# Caracterización de ánodos de PtPdO<sub>x</sub> y RuO<sub>2</sub> usados en una celda electroquímica para la eliminación del cloruro de metiltionina en una solución sintética

Eloy Isarain<sup>1\*</sup>, Juan M. Peralta-Hernández<sup>1</sup>, Ricardo Guerra<sup>1</sup>, Morales-Ortiz Ulises<sup>2</sup>

Fechas de recepción: 11 de julio de 2012 – Fecha de aprobación: 24 de agosto de 2012

### RESUMEN

Mediante la técnica de los cloruros metálicos y por descomposición térmica se prepararon y activaron electrodos de óxidos platino-paladio (PtPdO<sub>x</sub>) y rutenio (RuO<sub>2</sub>) sobre mallas de titanio. Los materiales fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X para determinar la homogeneidad del depósito y el análisis elemental. Así como también fueron realizadas pruebas voltamperométricas para determinar la pasivación de los materiales catalíticos. Mediante la técnica de voltamperometría cíclica se establecieron los potenciales de oxidación para una solución sintética conteniendo fenol. Los ensayos realizados en la celda electroquímica mostraron mayor eliminación del color del cloruro de metiltionina en medio ácido que en medio neutro, con un mayor consumo energético para el ánodo de PtPdO<sub>x</sub> que el de RuO<sub>2</sub>.

*Palabras clave:* Ánodos dimensionalmente estables, Eliminación de color, Oxidación anódica, Consumo energético, Voltamperometría cíclica.

## Characterization of PtPdO<sub>x</sub> and RuO<sub>2</sub> anodes in an electrochemical cell used for the removal of methylthioninium chloride in a synthetic solution

## ABSTRACT

Platinum-palladium and ruthenium electrodes oxides were prepared and activated on a titanium mesh with metal chlorides and the technique of thermal decomposition. The electrodes were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction to determine the homogeneity of the deposit and the elemental analysis. Voltammetric tests were also performed to determine the passivation of the materials. Oxidation potentials of a synthetic solution containing phenol were established using cyclic voltammetry. The tests performed in the electrochemical cell showed a greater methylthioninium chloride removal in acid medium than in neutral medium and higher energy consumption with the  $PtPdO_x$  anode than that of  $RuO_2$ .

Key Words: Dimensionally stable anode, Color removal, Anodic oxidation, Energy consumption, Cyclic voltammetry.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC), Departamento de Investigación Ambiental Omega-201, Fraccionamiento Industrial Delta. León, 37545, Guanajuato, México.

<sup>\*</sup> Correo electrónico: echavez@ciatec.mx Tel.: +52-4777100011, ext.: 1508, URL: http://www.ciatec.mx

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186, México, DF. CP. 09340

**Nota:** El período de discusión está abierto hasta el 1° de marzo de 2013. Este artículo de investigación es parte de Ingeniería–Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 16, No.2, 2012, ISSN 1665-529-X.

### Introducción

El tratamiento de aguas residuales tiene su origen en la urgente necesidad de disminuir la carga contaminante a la cual están sometidos los cuerpos receptores o bien para ser reutilizadas. Actualmente existen muchas tecnologías usadas en el tratamiento de aguas residuales, las que dependen del tipo de efluente y grado de tratamiento requerido para su reutilización. Dentro de estas tecnologías se encuentran los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), como son: ozonización y radiación ultravioleta (O<sub>3</sub>/UV); ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV); electro-Fenton; fotoelectro-Fenton y electro-oxidación esta última mejor conocida como oxidación anódica (OA) la cual puede efectuar una oxidación parcial o total del contaminante (Peralta-Hernández et al. 2009; Isarain-Chávez et al. 2011a).

El uso de la OA, con electrodos recubiertos con metales en su forma oxidada comenzó a usarse en la década de 60's. Su inventor fue Henry Beer quien en 1965 obtuvo la patente de esta clase de electrodos, denominándose como ánodos dimensionalmente estables (por sus siglas en inglés DSA).

