

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR

EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULADA:

**“ESTUDIO DE LOS ELECTRODOS BASADOS EN PbO_2 Y SU APLICACIÓN
PARA LA OXIDACION DE CONTAMINANTES ORGANICO”**

PRESENTADA POR:

Nelly Beatriz Payco Cadillo

ASESOR:

Adolfo La Rosa Toro Gómez

LIMA-PERÚ

2014

DEDICATORIA A

Mi Familia

Este tema de Investigación va dedicado a mi familia por haberme permitido llegar hasta este punto y darme su apoyo incondicional por permanecer a mi lado y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además le muestro mi infinita bondad y amor.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis Padres por su comprensión y apoyo en mis esfuerzos, a mi esposo y a mi hijo por estar siempre conmigo y mi asesor por haberme enseñado e instruido en este tema de investigación a la vez agradezco la tranquilidad y bienestar para lograr mis éxitos.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis Padres por su comprensión y apoyo en mis esfuerzos, a mi esposo y a mi hijo por estar siempre conmigo y mi asesor por haberme enseñado e instruido en este tema de investigación a la vez agradezco la tranquilidad y bienestar para lograr mis éxitos.

Índice

1. Introducción.	1
2. Objetivos.	4
3. Los electrodos de PbO ₂ preparación y caracterización.	5
3.1 Estructura y propiedades del PbO ₂ .	5
3.2 Técnicas de preparación.	5
3.3 Técnicas de caracterización.	7
4. Los electrodos de PbO ₂ , propiedades electroquímicas y aplicaciones.	23
4.1 Propiedades electroquímicas	23
4.2 Aplicaciones	25
5. Ensayos experimentales en la preparación y caracterización de electrodos de PbO ₂ .	34
6. Conclusiones	51
7. Recomendaciones	52
8. Referencia Bibliográfica	53

Índice de Figuras

3.3.1 a	Celda electroquímica para un sistema electroquímico utilizado en la técnica de voltametría cíclica.	7
3.3.1 b	Señal de excitación en VC.	8
3.3.1 c	Voltagrama cíclico para cada reacción reversible.	9
3.3.1 d	Reacciones irreversibles.....	12
3.3.2.1 a	Distribución de la radiación continua de un tubo de rayos x con un blanco de Tungsteno.....	15
3.3.2.1 b	Espectro de líneas para un tubo con un blanco de molibdeno.	15
3.3.2.1 c	Diagrama parcial de niveles de energía que muestra las transiciones comunes que producen radiación x.	17
3.3.2.3	Esquema de un microscopio SEM.	19
3.3.2.4	Espectros de absorción de rayos x para el plomo y la plata.	21
3.3.2.5	Esquema del sistema AFM.	22
4.2.1 a	Algunos compuestos xenobióticos representativos de tipo cloroaromático y nitroaromático.	26
4.2.1 b	Compuestos nitroaromáticos y sintéticos.	27
4.2.1 c	Molécula anaranjado de metilo.	27
5.1.4.	Comparaciones de carga vs concentración, de los electrodos utilizados para la Determinación de la concentración de ión hipoclorito.	44
5.1.4.1	Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO ₂ en una solución neutra de NaCl 2 % a 0,3 amp.	40
5.1.4.2	Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO ₂ en una solución neutra NaCl 2 % a 0,5 amp.	41
5.1.4.3	Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO ₂ en una solución neutra de NaCl 6 % a 0,5 amp.	42
5.1.4.4	Carga vs concentración de hipoclorito 200 uL, con electrodo de PbO ₂ en una solución neutra de NaCl 6 % a 0,5 amp.	43
5.1.4.5	Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO ₂ en una solución neutra de NaCl 2 % a 1,0 amp.	44
5.2.1 a	Electrodo PbO ₂ /Pt/Ti sin Tritón X-100.	45
5.2.1 b	Electrodo PbO ₂ /Pt/Ti con Tritón X-100.	46
5.2.2 a	Electrodo PbO ₂ Bi (0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 250X; I=10 mA.	46
5.2.2 b	Electrodo PbO ₂ Bi (0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 3500X I=10 mA.	46
5.2.2 c	Electrodo PbO ₂ Bi (0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 250X, I=5 mA.	47
5.2.2 d	Electrodo PbO ₂ Bi(0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 3500X I=5 mA.	47
5.2.2 e	Electrodo PbO ₂ Bi(0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 250X, I=2.5mA.	47
5.2.2 f	Electrodo PbO ₂ Bi(0.433 %)/Pt/Ti, imagen a 3500X I=2.5mA.	47
4.2.2 g	Electrodo PbO ₂ Bi (1.43 %)/Pt/Ti con 5mg SDS. imagen a 250X, I=10 mA... 48	48
4.2.2 h	Electrodo PbO ₂ Bi (1.433 %)/Pt/Ti con 5mg SDS, imagen a 3500X I=10 mA.48	48
4.2.2 i	Electrodo PbO ₂ Bi (1.9 %)/Pt/Ti con 5mg SDS, imagen a 250X, I=5mA. 48	48
4.2.2 j	Electrodo PbO ₂ Bi (1.9 %)/Pt/Ti con 5mg SDS, imagen a 3500X I=5mA. 48	48
4.2.2 i	Electrodo PbO ₂ Bi (1.9 %)/Pt/Ti con 5mg SDS, imagen a 250X, I=2.5mA. ... 48	48
4.2.2 j	Electrodo PbO ₂ Bi (1.9 %)/Pt/Ti con 5mg SDS, imagen a 3500X I=2.5mA... 48	48
5.2.3 a	EDX del electrodo PbO ₂ Bi(1.9%)/Pt/Ti con SDS (5 mg).	49
5.2.3.b	EDX de Electrodo de PbO ₂ Bi(1.43 %)/Pt/Ti con SDS (5 mg).	50

Índice de Tablas

3.3.2.1 a	Tipos de fundamento de la difracción de rayos x.	13-14
3.3.2.1 b	Longitudes de onda en angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos químicos.	16
5.1.1	Electrodepósitos de PbO ₂ sobre cobalto adheridos en placa de titanio.	35
5.1.2	Electrodepósitos de PbO ₂ sobre platino adheridos en placa de titanio.	36
5.1.3	Electrodepósitos de PbO ₂ dopado con bismuto sobre placas de titanio bañado en platino utilizando surfactante SDS.	37-38
5.1.4.1	Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de una solución de NaCl 2 % con electrodo de óxido de cobalto.	39
5.1.4.2	Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 2 % con electrodo de PbO ₂	40
5.1.4.3	Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 6 % con electrodos de grafito.	41
5.1.4.4	Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 6 % con electrodos de PbO ₂	42
5.1.4.5	Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 2 % con electrodo de PbO ₂ a una intensidad de corriente 1,0 amp.	43
5.2.3 a	Resultados de 1.9 % de presencia de bismutos y plomo en el electrodo N°5 de la Tabla 5.1.3.	49
5.2.3 b	Resultados de 1.43 % de presencia de bismuto y plomo en el electrodo N°5 de la Tabla 5.1.3.	50

1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de suficiencia se realizara el estudio de los electrodos de PbO_2 dopados y sin dopar para ser usados en la descomposición de compuestos orgánicos y otros usos para la industria química o ambiental.

Se desarrolla un estudio bibliográfico de las investigaciones realizadas años atrás a la actualidad y se desarrollan pruebas experimentales de los electrodos de PbO_2 dopados con bismuto teniendo como base a una placa de metal de titanio bañado en cobalto y otros bañado en platino estas pruebas son realizadas en el laboratorio de electroquímica de la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería

La electroquímica y las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación estudian los nuevos avances de investigación utilizando la rama electroquímica como fuente de obtención de los electrodos de PbO_2 puro y PbO_2 dopado, las ventajas que presentan en la remoción y degradación de compuestos orgánicos contaminante del medio ambiente siendo actualmente elemento problemático de nuestro país. Se realiza el estudio de caracterización del PbO_2 dopado con Bismuto y las características de su comportamiento y estabilidad química.

Hay un gran interés en la deposición anódica del PbO_2 , provenientes de soluciones de Pb(II) , así como para ser utilizados como ánodos en la electro síntesis de químicos o electro destrucción de aguas residuales; la actividad electro catalítica del PbO_2 depende principalmente de la fase y de la composición química de la masa activa. Por lo tanto la elucidación del mecanismo de electro deposición del PbO_2 es muy importante.

En Enero de 2014 Yingwu Yao y Manman Zhao [1] realizaron estudios de electrodos nanocompuestos $\text{PbO}_2 - \text{ZrO}_2$ preparados por electrodeposición de nitrato de plomo con nanopartículas de ZrO_2 y los efectos de la variación de los parámetros de electrodeposición. Caracterizaron su estructura mediante técnicas de difracción de rayos X y SEM obteniendo buenos resultados. Los electrodos nanocompuestos $\text{PbO}_2 - \text{ZrO}_2$ poseen tamaño de grano más fino que los electrodos PbO_2 , demostraron que la vida útil de los electrodos de nanocompuestos $\text{PbO}_2 - \text{ZrO}_2$ alcanza 298 horas que es 4 veces más que la de los electrodos PbO_2 . Las medidas electroquímicas muestran que los electrodos nanocompuestos de $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ poseen mayor desprendimiento de oxígeno sobrepotencial y mayor área de superficie activa que en electrodos de PbO_2 . Se aplicaron en la oxidación electroquímica de rodamina B (RhB) encontrado la relación para una reacción de primer orden. La electrólisis en masa demuestra que los electrodos nanocompuestos $\text{PbO}_2 - \text{ZrO}_2$ exhiben mayor eficiencia en la oxidación y remoción de desechos químicos orgánicos respecto a los electrodos PbO_2 .

A.B. Velichenko Et. Al. [2] en enero de 2012 también prepararon nanocompuestos a base de $\text{PbO}_2 / \text{TiO}_2$ y $\text{PbO}_2 / \text{ZrO}_2$ en soluciones de electrolitos que contienen una suspensión de TiO_2 y otra de ZrO_2 . El contenido de óxidos en el compuesto depende de la composición y de las condiciones de deposición de electrolito. Sostiene que cuando una fase dispersa se incorpora en el revestimiento de material nanocompuesto, las

dimensiones de los cristales de dióxido de plomo disminuyen a submicro- y nano-tamaño obteniendo granos más finos. Las propiedades físico-químicas de los nanocompuestos se determinan principalmente por su composición química.

Jun Zhao, Chengzhu Zhu, Et. Al. [3], en enero de 2014 también estudiaron electrodos compuestos $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2$ con base de TiO obtenidos por electro-deposición y se caracterizaron por microscopía de barrido electrónica (SEM), difracción de rayos X (DRX), voltametría cíclica y la prueba de vida acelerada, que indicaron que el electrodo tiene una alta actividad en la electrólisis, así como una excelente resistencia a la corrosión y excelente comportamiento catalítico. Los resultados mostraron que la eficiencia de eliminación de desechos químicos orgánicos que contienen Cr se pudo llegar hasta 92,2% después de 1,5 h de electrólisis a una concentración de NaCl de $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando Bisfenol a la concentración inicial de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, con un voltaje de 20 Voltios y el electrodo sumergido a 7 cm con pH de solución igual a 5. El mecanismo de reacción y la cinética de electrodos compuestos $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ electro-catalítica degradan a Bisfenol por medio de los radicales OH^\cdot y la degradación siguió una cinética de pseudo-primer orden.

Yuanyuan Dan, Haiyan Lu, Et. Al. [4] en 2011, estudiaron materiales compuestos de Ti/PbO_2 / nanopartículas de Co_3O_4 por electrodeposición anódica sobre una base de Ti, bañada con una capa $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ intermedia para Pb^{2+} el revestimiento de la solución contiene Nano partículas de Co_3O_4 suspendidas. La composición, la estructura, y la morfología de los materiales compuestos fueron investigadas por XRD, XPS, y análisis de SEM. Los electrodos compuestos fueron estudiados como ánodos para la reacción de evolución de oxígeno (OER) en 1 mol/L de NaOH en solución.

Las medidas para el OER de los compuestos fueron explicadas mediante la exploración lineal de voltagramas y argumentos de Tafel. Los resultados indican que el potencial de inicio de evolución de oxígeno en el electrodo nanocompuesto fue más bajo 160 mV aproximadamente comparado al electrodo PbO_2 sin nanopartículas de Co_3O_4 . La actividad catalítica del electrodo compuesto hacia OER fue mejorada considerablemente.

A. Fernandes D. Santos, Et. Al. [5], realizaron estudios de eliminación de nitrógeno y remoción de carga orgánica de los lixiviados de rellenos sanitarios por oxidación anódica de los electrodos de $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{PbO}_2$, $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ y Si / BDD, la demanda de (DQO) es de 6,2 g/L y el nitrógeno de amonio encontrado es de 0,48 g/L. Los resultados experimentales mostraron que para los tres materiales de electrodos como ánodo, las absorciones de DQO fueron similares, el ánodo de BDD promueve más fácilmente la combustión completa de la materia orgánica. En cuanto a la eliminación de nitrógeno, los electrodos óxido de metal fueron eficaces en la eliminación de nitrógeno en forma de amonio, mientras que el BDD fue más eficiente en la eliminación de nitrógeno orgánico. Para las condiciones experimentales similares, el electrodo de $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{PbO}_2$ elimina un (90 %), seguido por $\text{Ti}/\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (64 %) y BDD (56 %). En electrodos de ánodos de BDD, el amonio es oxidado a nitrato, mantiene el contenido de nitrógeno más alto que en las muestras tratadas con los óxidos de metal, mientras que estos últimos materiales son más eficaces en la eliminación completa de nitrógeno, debido a la oxidación parcial a gas de nitrógeno. Los ánodos de óxidos metálicos demostraron un

menor consumo de energía que la BDD, el comportamiento energético de Ti/Pt/PbO₂ y Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ son similares.

Xiaoyue Duan, Et. Al. [6] también obtuvieron el electrodo PbO₂ por electrodeposición y se caracterizó por microscopía de barrido electrónica (SEM), difracción de rayos X (DRX) y voltametría cíclica (CV). Realizaron la oxidación electroquímica de fenol en solución acuosa y se determinó el carbono orgánico total (TOC) por espectroscopia UV y los desechos químicos orgánicos (COD) las mediciones se llevaron a cabo para estudiar la cinética de la degradación electroquímica de fenol y la eficiencia bajo diferentes densidades de corriente. Los resultados experimentales mostraron que la densidad de corriente aplicada tenía una influencia positiva en la degradación de fenol y la eliminación de TOC, pero una densidad de corriente más alta lleva a una menor eficiencia de la corriente y mayor consumo de energía, la degradación de fenol es obtenido luego de una reacción cinética de primer orden, y los compuestos intermedios identificados fueron anillos aromáticos y ácidos carboxílicos utilizando las técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Desde varios años atrás el dióxido de plomo es muy utilizado en la investigación electroquímica debido a su estabilidad química y al bajo costo esto permite hacer su uso en la industria química.

2. OBJETIVOS GENERALES

Como objetivo principal es recopilar los temas de investigación realizados años atrás a la actualidad, estudiar el comportamientos de los electrodos de PbO_2 dopados y sin dopar realizados por los diferentes autores.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Mostrar experimentalmente el comportamiento de los electrodos de PbO_2 con y sin el efecto aditivo de surfactante Triton X-100 y SDS.
2. Caracterización de los electrodos realizados experimentalmente, utilizando técnicas tales como AFM, SEM y Difracción de Rayos X.

3. LOS ELECTRODOS DE PbO₂ PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

3.1 Estructura y propiedades del PbO₂

El dióxido de plomo es un electrodo de interés inerte conocido como ánodo inerte en varios procesos electroquímicos, y en este momento, se ha convertido en el sustituto de los metales preciosos en recubrimientos en algunas síntesis inorgánicas, y además en tratamientos de aguas residuales.

Para numerosos procesos electroquímicos, el dióxido de plomo es un ánodo deseable ya que representa una baja resistividad ($4 \cdot 10^{-2}$ a $5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$), es eficiente, aunque no es un catalizador normalmente específico, es resistente a la corrosión y resiste el ataque de numerosos iones, y es relativamente duro (5 sobre la escala de Mohs).

Propiedades

El PbO₂ es realmente un compuesto no estequiométrico, con un gran poder oxidante e insoluble en ácido sulfúrico. El óxido se suele presentar en las formas α y β , aunque una tercera red γ pseudotetragonal, esta descrita en la bibliografía, Limin Chang, Et.Al. [7]. La forma β es un óxido marrón – rojizo, con red tetragonal, mientras que la α es de color azul-gris, con red ortorrómbica. El área superficial específica de la forma β es mayor que la de la forma α (7.1 – 9.5 frente a 0.5 m²/g), y sus cristales poseen forma de agujas. La fase α aparece normalmente como grandes partículas de forma esferoidal, de baja área superficial.

Respecto a la estabilidad de los dióxidos de plomo debemos hacer tres salvedades importantes:

1. El electrodo no es estable en HCl concentrado.
2. El electrodo no es estable en disoluciones concentradas de nitratos.
3. Bajo condiciones de desprendimiento de ozono, en ácidos fuertes, los ánodos dejan un precipitado muy fino que se dispersa en el electrolito.

En cuanto a sustrato, en muchos de los procesos electroquímicos se utiliza el titanio (Ti/PbO₂) que tiene ventajas sobre el grafito (C/PbO₂), ya que principalmente el titanio es reutilizable una vez que el ánodo ha acabado su vida de trabajo, Jesús Iniestra Valcárcel [8].

3.2 Técnicas de preparación

3.2.1 Técnica de Electrodeposición

Esta técnica consiste en la obtención de óxidos metálicos nanoestructurados por composites soportados sobre una base titanio que presentan propiedades electrocatalíticas superiores a las de materiales obtenidos por otras técnicas clásicas como sol-gel o impregnación seguida de descomposición térmica. Yuanyuan Dan, Et. Al. [4].

La electrodeposición de materiales compuestos consiste en la incorporación de las partículas (de cerámicos, polímeros o metales) dispersas en el baño electrolítico durante la deposición del metal en el cátodo.

Esta técnica permite hacer recubrimientos de forma continua y en condiciones estándar sin necesidad de altas presiones ni temperaturas, obteniéndose muestras uniformes en

forma y distribución de partículas incluso en caso de geometrías complejas, reduciéndose los residuos producidos y la contaminación de las muestras y consiguiéndose materiales con gradientes de propiedades.

