equivale

0.43 mg de ClO^- por arriba del valor obtenido con 2.5 g/L de NaCl. Sin embargo, el pico de absorción para la solución de 3.5 g/L de NaCl es menor que aquel de 2.5 g/L, lo cual da un carácter aleatorio a este comportamiento.

La tendencia no lineal entre la concentración de la solución de NaCl y la concentración de ion hipoclorito electrogenerado por electrólisis se observa en el gráfico de la Figura 22, similarmente, no se observa una tendencia lineal entre la concentración de NaCl y la corriente que fluye durante el proceso de electrólisis (Figura 23)

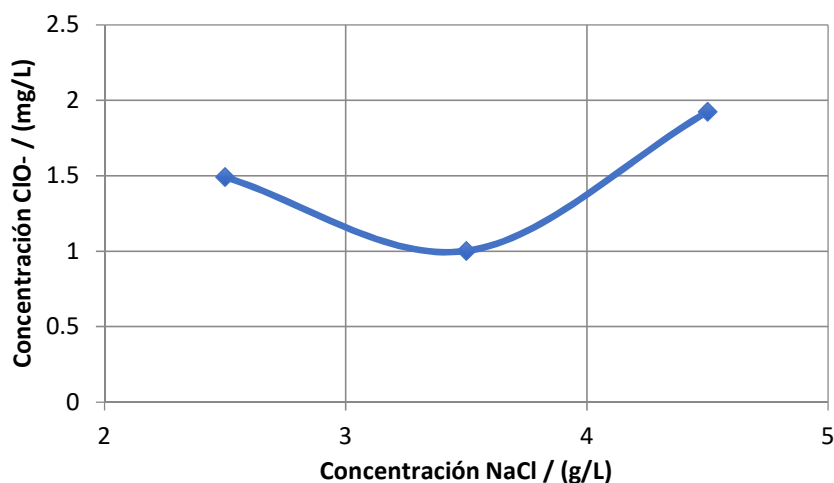


Figura 22. Variación de la concentración de ion hipoclorito en función de la concentración de NaCl por electrólisis usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox con un voltaje de celda de 7 V durante 60 min. El volumen de solución utilizado fue de 200 mL y pH (inicial) = 6.7.

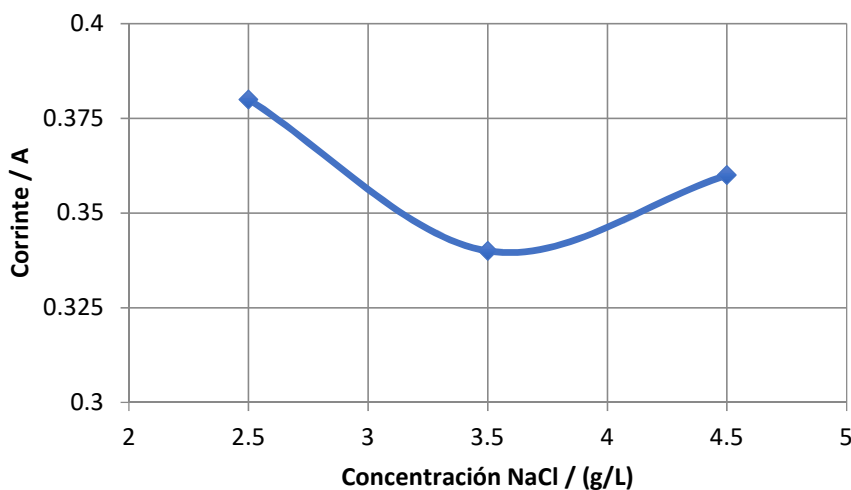


Figura 23. Variación de la corriente que fluye en el circuito en función de la concentración de la solución de NaCl.

La no linealidad observada en los gráficos de las Figuras 22 y 23, contrastan con lo esperado, dado que, al incrementar la concentración de NaCl, es de esperar que incremente la conductividad y, por tanto, se debe favorecer el flujo de corriente que circula por el circuito, así como, la producción del ion hipoclorito. Ya que este no fue el resultado esperado se puede considerar que uno de los factores que inducen el comportamiento observado fue la agitación no controlada de la solución.