En los últimos años, se han estudiado una amplia variedad de materiales en la elaboración de electrodos DSA, dentro de los cuales se encuentra el Pt, Pd, Au, Ru, Ir, Sn, etc., en forma dispersa sobre diferentes sustratos. Estos materiales se caracterizan por su alta eficiencia en la eliminación y trasformación de compuestos orgánicos, o bien por la degradación de compuestos altamente tóxicos gracias a su estabilidad, elevados valores de sobre-potencial para la reacción de evolución de oxígeno y bajas resistencias, con la ventaja de ser utilizados en condiciones ácidas, neutras e incluso alcalinas (Papastefanakis *et al.* 2010; Fierro *et al.* 2009; Baglio *et al.* 2008; Polcaro *et al.* 2003; Music' *et al.* 2002).

El uso de electrodos DSA en celdas electroquímicas ha sido documentado en trabajos previos por Szpyrkowicz et al. (2001) reportando eliminaciones superiores al 90% en colorantes, mientras que Cong et al. (2005) alcanza eliminaciones del 60% para el 2 clorofenol. Estudios realizador por Azni y Katayon (2002) utilizando un ánodo de Ti/IrO-PtO con eliminaciones del 98% para el fenol, mientras que Feng *et al.* (2003) utiliza al Ti/Sb-Sn-RuO<sub>2</sub>, Ti/Sb-Sn-RuO<sub>2</sub>-Gd, y Ti- $\beta$ -PbO<sub>2</sub> para el mismo compuesto con mineralizaciones entre el 50 y el 100%. Otros estudios (Zhanga *et al.* 2011) se enfocaron en el empleo de electrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> alcanzando eficiencias del 75% en TOC.

Las reacciones de oxidación presentan pocos estudios

pese a que muchos de los procesos forman parte de la electroquímica tradicional, el mecanismo de oxidación anódica propuesto queda expresado por la oxidación del agua por la reacción (1) con un  $E^{\circ} = 1.23$ V/SHE a 25°C (Marselli *et al.* 2003; Montilla *et al.* 2002).

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (1)

Producido mediante las reacciones monoelectrónicas (reacciones 2 y 3) donde se genera el radical hidroxilo adsorbido <sup>•</sup>OH<sub>(ads)</sub> como intermedio:

$$\begin{array}{l} H_2O \to {}^{\bullet}OH_{(ads)} + H^+ + e^- \qquad (2) \\ {}^{\bullet}OH_{(ads)} \to {}^{1}\!\!\!/_2O_2 + H^+ + e^- \qquad (3) \end{array}$$

Estos ánodos DSA poseen valores de eficiencia y oxidación intermedios siendo empleados en procesos muy particulares.

El proceso se da por la descarga del  $H_2O$  en medio ácido sobre la superficie del ánodo metálico (M) generando al radical hidroxilo adsorbido M(<sup>•</sup>OH) (reacción 4), generando el óxido metálico MO (superóxido) por la reacción 5 (Fierroa *et al.* 2009; Panizza *et al.* 2009).

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{M} &+ \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} &\rightarrow \mathrm{M}(^{\bullet}\mathrm{OH}) &+ \mathrm{H}^{+} &+ e^{-} & (4) \\ \mathrm{M}(^{\bullet}\mathrm{OH}) &\rightarrow \mathrm{MO} &+ \mathrm{H}^{+} &+ e^{-} & (5) \end{array}$$

Produciéndose las especies fisisorbida M( $^{\circ}$ OH) y la químisorbida MO. En ausencia de materia orgánica, ambas especies originan O<sub>2</sub> (reacciones 6 y 7).

En presencia de materia orgánica R la especie químisorbida genera especies parcialmente oxidadas RO (reacción 8) (Fierroa *et al.* 2009; Panizza *et al.* 2009).

$$R + MO \rightarrow RO + M$$
 (8)

Los ánodos no activos poseen una presencia baja de  $M(^{\bullet}OH)$  cuando la reacción 5 es más rápida que la reacción 4. Por el contrario, la combustión electroquímica se efectúa en ánodos con una elevada concentración de radicales  $^{\circ}OH$  al ser despreciable la velocidad de la reacción 4. La eficiencia de corriente de conversión queda expresada por la reacción 8. La combustión electroquímica ocurre vía hidroxilación o deshidrogenación de los compuestos orgánicos R o R'H con las especies  $M(^{\circ}OH)$  (reacciones 9 y 10). El  $O_2$  del medio reacciona con el radical orgánico R' $^{\circ}$ , generando el radical peroxilo R'OO $^{\circ}$  por la reacción