Existen varias variables, interrelacionadas entre sí, a controlar durante el proceso:

- **Hidrodinámica:** el baño electrolítico debe estar en continua agitación para mantener las partículas en suspensión y transportarlas hasta la superficie del cátodo para su deposición en el recubrimiento.

Para la electrodeposición se usa una configuración de ánodo paralelo debido a su simplicidad y a la uniformidad de la densidad de corriente eléctrica conseguida.

El incremento del flujo aumenta el ratio de deposición, aunque si la agitación es demasiado intensa, el tiempo de permanencia de las partículas en el cátodo no es suficiente para su atrapamiento y son arrastradas de nuevo al baño.

Para conseguir la agitación adecuada se monta una T de PFTE al final del cátodo cilíndrico rotativo (RCC). Para incrementar la eficacia de la deposición, es necesario mantener el baño electrolítico en régimen turbulento, es decir, con valores del número de Reynolds entre 100 y 200. De este modo, se ve que para una velocidad de rotación de 300 rpm:

$$Re = \omega(d/2)^2 / \nu$$

Donde, Re es el número de Reynolds (adimensional), ω es la velocidad de rotación (300 rad/s), D diámetro del cilindro ($4.6 \cdot 10^{-3}$ m) y ν es la viscosidad cinemática (10^{-6} m²/s en el caso del agua).

La importancia de un sistema hidrodinámico en la electrodeposición de materiales es esencial debido al comportamiento evolutivo de la conductividad de los iones en solución esta variable favorece la deposición electroquímica definida, M. j. Ayora [9].

- **Densidad de corriente:** determina el tiempo necesario para conseguir el grosor de recubrimiento necesario y afecta al ratio de partículas depositadas. Si la densidad de corriente es demasiado elevada, se acelera la deposición de los iones metálicos y se reduce la captura de partículas en la matriz, ya que éstas tienen mayor tamaño y peso que los iones. Por tanto, es necesario encontrar un equilibrio entre el ratio de partículas depositadas y el tiempo empleado en la electrodeposición.

En el caso de los recubrimientos de cobre y níquel, la densidad de corriente aplicada es de 2 A/dm² para el cobre y en el níquel puro 5 A/dm².

Para obtener depósitos con propiedades físico-químicas definidas, es necesario establecer los rangos de densidades de corriente que permiten obtener un determinado tipo de microestructura del depósito, I.L. Alanis y D.J. Schiffrin [10].

- **Características de las partículas:** el proceso depende de la composición, el tamaño, la densidad, la geometría y las propiedades de la superficie (carga superficial, uniformidad, adherencia...) de las partículas a depositar.

Las partículas modifican la morfología superficial del recubrimiento del electrodo para que se vuelva más fino o rugoso. Por otro lado, a medida que aumenta la cantidad de partículas en la solución, puede ocasionar el aumento de porcentaje en la deposición Z. A. Mahmud, Et. Al. [11].

- **Composición del baño:** está determinado por el tipo y la concentración de

electrolito, el pH (debido a la fragilización que provoca el hidrógeno al quedar atrapado en los recubrimientos), la concentración de partículas en suspensión (debido a los riesgos de sedimentación para valores elevados), la temperatura y la presencia de aditivos (como por ejemplo surfactantes), R. Inguanta, Et. Al. [12-13].

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1 Técnica de Voltametría Cíclica

La técnica electroquímica es muy utilizada, es una técnica muy potente y flexible que permite determinar las características superficiales del electrodo in situ, y determinar con precisión la cantidad de intermedios adsorbidos a diferentes potenciales. También puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa del mecanismo de reacción y de la actividad electro catalítico del electrodo. Del mismo modo, el método es muy útil para caracterizar la naturaleza y reactividad de los productos formados en una reacción electroquímica, Xiaoyue Duan, Et. Al. [14].

La **Fig. 3.3.1a** muestra el sistema de celda electroquímica utilizada para esta técnica es de forma cónica, esta celda consta de cinco bocas cada uno de las cuales serán utilizadas. Por una de ellas se coloca un burbujeador, con este lo que hacemos es burbujear las solución con Ar o N₂, para desplazar el oxígeno presente que puede interferir en nuestras determinaciones posteriores. La entrada de este gas inerte se regula mediante una llave de tres pasos, en una de ellas se permite el burbujeo de gas en la disolución, la otra introduce el gas por encima de la disolución obteniendo una camisa de gas inerte, mientras que la tercera es lógicamente la de cierre de cualquier tipo de entrada de gas. En otras tres bocas se coloca nuestro sistema electródico, o juego de electrodos. La otra cavidad queda libre.

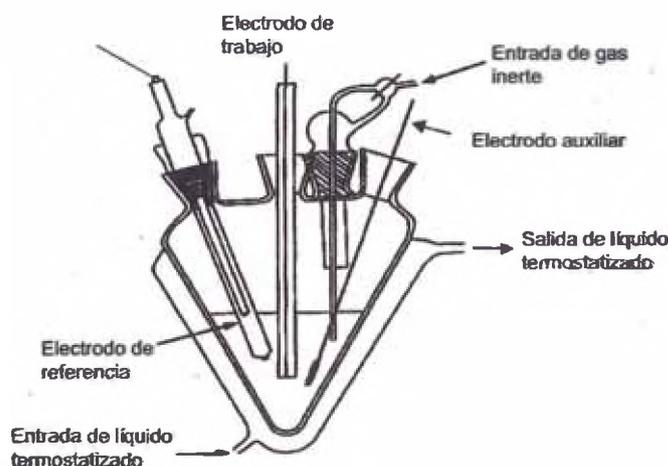


Fig. 3.3.1 a Celda electroquímica, para un sistema electroquímico utilizado en la técnica de voltametría cíclica.

En esta figura se muestra el sistema electroquímico donde destaca la forma cónica de la celda, el juego de electrodos y la posibilidad de ajustar las condiciones de trabajo deseadas, María Milagros Laz Pavón [15].

La técnica de voltametría cíclica consiste en la variación del tiempo, en forma lineal y entre dos límites dados, del potencial de un electrodo. El potencial se varía linealmente

desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llama potenciales de cambio ver **figura 3.3.1 b**. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva, Reynaldo Ortiz R, Et. Al. [16].

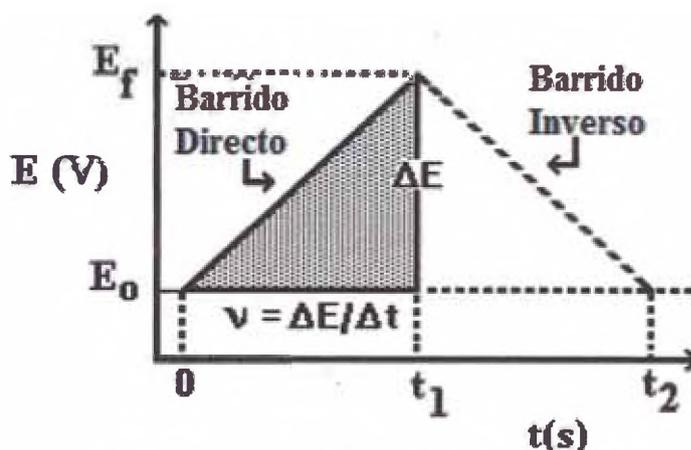


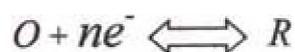
Fig. 3.3.1 b Señal de excitación en VC.

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para así poder obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v) e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los demás barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

Reacciones Reversibles

El estudio de las reacciones reversibles por voltametría cíclica es el primer tipo de reacción, por ser una de las más simples. La reacción está descrita según la **ecuación 3.3.1a** Para el análisis se asume que solo O está presente en solución.

Ecuación 3.3.1 a



La **figura 3.3.1 c** muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible mencionado, en la cual se indican los distintos parámetros que nos pueden

dar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_{pC}), potencial del pico anódico (E_{pA}), intensidad del pico catódico (i_{pC}) e intensidad del pico anódico (i_{pA}).

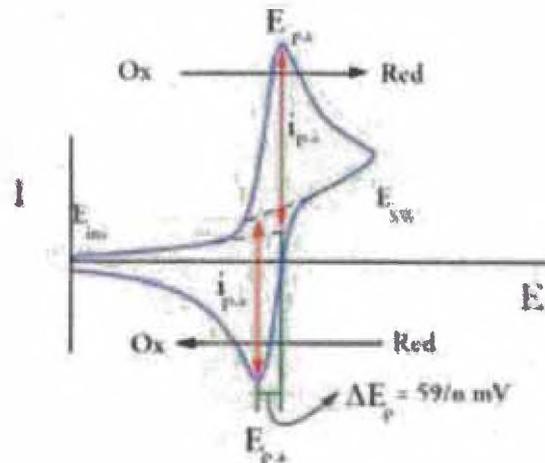


Fig. 3.3.1 c Voltograma cíclico para una reacción reversible.

Para comprender la forma de este voltograma es necesario considerar la concentración de O como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente entre los potenciales de 0 y menos de 0,1 V aproximadamente, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial toma el valor de un poco menos de 0,1 V se desarrolla una intensidad catódica debida a la reducción de O según la **ecuación 3.3.1a**, luego se puede observar un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de O cerca de la superficie del electrodo disminuye. La intensidad del pico es debida a dos componentes: una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su concentración de equilibrio dada por la **ecuación de Nernst 3.3.1.b** y la segunda es la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la re-oxidación de R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume R en la reacción anódica.

Ecuación de Nernst 3.3.1.b

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Donde:

E es el potencial corregido del electrodo.

E^0 el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción).

R la constante de los gases.

T la temperatura absoluta (escala Kelvin).

n la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.

F la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol).

$\ln(Q)$ es el logaritmo neperiano de Q que es el cociente de reacción.

Así para la reacción: $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow c \cdot C + d \cdot D$, la expresión de Q es:

Ecuación del cociente de Reacción 3.3.1.3

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Donde $[C]$ y $[D]$ son las presiones parciales y/o concentraciones molares en caso de gases o de iones disueltos, respectivamente, de los productos de la reacción; $[A]$ y $[B]$ para los reactivos. Los exponentes son la cantidad de moles de cada sustancia implicada en la reacción (coeficientes estequiométricos). A las sustancias en estado sólido se les asigna concentración unitaria, por lo que no aparecen en Q .

Para los potenciales de las células electroquímicas están relacionados con las actividades de los reactivos y los productos de la reacción, que a su vez están relacionadas con las respectivas concentraciones molares. No obstante, con frecuencia se hace la aproximación de que las actividades son iguales a las concentraciones molares, pero es conveniente tener en cuenta que esto es una aproximación y que como tal, puede conducir a resultados erróneos.

Para una reacción genérica:



La constante de equilibrio para esta reacción viene dada por:

$$K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Además se define Q como:

$$Q = \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b}$$

Donde el subíndice *ins* indica que las actividades son instantáneas y no las actividades de equilibrio. Por tanto, Q no es una constante, sino que está cambiando de forma continua hasta que se alcanza el equilibrio y entonces $Q = K$.

El máximo trabajo que puede obtenerse, a presión y temperatura constantes, de una celda viene dado por la variación de energía libre ΔG .

$$\Delta G = RT \ln Q - RT \ln K = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Por otra parte, el potencial de celda se relaciona con la variación de energía libre mediante la ecuación:

$$\Delta G = -nFE_{cel}$$

donde F es 96485 culombios por mol de electrones y n es el número de electrones asociados al proceso

Combinando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$E_{cel} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b} + \frac{RT}{nF} \ln K$$

El término $\frac{RT}{nF} \ln K$ se denomina potencial estándar de electrodo de celda, E_{cel}^0

Por lo que, la ecuación de Nernst queda:

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Cins})^c (a_{Dins})^d}{(a_{Ains})^a (a_{Bins})^b}$$

Como puede observarse, cuando los reactivos y productos tienen valores de actividad tales que $Q=1$, entonces el potencial de celda es igual al potencial estándar.

Aproximando la actividad a concentración molar y teniendo en cuenta que los valores de concentración son instantáneos se obtiene la expresión:

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Reacciones Irreversibles

En el caso de los sistemas reversibles discutidos anteriormente, la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo la forma del voltograma cíclico toma algunos cambios. La **figura 3.3.1.d** muestra un ejemplo de tal sistema. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltograma registrado es como el de un proceso reversible. Sin embargo mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa incrementa y llega a ser comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltogramas es la separación de los picos anódicos y catódicos.

Realizando el mismo tratamiento hecho para los sistemas reversibles se puede obtener la ecuación matemática que explica la forma del voltograma cíclico en los sistemas irreversibles a 25 °C.

$$I_p = - (2.99 \times 10^5) n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_0 D^{1/2} V^{1/2}$$

Donde $n\alpha$ es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción. Así como en el sistema reversible, la densidad de corriente pico depende de: la concentración, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y ahora de un nuevo término, el coeficiente de transferencia α_c .

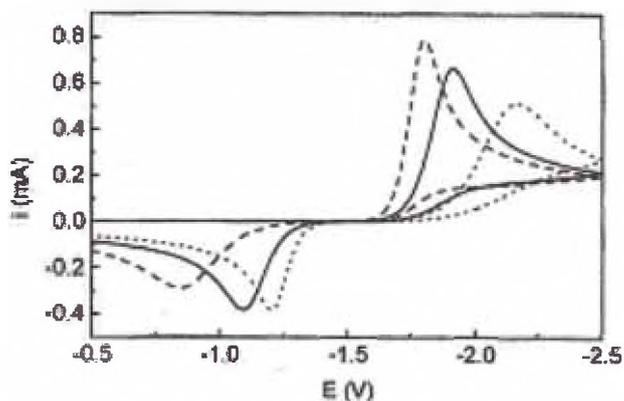


Fig. 3.3.1 d Reacciones Irreversibles

Para reacciones irreversibles el E_p varía catódicamente $30/\alpha_c$ mv por cada 10 veces el aumento de la velocidad de barrido, Wiley Blackwel [17].

La $I_p/V^{1/2}$ es constante con la velocidad de barrido.

Para realizar la técnica de voltametría cíclica, es necesario utilizar un generador de señales que permite variar linealmente el potencial. Para asegurar que este potencial se aplica de forma efectiva entre un electrodo de trabajo y referencia, debe usarse un potencióstato, con un montaje de tres electrodos que incluye un contra electrodo. Para la determinación de voltagramas de los electrodos de trabajo se ha utilizado un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos saturado ECS.

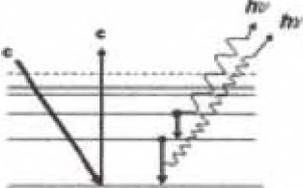
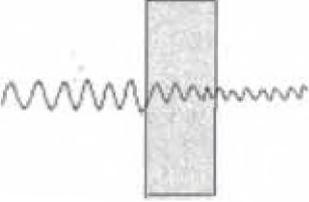
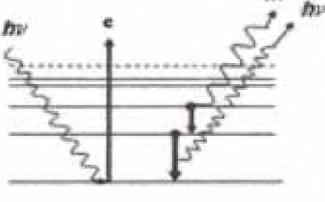
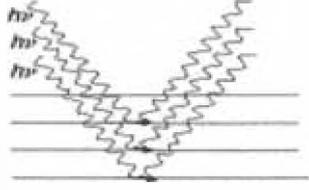
3.3.2 Técnicas Microscópicas

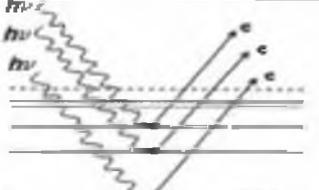
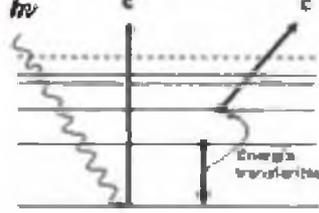
3.3.2.1 Fundamento para técnicas de rayos x

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Cuando una radiación X o un chorro de electrones interacciona con la materia se producen una serie de procesos muchos de los cuales tienen aplicación en el análisis químico. En la **Tabla 3.3.2.1 a** se presentan esquemáticamente los más importantes. Excepto en la difracción de rayos X las líneas horizontales representan los niveles energéticos de los electrones del átomo sobre el que incide la radiación X o el haz de electrones. El proceso primario que desencadena el efecto se representa en el lado izquierdo. Posteriormente se explican más detalladamente cada uno de los procesos.

Tabla 3.3.2.1 a Tipos de fundamentos para técnicas de rayos x

<p>Espectroscopía de emisión de rayos x (XES): el haz electrónico primario induce la salida de electrones de los niveles electrónicos internos, emitiendo radiación x secundaria en la medida que los electrones de niveles más externos caen en los niveles internos vacantes.</p>	
<p>Absorción de rayos x: la intensidad de la radiación x disminuye a medida que pasan a través de un material; las discontinuidades en las absorciones aparecen cuando la radiación x posee suficiente energía para extraer electrones.</p>	
<p>Espectroscopía de fluorescencia de rayos x (XFS): la radiación primaria promueve la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos; a medida que los electrones de niveles más externos caen a los niveles internos vacantes se emite radiación x secundaria.</p>	
<p>Difracción de rayos x: los rayos x sufren difracción en los diferentes planos de un cristal.</p>	

<p>Espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA): los rayos x primarios inducen la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos y se determina la energía de los electrones emitidos.</p>	
<p>Espectroscopía de emisión Auger (AES): la excitación con un haz de electrones primarios induce la salida de electrones atómicos desde niveles electrónicos internos; cuando los electrones caen en los niveles internos vacantes, por un proceso no radiatorio, el exceso de energía induce la salida de electrones desde niveles más externos (electrones Auger).</p>	

Emisión de rayos X por bombardeo con un haz de electrones

Cuando un conjunto de átomos son bombardeados por un haz de electrones de elevada energía se producen rayos X. Al igual que los emisores del ultravioleta y visible, los rayos X liberados producen un espectro continuo y otro discontinuo (de líneas); ambos tipos tienen interés en análisis. La radiación continua se llama también radiación blanca o Bremsstrahlung (que significa radiación que proviene de la desaceleración por partículas; esta radiación es generalmente continua).

Espectros continuos

En un tubo de rayos X, los electrones producidos en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el blanco) por un potencial del orden de los 100 kV, en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X.

En ciertas condiciones, únicamente se obtiene un espectro continuo como el que se muestra en la **Figura 3.3.2.1 a**; en otras, un espectro de líneas se superpone al continuo ver **Figura 3.3.2.1 b**.