El proceso de electrólisis de las soluciones de NaCl con diferente concentración fue realizado en función del tiempo de electrólisis aplicando una diferencia de potencial de celda constante (7 V). Los gráficos de la variación de la concentración del ion hipoclorito en función del tiempo de electrólisis se muestra en la Figura 24.

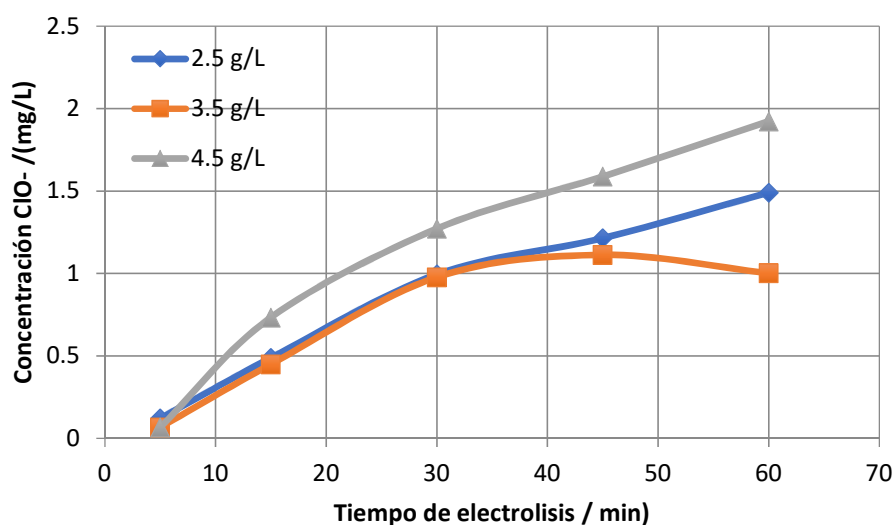


Figura 24. Variación de la concentración de ClO^- en función del tiempo de electrólisis usando un ánodo de $\text{Ti/PtPd}(10\%)\text{Ox}$. Diferencia de potencial de celda: 7V. pH inicial: 6.7.

Se observa que la concentración de ClO^- incrementa al aumentar el tiempo de electrólisis. Cuando la concentración de NaCl es del orden de 2.5 y 3.5 g/L, las curvas de concentración de ClO^- vs tiempo de electrólisis prácticamente no muestran variación, sin embargo, a tiempos de electrólisis mayor a 45 min ocurre una caída en la producción de ClO^- cuando la concentración de NaCl es de 3.5 g/l, mientras que para la concentración de NaCl de 2.5 g/L, la concentración de ClO^- se incrementa hasta 1.5 mg/L. Para una concentración de NaCl de 4.5 g/L, los valores de ClO^- superan aquellos que se obtienen con soluciones de NaCl de 2.5 y 3.5 g/L, lo cual es razonable considerando que a mayor concentración de especie activa en la interface electrodo/solución promueve mayor producción de especie oxidada (Cl_2). Por lo tanto, a mayor concentración de especie electroactiva (NaCl) mayor producción de ClO^- .

El flujo de corriente que se produce durante la electrólisis de las soluciones de NaCl se observa en el gráfico de la Figura 25. Para cada concentración de NaCl la corriente oscila en el intervalo de 0.2 a 0.25 A, excepto dos puntos: uno para la solución de NaCl con 2.5 g/L y otro 3.5 g/L que salen de este intervalo. La oscilación en la corriente podría ser consecuencia de la falta de control en la agitación de la solución que da lugar a la variabilidad observada en la corriente y consecuentemente en la producción de ion hipoclorito.

