



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

**UTILIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES COMO
ELECTROCATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN
DE ÍNDIGO CARMÍN**

TESIS QUE PRESENTA LA
ING. LIDA VIANNEY AGUILAR VARGAS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN CIENCIAS
(QUÍMICA)**

Asesores:

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ
Universidad Autónoma Metropolitana
Departamento de Química
Área de Electroquímica
Unidad Iztapalapa

DR. JAIME SÁNCHEZ VALENTE
Instituto Mexicano del Petróleo
Gerencia de Desarrollo de Materiales y
Productos Químicos

La presente investigación se llevó a cabo con el apoyo económico del
CONACYT
México, Octubre 2014

A Daniel, Sofi y mi madre.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado:

Dra. Adriana Morales Pérez (FES- UNAM)

Dra. Laura Galicia Luis (UAM- I)

Dr. Enrique Lima Muñoz (IIM, UNAM)

Dr. Francisco Tzompantzi Morales (UAM-I)

Dr. Ignacio González Martínez (UAM-I)

Al CONACYT, por la beca otorgada durante la realización de los estudios de doctorado (Beca 298501).

Al Dr. Jaime Sánchez Valente, por su ayuda durante la realización de la síntesis de los materiales y sus aportes durante toda esta investigación.

A mi familia y amigos por ser incondicionales.

De manera especial al profesor Nacho, por la confianza depositada y el apoyo; por enseñarme y ayudarme a crecer como persona y como profesional.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 Antecedentes.....	3
1.1 Hipótesis.....	7
1.2 Objetivos.....	7
CAPÍTULO 2 Generalidades de los Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs).....	8
2.1 Métodos de preparación de las HTs.....	13
2.1.1 Coprecipitación.....	13
2.1.2 El método de sol gel.....	14
2.2 Métodos de inmovilización de la HT.....	15
2.2.1 El método de goteo.....	15
2.2.2 El método de deposición electroforética (DEF).....	15
2.2.3 Inmersión.....	16
CAPÍTULO 3 Caracterización de las HTs.....	17
3.1 Metodología experimental.....	17
3.1.1 Síntesis por coprecipitación.....	17
3.1.2 Síntesis por sol gel.....	17
3.1.3 Caracterización de las HTs.....	18
3.2 Composiciones químicas de las HTs.....	18
CAPÍTULO 4 Caracterización electroquímica de los CPE modificados con HT.....	21
4.1 Metodología experimental.....	21
4.1.1 Preparación de los electrodos.....	22
4.2 Caracterización electroquímica en 0.1 M NaOH.....	22
4.2.1 Comportamiento catódico: reducción de zinc.....	22
4.2.2 Comportamiento anódico: oxidación de hidróxidos.....	35

CAPÍTULO 5 Caracterización de la oxidación de cloruros en CPE modificados con HT.....	41
5.1 Comportamiento electroquímico en 0.1 M NaOH / 0.05 M NaCl.....	41
5.1.1 Estudio variando la concentración de cloruros.....	44
5.2 Comportamiento electroquímico en presencia de índigo carmín.....	47
5.2.1 Comportamiento anódico.....	50
5.2.2 Comportamiento catódico.....	53
CAPÍTULO 6 Estudios de macroelectrólisis.....	57
6.1 Metodología experimental.....	57
6.1.1 Preparación de los electrodos.....	58
<i>Inmovilización mediante goteo</i>	58
<i>Inmovilización mediante deposición electroforética</i>	58
<i>Inmovilización mediante inmersión</i>	59
6.2 Estudio electroquímico.....	59
6.3 Macroelectrólisis.....	64
6.3.1 Estudio cinético.....	68
6.3.2 Determinación de los productos obtenidos.....	70
Conclusiones generales y perspectivas.....	79
Referencias.....	81