El espectro continuo que se muestra en las dos figuras se caracteriza por un límite a longitud de onda corta bien definido (λ_0), que depende del potencial de aceleración V pero es independiente del material del blanco. Así, la λ_0 del espectro producido por un blanco de molibdeno a 35 kV ver **Figura 3.3.2.1 b** es idéntica a la λ_0 para un blanco de tungsteno al mismo potencial (**Figura 3.3.2.1 a**).

La radiación continua de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Generalmente, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones, y las pérdidas de energía cinética difieren de una colisión a otra.

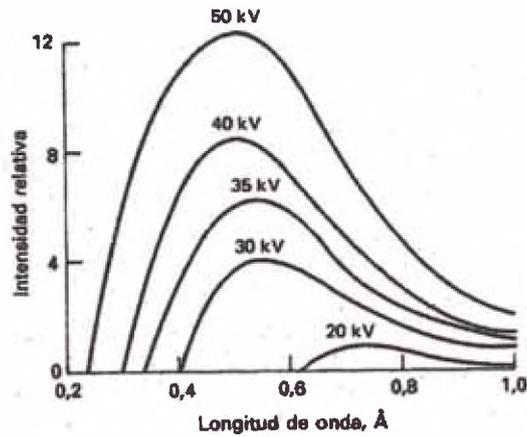


Fig. 3.3.2.1 a Distribución de la radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno.

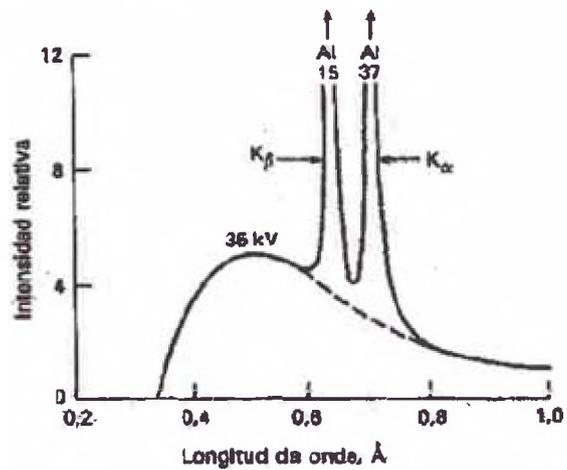


Fig. 3.3.2.1 b Espectro de líneas para un tubo con un blanco de molibdeno.

Por tanto las energías de los fotones de rayos X emitidos varían de modo continuo en un intervalo considerable. La máxima energía del fotón generada corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética cero en una única colisión.

Espectros de líneas características

Tal como se muestra en la **Figura 3.3.2.1 b**, el bombardeo de un blanco de molibdeno produce líneas de emisión intensas alrededor de 0.63 Å y 0.71 Å. Además una serie de líneas adicionales sencillas (que no se muestran en la **figura 3.3.2.1 b**) aparece en el intervalo de longitudes de onda más largo entre 4Å y 6 Å.

El comportamiento del molibdeno como emisor es típico de todos los elementos que tienen números atómicos superiores a 23; esto es, los espectros de líneas de rayos X consisten en dos series de líneas. El grupo de longitud de onda más corta se llama serie K y el otro serie L. Los elementos con números atómicos inferiores a 23 dan sólo la

serie K. La **Tabla 3.3.2.1.b** muestra datos de longitud de onda para los espectros de emisión de algunos elementos.

Tabla 3.3.2.1 b Longitudes de onda en angstroms de las líneas de emisión más intensas de algunos elementos típicos.

Elemento	Número atómico	Serie K		Serie L	
		α_1	β_1	α_2	β_2
Na	11	11.909	11.617		
K	19	3.742	3.454		
Cr	24	2.290	2.085	21.714	21.323
Rb	37	0.926	0.829	7.318	7.075
Cs	55	0.401	0.355	2.892	2.683
W	74	0.209	0.184	1.476	1.282
U	92	0.126	0.111	0.911	0.720

Una segunda característica de los espectros de rayos X es que el potencial de aceleración mínimo necesario para la excitación de las líneas de cada elemento aumenta con el número atómico. De este modo, el espectro de líneas para el molibdeno (número atómico = 42) desaparece si el potencial de excitación es inferior a 20 kV. Tal como se ve en la **Figura 3.3.2.1a**, el bombardeo de tungsteno (número atómico 74) no produce líneas en la región de 0.1Å a 1.0Å, incluso a 50 kV. Sin embargo, las líneas K características aparecen a 0.18Å y 0.21Å, si el potencial se aumenta hasta 70 kV.

Existe una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia para una línea dada (K o L) y el número atómico del elemento responsable de la radiación.

Los espectros de líneas de rayos x son el resultado de transiciones electrónicas que implican a los orbitales atómicos más internos. Las series K de longitud de onda más corta se producen cuando los electrones de más energía que provienen del cátodo arrancan electrones de los orbitales más cercanos al núcleo del átomo del blanco. La colisión da lugar a la formación de iones excitados, los cuales entonces emiten cuantos de radiación X cuando los electrones de los orbitales externos sufren transiciones hacia el orbital vacío. Como se muestra en la **Figura 3.3.2.1 c**, las líneas de las series K implican transiciones electrónicas entre niveles de elevada energía y la capa K. Las series de líneas L se producen cuando se pierde un electrón del segundo nivel cuántico principal, como consecuencia de su expulsión por un electrón del cátodo o de la transición de un electrón L a un nivel K que produce un cuanto de radiación K. Es importante resaltar que la escala de energías de la **Figura 3.3.2.1 c** es logarítmica. Así, la diferencia de energía entre los niveles L y K es significativamente mayor que entre los niveles M y L. Por tanto, las líneas K aparecen a longitudes de onda cortas. Es también importante señalar que las diferencias de energía entre las transiciones designadas por α_1 y α_2 al igual que aquellas entre β_1 y β_2 son tan pequeñas que sólo se observa una línea incluso en los espectrómetros de mayor resolución (ver **Figura 3.3.2.1b**).

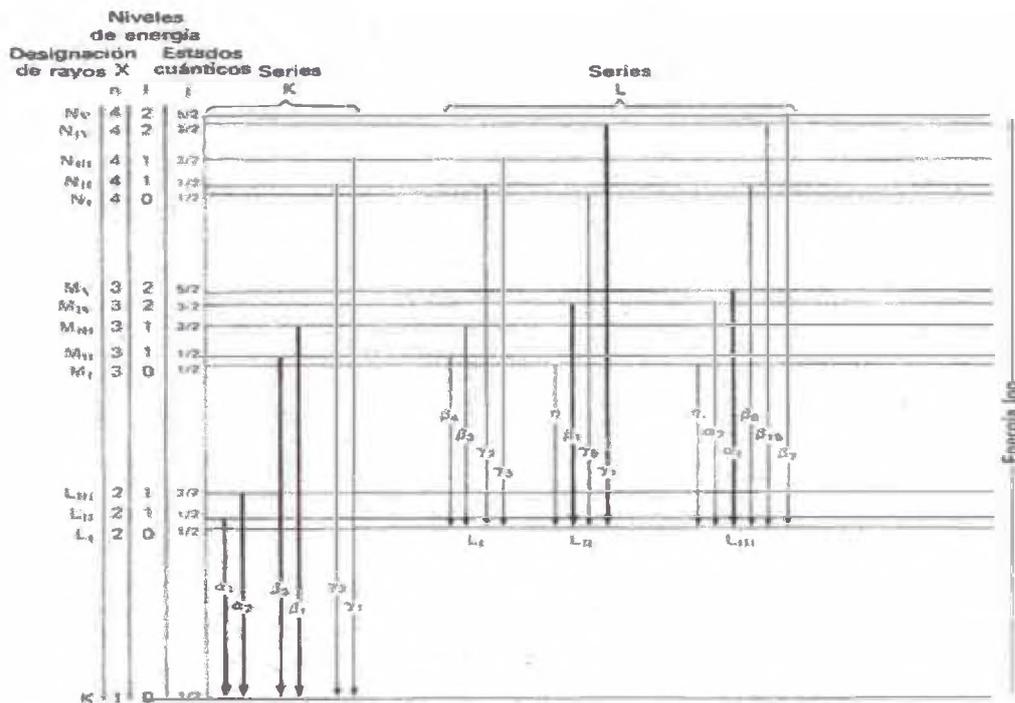


Figura 3.3.2.1 c Diagrama parcial de niveles de energía que muestra las transiciones comunes que producen radiación X.

El diagrama de niveles de energía de la **Figura 3.3.2.1c** es aplicable a cualquier elemento que tenga electrones suficientes para permitir el número de transiciones que se muestran. Las diferencias de energías entre los niveles aumentan regularmente con el número atómico debido al aumento de carga del núcleo; por esta razón, la radiación de las series K tiene lugar a longitudes de onda más corta para los elementos más pesados (ver **Figura 3.3.2.1c**). El efecto de la carga nuclear se refleja también en el aumento del potencial mínimo requerido para excitar los espectros de estos elementos.

Es importante señalar que para todos los elementos excepto los más ligeros, las longitudes de onda de las líneas de rayos X características son independientes del estado físico y químico del elemento, ya que la transición responsable de estas líneas implica electrones que no intervienen en el enlace. Así, la posición de las líneas K es la misma independientemente de si el blanco es el metal puro, su sulfuro o su óxido.

3.3.2.2 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva XFS

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XFS) es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva (en algunos casos en los que la penetración de los rayos X no fuera suficiente se requerirían cortes o pulidos, dependiendo también de la uniformidad de la muestra) relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los resultados en tiempo real, permitiendo decidir la necesidad de muestreo adicional ante resultados analíticos no concluyentes. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002 % (20 ppm).

La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía, Md. Sayem Alam [12].

Hwang B. J. Et. Al. [18] estudiaron al electrodo Pb/PbSO₄ en soluciones de H₂SO₄. Ellos dedujeron que la composición de la fase media formada sobre el electrodo de Plomo, por difracción de rayos X (pero no muestran un procedimiento exacto), sostienen que la composición expresada en porcentajes de (α PbO₂; β PbO₂; PbSO₄) es de (14: 82: 4) %, para una corriente constante y (9: 80: 11) %, después de 100 ciclos y una carga final. En otras palabras sostiene que las cantidades de la fase α decrece marcadamente en los siguientes procesos de ciclos.

D. Devilliers, Et. Al. [19], mencionan que para determinar las cantidades de las formas β - PbO₂ (tetragonal) y α -PbO₂ (Ortorrómica), están evaluados mediante el área de cada pico característico sobre los difractómetros de Rayos X, realizados para electrodos de Pb/PbO₂.

Ellos muestran que las capas superiores contiene solamente β -PbO₂, y la capa interior α -PbO₂, proponen un mecanismo en el cual el Pb fue oxidado por la difusión de oxígeno producida en la capa anódica del PbO y (β -PbO₂ y α -PbO₂), estuvieron formados por la oxidación del PbSO₄.

3.3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que deseemos mientras en un monitor se visualiza la información que hayamos seleccionado en función de los detectores que haya disponibles.

Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra se puede utilizar para dar un tipo de imagen.

Para facilitar esta emisión de electrones se metaliza la muestra que es recubrirla de una pequeña capa de un metal conductor como el Au. El haz de e⁻ se puede concentrar en una zona diminuta (~20 Å) que puede barrer la superficie del espécimen al ser reflejado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima del espécimen y a imagen muestra la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. El esquema de un microscopio SEM se da en la **figura 3.3.2.3**.

La ME de barrido es muy útil para estudiar la morfología de los cristalitos

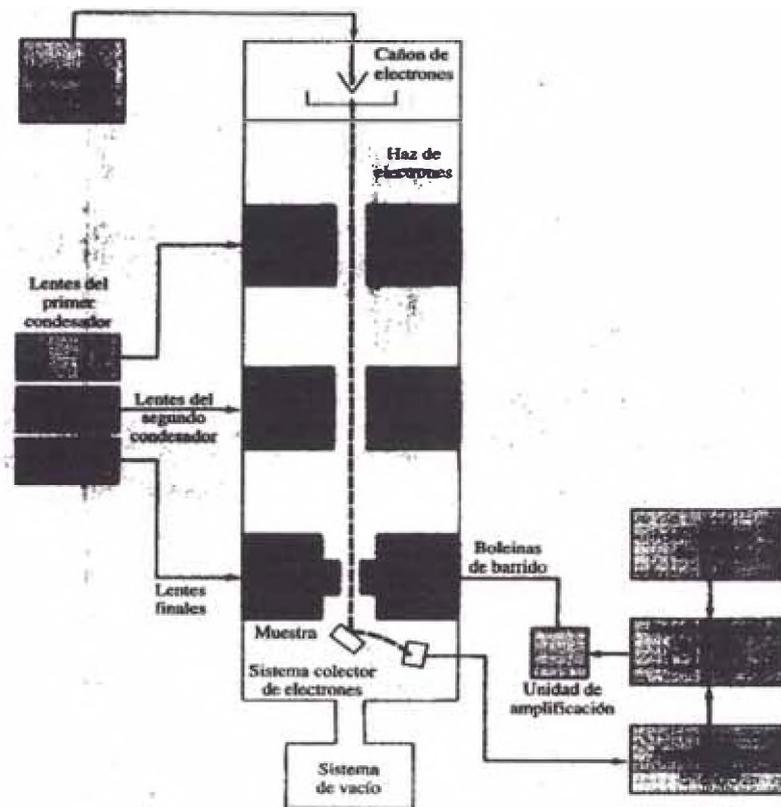


Figura 3.3.2.3 Esquema de un microscopio SEM.

Limin Chaing, Et. Al. [7], estudiaron electrodos de Nanotubo de carbono con PbO_2 dopado con Bismuto. Utilizaron técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de rayos X dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X para su respectiva caracterización. A diferencia de los electrodos PbO_2 , Bi-PbO_2 y CNT-PbO_2 , se observaron que el electrodo de CNT-Bi-PbO_2 tenía partículas de cristales más pequeñas y es de estructura más compacta. Además, los resultados muestran que el electrodo CNT-Bi-PbO_2 tiene un mayor rendimiento en la degradación por oxidación electro catalítico de p-nitrofenol (p-NP) respecto a los demás electrodos.

La constante de velocidad de reacción de p-NP en el electrodo de CNT-Bi-PbO_2 era de 1.69 veces y el rendimiento de la corriente de mineralización en 180 min. En el electrodo CNT-Bi-PbO_2 fue 1.36 veces mayor que el electrodo PbO_2 . Por otra parte la vida útil del electrodo CNT-Bi-PbO_2 era 4.16 veces más que la de los electrodos PbO_2 .

3.3.2.4 Técnica de Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X

La espectroscopia de Rayos X, se basa en la excitación de una superficie con fotones a través de los rayos X y analizar estos electrones emergentes; la interacción de fotones de rayos X con los átomos de la superficie produce la emisión de fotoelectrones provenientes de capas internas del átomo (por ejemplo capa K). Las vacancias creadas en esta capa se llenan con electrones de niveles energéticos más altos dando lugar tanto

a la emisión de rayos X fluorescentes como a procesos de emisión Auger. La medida de la energía cinética del fotoelectrón mediante el sistema analizador /detector del espectrómetro que abandonan la superficie constituye la piedra angular de un experimento XPS.

Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una fina película de materia, su intensidad o potencia generalmente disminuye como consecuencia de la absorción y la dispersión. El efecto de la dispersión para todos los elementos excepto los más ligeros es normalmente pequeño, y se puede despreciar en aquellas regiones de longitud de onda donde tiene lugar una absorción apreciable. Como se muestra en la **Figura 3.3.2.4**, el espectro de absorción de un elemento es sencillo y consiste en unos pocos picos de absorción bien definidos. Aquí otra vez, las longitudes de onda de los picos son características del elemento y son independientes en gran parte de su estado químico.

Una peculiaridad de los espectros de absorción de rayos X es la aparición de unas discontinuidades agudas, llamadas discontinuidades de absorción, a longitudes de onda ligeramente superiores del máximo de absorción.

El proceso de absorción de un fotón de rayos X produce la expulsión de uno de los electrones más internos de un átomo y la consecuente producción de un ión excitado. En este proceso, la energía total $h\nu$ de la radiación se divide entre la energía cinética del electrón (el fotoelectrón) y la energía potencial del ión excitado. La probabilidad más alta de absorción tiene lugar cuando la energía del fotón es exactamente igual a la energía necesaria para llevar un electrón justo a la periferia del átomo (es decir, la energía cinética se acerca a cero para el electrón expulsado).

El espectro de absorción para el plomo (**Figura 3.3.2.4**) muestra cuatro picos, apareciendo el primero a 0,14 Å. La energía del fotón correspondiente a esta longitud de onda es igual a la energía requerida justo para expulsar el electrón K de más energía del elemento. A longitudes de onda ligeramente superiores, la energía de la radiación es insuficiente para producir la expulsión de un electrón K y tiene lugar una disminución brusca de la absorción. Por otra parte, a longitudes de onda más cortas, la probabilidad de interacción entre el electrón y la radiación disminuye y se traduce en una disminución suave de la absorción. Así pues, en esta región, la energía cinética de fotoelectrón expulsado aumenta continuamente al disminuir la longitud de onda.

El coeficiente de absorción másico, es aplicable a los procesos de absorción de rayos x, utilizando mediante la siguiente ecuación:

Ley de Beer:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu_M \rho x$$

Donde P es la potencia de la radiación emitida y P_0 la potencia de la radiación incidente, ρ es la densidad de la muestra y μ_M es el coeficiente de absorción másico. Esta manera de escribir la ley de Beer es conveniente porque μ_M es un parámetro independiente de los estados físico y químico del elemento (así, el valor para el bromo será el mismo para el HBr gaseoso que para el bromato de sodio sólido). Se encuentran tablas de Espectroscopia de rayos X y electrónica coeficientes de absorción másicos de los elementos a varias longitudes de ondas en handbooks. Los coeficientes de absorción

másicos son además funciones aditivas de las fracciones en peso de los elementos contenidos en una muestra.

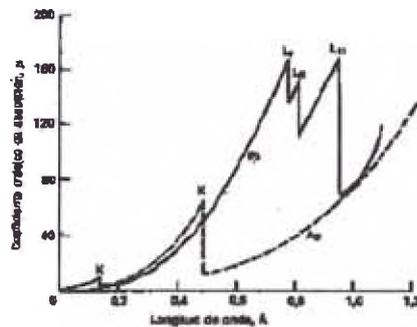


Figura 3.3.2.4 Espectros de absorción de rayos x para el plomo y la plata.