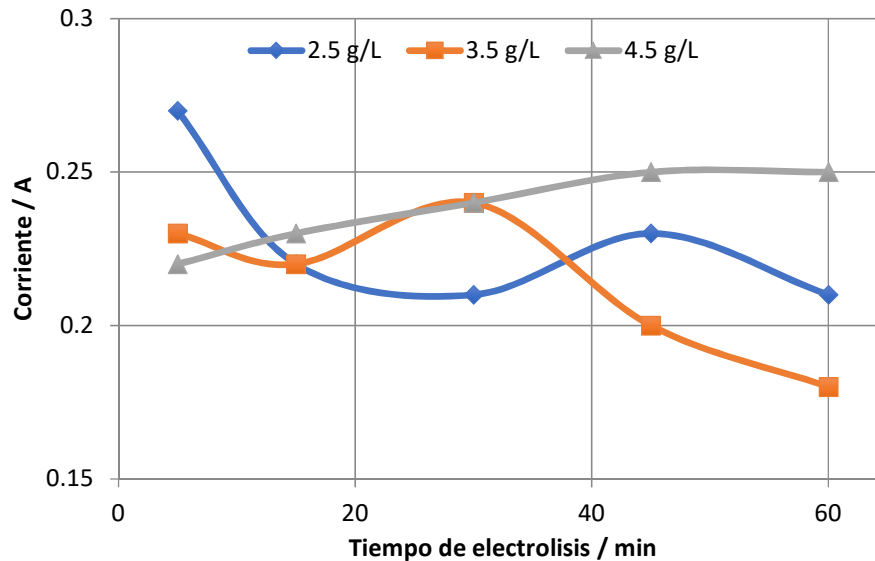


Figura 25. Variación de la corriente en función del tiempo de electrólisis de soluciones de NaCl con diferente concentración. Diferencia de potencial de celda 7 V. pH inicial 6.7

Por otra parte, observamos que las electrólisis de las soluciones de NaCl conducen a un cambio drástico del pH como se observa en los gráficos de la Figura 26. Los cambios de pH se producen desde tiempos relativamente cortos de electrólisis (5 min) y se incrementan conforme aumenta el tiempo de electrólisis. Adicionalmente, se observa que el cambio de pH con el tiempo de electrólisis es influenciado por la concentración de NaCl en solución. A diferentes tiempos de electrólisis los valores más bajos de pH corresponden a la solución con 2.5 g/L de NaCl, sin embargo, para las soluciones de NaCl con 3.5 y 4.5 g/L los valores de pH a lo largo del tiempo de electrólisis fueron muy similares.

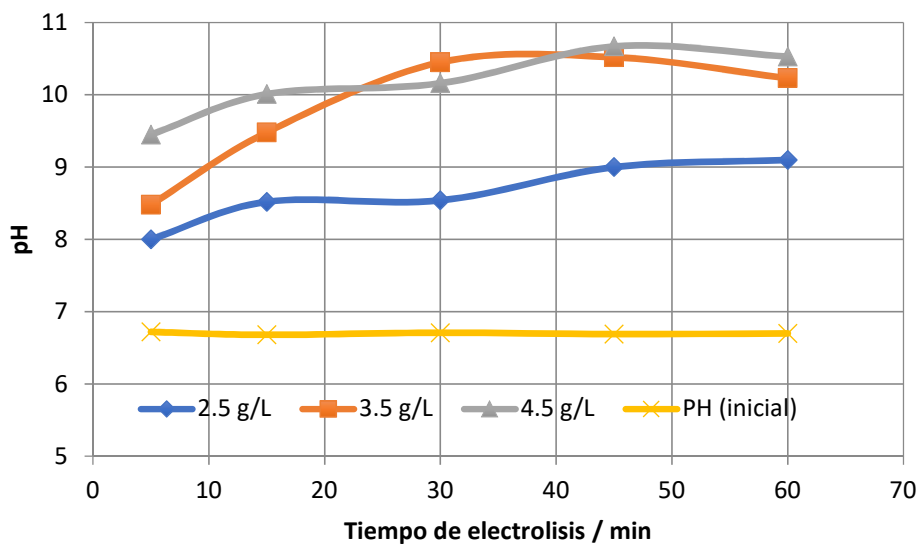


Figura 26. Variación del pH en función del tiempo de electrólisis de soluciones de NaCl con diferente concentración usando un ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox. Diferencia de potencial de celda: 7V. pH inicial: 6.7.

5.4.4. Efecto del pH

La Figura 27 muestra los espectros de soluciones de NaCl (2.5 g/L) con diferente valor de pH inicial (6-10), electrólizadas a 7 V durante 60 min. En todos los casos se observa la presencia del pico de absorción en 292 nm correspondiente a ion hipoclorito. La intensidad de este pico varía con el pH inicial de la solución. La mayor intensidad del pico en 292 nm se observa a valores más altos de pH, lo cual se justifica de acuerdo con el equilibrio del par ácido base conjugado HClO/CIO⁻ y su dependencia con el pH.