11, el cual toma un átomo de hidrógeno de otro contaminante R''H según la reacción 12. Así los hidroperóxidos R'OOH rompen su estructura molecular para dar origen a otros intermedios desatándose reacciones en cadena hasta obtener iones inorgánicos, agua y CO<sub>2</sub> (Panizza *et al.* 2009).

$$R + M(^{\bullet}OH) \rightarrow ROH^{\bullet} + M$$
 (9)

$$\mathbf{R}^{\mathbf{Y}}\mathbf{H} + \mathbf{M}(^{\bullet}\mathbf{O}\mathbf{H}) \rightarrow \mathbf{R}^{\mathbf{Y}} + \mathbf{M} + \mathbf{H}_{2}\mathbf{O} \quad (10)$$
$$\mathbf{R}^{\mathbf{Y}} + \mathbf{O}_{\mathbf{Y}} \rightarrow \mathbf{R}\mathbf{O}\mathbf{O}^{\bullet} \quad (11)$$

$$R^{*}OO + R^{*}H \rightarrow R^{*}OOH + R^{*}$$
(11)

Es importante mencionar que la velocidad de las reacciones heterogéneas electródicas es función de la transferencia de materia hacia el electrodo, la intensidad de corriente, la temperatura y el pH.

#### Metodología

## **Reactivos y equipos**

La celda se alimentó con una solución conteniendo 20 mg L<sup>-1</sup> de cloruro de metiltionina ( $C_{16}H_{18}CIN_3S$ ) con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M como electrolito soporte a pH de 2.8 y 25 °C con una conductividad de 25 mS cm<sup>-2</sup>. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua Millipore (Elix). Las pruebas de oxidación de fenol (200 y 1000 mg L<sup>-1</sup>) fueron por voltamperometría cíclica con un Autolab 302N y de interface un software Volta Master 4. El color fue seguido por un colorímetro HANNA HI93727 en unidades Pt-Co. La caracterización de los materiales electródicos Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub> fue realizado mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos-X

(XRD-Siemens D500).

#### Celda electroquímica

La celda electrolítica es de cristal acrílico con un volumen de 500 mL, de forma cilíndrica (300 mm x 63 mm d.i). Como ánodos se utilizaron electrodos intercambiables de Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> o Ti/PtPdO<sub>x</sub>, estos dos últimos fueron recubiertos por la técnica de los cloruros de los metales nobles involucrados, y activados por descomposición térmica (Papastefanakis et al. 2010; Morales et al. 2006), el cátodo fue un cilindro de grafito de 36 cm<sup>2</sup> con una relación ánodo/cátodo de 4:1. Los experimentos se realizaron en condiciones galvanostáticas por Laboratory DC power supply Model: GRP-3060D con configuración eléctrica monopolar operando a intensidad de corriente constante e independiente para cada par de electrodos a régimen de flujo flow-by, operando a modo batch. La turbulencia es suministrada por una bomba de diafragma independiente de la alimentación. La Fig. 1 a y b, muestra la celda y el montaje del sistema. En las pruebas de eliminación del color se aplicó una intensidad de corriente de 0.5, 0.8, 1 y 6 A para el Ti/RuO<sub>2</sub> y el Ti/PtPdO<sub>x</sub>, mientras que para el Ti fue de 0.1, 0.25 y 0.5 A, muestreando cada 10 min durante 2 h. Los potenciales de oxidación del fenol fueron determinados mediante voltamperometría cíclica, sobre los electrodos de Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> v Ti/PtPdO<sub>x</sub>, como contraelectrodo fue el grafito y de referencia fue un SCE.