P. Lailler, Et. Al. [20], realizaron el estudio del ablandamiento de la masa activa positiva en las baterías de Plomo-Acido, debido a la cinética de evolución de β - PbO_2 , para la aplicación de vehículos eléctricos. Se aplicó la técnica de microscopia de barrido electrónico mostrando el crecimiento de la microestructura β - PbO_2 a lo largo del ciclo de vida de la masa activa (de 1 a 2 mM), esto es confirmado por una disminución en el área superficial específica (4 a 2,5 m^2/g) la difracción de rayos x también muestra cambios similares en la nanoestructura (de 20 a 90 nm), crecen con el número de ciclos. Estos resultados también muestran la diferencia entre el material activo unido al electrodo y a los cristales que han perdido contacto con la placa. Estos últimos son más grandes que el anterior (~ 100 nm vs ~ 80 nm). Las investigaciones confirman que la pérdida de capacidad de las baterías VRLA está fuertemente ligada a la evolución de micro y nano-textural de β - PbO_2 . Este hallazgo apoya la teoría de que existe un aumento progresivo de la materia activa positiva.

3.3.2.5 Técnica de Morfología de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica es una técnica de caracterización, que permite determinar la morfología de una superficie sólida. Esta técnica, se basa de un cantilever que presenta en su extremo final una punta muy fina de nitruro de silicio; cuya longitud de esta punta se encuentra en un rango de 100 a 200 μm y presenta un diámetro menor de 100 Å. Las fuerzas que se producen entre la punta y la muestra causa una deflexión del cantilever; El detector o fotodiodo mide la deflexión del cantilever así como la punta escanea sobre la muestra. La medida de la deflexión del cantilever permite generar en la computadora un mapa de la superficie topográfica.

En la actualidad, esta técnica puede efectuarse mediante tres métodos diferentes: el método contacto, el método de no contacto y el método de contacto intermitente.

El método de contacto AFM; consiste en que la punta del cantiléver hacer un ligero contacto físico con la superficie de la muestra; una vez que se genere la deflexión del cantiléver la señal detectada determina la colección de los datos topográficos mediante la operación de uno o dos modos; uno de altura constante o de fuerza constante.

En el método de no contacto AFM; hay una separación entre la punta del cantiléver y la muestra en el orden de 10 a 100 angstrom, nos proporciona una pequeña parte de la muestra topográfica; con poco o no contacto desde la punta hacia la muestra, la amplitud y la frecuencia de vibración varía con el movimiento constante del cantiléver esto genera una fuerza débilmente de atracción entre ellos y una respuesta topográfica variable.

Finalmente en el modo de contacto intermitente AFM; se considera similar a la de NC-AFM, con la diferencia de que la punta del cantiléver de vibración es llevado cercanamente hacia la muestra tanto así que viaja rozando ligeramente la muestra; el IC-AFM presenta mejor ventaja con respecto al NC-AFM, uno que no causa daño a la muestra ya que elimina fuerzas laterales de fricción, y es más efectivo porque escanea imágenes más nítidas al igual que incluye la variación en la muestra topográfica, la **Figura 3.3.2.5** muestra el esquema del sistema AFM.

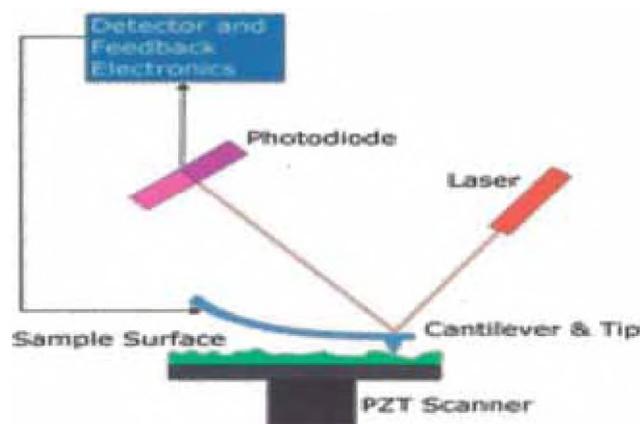


Fig 3.3.2.5 Esquema del sistema de AFM

Los estudios recientes realizados por M.E. Hyde, Et. Al. [21]; fueron para observar la morfología del depósito de PbO_2 sobre Boro dopado utilizando Difracción de Rayos X; ellos muestran que el depósito morfológico durante la electro deposición depende de las condiciones experimentales, tales como el pH. Sostiene que cuando la electro deposición ocurre en medio ácido se forma el tipo $\beta-PbO_2$, en $pH < 3$ y $4 >$ y en soluciones alcalinas se favorece al tipo $\alpha-PbO_2$.

Realizaron también la caracterización del PbO_2 , utilizando técnicas tales como AFM (Fuerza Microscópica Atómica) y SEM (Scanning de Microscopia Electrónica); mostrando que la determinación de películas superficiales sobre el electrodo de PbO_2 por AFM, presenta mejores ventajas con respecto a la técnica de SEM; como por ejemplo; determinar el volumen depositado del PbO_2 y permite que las propiedades de la película estén dadas para una medida en función del tiempo y potencial. Sin embargo la desventaja para el SEM es debido principalmente a la forma de un tipo de prueba asociado por un análisis de sputtering y a la destrucción de la superficie depositada, por lo tanto semejantes a estos estudios fueron discutidos con algunos detalles, para la correlación de la actividad de las películas con otras morfologías observadas.

Por lo anterior estos estudios se llevaron a cabo para electrodos de diamante de boro dopados observando la llanura y dureza de la superficie del electrodo proporcionando mejor fiabilidad y reproducibilidad para sus estudios analíticos; también se observaron para electrodos de carbono cristalinos.

4. LOS ELECTRODOS DE PbO₂, PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS Y APLICACIONES

4.1 Propiedades electroquímicas

Dióxido de plomo es un compuesto anfótero con propiedades ácidas prevalentes. debido a su inestabilidad como catión Pb⁴⁺, el dióxido de plomo reacciona con los ácidos cálidos, para convertirse a Pb²⁺ su estado más estable y libera oxígeno.

El dióxido de plomo es conocido por ser un buen agente oxidante su fórmula está nominalmente dada por, el oxígeno real en relación de 1,90 a 1,98 dependiendo del método de preparación. La deficiencia de oxígeno resulta en la conductividad metálica característica de dióxido de plomo, que puede ser tan bajo como 10⁻⁴ Ohm.cm y que es explotado en diversas aplicaciones electroquímicas. Al igual que los metales, dióxido de plomo tiene un potencial de electrodo característico, y en los electrolitos puede ser polarizado anódicamente y tanto catódicamente. Electrodo de dióxido de plomo tiene una doble acción, es decir, tanto los iones de plomo y oxígeno participan en las reacciones electroquímicas.

Experimentalmente durante los depósitos de PbO₂, sobre electrodos de platino en una solución de acetato de plomo, se observa mediante voltagramas dos picos de oxidación, a +1.2V y +1.4 V; y dos picos de reducción a +0.91V y +0.36 V; vs SCE. Interpretando así la existencia de una especie envuelta e insoluble de Pb (III), inmovilizada sobre la superficie del electrodo, dada por la ecuación N°3 de Beck B. J., Et. Al. [22]; menciona que para +1.2V ocurre la reacción N° 4 y para +1.4V la reacción N°5.

Se tiene:



Donde la reacción N° 1 representa la reacción en equilibrio, y reacción N° 2 es de hidratación, también menciona que soluciones fuertemente ácidas de Pb (II) se oxidan directamente a PbO₄.

Otros estudios de A. Campbell, L. M. Peter, [23], proponen la existencia del ión Pb (IV) como producto intermediario, A. Velichenko, Et. Al. [24]; muestran especies de oxígenos que son adsorbidas en la superficie del electrodo, que interactúan con el compuesto del plomo; formando así un intermediario de Pb (III), el cual es oxidado electroquímicamente para formar PbO₂.

Las propiedades electroquímicas depositados del PbO_2 ; también pueden ser afectadas por especies presentes en la deposición.

La electrodeposición de metales representativos muestra una tecnología muy amplia el cual es invariable para el uso de soluciones aditivos.

Cada función de aditivos sobre la escala molecular y su influencia microscópica así como macroscópica; influyen en la estructura y en las propiedades del depósito, así como también en el aumento de la morfología y la forma neta final.

La ingeniería tradicional designa métodos para las aplicaciones de electro deposición usando modelos matemáticos basados en la reacción macroscópica; tenemos el fenómeno de transporte el cual encuentra dificultad en formulaciones de condiciones extremas y complejidad química, para obtener un aspecto diferente en los demás sistemas de aditivos.

Yusairie Mohd, Et. Al. [25]; estudian la estabilidad y actividad química del dióxido de plomo dopado sobre electrodos de titanio; fabricados por un pre tratamiento adecuado y deposición anódica, ellos realizaron dos tipos de trabajos una de dióxido de plomo dopado con fluoruro y fierro y otro con bismuto, conteniendo en la solución especies orgánicas oxidables e inorgánicas, ellos muestran que los dopantes influyen en la morfología del dióxido de plomo mediante sus propiedades de adhesión y actividad electrocatalítica, estas propiedades dependen de las condiciones de deposición como: concentración (del ión Pb II , del medio ácido y del ión dopante); la densidad de corriente y temperatura.

Durante la electro deposición del PbO_2 , se generan partículas de oxígeno, por lo cual el efecto aditivo influye en la disminución de su producción.

M. Ghaemi, Et. Al. [26]; estudiaron la electrodeposición del PbO_2 sobre titanio, en soluciones ácidas utilizando como aditivo el surfactante Triton X-100, ellos encontraron hechos interesantes tales como sobre el control de los radicales oxidrilos sobre la superficie del electrodo y el aumento de hidratación sobre la interfase electrodo/solución. El grado de hidratación de la superficie es un parámetro muy importante cuyo control puede afectar a la eficiencia de varios procesos de oxidación. Por lo tanto un incremento del potencial para la generación de oxígeno puede reducir la eficiencia de corriente del proceso principal. Generalmente la producción de oxígeno interrumpe una buena resistividad del material activo, sobre la superficie del electrodo para lo cual no se pueda obtener una morfología adecuada. Por lo tanto el uso del aditivo Triton X-100, mejora una alta eficiencia en la corriente, mayor fuerza mecánica y adhesión sobre los sustratos de Titanio. Se llevaron a cabo interesantes investigaciones sobre el uso de aditivos. Un numero de aditivos orgánicos tales como; Sulfato Lauryl de Sodio; Sulfato Dodecil de Sodio (SDS), gelatina, dextrina y nicotiamida; fueron utilizados para estudios en baterías de ácido de plomo. El efecto de aditivos inorgánicos como el H_3PO_4 y metales de sulfatos fueron estudiados ampliamente en la electro deposición del dióxido de plomo.

4.2 Aplicaciones

4.2.1 Oxidación de compuestos orgánicos

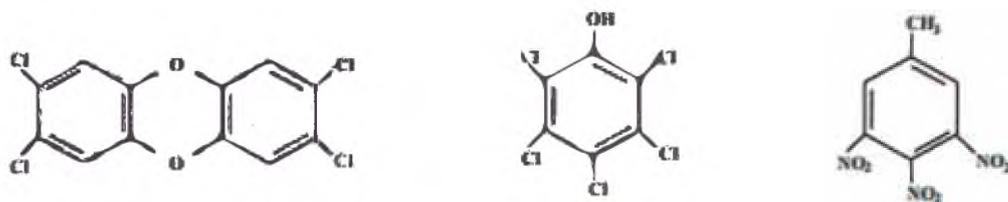
Desde varios años atrás la utilización del electrodo de PbO_2 dopado, son muy utilizados para aplicación de degradación de compuestos orgánicos, los cuales generados por los residuos tóxicos desechados por la industria que son fuente de contaminación en nuestro ámbito litoral.

Los residuos tóxicos son todos aquellos que satisfacen cualquiera de estos criterios: inflamabilidad, reactividad, corrosividad y/o toxicidad. Debe destacarse que los principales problemas de los residuos tóxicos pueden ser peligrosos cuando van asociados a su naturaleza tóxica o nociva a largo plazo, y a la incapacidad del medio ambiente para degradarlos completamente.

Los compuestos xenobióticos son residuos o sustancias químicas tóxicas y peligrosas que tienen su origen principalmente en diversas actividades industriales, a través de la química de síntesis, Testa B. y Krämer S [27]. Desde comienzos del siglo XX, la mayoría de estos compuestos han estado presentes como agentes químicos extraños para las células, Abayomi O. [28]. La cantidad de compuestos xenobióticos producidos por el hombre y emitidos al medio ambiente en forma de residuos peligrosos ha crecido desde los 1.000 kilos en 1930 a más de 400 millones de toneladas en los albores del siglo XXI, Mason C, Et. Al. [29]. Según la agencia para la protección de la salud del reino unido, cada mes aparecen más de 600 compuestos xenobióticos nuevos que se añaden a los 80.000 ya existentes, aunque por el momento sólo se ha demostrado un efecto nocivo en el ser humano para un 7 % de estos agentes.

La razón fundamental de que muchos de estos compuestos xenobióticos no sean fácilmente biodegradables y tiendan a acumularse en la naturaleza y en los tejidos de los seres vivos radica en la gran estabilidad de sus estructuras químicas, que son distintas a las de los compuestos naturales. Incluso los que tienen estructuras similares a las naturales son muy inalterables porque suelen contener modificaciones.

Aproximadamente un 25 % de la biomasa de la Tierra está constituido por compuestos que contienen un anillo aromático como principal componente estructural, Gibson J, y Harwood CS [30]. Una gran cantidad de compuestos xenobióticos sintetizados y emitidos al medio ambiente contienen en su estructura uno o varios anillos aromáticos, que les hace especialmente estables debido a la deslocalización de la nube electrónica en el anillo, Aihara, J [31]. Así, los compuestos xenobióticos presentan una gran variedad de estructuras químicas y diferentes grados de toxicidad. Debido a su estructura inusual, algunos xenobióticos persisten mucho tiempo en la biosfera sin alterarse y por eso se dice que son recalcitrantes a la biodegradación. Entre los compuestos xenobióticos aromáticos, los derivados más estables son los cloroaromáticos y los nitroaromáticos (**Figura 4.2.1 a**). La existencia de dos o más grupos nitro en el anillo aromático confiere carácter recalcitrante a los compuestos polinitroaromáticos y existen evidencias que sugieren que estos compuestos se encuentran entre los más potentes mutágenos y carcinógenos identificados hasta el momento, Vance y Levin [32].



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)

pentaclorofenol (PCP)

3,4,5-trinitrotolueno (TNT)

Figura 4.2.1 a Algunos compuestos xenobióticos aromáticos representativos de tipo cloroaromático y nitroaromático.

Los compuestos nitroderivados se pueden organizar en dos grupos: los compuestos nitroaromáticos y los nitroalifáticos.

Los compuestos nitroaromáticos se emplean en la industria química para la fabricación de productos de consumo. Entre ellos se encuentran las espumas flexibles de poliuretano, fabricados a partir de 2,4 y 2,6 dinitrotoluenos (DNT) que se usan en la industria de colchones, ropa de cama, muebles, tintes y en bolsas de aire de automóviles; plaguicidas como el paratión (dietil-p-nitrofenilmonotiofosfato) y el dinoseb (2-sec-butil-4,6-dinitrofenol); explosivos convencionales como el TNT (2,4,6-trinitrotolueno) y el ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol), que se han empleado como cargas explosivas en proyectiles navales o altos explosivos sintéticos como la Goma-2; y los mono y dinitrofenoles, que se encuentran como subproductos de la síntesis de plásticos, colorantes, disolventes y fármacos, Reinado- Pérez, 2005 [33]. Los primeros compuestos nitroaromáticos utilizados como agentes antimicrobianos fueron los nitrofuranos (nitrofurazona, furazolidona y nitrofurantoína), Chamberlain RE. [34].

Por otra parte, los compuestos nitroalifáticos, tales como nitrometano y nitroetileno, son usados extensamente en la fabricación de productos farmacéuticos, fibras, recubrimientos, disolventes o aditivos de ciertos explosivos, pesticidas y fungicidas.

Desde el punto de vista industrial, los compuestos nitroderivados más importantes son nitrobenzenos, mono, di y trinitrotoluenos, mononitroclorobencenos nitroanilinas, nitroclorotoluenos, nitronaftalenos, di y trinitrofenoles, entre otros. Estos compuestos son liberados al medio ambiente casi exclusivamente a través de fuentes antropogénicas Marvin-Sikkema [35].

En la Fig 4.2.1.b se muestra algunos compuestos nitroaromáticos naturales y sintéticos.

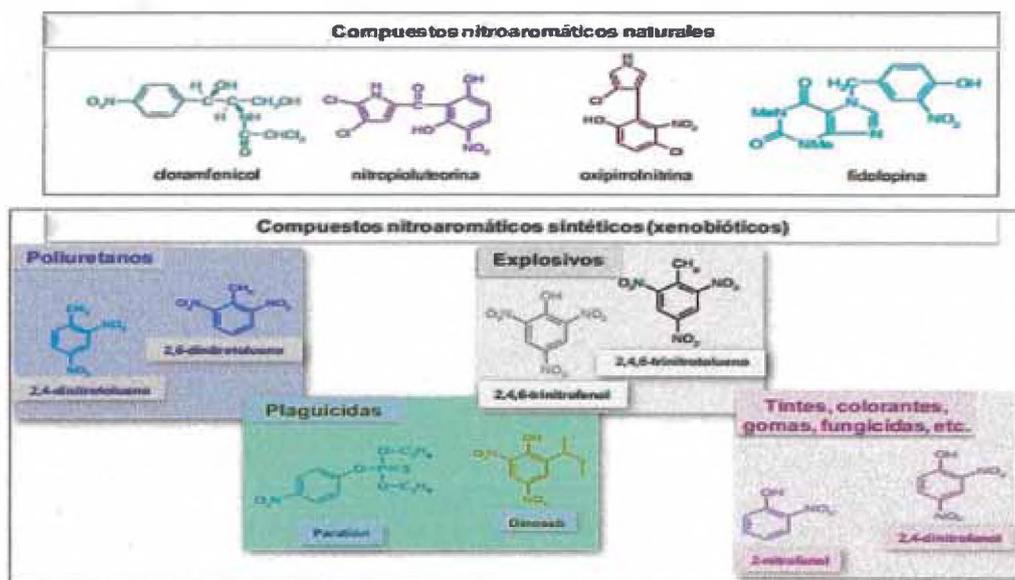


Fig 4.2.1 b Compuestos nitroaromáticos naturales y sintéticos.