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Fórmulas químicas obtenidas por ICP-AES y parámetros de red obtenidos por XRD de los LDH sintetizados en este trabajo.	19
Tabla 6.1. Condiciones impuestas para el estudio de deposición electroforética.	59
Tabla 6.2. Porcentajes de decoloración obtenidos mediante medidas de absorbancia al realizar las electrólisis durante 8 horas en solución 1×10^{-4} M IC/ 0.05 M NaCl.	68
Tabla 6.3. Variables obtenidas para los electrodos que presentan una cinética de decoloración de primer orden. Las hidrotalcitas fueron inmovilizadas sobre ITO por goteo o por depósito electroforético (DEF).	70
Tabla 6.4. Principales picos obtenidos durante las espectrometrías de masas realizadas a las soluciones degradadas.	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Molécula de índigo carmín	4
Figura 2.1. Estructura de los LDHs	8
Figura 2.2. Secuencia de empaquetamiento en la Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) con simetría romboédrica [36].	10
Figura 2.3. Politipos del LDH, en este caso, para MgAl-CI-LDHs [38].	10
Figura 2.4. Patrones de difracción de Rayos X de una Hidrotalcita sintética [$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$] [39].	11
Figura 2.5 Celda elemental hexagonal con los parámetros de red	12
Figura 2.6. Montaje experimental para la preparación de los LDHs por el método de coprecipitación [34].	14
Figura 2.7. Esquema ilustrativo de la celda utilizada para el depósito electroforético.	16
Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de: (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) MgZnAl.	19
Figura 4.1. Evolución del OCP con el tiempo de inmersión en 0.1 M NaOH de: (a) CPE-MgZnGa, (b) CPE- ZnGaAl y (c) UCPE.	23
Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos característicos ($v= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1 M NaOH, donde el barrido de potencial se empieza en dirección negativa a partir del OCP, para las HTS dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) corriente residual de un UCPE. Recuadro: Voltamperogramas cíclicos obtenidos en ZnGaAl a diferentes inversiones del potencial de barrido, en donde se indica el potencial de cruce (E_c).	24
Figura 4.3. Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E , construida, a un tiempo de muestreo fijo, a partir de las curvas de la figura b.	26
Figura 4.4. Curva I vs. E construida a partir de cronoamperometría en donde los tiempos de muestreo se indican en la figura (7s, corresponde a 2s de pulso inverso, después de 5s de pulso de potencial directo), para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Electrolito soporte: 0.1 M NaOH.	27
Figura 4.5. Variación del potencial formal (E_c del los voltamperogramas correspondientes) en función del logaritmo de la concentración de NaOH para la HT MgZnGa dispersa en un CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). En la figura se incluye la línea de correlación.	29
Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH, en donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HT MgZnGa dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). Las concentraciones estudiadas	30

son: (i) 0.01 M, (ii) 0.03 M, (iii) 0.05 M, (iv) 0.07 M, (v) 0.1 M NaOH.

Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos ($\nu= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH, en donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HT ZnGaAl dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). Las concentraciones estudiadas son: (i) 0.01 M, (ii) 0.03 M, (iii) 0.05 M, (iv) 0.07 M, (v) 0.1 M NaOH. 31

Figura 4.8. Influencia de la velocidad de barrido de potencial (en mV/s indicadas en la figura) en los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la HT ZnGaAl dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta) en 0.1M NaOH. Los barridos se inician en dirección negativa desde el OCP. 31

Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos ($\nu= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1M NaOH, donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl. 33

Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X, a) antes del intercambio aniónico y b) después de 3 horas de intercambio aniónico en 0.1 M NaOH para: (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Posición de las líneas de difracción para ZnO, del International Centre for Diffraction Data- Archivo JCPDS 36-1451 (línea punteada). 34

Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10\text{mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1M NaOH; el barrido de potencial se realizó en dirección positiva a partir del OCP, para HTs dispersas en $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ de pasta: (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) UCPE. 35

Figura 4.12. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en diferentes concentraciones de NaOH (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva para MgZnGa disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). 36

Figura 4.13. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en diferentes concentraciones de NaOH (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). 37

Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa en 0.03 M NaOH y (b) ZnGaAl en 0.01M NaOH (sólo se muestra el barrido inverso, en la zona de potenciales negativos); el barrido de potencial se realizó a partir del OCP en dirección positiva. Los potenciales de inversión se indican en la figura. 38

Figura 4.15. Curvas I vs. E construidas a partir de cronoamperometrías de doble pulso (5s para los pulsos directo, mientras que 7s, corresponde a 2s de pulso inverso después de los 5s del pulso directo) en donde la corriente fue muestreada a diferentes tiempos (indicados en la figura) para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta) para: (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Electrolyte soporte 0.1 M NaOH. 39

Figura 5.1. Evolución del OCP con el tiempo de inmersión en (a) 0.1 M NaOH y (b) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl para: (i) CPE- MgZnGa, (ii) CPE- ZnGaAl y (iii) UCPE. 41

Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos característicos ($\nu= 10 \text{ mV s}^{-1}$) donde el barrido de potencial empieza a partir del OCP en dirección positiva, en 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl para HTs dispersas en pasta de carbono ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl, (c) corriente residual para un UCPE. 42