Figura 1. Esquema a) de la celda electroquímica y b) del sistema de electro-oxidación

|--|

SF	EM electrodo Ti/l	RuO <sub>2</sub>	SEM electrodo Ti/PtPdO <sub>x</sub>				
Elemento	Elemento %	Atómico %	Elemento	Elemento %	Atómico %		
С	13.5	32.2	С	38.1	56.7		
0	21.3	38.2	0	32.1	35.7		
Mg	0.36	0.42	S	0.23	0.13		
Al	0.10	0.10	Cl	2.2	1.2		
Si	0.4	0.4	Ti	12.3	4.6		
S	0.18	0.16	Fe	0.78	0.25		
Ti	32.6	19.5	Pd	1.2	0.2		
Ru	31.5	8.9	Pt	12.9	1.2		
Total	100	100	Total	100	100		

Tabla 1. Análisis elemental del Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub> por SEM.

## Discusión de resultados

## Caracterización de los electrodos

Los materiales electródicos fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. El análisis elemental por microscopia electrónica para el Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub> se muestra en la tabla 1.

En las Figs. 2a y 2b se aprecia que el recubrimiento de RuO<sub>2</sub> no posee uniformidad, con imperfecciones tipo hojuelas que pueden llegar a desprenderse del soporte. Estas hojuelas poseen un espesor promedio entre los 467 hasta los 817 µm. La fase cubierta sin hojuelas, presenta grumos e irregularidades comprendidas entre los 18 a los 30 µm, atribuidas al número de capas aplicadas sobre el sustrato (Fig. 2c), estas características concuerdan por lo reportado por Terezo et al. (2002). Mientras que el depósito de Ti/PtPdO<sub>x</sub> presenta una mayor uniformidad (Fig. 2d), sin hojuelas o desprendimiento de capas, con una menor formación de grumos comprendidos entre los 10 y 12 µm.

En el análisis por SEM se observa que las especies  $Ti/PtPdO_x$  se encuentran perfectamente distribuidas con grumos más finos y pequeños, proporcionando una mayor área de contacto, lo cual garantiza una superfície uniforme, caso contrario para el RuO<sub>2</sub> con una rugosidad tosca, la cual reduce el área

activa.

Caracterización por difracción de rayos X para el  $RuO_2$  y PtPdO<sub>x</sub>

Los espectros por SEM de los electrodos de  $RuO_2$  y PtPdO<sub>x</sub> se aprecian en las Figs. 3a y 3b, en ambas figuras se observa picos bien definidos para el Ti/RuO<sub>2</sub> así como para el Ti/PtPdO<sub>x</sub>. Siendo la señal menos intensa para el PtPdO<sub>x</sub>, con presencia de cloro que no es de extrañar debido a la técnica de los cloruros con la cual fue preparado (Terezo *et al.* 2002).

Las pruebas por difracción de rayos X se muestran en las Figs. 3c y 3d, apreciándose para el RuO<sub>2</sub> (Fig. 3c), picos bien definidos, los cuales son asociados a una estructura cristalográfica tetragonal, y el resto de la señal corresponde a residuos metálicos de la especie Ru. El tamaño del cristal para el RuO<sub>2</sub> calculado (20-28.5°) representa la posición (110), y valores de 13 nm los cuales están cercanos a los valores reportados por Cruz et al. (2011) y Baglio et al. (2008). Mientras que la especie PtPdO<sub>x</sub> (Fig 3d) muestra picos bien definidos confirmando su estado de oxidación y la posible formación de una aleación dada la temperatura de activación por descomposición térmica a 450 °C, lo cual concuerda con los resultados reportados por Castillo et al. (2008).



Figura 2. SEM de los electrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub> (aclarar a), b), c) y d) a qué electrodos corresponden)

## Pruebas voltamperométricas

Los ensayos realizados sobre el Ti en una solución de Na2SO4 1 M a pH 3, con un contra electrodo (EC) de grafito y un electrodo de referencia (ER) de SCE, a 5 ciclos y una velocidad de barrido ( $\nu$ ) de 50 mV s<sup>-1</sup> demuestran que a potenciales mayores a 4 V se tiene un incremento en la densidad de corriente durante el primer ciclo, en los siguientes ciclos la densidad de corriente decae por a la formación de una capa de óxido de titanio, la cual es poco conductora originando una resistencia al paso de corriente, fenómeno conocido como estado desactivado o pasivación.