Estudios experimentales realizaron la degradación del compuesto anaranjado de metilo (AM), ver **fig. 4.2.1 c**, que conformado por grupo de anillos aromáticos de tipo R-N=N-R', en donde R y R' son grupos que contienen átomos de carbono, y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Los compuestos que contienen el enlace -N=N- se denominan azoderivados, compuestos azoicos, o azocompuestos.

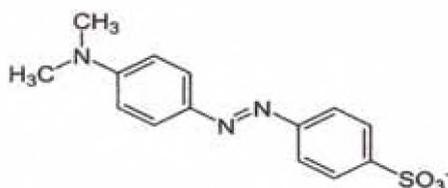


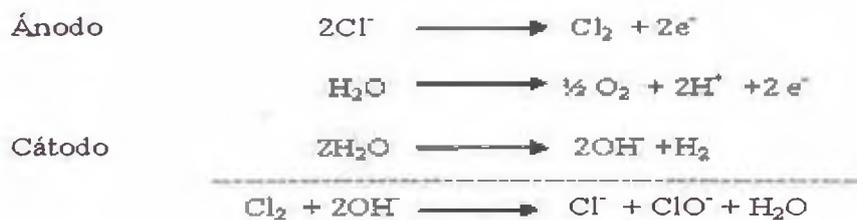
Fig 4.2.1 c Molécula de anaranjado de metilo

La ruptura del enlace R-N=N-R' es debido a fuerza de basicidad que tiene el nitrógeno en dar su par electrónico por lo tanto es fácilmente oxidado y se produce la ruptura del enlace degradando así al compuesto.

Esta degradación fue realizada experimentalmente por medio de ion hipoclorito.

La oxidación electroquímica se realizó utilizando un electrolito de NaCl al 2 %; la eficiencia en corriente fue determinada para cada electrodo en función al pH de la solución.

Las reacciones principales que se desarrollan en el proceso son:



En donde el hipoclorito es el agente oxidante, el cual se encuentra en equilibrio con la especie HClO de acuerdo a la ecuación:



En el ánodo aparecen dos reacciones competitivas; la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno. Esta última reacción es no deseable.

De acuerdo al pH de la solución, los agentes oxidantes serían las especies HOCl y ClO⁻, las cuales serían responsables del ataque al grupo cromóforo del AM, produciendo la decoloración de la solución que lo contiene, A. La Rosa Toro Gómez, Et. Al. [36].

Para este propósito se requiere el empleo de ánodos que presenten alto sobrepotencial por el cual se realizaron estudios de electrodos de PbO₂ dopados y sin dopar, los cuales presentan un mecanismo general con desprendimiento de oxígeno.

Durante la reacción de oxidación del material orgánico se muestran los siguientes reacciones que pueden ocurrir en el electrodo.

a. Adsorción del radical hidróxido



El OH⁻ interactúa con el oxígeno presente en el óxido para aumentar el grado de oxidación del mismo.

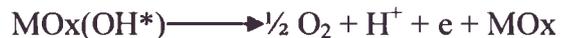
b. La oxidación es completa cuando se tiene alta concentración de radical hidróxilo.



c. Se produce una oxidación selectiva al tener baja concentración de OH⁻



d. Reacción que compite con la oxidación del contaminante orgánico



Puede existir competencia de la reacción de desprendimiento de oxígeno.

Para el caso concreto de los fenoles se han estudiado como material de electrodo al:

- Pt
- C
- Ti cubierto con óxidos de IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 o SnO_2

El empleo de los electrodos de óxido metálico permite alcanzar valores de potencial suficientemente positivos, que en caso de utilizar ánodos de grafito provocaría que este se corroiera fácilmente, K. Rajeshwar, Et.Al. [37].

4.2.2 Generación del ión hipoclorito por medio de electrolisis de electrodos de PbO_2 dopados.

El hipoclorito de sodio es una sal soluble que presenta una densidad relativa de 1,1 (5,5 % solución acuosa). Como agente blanqueante de uso doméstico normalmente contiene 5 % de hipoclorito de sodio (con un PH de alrededor de 11, es irritante). Si está a mayor concentración, contiene un 10 a 15 % de hipoclorito de sodio (con un pH alrededor de 13, se quema y es corrosivo).

Hipoclorito de sodio es inestable. El cloro se evapora a razón de 0,75 gramos de cloro activo por día desde la solución. Después calentado el hipoclorito de sodio se desintegra.

Estos son ácido hipocloroso (HOCl) y el ión de hipoclorito el cual es menos activo (OCl^-). El pH del agua determina la cantidad de ácido hipocloroso que se forma. Cuando se utiliza hipoclorito de sodio, se utiliza el ácido acético para disminuir el pH.

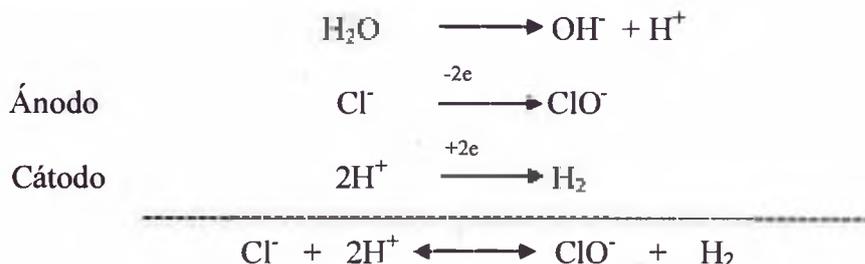
El hipoclorito se utiliza en la desinfección del agua que significa la extracción, desactivación o eliminación de los microorganismos patógenos que existen en el agua. La destrucción y/o desactivación de los microorganismos supone el final de la reproducción y crecimiento de estos microorganismos. Si estos microorganismos no son eliminados el agua no es potable y es susceptible de causar enfermedades. El agua potable no puede contener estos microorganismos.

El cloruro de sodio es una sal muy soluble en agua, el ión Cl^- se oxida fácilmente a través del paso de corriente eléctrica generando la formación de otros iones de cloro, tales como el ión ClO^- .

Durante la electrolisis ocurre la oxidación y reducción del agua, donde la oxidación ocurre en el cátodo y reducción en el ánodo donde la formación de iones H_2 se da en el ánodo, arrastra los iones de hipoclorito generando un olor a lejía, y la generación de iones OH^- da una basicidad a la solución electrolítica final.

Para determinación cuantitativa de los iones ClO^- , se realiza una valoración con tiosulfato de sodio.

En la electrolisis de una soluci3n de sal de comer ocurren las siguientes reacciones:



Durante la electrolisis se toma alícuotas pequeñas de la soluci3n cada tiempo determinado para valorar la soluci3n.

La soluci3n es valorada con tiosulfato de sodio el cual es obtenido por estandarizaci3n con dicromato de potasio, Ver anexo (1).

4.2.3 Técnica para determinaci3n de compuestos orgánicos

4.2.3.1 Técnica Cromatografía

Las técnicas de cromatografías son utilizadas con fines analíticos para la determinaci3n de compuestos orgánicos volátiles.

La mayoría de los métodos de análisis son en los casos más favorables los selectivos pero no específicos. Por ello, cuando se trata de muestras complejas la separaci3n del analito de las posibles interferencias es una etapa esencial. Aun mejor sería la posibilidad de determinar varios analitos después de una separaci3n previa.

Uno de los mejores métodos para conseguir esa separaci3n, y posiblemente el más utilizado en la cromatografía es la cromatografía de gases. Este conjunto de técnicas permite la separaci3n de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas. La cromatografía en sus orígenes era exclusivamente una técnica de separaci3n que se transformó en técnica de análisis cuando se acopló con un dispositivo para monitorizar las especies químicas que se iban separando. Así, la cromatografía se ha convertido en un método analítico de primer orden para separar, identificar y cuantificar los compuestos presentes en muestras líquidas o gaseosas, para muestras sólidas se requiere una etapa de disoluci3n o extracci3n.

En cromatografía, los solutos se separan en base a la distinta velocidad de desplazamiento cuando son arrastrados por una fase móvil a través de un lecho cromatográfico que contiene a una fase estacionaria (sólida o líquida).

La muestra se disuelve en la fase móvil y se hace pasar a través de la fase estacionaria (inmiscible con la móvil) que se mantiene fija en una columna o sobre una superficie plana. Las dos fases se eligen de tal modo que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre las dos fases. Aquellos que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de fase móvil, mientras que los que se retiene débilmente avanzan con más rapidez.

Las técnicas de cromatografías se clasifican según sus diferentes criterios:

Atendiendo al modo, como las fases se ponen en contacto y atendiendo a fundamento del proceso de separaci3n. Este último caso en definitiva se trata de la naturaleza de las fases y del tipo de interacciones que tiene lugar entre los solutos y las fases utilizadas.

Clasificación atendiendo al fundamento de la separación (naturaleza de las fases y tipo de interacciones):

Fase estacionaria solida: se trata de sólidos finamente divididos (con gran superficie específica).

Cromatografía de adsorción: la fase estacionaria solida retiene a los solutos por un doble efecto de adsorción física y química. Las interacciones implicadas son del tipo de fuerzas de van der Waals.

Cromatografía de cambio iónico: el sólido retiene a los solutos gracias a atracciones electrostáticas. La fase estacionaria solida lleva en la superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil.

Cromatografía de exclusión: la fase estacionaria es un material poroso, que retiene a las moléculas en función de su tamaño en ocasiones se denomina también cromatografía de filtración sobre geles o de permeabilidad en geles (GPC).

Fase estacionaria líquida:

Cromatografía de reparto: la fase estacionaria es un líquido inmovilizado sobre un material inerte solido que solo actúa de soporte.

Cromatografía de afinidad o de fases enlazadas: la fase estacionaria es generalmente un polímero de tipo líquido, inmovilizado sobre un sólido inerte por enlaces covalentes.

En ambos casos la separación se debe a equilibrios de distribución de los solutos entre las fases móvil y estacionaria controlados por la diferente solubilidad de los mismos en las distintas fases, Luis Adrián Echeverri Holguín y Henry Reyes Pineda [38].

4.2.3.2 Cromatografía de Gases

La Cromatografía de gases es la técnica de más amplia utilización, ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles.

Es muy utilizado para el estudio de aplicaciones de determinación de compuestos orgánicos volátiles, obtenido por la reacción oxidación-reducción de un sistema electroquímico con electrodos de PbO_2 dopados y sin dopar.

Las técnicas cromatografías de gases nos ofrecen demasiada sensibilidad en algunos tipos de análisis. La capacidad para detectar pequeños niveles de compuestos orgánicos volátiles en una muestra, es un tema importante en el análisis medioambiental, ya que a veces se requiere medir concentraciones de orden ppb. Otro de los inconvenientes de la cromatografía de gases es que no puede, en la mayoría de los casos, tolerar la columna. Por otro lado, no se pueden inyectar directamente muchas muestras, tales como sólidos (contaminantes en tierras). Para superar las limitaciones anteriores de la cromatografía de gases se puede usar el método de concentraciones de purga y trampa.

Este método separa los compuestos orgánicos volátiles de una muestra, con el propósito de concentrarlos y, finalmente, inyectarlos en el cromatógrafo de gases.

De este modo, una corriente de gas inerte se burbujea a través de una muestra de 5 mL, contenida en un recipiente especial diseñado para la purga. El proceso se realiza a temperatura de ambiente. Los purgables son extraídos desde la fase acuosa hasta la fase vapor. Estos últimos son adsorbidos sobre un concentrador. Cuando la purga ha terminado, el concentrador se calienta para realizar la desorción e inyección a la columna de cromatografía de gases. El detector mejor acoplado es el espectro de masas,

Beck, F. J [22].

Para la determinación del análisis cuantitativo por cromatografía de gases se basa en la comparación del área o altura de los picos del analito en la muestra con el área o altura de los picos de estándares de concentración conocida de esta sustancia. Para la calibración el método más sencillo es preparar disoluciones patrón de diferente concentración, obtener los cromatogramas y representar altura o área de pico. Esto debería dar una recta que pasa por el origen. Sin embargo si se emplea este método en cromatografía de gases con inyección manual de la muestra, la falta de reproducibilidad de la inyección de pequeños volúmenes produce malos resultados. Pueden conseguirse mejores resultados empleando el método del estándar interno. Este consiste en añadir a la muestra y a los patrones una cantidad constante de otro compuesto al que llamamos estándar interno. Después se emplea como parámetro para construir la recta de calibrado la relación de áreas entre la especie de interés y el estándar interno.

De este modo se compensa la variabilidad en el volumen de muestra introducido. El estándar interno debe elegirse de tal modo que su pico este bien separado de los otros constituyentes de la muestra.

La cromatografía de gases es el más aconsejado para separar y analizar compuestos orgánicos volátiles (puntos de ebullición $< 250^{\circ}\text{C}$). Compuestos de punto de ebullición más alto suelen descomponer a la temperatura necesaria para eludirlos de la columna en un tiempo razonable. En ocasiones se pueden emplear reacciones químicas para formar derivador volátiles.

Las aplicaciones más relevantes al medio ambiente son:

- Análisis de plaguicidas (insecticidas, herbicidas, fungicidas...) en aguas, suelos, etc.
- Análisis de disolventes organoclorados en aguas empleando el detector de captura electrónica.
- Análisis de compuestos orgánicos en general, para los que se emplean el detector FID.

Shuang Song, Et. Al. [39]. estudiaron el mecanismo de oxidación anódica de 4-chloro-3-methyl phenol en soluciones acuosas de electrodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb/PbO}_2$. Examinaron la variación de la concentración de compuestos intermedios de 4-chloro-3-methyl phenol (CMP) por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), cromatografía iónica (IC) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC / MS).

La mineralización de CMP se confirmó para ser controlada por la transferencia de masa o por ambos reacción química y la transferencia de masa. Los radicales hidroxilo (OH^{\cdot} radical) y cloro activo en la superficie del electrodo tenían un papel dominante en el proceso de electro-oxidación. El elemento cloro del CMP fue impulsado inmediatamente de la sustancia original por el ataque de radical OH^{\cdot} , y luego aceleró la escisión del anillo de metil- p- benzoquinona, que se formó durante la oxidación anódica del CMP. En esta última instancia, el cloro de CMP se transformó principalmente a hipoclorito y en iones de cloruro en solución acuosa. Además, el ácido fórmico y ácido acético eran productos relativamente estables que no fueron electro-oxidados de manera eficiente en nuestros experimentos.

4.2.3.2 Cromatografía por HPLC

La cromatografía líquida de alta eficacia se encuadra dentro de la cromatografía de elución. Se basa, en un líquido (fase móvil) que circula en íntimo contacto con un sólido u otro líquido inmiscible (fase estacionario), al introducir una mezcla de sustancias (analitos) en la corriente de fase móvil, cada analito avanzara a lo largo del sistema con

una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. Después de un determinado recorrido de la muestra por la columna, cada una de las sustancias introducidas en el sistema eluirán con un tiempo diferente (tiempo de retención) es decir, estarán separadas.

La HPLC es capaz de separar macromoléculas y especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y una gran variedad de otros grupos polifuncionales de alto peso molecular. Con una fase móvil líquida interactiva, otro parámetro se encuentra disponible para la selectividad, en adición a una fase estacionaria activa.

La HPLC ofrece una mayor variedad de fases estacionarias, lo que permite una mayor gama de estas interacciones selectivas y más posibilidades para la separación.

HPLC preparativa

Es la técnica escogida para aislamiento y purificación de productos de valor en las industrias químicas y farmacéuticas así como en la biotecnología y la bioquímica. La cromatografía preparativa comprende un amplio rango de aplicaciones, desde el aislamiento de 1µg de muestra para identificación espectroscópica hasta el aislamiento de un compuesto puro de una mezcla de 100 g.

Aplicaciones

Campos de Aplicación de HPLC

Fármacos: Antibióticos, sedantes esteroides, analgésicos.

Bioquímica: Aminoácidos, proteínas, carbohidratos, lípidos.

Productos de alimentación: Edulcorantes artificiales, antioxidantes, aflatoxinas, aditivos.

Productos de la industria química: Aromáticos condensados, tensoactivos, propulsores, colorantes.

Contaminantes: fenoles, Pesticidas, herbicidas, PCB.

Química forense: Drogas, venenos, alcohol en sangre, narcóticos.

Medicina clínica: Ácidos biliares, metabolitos de drogas, extractos de orina, estrógenos.

Xiaoyue Duan, Et. Al. [14] estudiaron la degradación de 4-clorofenol por la técnica HPLC mediante la oxidación del Electrodo de nanotubos de PbO₂ de sal sódica del ácido benceno sulfónico lauril (LAS) de carbono (CNT), fabricado por métodos de deposición y electrodeposición térmicas los electrodos se compararon con los de PbO₂ , CNT - PbO₂ , y LAS - PbO₂ , las pruebas de estabilidad mostraron que la vida útil de electrodo LAS- CNT - PbO₂ fue 1,8 veces más larga que la de electrodo PbO₂ . También examinaron la actividad electro - catalítica de los electrodos preparados para la oxidación electroquímica de 4 - clorofenol (4 - CP) y el electrodo de LAS- CNT - PbO₂ exhibe la más alta actividad para la degradación de 4 - CP entre los cuatro electrodos basados en PbO₂.

5. ENSAYOS EXPERIMENTALES EN LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS PbO_2

5.1 Pruebas experimentales para electrodeposiciones de PbO_2

5.1.1 Electro depósitos de PbO_2 sobre cobalto adheridos en placa de titanio

Soluciones:

1. Ácido oxálico 10 %;
2. Nitrato de cobalto 0,5 M;(1,455 g de nitrato de cobalto hexahidratado, disuelto en 19 mL de etanol y adicionar 1 mL de ácido nítrico).
3. Nitrato de plomo 25 % (25 g de nitrato de plomo, 500 mg de nitrato de cobre, 500mg de nitrato de níquel hexahidratado; 330 mg de tritón y 7 mL de ácido nítrico al 60 % llevar todo a una disolución de 100 mL con agua desmineralizada).