- Figura 5.3.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica. Soluciones: (i) 0.1 M NaOH, (ii) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl. 43
- Figura 5.4.** Curvas I vs E construidas a partir de cronoamperometría de doble pulso (5s para pulso directo e inverso), en donde la corriente fue muestreada a 3 s, para (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. El electrolito fue modificado: (i) 0.1 M NaOH, (ii) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl. 44
- Figura 5.5.** Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para MgZnGa disperso en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa. 45
- Figura 5.6.** Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa. 45
- Figura 5.7.** Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para MgZnGa disperso en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva. 46
- Figura 5.8.** Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva. 47
- Figura 5.9.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica. Soluciones: (i) 0.1 M NaOH, (ii) $7.29 \times 10^{-4}\text{M} / 0.1\text{ M NaOH}$. 48
- Figura 5.10.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección: (i) anódica y (ii) catódica. 49
- Figura 5.11.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) UCPE; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica. 49
- Figura 5.12.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$), el barrido de potencial se inicia en dirección positiva para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Soluciones: (i) $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/0.1 M NaOH/, (ii) $7.29 \times 10^{-4}\text{ M}$ Isatin sulfónico / 0.1 M NaOH. 51
- Figura 5.13.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección: (i, ii, iii) positiva y (iv) en dirección negativa. 52
- Figura 5.14.** Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) 53

ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva.

Figura 5.15. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) en dirección catódica para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Soluciones: (i) 0.1 M NaOH/ $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}$, (ii) 0.1 M NaOH/ $7.29 \times 10^{-4} \text{ M Isatín sulfónico}$. 55

Figura 6.1. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) obtenidas con agitación (barra magnética) de una solución 0.05 M NaCl, en electrodos de ITO (2.25 cm^2) en donde las HTs se inmovilizaron mediante goteo: (i) ITO-HT MgZnGa, (ii) ITO-HT ZnGaAl, (iii) ITO. El barrido de potencial se inicia en dirección positiva. 60

Figura 6.2. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) obtenidos con agitación (barra magnética) de una solución $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}/0.05 \text{ M NaCl}$, en electrodos de ITO (2.25 cm^2) en donde las HTs se inmovilizaron mediante goteo. (i) ITO-HT MgZnGa, (ii) ITO-HT ZnGaAl, (iii) ITO. El barrido de potencial se inicia en dirección positiva. 61

Figura 6.3. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) con agitación (barra magnética); el barrido de potencial se inicia en dirección positiva en electrodos (2.25 cm^2) inmovilizados mediante goteo: (a) ITO-HT MgZnGa, (b) ITO-HT ZnGaAl. Los estudios se llevaron a cabo en un electrolito 0.05 M NaCl (i) sin IC y (ii) con $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}$. 62

Figura 6.4. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) con agitación (barra magnética); el barrido de potencial se inicia en dirección positiva para electrodos (2.25 cm^2): (a) ITO-HT MgZnGa, (b) ITO-HT ZnGaAl. El método de inmovilización utilizado es (i) goteo y (ii) deposición electroforética. Electrolito: $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}/ 0.05 \text{ M NaCl}$. 63

Figura 6.5. Curva I vs. E construida a partir de cronoamperometría (el pulso directo a diferentes potenciales) en donde los tiempos de muestreo se indican en la figura, para electrodos (2.25 cm^2) inmovilizados mediante goteo: (a) HT MgZnGa y (b) HT ZnGaAl. Electrolito soporte: $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}/ 0.05 \text{ M NaCl}$. 64

Figura 6.6. Montaje experimental utilizado para llevar a cabo la electrólisis. 65

Figura 6.7. Espectro de absorción UV visible y estructura molecular del índigo carmín. 65

Figura 6.8. Espectroscopía UV visible en función del tiempo para la HT MgZnGa inmovilizada sobre ITO mediante goteo. Solución inicial: $1 \times 10^{-4} \text{ M IC}/ 0.05 \text{ M NaCl}$. Tiempo máximo de la electrólisis: 8 horas. 66

Figura 6.9. Cinética de decoloración de pseudo primer orden para los electrodos: (i)MgZnGa inmovilizada por goteo, (ii) ITO, (iii) ZnGaAl inmovilizada por DEF y (iv) MgZnAl inmovilizada por DEF. Solución inicial: $1 \times 10^{-4} \text{ M IC}/ 0.05 \text{ M NaCl}$. 67

Figura 6.10. Espectroscopía UV visible en función del tiempo para :(i) Índigo Carmín, (ii) Ácido isatín sulfónico y (iii) Isatina. 69

Figura 6.11. Espectroscopía UV visible en función del tiempo para :(i) Índigo Carmín, (ii) Ácido isatín sulfónico e (iii) Isatina. 71

Figura 6.12. Comparativo entre los espectros UV-visible del ácido isatín sulfónico y los espectros UV- visible obtenidos para la solución IC/NaCl después de la degradación con cada una de los electrodos. Las HTs y el método de inmovilización utilizados se indican en la 72

figura.