Mientras que las pruebas sobre los electrodos de

Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub> (Fig. 4) mostraron que a potenciales mayores a 1.1 V, sobre el RuO<sub>2</sub> se efectúa la evolución de O<sub>2</sub> conforme a las reacciones 6 y 7, con un incremento en la densidad de corriente. A potenciales superiores a los 7 V, el recubrimiento no presentó disolución del sustrato ni decapado, manteniendo un comportamiento estable.

Para el electrodo de Ti/PtPdO<sub>x</sub> se tiene una ventana electro activa más amplia al presentar la evolución del  $O_2$  a potenciales mayores a 1.3 V, con un comportamiento similar al electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>, pero alcanzando una mayor densidad de corriente.



Figura 3. Microscopia electrónica de barrido y difracción de Rayos X de los electrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/PtPdO<sub>x</sub>



Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PtPdO<sub>x</sub>, CE: grafito, RE: SCE

Esto resultados demuestran que los materiales recubiertos pueden resistir potenciales mayores a 5 V, sin que se vea afectado su funcionamiento para efectuar oxidación anódica.

### Potenciales de oxidación para el fenol

El potencial de oxidación del fenol fue determinado por la voltamperometría cíclica en una solución conteniendo 200 y 1000 mg L<sup>-1</sup> de fenol, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M a pH 3, WE: Ti/RuO<sub>2</sub>, CE: grafito, RE: SCE, v = 50mV s<sup>-1</sup>, ventana de -2000 a 1000 y 1500, con un pico de oxidación a los 1065 mV para el RuO<sub>2</sub>, antes de 1000 mV no hay señal alguna y a valores de 1200 mV el comportamiento corresponde a la evolución de oxígeno, estos valores se acercan a lo reportado por Papastefanakis et al. (2010) el cual utilizó HClO<sub>4</sub> 1 M como electrolito soporte.

A diferencia del electrodo de  $RuO_2$ , el potencial de oxidación para el fenol sobre el  $PtPdO_x$  bajo las mismas condiciones se encuentra a 1100 mV, con la formación de un segundo pico en reducción a 250 mV, que corresponde a un intermedio sobre el material electródico.

También se observó que el potencial de oxidación del fenol es independiente de la concentración y este siempre se efectuará al potencial anteriormente mencionado.

## Eliminación del color

Para el electrodo de Ti se ensayaron tres intensidad de corriente de 0.1, 0.25 y 0.5 A, ya que a intensidades mayores a 1 A, se pasiva el material. Al aplicar una corriente de 0.1 A se consiguió una eliminación de

color del 14.5%, y a 0.5 A fue de 36.4%, en 2 horas de electrolisis. Mientras que a corrientes de 0.25 A, se alcanza un 47.3%. Bajo dichas condiciones el Ti presentó una paulatina pasivación a los 70 min de electrolisis al aplicar 0.5 A, la cual se vio reflejada en un incremento de la tensión de celda.

La menor eficiencia se obtuvo a intensidades de 0.1 y 0.5 A. En el primer caso la intensidad de corriente no fue suficiente para efectuar la oxidación del compuesto y en el segundo caso el exceso de corriente provoco la formación de una capa de óxido de titanio que impide el libre tránsito de electrones. A corrientes de 0.25 A, la pasivación se presentó de manera paulatina, aumentando la tensión de celda en un 74% durante los primeros 40 min, permitiendo la oxidación del compuesto (tabla 2).

Para el electrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> se ensayaron cuatro intensidades de corriente. La menos eficiente fue a 0.5 A, con eliminaciones del 16.4%, y a 6 A, fue del 89%, mientras que a corrientes de 0.85 y 1.0 A, fueron del 12.7 y del 32.7% respectivamente. A los 120 min la celda presentó una caída en la tensión de celda de 0.9 Volts.

La tabla 2 muestra que para el Ti/PtPdO<sub>x</sub>, se alcanza una eliminación del 95% operando a 6 A y a 0.5 A fue del 72%. En el primer caso se consiguen eliminaciones del 92% en sólo 80 min, lo cual se traduce en un ahorro energético. Esto pone de manifiesto que el Ti/PtPdO<sub>x</sub> es un excelente recubrimiento que ayuda a oxidar de manera más eficiente al colorante, presentando una caída en la tensión de celda de 1.9 Volts.