La producción del ion hipoclorito a partir de la electrólisis de la solución de NaCl (2.5 g/L) durante 60 min y en función del pH (inicial) se muestra en la gráfica de la Figura 28. Se observa que para un pH inicial de 2 no hay producción del ion hipoclorito. En el intervalo de pH de 2 a 7 la producción de hipoclorito se incrementa linealmente hasta un valor del orden de 1.21 mg/L, sin embargo, a partir de pH (inicial) de 8 la producción de ion hipoclorito se incrementa bruscamente hasta un valor de 4.6 mg/L, el cual es prácticamente constante a valores más altos de pH. Este comportamiento es consistente con el equilibrio del par ácido base HClO/CIO⁻ y su dependencia con el pH.

Simultáneamente, durante la electrólisis de la solución de NaCl se registró el cambio del pH inicial, el gráfico de variación del pH inicial se muestra en la Figura 29. Se observa que el pH 2 es prácticamente invariable durante la electrólisis de la solución, sin embargo, a partir de pH 4 el proceso de electrólisis induce un cambio drástico en el pH de la solución, el pH final alcanza el valor de 10 y es prácticamente constante en el intervalo de pH (inicial) de 4-8, finalmente vuelve a producirse un incremento en el pH(final) hasta el valor de 12.8 cuando el pH inicial es de 10. Por

lo tanto, el cambio en el pH final inducido por la electrólisis de la solución de NaCl es responsable de favorecer la estabilidad del ion hipoclorito y consecuentemente incrementa su producción.

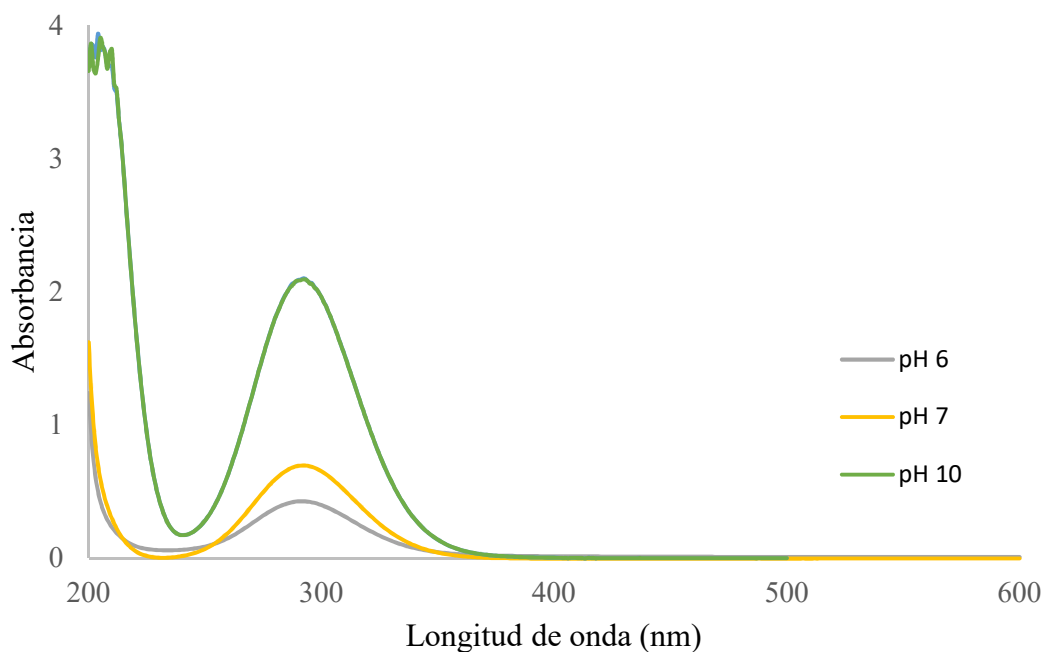


Figura 27. Espectros UV-Vis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) electrolizadas a 7 V durante 60 min.