- Figura 6.13.** Espectro de masas ESI (-) para el primer tiempo de retención del cromatograma (6 min) de la solución acuosa de índigo carmín / NaCl sin electrolizar. 73
- Figura 6.14.** Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante ITO. 73
- Figura 6.15.** Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT MgZnAl inmovilizada por goteo. 73
- Figura 6.16.** Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT MgZnGa inmovilizada por goteo. 73
- Figura 6.17.** Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT ZnGaAl inmovilizada por goteo. 74
- Figura 6.18.** Ruta propuesta para la degradación de IC en solución acuosa mediante el uso de H₂O₂/yoduro. [105] 75
- Figura 6.19.** Ruta propuesta para la degradación de IC en solución acuosa mediante el uso de hipoclorito. [106]. 76

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Ácido acético
AO	naranja de ocrina
AOP	procesos de oxidación avanzada
ATB	tri sec butóxido de aluminio
BDD	diamante dopado con boro
CD	corriente directa
CPE	electrodo de pasta de carbono
DSA	ánodos dimensionalmente estables
DEF	deposición electroforética
ESI	ionización por electrospray
EtOH	etanol
FIA	análisis de inyección de flujo
HT	hidrotalcita
IC	índigo carmín
ICP-AES	espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción
ITO	indium tin oxide
LDH	hidróxido doble laminar
MS	espectrometría de masasMS
m/z	masa/ carga
OCP	potencial de circuito abierto
ppm	partes por millón
SCE	electrodo de calomel saturado
TOF	tiempo de vuelo
UCPE	electrodo de pasta de carbono sin modificar
UV	ultravioleta
XRD	difracción de rayos X
VC	voltamperometría cíclica

RESUMEN

La utilización de los materiales tipo Hidrotalcita (HT) para la degradación de colorantes ha sido ampliamente estudiada en los últimos años; sin embargo, estos estudios se han limitado a su uso como adsorbentes o fotocatalizadores en soluciones modelo, lo que genera problemas de disposición de los desechos obtenidos y no tiene en cuenta la influencia de especies químicas tales como los cloruros, que se encuentran junto con el colorante en los efluentes residuales y dificultan el proceso de degradación del mismo. Con el fin de utilizar las HTs como electrodos para la oxidación electroquímica del Índigo Carmín (IC), se plantea la presente investigación, en la cual se realiza la síntesis, caracterización electroquímica e inmovilización sobre ITO (óxido de indio y estaño) de tres HTs, sin calcinar: MgZnGa ($\text{Mg}_{0.58}\text{Zn}_{0.17}\text{Ga}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), ZnGaAl ($\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.19}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) y MgZnAl ($\text{Mg}_{0.64}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{0.26}$).

El estudio está dividido en dos partes; en donde inicialmente se utilizaron las HTs como modificadores de electrodos de pasta de carbono (CPE), los cuales se caracterizaron electroquímicamente, encontrándose que el zinc presente en la HT se reduce de manera que cambia la estructura de la red; además, estos compuestos resultan ser electrocatalizadores de la oxidación de los hidróxidos, presentes en la solución, a oxígeno gas. Así mismo, la presencia de los cloruros en el electrolito mejora las corrientes de oxidación obtenidas, ya sea porque están catalizando el proceso o porque los mismos se están oxidando; por otra parte, éstos dificultan la reducción del zinc dentro de la red siendo necesaria la aplicación de sobrepotenciales para que ésta se lleve a cabo.

Posteriormente, se realizó la inmovilización, sobre el vidrio conductor, indium tin oxide (ITO), de las HTs mediante goteo, depósito electroforético (DEF) e inmersión; los electrodos obtenidos se utilizaron para degradar electroquímicamente el colorante, mediante la electrólisis (en una celda con dos compartimentos) de soluciones 1×10^{-4} M IC /0.05M NaCl durante 8 horas. La decoloración de dichas soluciones se monitoreó mediante el uso de espectrometría UV-visible; se obtuvieron porcentajes de decoloración altos, y se encontró que la HT ZnGaAl inmovilizada mediante DEF es la más eficiente, alcanzando 90% de decoloración del IC. Se determinó que la decoloración en todos los casos sigue una cinética de pseudo primer orden y las respectivas constantes aparentes son similares, independientemente de la HT y el método de inmovilización utilizados.

La espectrometría de masas (MS) de las soluciones resultantes de la degradación mostró que los productos obtenidos después de la electrólisis son independientes del electrodo utilizado. A partir de los resultados obtenidos se propone un mecanismo de degradación.

ABSTRACT

LDHs, also known as hydrotalcite-like compounds (HTs) have been widely used in the last years for removal of dyes; however, their use has been limited as adsorbents or photocatalysts, which generates problems of disposal of the obtained waste; moreover, like the studies are carried out in simulated solutions, the presence of some chemical species like the chlorides (which are present in the wastewater together the dye) is not taken in consideration.