Tabla 2. Disminución del color y porcentaje de eliminación con tres diferentes ánodos.										
	Titanio 0.25 A			Ti/RuO <sub>2</sub> 6 A			Ti/PtPdO <sub>x</sub> 6 A			
Tiempo (min)	Color (Pt-Co)	Remoción %	Ecell (V)	Color (Pt-Co)	Remoción %	Ecell (V)	Color (Pt-Co)	Remoción %	Ecell (V)	
0	550	0	10	550	0	7.6	550	0	9.6	
10	530	3.6	16.5	520	5.5	6.8	380	30.9	9.4	
20	510	7.3	17	490	10.9	6.7	260	52.7	9.1	
30	490	10.9	17.1	450	18.2	6.6	190	65.5	8.8	
40	460	16.4	17.4	400	27.3	6.6	150	72.7	7.3	
50	440	20	17.7	290	47.3	6.6	110	80	7.9	
60	420	23.6	18.5	210	61.8	6.6	80	85.5	7.8	
70	400	27.3	19.7	180	67.3	6.6	70	87.3	7.7	
80	390	29.1	21.8	130	76.4	6.5	40	92.7	7.7	
90	380	30.9	25.4	110	80	6.5	30	94.5	7.7	
120	290	47.3	31.2	60	89.1	6.5	30	94.5	7.7	

Isarain et al / Ingeniería 16-2 (2012) 131-140

#### Comparación entre la condición ácida y neutra

Con el fin de evaluar la influencia del pH, se realizaron experimentos en condiciones ácidas y neutras. Los valores mostrados en la tabla 3 evidencian que a pH 3 la eliminación del color es ligeramente mayor que a pH 7 para el Ti/RuO<sub>2</sub> y para el Ti/PtPdO<sub>x</sub>, lo cual concuerda con estudios previos reportando mayores eficiencias a pH ácido que a valores neutros, y con eliminaciones máximas a pH alcalinos (Brillas *et al.* 2009).

Esta disminución puede ser atribuida a la generación de la especie  ${}^{\circ}OH$  la cual conduce a la formación de oxidantes débiles como los iones  $S_2O_8{}^{2-}$  de los iones  $SO_4{}^{2-}$  del electrolito soporte conforme la reacción 13 (Isarain-Chávez *et al.* 2011b).

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$$
 (13)

Así como la contribución del  $H_2O_2$  generado en la disolución producto de la reacción 14, y la contribución del radical hidroperoxil el cual posee un menor poder oxidante que el radical hidroxilo (reacción 15)

$$\begin{array}{ccc} 2^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 & (14) \\ H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2 {}^{\bullet} + H_2O & (15) \end{array}$$

Las caídas de potencial para el Ti/RuO<sub>2</sub> y el Ti/PtPdO<sub>x</sub> en medio ácido y neutro no difieren significativamente uno de otro. Mientras que el Ti presentó una tensión de celda de 10 hasta 31.2 V a una intensidad de 0.25 A, con una resistencia de 124.8 Ohms al final de la electrólisis. Para el RuO<sub>2</sub> se tuvo una resistencia entre 1.08 - 1.26 Ohms y para el PtPdO<sub>x</sub> fue de 1.28 a 1.6 Ohms.

 Tabla 3. Disminución del color y porcentaje de eliminación en condiciones ácida y neutra.

	* RuO <sub>2</sub> (6 A)		** RuO <sub>2</sub> (6 A)		* Ti/PtPdO <sub>x</sub> (6 A)		** Ti/PtPdO <sub>x</sub> (6 A)	
Tiempo (min)	Remoción %	Ecell (V)	Remoción %	Ecell (V)	Remoción %	Ecell (V)	Remoción %	Ecell (V)
0	0	7.6	0	7.8	0	9.6	0	9
10	5.5	6.8	0	7.5	30.9	9.4	32.7	8.8
20	10.9	6.7	0	7.2	52.7	9.1	43.6	8.6
30	18.2	6.6	7.3	7	65.5	8.8	63.6	8.4
40	27.3	6.6	16.4	6.9	72.7	7.3	70.9	8.4
50	47.3	6.6	34.5	6.7	80	7.9	80	8.3
60	61.8	6.6	43.6	6.7	85.5	7.8	83.6	8.2
70	67.3	6.6	54.5	6.6	87.3	7.7	87.3	8
80	76.4	6.5	60	6.6	92.7	7.7	89.1	7.8
90	80	6.5	70.9	6.6	94.5	7.7	90.9	7.3
120	89.1	6.5	78.2	6.5	94.5	7.7	94.5	7