Depósito de Cobalto Sobre Titanio

1. Lavar los electrodos de titanio con un poco de acetona para eliminar la grasa contenida en la superficie
2. Se colocan los electrodos en 100 ml de una solución de ácido oxálico al 10 %, y se hierve por 30 minutos.
3. Luego se decanta esta solución, se lavan los electrodos con mucha agua destilada y se secan en la estufa a $100^\circ C$.
4. Una vez seca la placa, se enfría y se empieza a pintar con una brocha la solución de nitrato de cobalto hexahidratado en medio etanólica 0,5 M.
5. Luego se coloca en la estufa a $80^\circ C$ x 5 min y se lleva al horno a $400^\circ C$ x 10 min.
6. Esta secuencia del pintado se realiza 14 veces en cada electrodo y al final se colocan los electrodos en el horno a $400^\circ C$ por 1 Hora.

Pr tratamiento

Se coloca el electrodo en una solución 0,1 M de NaOH, se polariza anódicamente este electrodo a 190 mA x 15 min a temperatura de ambiente. Electrodo de cobalto en el cátodo y electrodo de acero inoxidable como ánodo.

Condiciones

$I = 40 \text{ mA}$

$V = 2,5 \text{ voltios}$

En la **Tabla 5.1.1**, se muestran los resultados de los electrodos trabajados a diferentes condiciones de tiempos (min).

Tabla 5.1.1 Electrodepositos de PbO₂ sobre cobalto adheridos en placa de titanio

n° y tipo de Electrodo	Solución Electrolítica	Condiciones	Resultados
1-PbO ₂ /Co/Ti	Solución de Plomo al 25 % 100 mL	I = 40 mA T=180 min Temp= 55° C A=400 Rev/min. D.Elec.=1,7 cm	Se obtuvo un electrodo liso con algunos nódulos en el centro y en los costados de la placa. Peso depositado de PbO ₂ es 374 mg.
2-PbO ₂ /Co/Ti	Solución de Plomo al 25 % 100 mL	I = 39,6 mA T= 90 min Temp.= 53°C A= 400 Rev/min. D.Elec.= 1,2 cm	Se obtiene una lámina del electrodo liso con nódulos en el centro de la placa en una de las caras del electrodo y en otra cara se presenta una grieta. Peso depositado de PbO ₂ es 216 mg.

5.1.2 Electrodepositos de PbO₂ sobre platino adheridos en placas de titanio

1. Solución de Platino

Pesar 600 mg de óxido de Platino y disolver en 5 mL de solución etanólica.

2. Solución de celda acetato de plomo II 24,13 %.

Pesar 24,135 g de acetato de plomo trihidratado, en un vaso de 100 mL, luego adicionar 0,5 g de nitrato de cobre trihidratado, 0,5 g de nitrato de níquel, 11 mL de ácido nítrico al 60 % disolver a 100 mL de solución.

Deposito del Platino

1. Se lavan los electrodos de titanio con un poco de acetona para eliminar la grasa de la superficie y se seca en la estufa a 60° C.

2. Luego se aplica la solución de Platino con una brocha sobre cada lamina del electrodo y se seca en la estufa a 60° C x 5min, luego se coloca en el horno a 400° C. x 10 min. Esta secuencia se repite 7 veces.

3. Al final se colocan los electrodos en el horno x 1 hora a 400° C.

Pretratamiento

Solución de 100 ml de NaOH 0,1M, electrodo de platino como cátodo y electrodo de acero inoxidable como ánodo x 10min.

Condiciones:

I = 40 mA

V = 2,5 voltios

En la **tabla 5.1.2**, se muestran los resultados de los depósitos de PbO₂ utilizando el surfactante Triton X-100, para diferentes condiciones de intensidad (mA) y tiempo (min).

Tabla 5.1.2 Electrodepositos de PbO₂ sobre platino adheridos en placas de titanio

n° y tipo de Electrodo	Solución Electrolítica	Condiciones	Resultados
1-PbO ₂ /Pt/Ti	Sol. Acetato de Plomo 24,13 %	I = 40 mA V= 3,63 v Temp=56° C Tiempo=90 min	Electrodo uniforme con mucho brillo y algunos hoyos pequeños, peso depositado de PbO ₂ es 217 mg.
2-PbO ₂ /Pt/Ti	Sol. Acetato de Plomo 24,13 %	I = 20 mA T= 53° C V= 1,429 v Tiempo=180 min	El peso depositado de PbO ₂ fue de 250 mg.
3-PbO ₂ /Pt/Ti	Sol. Acetato de Plomo 24,13 %	I = 10 mA T=55° C Vi = 1,44 v T= 360 min A= 800 Rev/min	El peso depositado de PbO ₂ fue 212,2 mg.
4-PbO ₂ /Pt/Ti con Tritón	Sol. Acetato de Plomo 24,13 % con 4 gotas de Tritón equivalente a 107 mg.	I = 40 mA T= 54° C V = 1,75 v T = 90 min	Electrodo brillante con pocos huecos en la superficie de color plomo oscuro, peso depositado de PbO ₂ es 286 mg.
5-PbO ₂ /Pt/Ti con Tritón	Sol. Acetato de Plomo 24,13 % con Tritón 2 gotas equivalente a 52 mg.	I = 20 mA T= 55° C V= 1,43 v T= 180 min A= 800 Rev/min	Electrodo liso de color plomo brillante. El peso depositado de PbO ₂ fue 291,64 mg.
6-PbO ₂ /Pt/Ti con Tritón	Sol. Acetato de Plomo 24,13% con Tritón 2 gotas equivalente a 52 mg.	I = 10 mA T=52° C V= 1,42 v T= 330 min A=800 Rev/min	El peso depositado de PbO ₂ fue 241mg.

5.1.3 Electrodepositos de PbO₂ dopado con bismuto. sobre placas de titanio bañado en platino utilizando surfactante SDS

1. Solución de titanio

Pesar 600 mg de óxido de titanio y disolver en 5 mL de solución etanólica.

2. Solución de celda acetato de plomo 24,13 % con bismuto con y sin SDS

Solución de acetato de plomo; pesar 24,135 g de acetato de plomo trihidratado, en un

vaso de 100 mL, luego adicionar 0,5 g de nitrato de cobre trihidratado, 0,433 g de bismuto y 11 mL de ácido nítrico al 60 % disolver a 100 ml de solución, para los depósitos N° 1, 2 y 3.

Para el depósito del electrodo N° 4, se prepara la misma solución de acetato de plomo con diferencia de 1,43 g de bismuto y 5 mg de SDS.

Los depósitos de los electrodos N° 5 y 6, se prepara la misma solución con diferencia de de 1,9 g de bismuto y 5 mg de SDS.

Deposito del Platino

1. Se lavan los electrodos de titanio con un poco de acetona para eliminar la grasa de la superficie y se seca en la estufa a 60° C.
2. Luego se aplica la solución de Platino con una brocha sobre cada lamina del electrodo y se seca en la estufa a 60° C x 5 min, luego se coloca en el horno a 400° C x 10 min. Esta secuencia se repite 7 veces.
3. Al final se colocan los electrodos en el horno x 1 Hora a 400°C.

Pre tratamiento

Solución de 100 ml de NaOH 0,1 M, Electrodo de platino como cátodo y electrodo de acero inoxidable como ánodo x 10min.

Condiciones:

I= 40 mA

V = 2.5 voltios

En la **Tabla 5.1.3** se muestran los resultados de electrodos de PbO₂ dopado con Bismuto, trabajados en diferentes cantidades de SDS.

Tabla 5.1.3 Electrodepósitos de PbO₂ dopado con bismuto sobre placas de Titanio bañado en platino utilizando surfactante SDS.

n° y tipo de Electrodo	Solución Electrolítica	Condiciones	Resultados
1-PbO ₂ Bi/Pt/Ti sin SDS	Solución de Acetato de Plomo con Bi (0,433 %) pH = 0,3 (se neutraliza con NaOH a 1M)	I = 10 mA T = 30 min T = 25° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 52 mg Peso final = 66 mg El peso depositado de PbO ₂ / Bi fue 14 mg.
2-PbO ₂ Bi/Pt/Ti sin SDS	Solución de Acetato de Plomo con Bi (0,433 %) pH = 0,3 (se neutraliza con NaOH a 1 M)	I = 5 mA T = 30 min T = 25° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 57 mg Peso final = 67 mg El peso depositado de PbO ₂ / Bi fue 10 mg.

3-PbO ₂ Bi/Pt/Ti sin SDS	Solución de Acetato de Plomo con Bi (0,433 %) pH = 0,3 (se neutraliza con NaOH a 1M)	I = 2,5 mA T = 30 min T = 25° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 50 mg Peso final = 55 mg El peso depositado de PbO ₂ / Bi fue 5mg.
4-PbO ₂ Bi/Pt/Ti con SDS (5mg)	Solución de Acetato de Plomo con Bi (1,43 %) y SDS 5 mg. pH = 0,3 (se le neutraliza con NaOH a 1 M)	I = 10 mA T = 30 min T = 60° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 63mg Peso final = 78 mg El peso depositado de PbO ₂ - Bi fue 15 mg.
5-PbO ₂ Bi/Pt/Ti con SDS (5 mg)	Solución de Acetato de Plomo con Bi (1,9 %) y SDS 5 mg pH = 0,3 (se le neutraliza con NaOH a 1M)	I = 5 mA T = 30 min T = 60° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 59 mg Peso final = 71mg El peso depositado de PbO ₂ - Bi fue 12 mg.
6-PbO ₂ Bi/Pt/Ti con SDS (5 mg)	Solución de Acetato de Plomo con Bi (1,9%) y SDS 5mg pH = 0,3 (se le neutraliza con NaOH a 1 M)	I = 2,5 mA T = 30 min T = 60° C A = 800 rev/min	Peso inicial = 59 mg Peso final = 66 mg El peso depositado de PbO ₂ - Bi fue 7 mg.

Observaciones

1. Los depósitos de PbO₂ sobre la película de cobalto en placas de titanio, se observa que aumentan a medida que la carga es mayor.
2. Para los depósitos de PbO₂ con y sin tritón se realizaron con la misma carga obteniendo mayor depósitos para los electrodos de PbO₂ con tritón.
3. En los electrodos PbO₂ dopados con bismuto se trabajó con la diferente carga, obteniendo una variación en los depósitos con adición de SDS, observando que sin SDS hay mayor deposición.

5.1.4 Comparación de Electrodo para la generación de Hipoclorito

5.1.4.1 Electrodo de Oxido de Cobalto en una solución de NaCl 2 %

Se preparó una solución neutra de NaCl 2 % se llevó a pH= 2.9 en una celda

electrolítica con un electrodo de CoO a una Intensidad de 0,3 amp.
 Durante la electrolisis, se tomaron cada 3 min una alícuota de 100 uL de Disolución, luego se titula con la disolución de tiosulfato de sodio 0,1 N.

Obtenidos por las siguientes ecuaciones:

$$Q = I * T$$

I: Intensidad

T: Tiempo

$$N_2 = N_1 * V_1 / V_2$$

N₁: Concentración del tiosulfato

V₁: Volumen de tiosulfato

V₂: Volumen de solución muestra

En la **Tabla 5.1.4.1** se muestran los resultados de concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de una solución de NaCl 2 %, con electrodo de Oxido de Cobalto, así como también se evalúa el comportamiento de sus resultados mediante la **Fig. 5.1.4.1**.

Tabla 5.1.4.1 Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de una solución de NaCl 2 % con electrodo de oxido de cobalto

Volumen de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Tiempo (Min)	Carga (Amp*Min)	Concentración de Hipoclorito (mol/L)
0,06	3	0,9	0,06
0,03	6	1,8	0,03
0,03	9	2,7	0,03
0,03	12	3,6	0,03
0,04	15	4,5	0,04
0,03	18	5,4	0,03
0,03	21	6,3	0,03
0,05	24	7,2	0,05
0,08	27	8,1	0,08
0,08	30	9,0	0,08
0,06	33	9,9	0,06
0,05	36	1,8	0,05
0,04	39	11,7	0,04

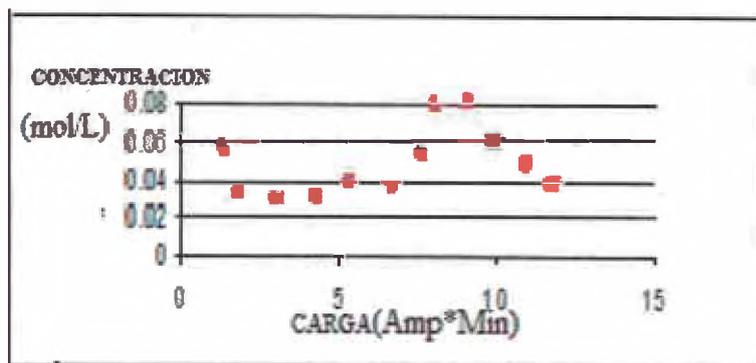


Fig. 5.1.4.1 Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de óxido de cobalto en una solución de NaCl 2 %, Solución pH= 5,02 y 0,3 amp

5.1.4.2 Electrodo de PbO₂ en una solución de NaCl 2 %

Se preparó una solución Neutra de NaCl 2% y se llevó a una celda electrolítica con un electrodo de PbO₂ a una Intensidad de 0,5amp a pH neutro.

Durante la electrolisis, se tomaron cada 5 min una alícuota de 100 uL de disolución, a los 38 min se tomó una alícuota de 100 uL cada 10 min. Luego se titula con la disolución de tiosulfato de sodio 0,1N.

En la **Tabla 5.1.4.2** se muestran los resultados de concentración de hipoclorito a partir de una electrolisis de solución de NaCl 2 % con electrodo de dióxido de plomo y el comportamiento de estos resultados se muestra en el **gráfico 5.1.4.2**.

Tabla 5.1.4.2 Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 2 % con electrodo de PbO₂

Volumen de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Tiempo (Min)	Carga (Amp*Min)	Concentración de Hipoclorito (mol/L)
0,05	3	1,5	0,05
0,07	8	4,0	0,07
0,10	13	6,5	0,10
0,13	18	9,0	0,13
0,16	23	10,5	0,16
0,19	28	13,0	0,19
0,24	33	15,5	0,24
0,24	38	18	0,24
0,32	48	23	0,32
0,36	58	28	0,36
0,38	68	33	0,38
0,40	78	38	0,40
0,42	88	43	0,42
0,45	98	48	0,45
0,53	108	53	0,53

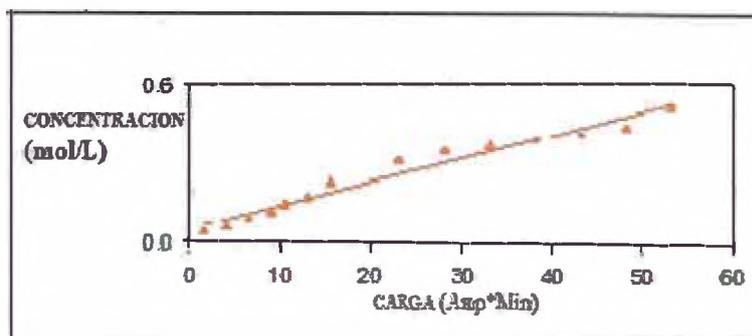


Fig 5.1.4.2 Carga vs concentración de hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO₂ en una solución neutra de NaCl 2 % a 0,5 Amp.

5.1.4.3 Electrodo de grafito en una solución de NaCl 6 %

Se preparó una solución Neutra de NaCl 6 % y se llevó a una celda electrolítica con un electrodo de grafito de (Área = 0.949 cm² H = 1.0 cm) a una Intensidad de 0,5 amp.

Durante la electrolisis, se tomaron cada 5 min una alícuota de 200 uL de Disolución, después de 25 min se tomó una muestra de 200 uL cada 10 min. Cada disolución se titula con tiosulfato de sodio 0,1 N.

En la **Tabla 5.1.4.3** se muestran los resultados de concentración de hipoclorito a partir de la electrolisis de solución de NaCl 6 % con electrodo de grafito y el comportamiento de estos resultados se muestra en el **gráfico 5.1.4.3**.

Tabla 5.1.4.3 Concentración de hipoclorito obtenido por electrolisis de solución de NaCl 6 % con electrodos de grafito

Volumen de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Tiempo (Min)	Carga (Amp*Min)	Concentración de Hipoclorito (mol/L)
0,02	5	2,5	0,010
0,03	10	5,0	0,015
0,05	15	7,5	0,025
0,06	20	10,0	0,030
0,07	25	12,5	0,035
0,07	35	17,5	0,035
0,09	45	22,5	0,045
0,10	55	27,5	0,050
0,12	65	32,5	0,060
0,15	75	37,5	0,075
0,17	85	42,5	0,085
0,17	95	47,5	0,085
0,20	105	52,5	0,100
0,24	115	57,5	0,150

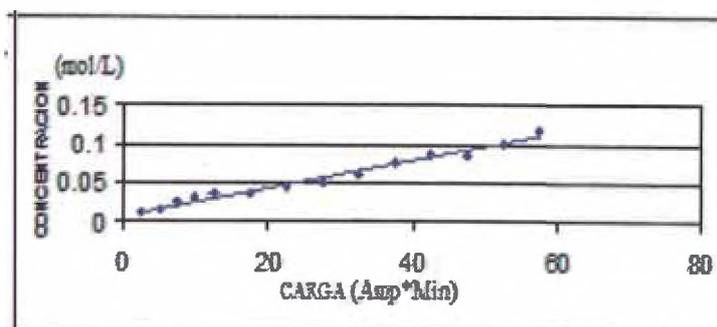


Fig.5.1.4.3 Carga Vs Concentración de Hipoclorito, con electrodo de Grafito en una solución Neutra de NaCl 6 % a 0,5 Amp.

5.1.4.4 Electrodo de PbO₂ en Solución de NaCl 6 %

Se preparó una solución Neutra de NaCl 6 % y se llevó a una celda electrolítica con un Electrodo de PbO₂ a una Intensidad de 0,5 Amp.

Durante la electrolisis, se tomaron cada 5 min una alícuota de 200 uL de Disolución, Cada disolución se titula con Tiosulfato de Sodio 0,1 N.

En la **Tabla 5.1.4.4** se muestran los resultados de concentración de hipoclorito a partir de la electrolisis de una solución de NaCl 6 % con electrodo de Grafito y el comportamiento de estos resultados se muestra en el **grafico 5.1.4.4**.