The aim of the present study is the use of the HTs as modifiers of the electrodes for the electrochemical oxidation of indigo carmine (IC); therefore, three non calcined HTs were synthesized, electrochemically characterized and immobilized on indium tin oxide coated glass (ITO):

MgZnGa $(\text{Mg}_{0.58}\text{Zn}_{0.17}\text{Ga}_{0.25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.125}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$,
ZnGaAl $(\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.19}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.125}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ and MgZnAl $(\text{Mg}_{0.64}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{0.26})$.

The study is divided in two parts: in the first one, the HTs are used as modifiers for the fabrication of carbon paste electrodes (CPE); these electrodes were electrochemically characterized and it is observed that the zinc in the lattice is reduced, this reduction process provokes some changes on HTs structure; moreover, these compounds are electrocatalysts of the oxidation of the hydroxides of the solution, to oxygen gas. Likewise, the presence of chlorides in the electrolyte improves the oxidation currents obtained; this could be because the chlorides catalyze the process or because they are oxidizing. On the other hand, the chlorides impede the zinc reduction inside of the lattice, requiring a higher energy (higher overpotentials) to achieve the zinc reduction

The second part is the electrochemical degradation of the dye, by electrolysis of solutions 1×10^{-4} M IC /0.05M NaCl for 8 hours, (in a cell with two compartments); for this, the HTs are deposited on ITO. The films of HT are deposited by dripping, electrophoretic deposition (EPD) and dip coating. The discoloration of the solutions is followed using UV-visible spectroscopy; the discoloration percentages obtained are high and the HT ZnGaAl immobilized by EPD is the more efficient material. The kinetic data of discoloration are found in a good accordance with pseudo-first order and the apparent rate constants are similar independently of the HT and the immobilization method used.

The mass spectrometry (MS) of the solutions after electrolysis shows that the obtained products are the same, independently of the electrode used for the degradation. From the obtained peaks in the mass spectra, a pathway for the degradation of IC was proposed.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes de aguas residuales de diferentes industrias tales como la textil, de cuero, de papel y de plástico contienen colorantes sintéticos; una parte de estos colorantes crea problemas en la flora y fauna del efluente ya que dificulta el proceso de fotosíntesis. Estos colorantes al degradarse parcialmente pueden producir compuestos tóxicos incluso para los humanos; de aquí que la remoción de dichos colorantes de los mantos acuíferos sea de vital importancia para el medio ambiente. En los efluentes estos colorantes vienen acompañados por otros productos derivados de dichas industrias, entre los cuales se encuentran los cloruros, lo que hace más complicado el tratamiento para su eliminación, ya que éstos pueden originar compuestos organoclorados, los cuales son tóxicos para los animales e incluso para los seres humanos .

Entre los métodos tradicionales empleados para la eliminación de los colorantes se encuentran: los biológicos, en los cuales la mayoría de microorganismos no resisten el pH de los efluentes; la adsorción, en donde el problema sólo se transfiere de una matriz a otra porque se genera una gran cantidad de agregados; y los procesos electroquímicos, los cuales presentan grandes eficiencias en cuanto a la degradación e incluso mineralización del colorante, pero cuyo costo de aplicación a nivel industrial es elevado por el tipo de electrodos usados (ánodos dimensionalmente estables, DSA, y diamante dopado con boro, BDD). Cabe mencionar que estos métodos en general son utilizados en soluciones modelo, evitando abordar el problema de los cloruros, presentes en los efluentes reales.

Como una alternativa, se propone el uso de materiales tipo Hidrotalcita (HT) inmovilizados en un sustrato conductor para que actúen como electrodos en la oxidación del colorante índigo carmín (IC). Estos materiales han sido ampliamente estudiados en procesos de degradación de colorantes pero sólo como adsorbentes o materiales fotocatalíticos, es decir, se ha restringido su uso a suspensiones del mismo.

La presente tesis está dividida en seis capítulos en donde se lleva a cabo un estudio de tres HTs sin calcinar: MgZnGa ($\text{Mg}_{0.58}\text{Zn}_{0.17}\text{Ga}_{0.25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{2-}_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), ZnGaAl ($\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.19}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^{2-}_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) y MgZnAl ($\text{Mg}_{0.64}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{0.26}$) desde la síntesis hasta la inmovilización de las mismas y su uso como electrodos para llevar a cabo el proceso de oxidación electroquímica del colorante índigo carmín.