\_\_\_\_\_\_pH 3

\* pH 7

Sistema	Eliminación %	Tiempo (h)	Corriente (A)	E <sub>final</sub> (V)	E inicial (V)	<u>Д</u> Е (V)	E <sub>C</sub> (kwh/m <sup>3</sup> )
Ti/PtPdO <sub>x</sub>	94.5	2	6	7.7	9.6	-1.9	207.6
Ti/RuO <sub>2</sub>	89.1	2	6	6.5	7.6	-1.1	169.2
Ti	47.3	2	0.25	31.2	10	21.2	20.6

 Tabla 4. Comparación de los sistemas electroquímicos, consumo energético y pasivación.

En la tabla 4 se puede observar que los sistemas que presentaron el valor más alto en términos de eliminación fue el Ti/PtPdO<sub>x</sub> y el Ti/RuO<sub>2</sub>, pero no por ello se ve reflejado en una alta eficiencia, debido al alto consumo energético de 207 y 169 kwh m<sup>-3</sup>, mientras que para el Ti pese a que este material tiene una gran resistencia fue de 20.6 kwh m<sup>-3</sup>. Este consumo energético ( $E_C$ ) fue evaluado por la ecuación 16 adaptada de Isarain-Chávez *et al.* (2011b).

$$E_{C} = \underline{I}_{\underline{X}} \underbrace{Ep}_{\underline{X}} \underline{t} \\ V_{S}$$
(16)

Donde I (A) es la intensidad de corriente aplicada, Ep (V) es el voltaje promedio, t (h) es el tiempo de electrolisis y  $V_S$  (L) es el volumen de la disolución tratada.

En esta misma tabla se aprecia que los electrodos recubiertos presentan el mayor porcentaje de eliminación, mientras que el porcentaje más bajo corresponde al Ti, esto se debe a la capa de óxido de titanio que es poco conductora, fenómeno conocido como pasivación.

El estado de pasivación fue calculado mediante el Efinal menos el E inicial, obteniendo el  $\Delta E$ . Si el sistema presenta un valor negativo se dice que es catalítico. Si el valor de la diferencia es cero, el sistema no se favorece pero tampoco se dificulta. Pero si el valor es positivo y muy alto, significa que el material se pasivo.

#### Conclusiones

Las pruebas voltamperométricas mostraron un aumento en la densidad de corriente sobre Ti/PtPdO<sub>x</sub> y RuO<sub>2</sub> al aplicar potenciales mayores a 1.3 y 1.1 V, respectivamente. A diferencia de los ánodos anteriores en el caso del Ti se observó que a partir de los 4 V decrece la densidad de corriente, lo cual se traduce en una pasivación, por la formación de una capa de óxido no conductora, por lo que este material no es recomendable para efectuar la oxidación anódica por el alto consumo energético.

Para los materiales recubiertos por la fase de  $Ti/PtPdO_x$  y  $RuO_2$  la eliminación de color fue superior al 90% en 180 minutos a 6 A. Esto pone de manifiesto el alto poder oxidativo de estos materiales.

El efecto del pH tiene una tenue influencia en la eficiencia de eliminación para la oxidación anódica, obteniéndose mejores resultados en condiciones ácidas que en condiciones neutras.

#### Bibliografía

Azni I and Katayon S. (2002). Degradation of phenol in wastewater using anolyte produced from electrochemical generation of brine solution. Global Nest: the International Journal, 4, (2-3), 139-144.