Tabla 5.1.4.4 Concentración de Hipoclorito obtenido por electrolisis de Solución de NaCl 6 % con Electrodo de PbO₂

Volumen de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Tiempo (Min)	Carga (Amp*Min)	Concentración de Hipoclorito (mol/L)
0,03	5	2,5	0,015
0,06	10	5	0,03
0,09	15	7,5	0,045
0,12	20	10	0,06
0,14	25	12,5	0,07
0,17	30	15	0,085
0,19	35	17,5	0,095
0,22	40	20	0,11
0,24	45	22,5	0,12
0,29	50	25	0,145
0,36	55	27,5	0,18

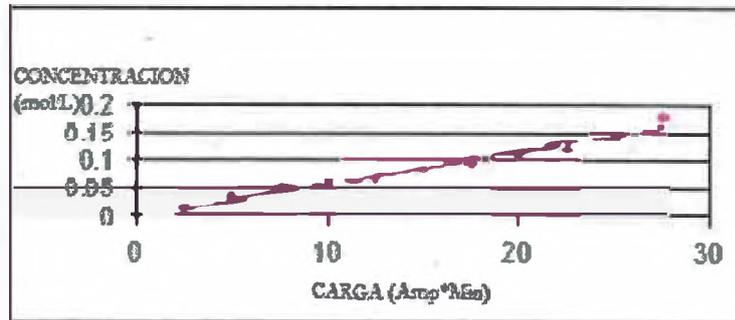


Fig. 5.1.4.4 Carga Vs Concentración de Hipoclorito 200 uL, con Electrodo de PbO₂ en una solución Neutra NaCl 6 % a 0,5 Amp.

5.1.4.5 Electrodo de PbO₂ en Solución de NaCl 2 %

Se preparó una solución Neutra de NaCl 2% y se llevó a una celda electrolítica con un Electrodo de PbO₂ a una Intensidad de 1,0Amp.

Durante la electrolisis, se tomaron cada 5min una alícuota de 100uL de Disolución, Luego se titula con la disolución de Tiosulfato de Sodio 0,1N.

En la **Tabla 5.1.4.5** se muestran los resultados de concentración de hipoclorito a partir de la electrolisis de una solución de NaCl 2 % con electrodo de Grafito con condiciones de Intensidad de corriente 1,0 Amp el comportamiento de estos resultados se muestra en el **grafico 4.1.4.5**.

Tabla 5.1.4.5 Concentración de Hipoclorito obtenido por electrolisis de Solución de NaCl 2 % con Electrodo de PbO₂ a una intensidad de corriente 1,0 amp.

Volumen de Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	Tiempo (Min)	Carga (Amp*Min)	Concentración de Hipoclorito (mol/L)
0,08	5	5	0,08
0,12	10	10	0,12
0,17	15	15	0,17
0,21	20	20	0,21
0,26	25	25	0,26
0,30	30	30	0,30
0,31	35	35	0,31
0,33	40	40	0,33
0,35	45	45	0,35
0,37	50	50	0,37
0,43	55	55	0,43

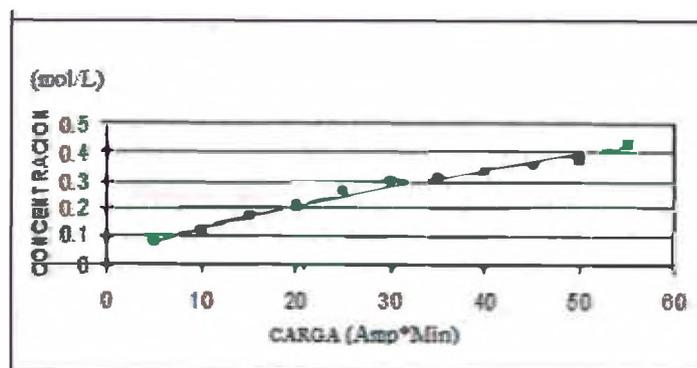


Fig. 5.1.4.5 Carga Vs Concentración de Hipoclorito 100 uL, con electrodo de PbO₂ en una solución Neutra de NaCl 2 % a 1,0 Amp.

A continuación se muestra en la **fig. 5.1.4** las comparaciones del comportamiento de cada uno de los electrodos trabajados experimentalmente en una electrolisis de solución de Cloruro de Sodio.

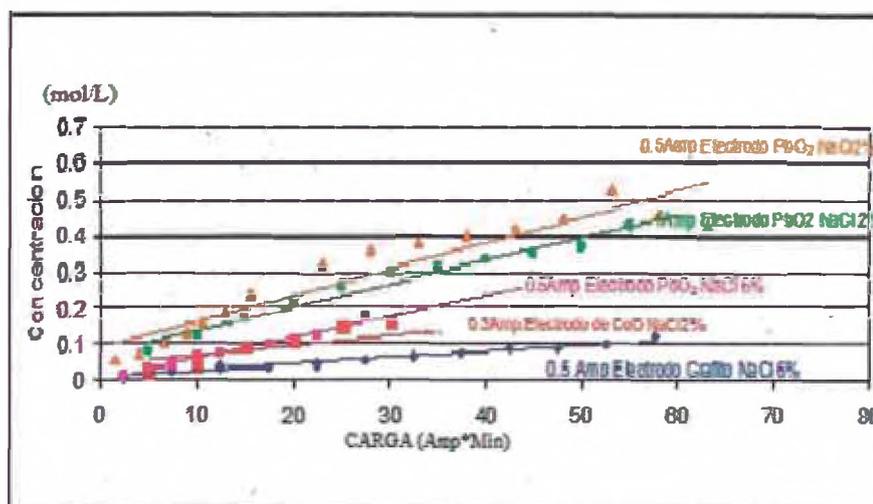


Fig. 5.1.4 Comparaciones de Carga Vs Concentración, de los electrodos utilizados para la determinación de la concentración del ion hipoclorito.

Observaciones

- 1) Se obtiene mayor concentración del Ion hipoclorito con un electrodo de PbO₂ y a una intensidad de 0,5 Amperios en una solución de NaCl 2 %.
- 2) Para determinar mayor precisión de las muestras valoradas es mejor utilizar una alícuota de 200 uL de solución electrolítica.
- 3) El electrodo de PbO₂ presenta mayor ventaja en producción de hipoclorito respecto a los electrodos de CoO y grafito, esto es aplicado debido a sus propiedades electrocatalíticas.

5.2 Caracterización de Pruebas Experimentales

5.2.1 Caracterización de los electrodos por la Técnica AFM

5.2.1.1 Prueba Experimental

Para llevar a cabo la topografía de la muestra de PbO_2 , por la técnica IC-AFM; se inicia:

1. Determinando la posición de la punta del extremo final del cantiléver.
2. Una vez que la punta del cantiléver empieza a tener un movimiento de vibración constante, la fuente libera un láser que incide sobre el cantiléver, generando así una deflexión el cual es medido por un detector.
3. Al iniciar el barrido de la superficie de la muestra; se determina un potencial variando la frecuencia de altura para un punto máximo y se da un rango de 5 x 5 micras en las direcciones X e Y.
4. Las respuestas leídas por el detector muestran un mapa topográfico de la muestra.

Resultados

ELECTRODO DE PbO_2 SIN TRITON

La **Fig. 5.2.1a** muestra la topografía del PbO_2 sin aditivo; muestra un ordenamiento laminar con mayores dimensiones en su estructura de forma cilíndrica y cristalina.

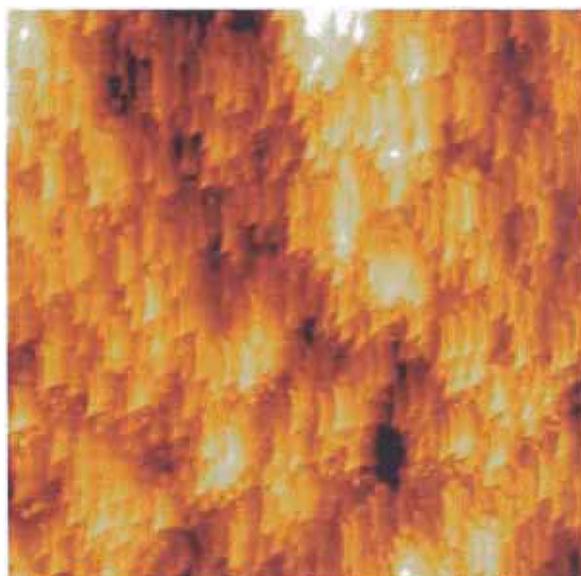


Fig 5.2.1a Electrodo $\text{PbO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}$ sin Tritón X-100

ELECTRODO DE PbO_2 CON TRITON X-100

En la **Fig. 5.2.1b** se muestra la topografía de PbO_2 con Tritón; en esta topografía las estructuras laminares son de pequeñas dimensiones de mayor concentración sin espacios o intersticios de presencia de gases u otras moléculas depositadas

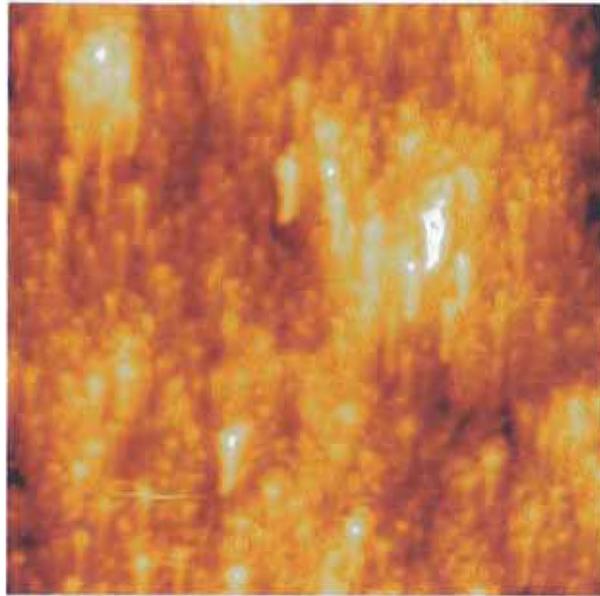


Fig. 5.2.1b Electrodo $\text{PbO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}$ con Tritón X-100

1. AFM, es una técnica de caracterización; que presenta mejores ventajas con respecto a otras tales como SEM o EDX.
2. Una muestra medida por AFM no necesita de un tratamiento y puede ser realizado en un ambiente normal con aire.
3. La técnica AFM no es destructiva y permite demostrar la diferencia que hay entre las morfologías de un compuesto sólido en tres dimensiones.
4. El depósito de PbO_2 formado en presencia del aditivo, tiene una morfología caracterizada por la presencia de partículas pequeñas con un diámetro inferior a 10micras.

5.2.2 Caracterización de Electroodos de PbO_2 por la Técnica SEM.

Experimentalmente se realizaron la caracterización de los 06 depósitos de PbO_2 dopados con y sin bismuto. En la Fig. 5.2.2 a y b, se muestra las imágenes del depósito del electrodo de PbO_2 dopado con Bi (0,433 %) a 250 X y 3500 X, preparados por una solución de acetato de plomo a condiciones de intensidad de 10 mA sin adición de SDS, ver tabla 5.1.3.



Fig. 5.2.2a Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 250 X; I=10 mA

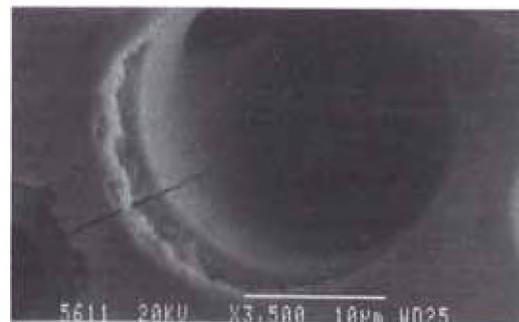


Fig. 5.2.2b Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 3500 X I=10 mA

En la **Fig. 5.2.2. c y d** se muestra el depósito del electrodo de PbO_2 dopado con Bi (0,433 %) a 250 y 3500 X , preparados en solución de acetato de plomo con una intensidad de 5 mA, sin adición de SDS, ver **tabla 5.1.3**.



Fig. 5.2.2c Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 250 X, I= 5 mA

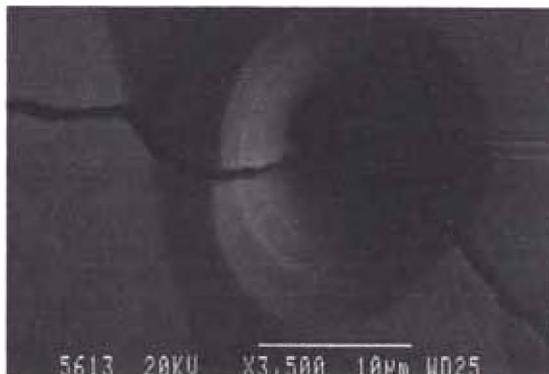


Fig. 5.2.2d Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 3500 X I=5 mA

En la **Fig 5.2.2. e y f**, se muestra el depósito del electrodo de PbO_2 dopado con Bi (0,433 %) a 250 y 3500 X , preparados en solución de acetato de plomo con una intensidad de 2.5 mA, sin adición de SDS ver **tabla 5.1.3**.

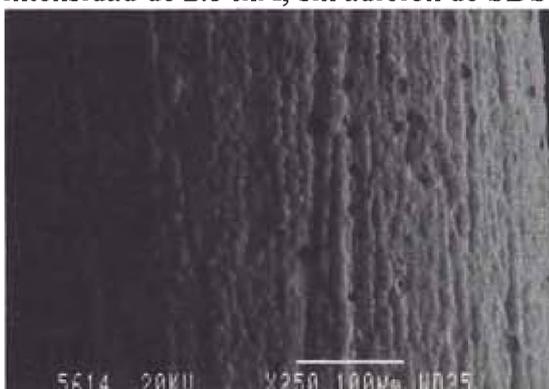


Fig. 5.2.2e Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 250 X, I= 2.5 mA



Fig. 5.2.2f Electrodo PbO_2Bi (0,433 %)/Pt/Ti imagen a 3500 X I= 2.5 mA

Observaciones:

El depósito de los electrodos N° 1, 2 y 3 se va mejorando con la disminución de intensidad; observando una disminución de agujeros vacíos formados sobre toda la superficie en el electrodo N°3.

En la **Fig 5.2.2. g y h**, se muestra el depósito del electrodo de PbO_2 dopado con Bi (1,43 %) a 250 y 3500 X , preparados en solución de acetato de plomo con una intensidad de 10 mA, con adición de SDS (5 mg) ver **tabla 5.1.3**.

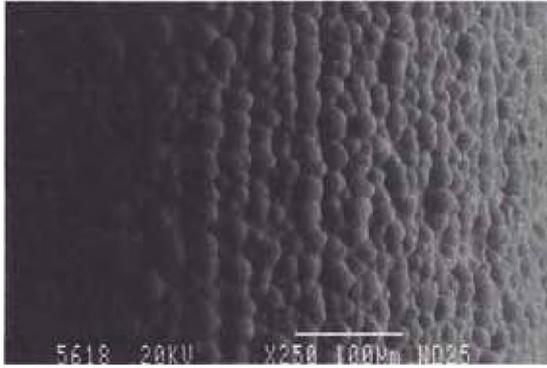


Fig. 5.2.2g Electrodo PbO₂ Bi (1,43 %)/Pt/Ti con 5 mg SDS imagen a 250 X, I=10 mA



Fig. 5.2.2h Electrodo PbO₂ Bi (1,433 %)/Pt/Ti con 5 mg SDS imagen a 3500 X I=10 mA

En la **Fig. 5.2.2. i e j**, se muestra el depósito del electrodo de PbO₂ dopado con Bi (1,9 %) a 250 y 3500 X , preparados en solución de acetato de plomo con una intensidad de 5 mA, con adición de SDS (5 mg) ver **tabla 5.1.3**.

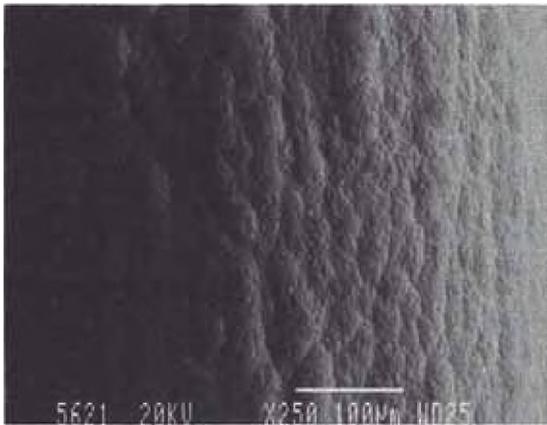


Fig. 5.2.2i Electrodo PbO₂ Bi (1,9 %)/Pt/Ti con 5 mg SDS imagen a 250 X, I=5 mA

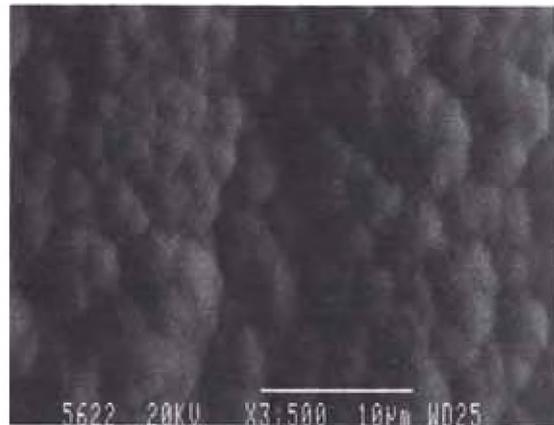


Fig. 5.2.2j Electrodo PbO₂ Bi (1,9 %)/Pt/Ti con 5 mg SDS imagen a 3500 X I= 5 mA

En la **Fig 4.2.2. k y l**, se muestra el depósito del electrodo de PbO₂ dopado con Bi (1,9 %) a 250 y 3500 X , preparados en solución de acetato de plomo con una intensidad de 2.5 mA, con adición de SDS (5mg) ver **tabla 5.1.3**.