Inicialmente, se realiza la síntesis por dos diferentes métodos: coprecipitación y sol gel; una vez preparados los materiales, se lleva a cabo una caracterización de los mismos por difracción de rayos X para tratar de relacionar el método de preparación con las características estructurales del mismo; posteriormente se realiza la caracterización electroquímica de las HTs analizando la influencia de la estructura en el comportamiento de estos compuestos. Adicionalmente, se estudia la influencia de los cloruros presentes en la solución, en el comportamiento de las HTs. Finalmente, se lleva a cabo la inmovilización de los materiales sobre un sustrato conductor, en este caso sobre ITO (óxido de indio y estaño), por tres diferentes métodos: goteo, deposición electroforética e inmersión. Los electrodos obtenidos son empleados en macroelectrólisis para oxidar electroquímicamente el IC; esta oxidación es seguida mediante espectroscopía UV-visible lo que permite determinar el porcentaje y la cinética de decoloración de la solución problema (IC/NaCl). Al terminar las degradaciones, se realiza espectrometría de masas para determinar los productos obtenidos y tratar de establecer un mecanismo de degradación para cada uno de los electrodos utilizados.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

La intensificación de las actividades industriales a nivel mundial ha causado gran contaminación con consecuencias dramáticas para la atmósfera, el suelo y el agua. Por esto se requieren iniciativas efectivas para la destrucción de los contaminantes que se han ido acumulando durante largos periodos de eliminación no controlada y cuya recuperación constituye un grave problema tecnológico. En el caso específico de México, uno de los principales problemas es la contaminación de mantos acuíferos debido a descargas provenientes de la industria textil; particularmente, el país es el cuarto exportador a nivel mundial de mezclilla o denim, de acuerdo a datos reportados por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y la Cámara Nacional de la industria del Vestido (Canaive).

El índigo es uno de los más antiguos y mas importantes colorantes, usado en el teñido de ropa, especialmente de mezclilla, ya que su solubilidad en agua es menor a 2mg l^{-1} [1]; el índigo es transformado en productos más solubles antes de su aplicación industrial. Su reacción con ácido sulfúrico produce Índigo Carmín (IC), un colorante común también usado en la industria alimenticia y como indicador en química analítica. El Índigo carmín -3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico- (Figura 1.1) es un sólido inodoro, que tiene un color azul violeta (Índice de color 73015) y una banda de adsorción con un máximo en 610 nm. Su grupo cromóforo tiene dos grupos sulfonatos lo que le da solubilidad en solventes polares. Su solubilidad en agua es 10 g L a 20°C , siendo 5.2 el pH de la solución saturada [2]. El tinte índigo carmín es un compuesto de alta toxicidad que puede causar irritación de ojos y piel al ser humano.

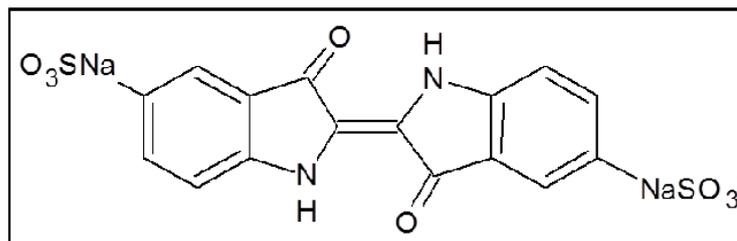


Figura 1.1. Molécula de índigo carmín

Un gran porcentaje de estos colorantes se pierde durante el proceso de teñido y es liberado en los efluentes textiles, convirtiéndose en una fuente de contaminación estética e impactando sobre la flora y la fauna. En la mayoría de las plantas de tratamiento de agua municipales se utilizan métodos fisicoquímicos ó biológicos convencionales, que se basan en la concentración de los contaminantes, ya sea por filtración, coagulación-floculación, precipitación, flotación o adsorción. El principal problema de estos sistemas es que los colorantes no se degradan y, en el mejor de los casos, sólo pasan de una matriz a otra, por lo que el problema de contaminación de mantos acuíferos y sus zonas aledañas persiste. Por esta razón, se han estudiado sistemas avanzados de tratamiento de agua, que han dado buenos resultados para la remoción de colorantes. Entre éstos se encuentran: la oxidación del colorante mediante la cloración, el blanqueo, la ozonización, la oxidación de Fenton y la oxidación fotocatalítica. La desventaja de estos procedimientos radica en los altos costos de operación, además de que se puede presentar un problema de contaminación secundaria, debido al uso excesivo de sustancias químicas para degradar a los colorantes [3].

Por otro lado, en el área biotecnológica se han llevado a cabo numerosos estudios de degradación de colorantes utilizando bacterias, hongos y enzimas, los cuales pueden producirse de forma económica y con relativa facilidad, a partir de desechos agroindustriales como sustrato de crecimiento. La capacidad de los agentes biológicos para degradar colorantes depende de las características estructurales del colorante, de la temperatura y del pH del medio, de la presencia de intermediarios y de la diferencia entre los potenciales redox del biocatalizador y el colorante [4-6]. Debido a esto, las enzimas y hongos que actualmente se usan, no tienen el potencial redox adecuado para oxidar de manera eficiente (producir intermediarios más amigables con el medio ambiente, o bien mineralizar) toda la gama de colorantes textiles.