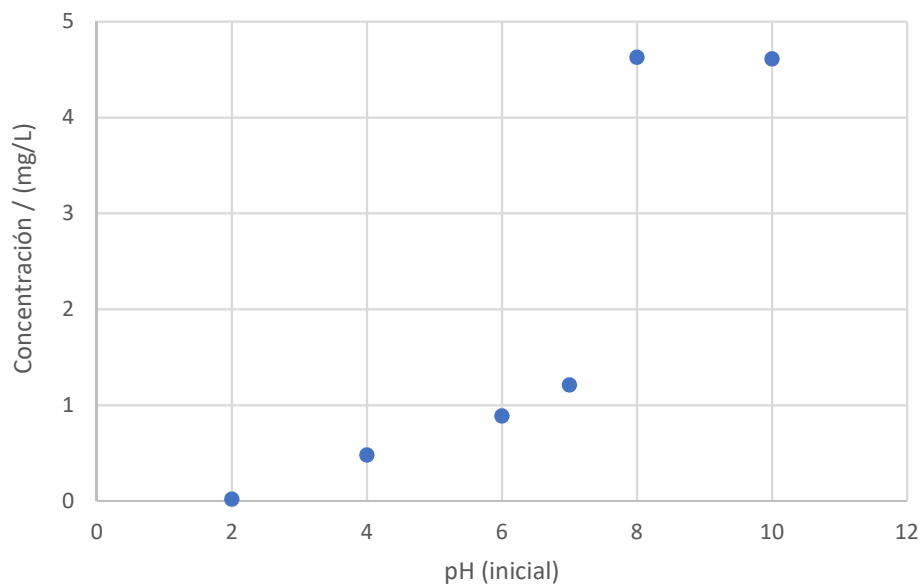


Figura 28. Concentración de ion hipoclorito generado durante la electrólisis de soluciones de NaCl a diferentes valores de pH inicial. Electrólisis a 7 V durante 60 min.

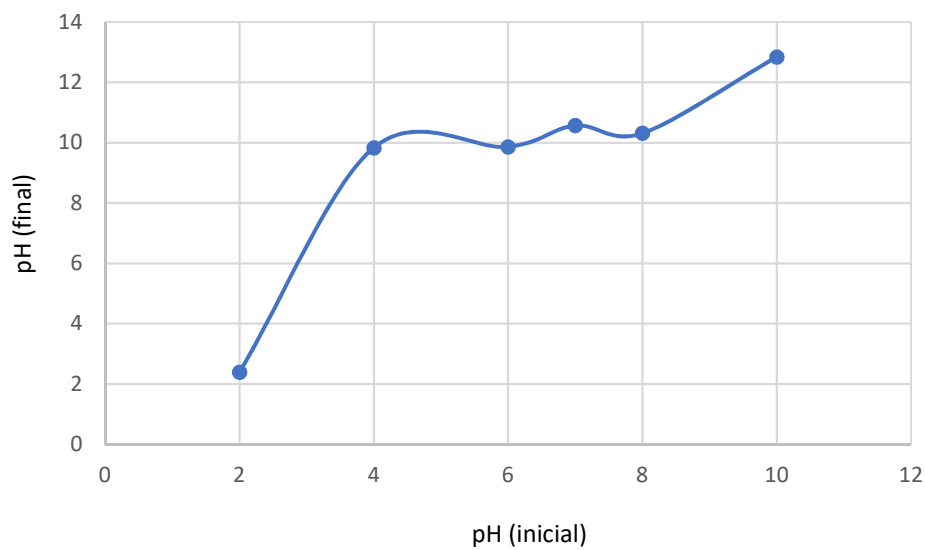


Figura 29. Variación del pH final durante la electrólisis de soluciones de NaCl (2.5 g/L) a 7 V durante 60 min.

La electrogeneración de especies de cloro activo ha sido investigada por diferentes autores. Se ha observado que las electrólisis a diferentes pH iniciales modifican el pH final de la solución a valores muy altos (8-10), Rajkumar y col. (2005), sugieren que este fenómeno puede ser debido al decremento en la concentración de iones H^+ , liberado como gas hidrógeno durante la reacción electroquímica en el cátodo, lo que podría conducir a un incremento en el pH de la solución.