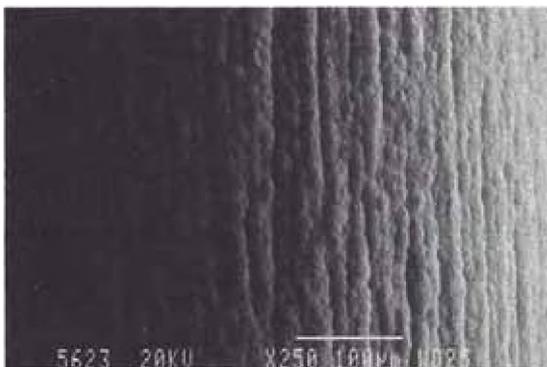


Fig. 5.2.2i Electrodo PbO₂ Bi (1,9 %)/Pt/Ti con 5mg SDS imagen a 250 X, I=2,5 mA

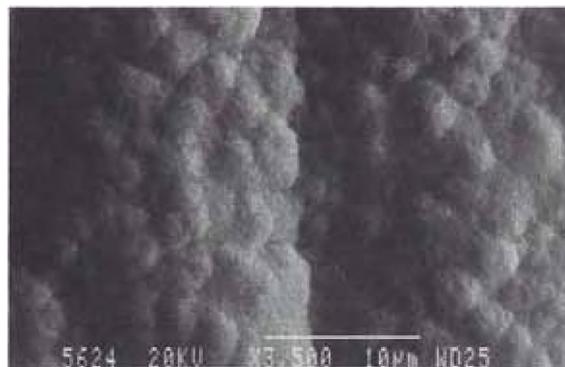


Fig. 5.2.2j Electrodo PbO₂ Bi (1,9 %)/Pt/Ti con 5 mg SDS imagen a 3500 X I=2,5 mA

Los electrodos de PbO_2 dopados con bismutos se modificaron con SDS mejorando el depósito; de igual manera a baja intensidad el depósito es mucho mejor observado.

5.2.3 Caracterización de Electrodo de PbO_2 dopados con Bismuto por la Técnica Microscopia de Barrido Electrónica EDX

En esta técnica se demuestra el porcentaje de la presencia del bismuto en los depósitos de PbO_2 .

A continuación se tiene en la Fig. 5.2.3 a, que para el depósito del electrodo N°5 de PbO_2Bi (1,9 %)/Pt/Ti con SDS (5 mg) se observa mayor la presencia de bismuto ver cuadro de resultados **Tabla 5.2.3 a**.

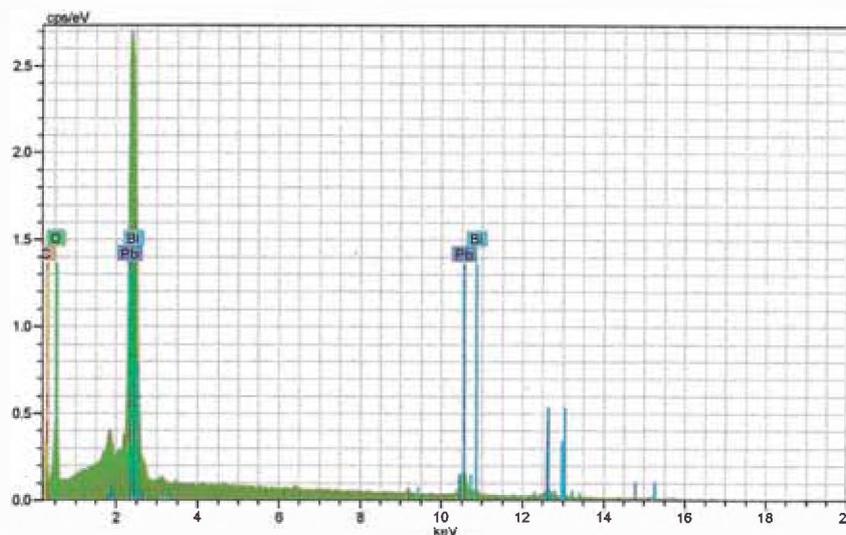


Fig. 5.2.3 a EDX del electrodo $PbO_2Bi(1.9\%)/Pt/Ti$ con SDS (5mg)

Tabla 5.2.3 a Resultados de 1,9 % de presencia de Bismutos y Plomo en ele electrodo N°5 de la **Tabla 5.1.3**

Elemento	Neto	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Error [%]
Plomo	35211	48.93	49.63	2.5
Bismuto	12084	17.13	16.36	1.7
Oxigeno	4245	32.55	34.01	8.1
Total :		98.61 %		

En la Fig. 5.2.3 b, Se tiene el EDX para el depósito del electrodo N°4 de PbO_2Bi (1,43 %)/Pt/Ti con SDS (5 mg) observando hay menos cantidad de bismuto, ver cuadro de resultados **Tabla 5.2.3b**.

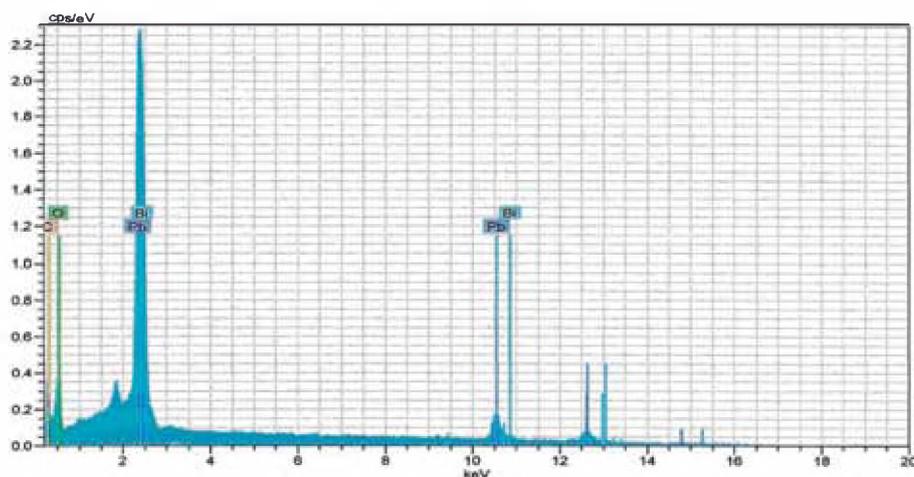


Fig. 5.2.3 b EDX de Electrodo de PbO_2Bi (1.43 %)/Pt/Ti con SDS (5 mg)

Tabla 5.2.3 b Resultados de 1,43 % de presencia de Bismuto y Plomo en el electrodo N°5 de la **Tabla 5.1.3**

Elemento	Neto	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Error [%]
Plomo	45147	43.81	48.08	2.2
Bismuto	15891	13.67	15.20	1.4
Oxigeno	5458	33.64	36.72	7.6
	Total	91.1 %		

Los gráficos obtenidos por EDX muestran la presencia de Plomo y Bismuto y se observa claramente los porcentajes de Bismutos son casi proporcionales a los valores de % de Bi teóricos en la preparación de estos electrodos.

6. CONCLUSIONES

1. En la revisión bibliográfica, se muestra que los electrodos de PbO_2 dopados con nanoparticulas de ZrO_2 , y Co_3O_4 respecto a los electrodos de PbO_2 puros presentan mayor rendimiento en la degradación de los compuestos orgánicos, esto debido a la naturaleza del ión dopante y al medio ácido en el cual se realiza la electrodeposición. También se muestran que la adición de estas nanoparticulas según las propiedades fisicoquímicas de estos permiten incorporar mejor los depósitos de los cristales de PbO_2 .

Se realizaron investigaciones de autores que se sostiene que la estabilidad del electrodo PbO_2 de tipo Beta es más estable en medio ácido.

2. La adición de aditivos como Triton X-100, SDS y otros, permiten que los depósitos sean más compactos y de granos más finos sin espacios o intersticios originados por la producción de oxígeno durante la electrodeposición, esto también va depender de los condiciones que se dan durante los electrodeposiciones.

3. En la **Tabla 4.1.2** se muestra que los depósitos de $\text{PbO}_2/\text{Pt}/\text{Ti}$, incrementa cuando se utiliza el aditivo Tritón X-100, este efecto aditivo permite la humectabilidad del electrodo para los depósitos de PbO_2 , así como también en la **Tabla 4.1.3** se muestra que para depósitos de electrodos dopados $\text{PbO}_2\text{Bi}/\text{Pt}/\text{Ti}$ es mayor los depósitos si la intensidad de corriente aumenta pero cabe mencionar que sus depósitos no son uniformes cuando aumenta la intensidad de corriente.

4. Experimentalmente también se pudo comprobar en **cuadro 4.1.1** que los depósitos de $\text{PbO}_2/\text{Co}/\text{Ti}$ presentan mayores depósitos respecto a los demás electrodos de PbO_2 preparados, pero su deposición no es compacta y homogénea, también cabe mencionar que el tiempo de vida de estos electrodos disminuye debido a que la adhesión de los depósitos de PbO_2 son débiles, se comprobó realizando electrólisis para la generación del ión hipoclorito.

5. Las técnicas AFM y SEM muestran una morfología mejor para los electrodos que son depositados en presencia de un surfactante, así como también la técnica EDX determina la presencia del ión dopante durante los depósitos de PbO_2 dopado con Bismuto.

7. RECOMENDACIONES

1. Para realizar los depósitos de electrodos de PbO_2 , es necesario hacer una limpieza de las placas metálicas ya que estas pueden estar contaminadas con algunas sustancias del medio ambiente, así como también la manipulación puede arrastrar estas sustancias.
2. Para depósitos de PbO_2 , es necesario utilizar pequeñas intensidades de corriente para que la distribución de los electrones sean dadas de forma más lenta.
3. Durante la electrodeposición utilizar un aditivo o surfactante que permita que los átomos puedan desplazarse en forma constante y continua para que los depósitos sean homogéneos y no permita espacios vacíos en la estructura cristalina.
4. Utilizar electrodos dopados de PbO_2 , para la electro oxidación de sustancias orgánicas que son más estables y tienen mayor tiempo de vida.

8. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Yingwu Yao, Manman Zhao, Chunmei Zhao, Haijun Zhang Electrochemical Surface Technology Research Laboratory, Tianjin 300130, China School of Architecture and Art Design, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China. 20 January 2014, Volume 17 Pages 453–459.
- 2) A.B. Velichenko, V.A. Knysh, T.V. Luk yanenko, Yu.A. Velichenko, D. Devilliers, “Electrodeposition $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{PbO}_2\text{-ZrO}_2$ and its physicochemical properties” 5 January 2012, Volume 131, Issue 3, Pag. 686, 693.
- 3) Jun Zhao, Chengzhu Zhu, Jun Lu, Caiju Hu, Shuchuan Peng, Tianhu Chen. “Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ electrode”. 1 February 2014, Electrochimica- Acta, Volume 118, Pages 169-175.
- 4) Yuanyuan Dan, Haiyan Lu, Xiaolei Liu, Haibo Lin y Jingzhe Zhao. “Ti/ PbO_2 /nano- Co_3O_4 composite electrode material for electrocatalysis of O_2 evolution in alkaline solution”. February 2011, Volume 36, Issue 3, Pages 1949–1954.
- 5) A. Fernandez, M.J. Pacheco, D. Santos L. Ciríaco, A. López. “Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/ PbO_2 , Ti/Pt/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ and Si/BDD”. 27 April 2014, Volumen 148–149, Pag. 288–294.
- 6) Xiaoyue Duan, Fang Ma, Zhongxin Yuan, Limin Chang, Xintong Jin, “Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO_2 anode”. School of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China. January 2013, Volume 44, Issue 1, Pag. 95–102.
- 7) Limin Chang, Ying Zhou, Xiaoyue Duan, Wei Liu, Dongduo Xu. “Preparation and characterization of carbon nanotube and Bi co-doped PbO_2 electrode” Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 1 April 2014.
- 8) Jesús Iniestra Valcárcel “Oxidación Electroquímica de Metanol y Fenol sobre electrodo de Dióxido de Plomo Puro y Dopado, Aplicación al Tratamiento de Aguas Residuales”. Universidad de Alicante, departamento Química Física, 9 de julio 1999.
- 9) M. j. Ayora. A. Domínguez-Vidal “Técnicas cromatografías” Cap-6, Versión 5. 17 Nov. 2010.
- 10) I.L. Alanis, D.J. Schiffrin. “The influence of mass transfer on the mechanism of electropolishing of nickel in aqueous sulphuric acid”. July 1982, Volume 27, Issue 7, Pag. 837–845.
- 11) Z. A. Mahmud (1), D. Stoklosa (1), G. Montiel (1), J. Pina (1), G. Gordillo (2), P. C. Tulio. “Efecto de la adición de partículas de CSi al baño de ZnNi sobre las propiedades de los depósitos”. Iberomet XI X Conamet/Sam, 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.

de los depósitos”. Iberomet XI X Conamet/Sam, 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, CHILE.

12) Md. Sayem Alam V. Nareshkumar, N. Vijayakumar, K. Madhavan, Asit Barandal. “Effect of additives on the cloud point of mixed surfactant (non-ionic Triton X-114+ cationic Gemini 16-6-16) solutions# June 2014, Volume N°194, Pag 206-211.

13) R. Inguanta F. Vergottini, G. Ferrara, S. Piazza, C. Sunseri “ Efect of temperature on the growth of α - PbO₂ nanostructures” 1 December 2010, Volume 55, Issue 28, Pages 8556-8562.

14) Xiaoyue Duan Fang Ma, Zhongxin Yuan, Limin Chang, Xintong Jin. “Lauryl, benzene sulfonic acid sodium- carbon nanotube-modified PbO₂ electrode for the degradation of 4-chlorophenol”. August 2012, Volume 76, 1, Pages 333-343.

15) María Milagros Laz Pavón
Tesis “Comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones acuosas de iones perclorato, cloruro y fosfato, y en presencia de inhibidores de su corrosión”
Curso Año 1992/93, Ciencias y Tecnologías.

16) Reynaldo Ortiz R. Yris Martínez. Ricardo Hernández.
“Técnicas Electro analíticas “Parte II Voltamperometria Mérida – 2006.

17) Wiley Blackwel “Electroquímica aplicada de compuestos y reacciones 2”.
Electroanálisis 01 Octubre 2012.

18) Hwang, B. J.; Santhanam, R.; et al. Electroanálisis 2002, 14, 363.

19) D. Devilliers, M.T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac, N. Lequeux. “Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide”. Journal of Electroanalytical Chemistry 1 December 2004, Volume 573, Issue2, Pages 227-239.

20) P Lailier, F Zaninotto, S Nivet, L Torcheux, J.-F Sarrau, J.-P Vaurijoux, Devilliers
“Study of the softening of the positive active-mass in valve- regulated lead-acid batteries for electric-vehicle applications”. Journal of Power Sources, March 1999, Volume 78, Issues 1-2 Pages 204-213.

21) M.E. Hyde, R.M.J. Jacobs, R.G. Compton; J. Phys. Chem. B 108 (2004) 6381.

22) Beck, F. J. Electroanal. Chem. 1975, Volume 65, Pag. 231

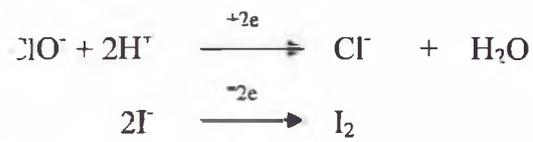
23) A. Campbell, L. M. Peter, J. Electroanal. Chem.1991, 36-185.

24) A. B. Velichenko, E. A. Baranova, D. V. Girenko, R. Amadell, S. V. Kovalev and F.I. Danilo; Russ. J. Electro. Chem. Año 2003, Vol. 39, N°.6, Pages 615-621.

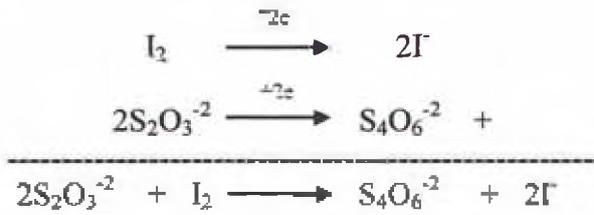
25) Yusairie, Mohd, Derek Pletcher, Electro.Chem, Acta 52 (Año 2006), Pages 786-793.

- 26) M. Ghaemi, E. Ghafouri, J. Neshati, "Influence of the nonionic surfactant Triton X-100 on electrocrystallization and electrochemical performance of lead dioxide electrode " 19 June 2006, Volume 157, Issue 1, Pages 550-562.
- 27) Testa B, Krämer S. "The biochemistry of drugs metabolism-an introduction Part 1. Principles and Overview", Año 2006 Helvetica Chem. Acta 3:1059.
- 28) Abayomi O. "Molecular strategies of microbial adaptation to xenobiotics in natural environment ". Año 2007, Biotech .Mol. Rev. 2 pages 1-13.
- 29) Mason C. "Biology of Freshwater Pollution", 4th Ed. Pearson Education, Lognman London, Año 2002, Pages 2-71.
- 30) Gibson J, Harwood CS. "Metabolic diversity in aromatic compound utilization by anaerobic microbes". Año 2002 Rev. Microbiol 56: Pages 345–369.
- 31) Aihara J. "Why nitroaromatic compounds are stable". (Año1992). Sci. Am. 266: pages 62–68.
- 32) Vance y Levin, 1984 and Roldan et al., 2008. "Structural features of nitroaromatics that determine mutagenic activity in Salmonella typhimurium". Environ. Mutat. 6: Pages 797-811.
- 33) Reinado- Pérez, 2005 and; Roldan et al., 2008; Luckenbach y Epel, 2005; Spain, 1995.
- 34) Chamberlain RE "Chemotherapeutic properties of prominent nitrofurans. J. Antimicrob". Año1976. Chemother. 2: Pages 325- 360.
- 35) Marvin–Sikkema FD and Bont JAM "Degradation of nitroaromatic compounds by microorganisms". Año 1994. Appl. Microbiol. Biotech. 42: Pages. 499–507.
- 36) A. La Rosa Toro Gómez; Miguel Ponce Vargas; Eduardo Medina
"Preparación y caracterización de nuevos electrodos nanoestructurados de Ti/Co₃O₄-RuO₂ enero/marzo 2011.Rev. Soc. Quím. Perú Vol.77 N°1 Lima .415587 L. MNKUY.
- 37) K. Rajeshwar, J.G. Ibañez, G.M. Swain, J. of Appl. Electrochem. 24(1994)1077
- 38) Luis Adrian Holguin y Henry Reyes Pineda. "Comportamiento hidrodinámico de un reactor electroquímico para recuperar residuos en la fabricación de películas semiconductoras" ISSN 0121-1129 Fecha de Recepción: 2013-03-13 Fecha de aprobación: 2013-04-30.
- 37) Shuang Song, Liyong Zhan, Zhiqiao He, Lili Lin, Jinjun Tu, Zhehao Zhang, Lejin Xu. "Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂–Sb/PbO₂ electrodes". 15 March 2010, Volume 175, Issue 1–3, Pages 614–621.

Antes de La Titulación:



En la Titulación:



La cantidad de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gastado es igual a la cantidad de I_2 generado.