Así mismo, algunas tecnologías electroquímicas conocidas como AOPs (Procesos de oxidación avanzados) han atraído la atención de diversos grupos de investigadores, ya que son amigables con el medio ambiente, pueden ser automatizadas y además, alcanzan grandes eficiencias en la degradación de los colorantes [7-10]; el inconveniente está en que estos procesos se llevan a cabo mediante el uso de electrodos tales como BDD, PbO₂, Pt/Ti, Ti-Pt/PbO₂ y SnO₂/Ti, los cuales son costosos y esto no permite su aplicación a nivel industrial.

Todo lo anterior hace evidente que no existe un sistema que pueda ser adoptado por las empresas que cumpla con los requisitos de eficiencia, sencillez y costos de operación, haciendo necesaria la investigación de otros procedimientos y materiales innovadores que satisfagan eficientemente estos requerimientos. En la búsqueda de materiales con tales características surgen los LDHs como una excelente alternativa, ya que en base a su estructura y propiedades pueden ser usados en un amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas.

En cuanto a la eliminación de contaminantes, los LDHs han sido usados para la remoción de oxianiones (arsenato, cromato, fosfato, entre otros), por adsorción superficial e intercambio aniónico [11]. LDHs Co-Al, y Cu-Mg-Al calcinados han sido utilizados como precursores de catalizadores en la descomposición y la remoción de NO, N₂O y SO₂ [12-14]. Gruttadauria *et al* obtuvieron mejoras en la actividad catalítica al usar Hidrotalcitas Co-Mg-Al, y Co-Ni-Al en la degradación oxidativa de fenoles en presencia de ozono [15].

Respecto a la remoción de colorantes, son dos los métodos que se han usado principalmente: la adsorción y la degradación fotocatalítica; son numerosos los trabajos que se han llevado a cabo utilizando estos compuestos como adsorbentes después de haber sido calcinados. Por ejemplo, Gaini *et al* llevaron a cabo la calcinación de LDH Mg-Al a temperaturas menores de 800°C, permitiendo la posterior reconstrucción del mismo a temperatura ambiente en presencia del colorante índigo carmín (IC); en este proceso, se lleva a cabo la intercalación del anión del IC en la matriz de Hidrotalcita; esta intercalación fue evidenciada por el incremento neto en el espaciado basal desde 0.76 nm para el LDH hasta 2.13 nm para el derivado orgánico [16], (este incremento en el espaciado basal se explicará más adelante). Por su parte, Ni *et al* estudiaron la adsorción de naranja de metilo (MO) por medio de un LDH Zn-Al calcinado, encontrando que la misma se lleva a

cabo de manera espontánea, con un porcentaje de adsorción del 90.95% (0.5 g/L LDH Zn-Al calcinado y 0.1 g/L MO), haciendo de este LDH un adsorbente efectivo para el MO en solución acuosa [17]. Estos procesos de intercalación generalmente son identificados indistintamente como procesos de adsorción, con respecto a los procesos que se llevan a cabo con LDHs sin calcinar, en donde el colorante prácticamente se queda en la superficie del LDH. Otros trabajos al respecto son el de Morimoto *et al*, quienes estudiaron la adsorción y fotodegradación de naranja de metilo y “verde rápido” utilizando LDHs MgAl y ZnAl sin calcinar [18]; el de Lazaridis *et al* en el que estudiaron la adsorción de cibacrón amarillo sobre LDH MgAl [19], entre otros [20-22].

Respecto a la degradación fotocatalítica se destacan los estudios de Seftel *et al*, quienes evaluaron la actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo usando un LDH ZnAl calcinado [23]; Parida *et al* por su parte usaron un LDH ZnFe como fotocatalizador con diferentes aniones intercalados para analizar la influencia del anión en la actividad fotocatalítica para la degradación de los colorante violeta de metilo y verde de malaquita [24].

En el desarrollo de sensores electroquímicos a base de LDHs se ha probado su utilidad como mediadores en la oxidación de: alcoholes, usando electrodos de carbón vítreo modificados con LDH Ni/Al-Cl [25,26]; también se comprobó que una HT Co-Al mezclada con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) es estable, sensible, y adecuada para oxidar compuestos orgánicos tales como ácidos ascórbico y úrico [27]; Li *et al* mostraron el uso de electrodos de carbón vítreo modificados con LDH Zn-Al para inmovilización de hemoglobina; obteniendo una excelente respuesta electroquímica y manteniendo la bioactividad de la proteína [28].