Baglio V., Di Blasi A., Denaro T., Antonucci V., Aricò A.S., Ornelas R, Matteucci F., Alonso G., Morales L., Orozco G., Arriaga L.G. (2008). Synthesis, Characterization and Evaluation of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> Electrocatalytic Powders for Oxygen Evolution Reaction. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 11, 105-108.

Brillas E., Sirés I., Oturan M.A. (2009) Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. Chem. Rev, 109, 6570–6631.

Castillo, N., Díaz-Barriga A.,L., Martínez O., M. J., Tenorio-López, J. A., Pérez, R., Conde A. (2008). Microstructural characterization of bimetallic paladium–platinum nanoparticles supported on amorphous silica. Acta Microscopica, 17, (1) 94–100.

Cong Y., Zu-cheng W., Tian-en T. (2005). Dechlorination by combined electrochemical reduction and oxidation. Journal of Zhejiang University Science, 6B (6), 563-568.

Cruz J. C., Baglio V., Siracusano S., Antonucci V., Aricò A. S., Ornelas R., Ortiz-Frade L., Osorio-Monreal G., Durón-Torres S. M., Arriaga L.G. (2011). Preparation and Characterization of RuO<sub>2</sub> Catalysts for Oxygen Evolution

## Isarain et al / Ingeniería 16-2 (2012) 131-140

in a Solid Polymer Electrolyte. International Journal of Electrochemical Science, 6, 6607-6619.

Feng Y.J., Li X.Y. (2003). Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. Water Research, 37, 2399–2407.

Fierroa S., Ouattarab L, Herrera C. E., Passas-Lagosa E., Baltruschatc H., Comninellis C. (2009). Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes. Electrochimica Acta, 54, 2053–2061.

Isarain-Chávez E., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Centellas F., Arias C., Cabot P.L., Brillas E. (2011a). Mineralization of Metoprolol by Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Processes. The Journal Physical Chemistry A, 115, 1234–1242.

Isarain-Chávez E., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Arias C., Garrido J.A., Brillas E. (2011b) Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. Water Research, 45, 4119–4130.

Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P-A., Rodrigo M.A., Comninellis Ch. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 150 (3) D79-D83.

Montilla F., Michaud P.A., Morallón E.Vázquez J.L., Comninellis Ch. (2002). Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. Electrochimica Acta, 45, 3509-3513.

Morales-Ortiz. U., Avila-García. A., Lara C. V. H. (2006). Ruthenium oxide films for selective coatings. Solar Energy Materials & Solar Cell, 90, 832-840.

Music' S., Popovic' S., Maljkovic' M., Furic' K., Gajovic A. (2008). Influence of synthesis procedure on the formation of RuO<sub>2</sub>. Materials Letters, 56 806–811.

Papastefanakis N., Mantzavinos D., Katsaounis A. (2010). DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO<sub>2</sub> anode. Journal of Applied Electrochemistry, 40:729–737.

Peralta-Hernández J.M., Martínez-Huitle C.A., Guzmán-Mar J.L., Hernández-Ramírez A. (2009). Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. Journal of Environmental Engineering and Management, 19(5), 257-265.

Polcaro A.M., Mascia M., Palmas S., Vacca A. (2003). Electrochemical oxidation of phenolic and other organic compounds at boron doped diamond electrodes for wastewater treatment: Effect of mass transfer. Ann. Chim. Rome, 12, 967-976.

Panizza M., and Cerisola G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. Chem. Rev, 109, 6541–6569.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N. (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. Water Research, 35 (9), 2129-2136.

Terezo A.J., Pereira E.C. (2002) Preparation and characterisation of Ti/RuO<sub>2</sub> anodes obtained by sol-gel and conventional routes. Materials Letters, 53, 339–345.

Zhanga F., Li M., Li W., Chuanping F., Jin Y., Guo X., Cui J. (2011). Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. Chemical Engineering Journal, 175, 349–355.

Este documento debe citarse como: Isarain E., Peralta-Hernández J. M., Guerra R., Morales-Ortiz U. (2012). Caracterización de ánodos de PtPdOx y RuO2 usados en una celda electroquímica para la eliminación del cloruro de metiltionina en una solución sintética. Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 16-2, pp 131-140, ISSN 1665-529-X.