CONCLUSIONES

- El ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox se comporta como un ánodo tipo dimensionalmente estable (DSA).
- El ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox es capaz de producir especies de cloro activo por electrólisis de soluciones acuosas de NaCl como los ánodos DSA
- La electrólisis de soluciones acuosas de NaCl usando el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox induce valores altos de pH que favorecen la formación del ion hipoclorito.
- La producción del ion hipoclorito es dependiente del potencial aplicado, de la concentración de NaCl y tiempo de electrólisis.
- El control de la agitación de la solución de NaCl durante la electrólisis es un factor determinante para producir iones hipoclorito en proporcionalidad directa con la concentración de NaCl.
- La máxima concentración del ion hipoclorito generado fue del orden de 2 mg/L con la concentración de NaCl de 4.5 g/L o bien la máxima diferencia de potencial de 8 V. Esto representa una transformación al 0.044%

Perspectivas de la investigación de especies de cloro activo y el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox

En esta etapa de la investigación comenzamos a conocer si el ánodo de Ti/PtPd(10%)Ox es un material con propiedades del tipo ánodo dimensionalmente estable (DSA) y su capacidad de electrogeneración de especies de cloro activo. A futuro pretendemos profundizar en las técnicas analíticas para determinar otras especies de cloro activo, de tal forma que nos permita comprender el mecanismo de electrogeneración de especies de cloro y su participación en el mecanismo mediado por Cl^- en el tratamiento de efluentes contaminados con materia orgánica.

Asimismo, pretendemos conocer la capacidad de electrogeneración de especies de cloro activo sobre de diferentes materiales de electrodo del tipo de ánodos dimensionalmente estables y su actividad en el tratamiento de efluentes contaminados.

BIBLIOGRAFÍA

Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 256–275.

Bergmann, M. E. H., & Koparal, A. S. (2007). Kinetic Studies on Electrochemical Antimony Removal from Concentrated Sulfuric Acid Systems. *Chemical Engineering & Technology*, 30(2), 242–249. <https://doi.org/10.1002/ceat.200600322>

Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603–643.

Cañizares, P., García-Gómez, J., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2003). Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes Part I. Reaction mechanism. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(10), 917–927. <https://doi.org/10.1023/A:1025888126686>

Clesceri, L. S., American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Pollution Control Federation (Eds.). (1998). *Standard methods: For the examination of water and wastewater* (20. ed). Washington: American Public Health Ass.

Comninellis, C., & Chen, G. (Eds.). (2010). *Electrochemistry for the Environment*. Recuperado de <https://www.springer.com/gp/book/9780387369228>

Fair, G. M., Geyer, J. C., & Okun, D. A. (1966). *Water and wastewater engineering [by] Gordon Maskew Fair, John Charles Geyer [and] Daniel Alexander Okun. With chapters on information analysis and optimization techniques by Myron Bernard Fiering*. Recuperado de <https://archive.org/details/waterwastewatere00fair>

Feng, Y., Smith, D. W., & Bolton, J. R. (2007). *Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl) with 254 nm ultraviolet light*. <https://doi.org/10.1139/s06-052>

Foti, G., Gandini, D., & Comninellis, C. (1997). Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. Recuperado el 28 de octubre de 2019, de Current Topics in Electrochemistry website: <https://infoscience.epfl.ch/record/79803>

Ghalwa, N. A., Tamos, H., ElAskalni, M., & El Agha, A. R. (2012). Generation of sodium hypochlorite (NaOCl) from sodium chloride solution using C/PbO₂ and Pb/PbO₂ electrodes. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(6), 561–566. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0596-0>

Gonawala, K. H., & Mehta, M. J. (2014). *Removal of Color from Different Dye Wastewater by Using Ferric Oxide as an Adsorbent*. 4(5), 8.

Hepel, M., & Luo, J. (2001). Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO₃ electrodes. *Electrochimica Acta*, 47(5), 729–740. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00753-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00753-8)

Hillel, D. (1978). Crisis población-alimentos: Una visión optimista; comentario. *CIID informa*, v. 7, no. 2.

Lezama, J. L., & Graizbord, B. (2010). *Los grandes problemas de México. Medio ambiente. T-IV*. Recuperado de <https://www.jstor.org/stable/j.ctt1657t3w>

Luna, L. B., Díaz, J. F., & Alcalde, L. H. (2018). La sobrepoblación: Efectos. *Revista de Investigaciones de la Universidad Le Cordon Bleu*, 5(2), 119–132.

Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P., & Motheo, A. J. (2006). Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.045>

Martínez, M. (2017). La demanda por combustible y el impacto de la contaminación al interior de los hogares sobre la salud: El caso de Guatemala. *Revista Desarrollo y Sociedad*. <https://doi.org/10.13043/dys.51.4>

Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2008). Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 47(11), 1998–2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200703621>

- Martínez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>
- Micheli, J. (2002). Política ambiental en México y su dimensión regional. *Región y sociedad*, 14(23), 129–170.
- Miwa, J. M., Stevens, T. R., King, S. L., Caldarone, B. J., Ibanez-Tallon, I., Xiao, C., ... Heintz, N. (2006). The Prototoxin lynx1 Acts on Nicotinic Acetylcholine Receptors to Balance Neuronal Activity and Survival In Vivo. *Neuron*, 51(5), 587–600. <https://doi.org/10.1016/j.neuron.2006.07.025>
- Mozota, J., & Conway, B. E. (1981). Modification of Apparent Electrocatalysis for Anodic Chlorine Evolution on Electrochemically Conditioned Oxide Films at Iridium Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(10), 2142–2149. <https://doi.org/10.1149/1.2127205>
- Oliveira, C., Pio, C., Alves, C., Evtyugina, M., Santos, P., Gonçalves, V., ... Harrad, S. (2007). Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe. *Atmospheric Environment*, 41(27), 5555–5570. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.001>
- Panizza, M. (2010). Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. En C. Comninellis & G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment* (pp. 25–54). https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8_2
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2004). Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental science & technology*, 38(20), 5470–5475.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, 109(12), 6541–6569.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., & Swain, G. M. (1994). Electrochemistry and the environment. *Journal of applied electrochemistry*, 24(11), 1077–1091.
- Rajkumar, D., Kim, J. G., & Palanivelu, K. (2005). Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering & Technology*, 28(1), 98–105. <https://doi.org/10.1002/ceat.200407002>

Sales Solano, A., Rocha, J. H., Silva, D., Martinez-Huitle, C. A., & Zhou, M. (2012). Anodic oxidation as green alternative for removing textile dyes from synthetic and real wastewaters. *Oxidation Communications*, 35, 751–758.

Scialdone, O., Randazzo, S., Galia, A., & Silvestri, G. (2009). Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water Research*, 43(8), 2260–2272. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.014>

Shi, H.-X., Qu, J.-H., Wang, A.-M., & Ge, J.-T. (2005). Degradation of microcystins in aqueous solution with in situ electrogenerated active chlorine. *Chemosphere*, 60(3), 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.070>

Simond, O., Schaller, V., & Comminellis, Ch. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42(13), 2009–2012. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)85475-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)85475-8)

Snoeyink, V. L., & Jenkins, D. (2010). *Water chemistry* (Nachdr.). New York: Wiley.

Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Neti, R. N., & Satyanarayan, S. (2005). Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 39(8), 1601–1613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.016>

Tomlinson, A., & Carnali, J. (2007). B.2.II - A Review of Key Ingredients Used in Past and Present Auto-Dishwashing Formulations and the Physico-Chemical Processes They Facilitate. En I. Johansson & P. Somasundaran (Eds.), *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces* (pp. 197–255). <https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50006-1>

Trasatti, S. (1984). Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, 29(11), 1503–1512. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5)

Jeffery G.H. Vogel's. (1989). *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5th ed. Bath Press, Avon

Xie, Y. F. (2004). *Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control*. Boca Raton: Lewis Publishers.

Zayas, T., Picazo, M., Morales, U., Torres, E., & Salgado, L. (2015). Effectiveness of Ti/RuO₂ and Ti/RuIrCo (40%: 40%: 20%) Ox anodes for electrochemical treatment of paper industry wastewater. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(9), 7840–7853.