Kun *et al* llevaron a cabo la degradación del colorante naranja de acridina (AO); usaron láminas de vidrio recubiertas con LDH Zn-Al, las cuales fueron irradiadas con una fuente de luz UV/vis. La fotooxidación del AO fue determinada por la inmersión de las placas en una solución del colorante y midiendo la disminución de la concentración del mismo en función del tiempo de irradiación. Obtuvieron degradación del 85% del colorante [29].

De esta manera, en este trabajo se plantea diseñar, sintetizar y caracterizar LDHs con propiedades electrocatalíticas que permitan oxidar colorantes, en particular al índigo carmín.

1.1 Hipótesis

Teniendo en consideración que los diferentes métodos hasta ahora utilizados para la degradación de colorantes en aguas residuales son poco aplicables a nivel industrial, por los problemas que presentan de eficiencia en la degradación o de los altos costos por el tipo de electrodos considerados, se propone el uso de electrocatálisis por medio de electrodos modificados con HTs.

Debido a que los LDHs son materiales utilizados como adsorbentes, además de mostrar actividad fotocatalítica en la electrólisis de agua y actividad electrocatalítica en la oxidación de compuestos orgánicos, se tiene la siguiente hipótesis: Los LDHs pueden utilizarse como materiales de electrodo para la oxidación de colorantes (índigo carmín) debido a sus propiedades electrónicas, su composición química y estructura.

1.2 Objetivos

Objetivo General

El estudio se enfoca principalmente en la construcción de ánodos para electrooxidar el colorante índigo carmín presente en soluciones que simulan aguas residuales provenientes de la industria textil, mediante el uso de Hidrotalcitas que son sintetizadas y caracterizadas previamente.

Objetivos particulares

- Sintetizar las Hidrotalcitas.
- Determinar la estructura de los LDHs.
- Caracterizar electroquímicamente las LDHs.
- Establecer estrategias de inmovilización de los LDHs en sustratos conductores
- Comparar el desempeño electrocatalítico para IC de las diferentes LDHs.
- Estudiar cinética de decoloración del IC.
- Determinar el mecanismo de degradación del colorante.

CAPÍTULO 2

Generalidades de los hidróxidos dobles laminares (LDHs)

Los LDHs son una clase importante de arcillas aniónicas laminares y al contrario de las arcillas catiónicas, son raras en la naturaleza; la mayoría de los LDHs son fases sintéticas que se asemejan al mineral Hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el cual fue descubierto en 1842 y preparado como material sintético en 1942 por Feitknecht; sin embargo, los rasgos estructurales detallados no fueron entendidos sino hasta 1960 por Allman, Taylor y colaboradores. [30,31].

Los LDHs pueden ser representados por la fórmula general $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ donde M^{2+} (M= Mg, Fe, Co, Cu, Ni o Zn) y M^{3+} (M= Al, Cr, Ga, Mn o Fe) son cationes di y trivalentes respectivamente; el valor de x es igual a la relación molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ y A^{n-} es un anión, que puede ser orgánico o inorgánico. Su estructura es derivada de la estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la cual consiste en octaedros $\text{M}(\text{OH})_6$ que comparten 4 bordes y 3 vértices formando láminas infinitas con carga neutra [32]. Estas láminas son apiladas y permanecen unidas mediante puentes de hidrógeno.

En los LDHs, un reemplazo parcial de los cationes divalentes por trivalentes ocurre, lo cual da como resultado una carga neta positiva en las láminas, la cual es compensada por los aniones A^{n-} presentes en las regiones interlaminares que se encuentran hidratadas (Figura 2.1).

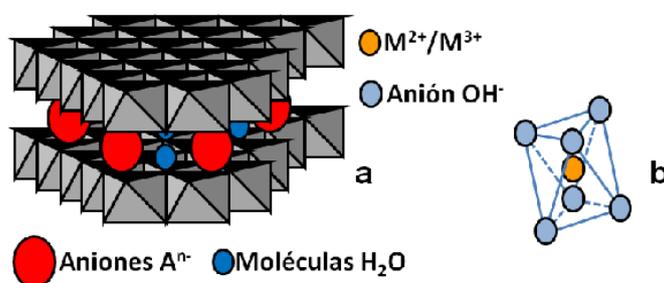


Figura 2.1. (a) Estructura de los LDHs; b) estructura del compuesto $\text{M}(\text{OH})_6$ que forma las láminas tipo brucita.

Los cationes metálicos encontrados en los LDHs pertenecen principalmente al tercer y cuarto periodos de la tabla periódica; los radios iónicos están en el intervalo de 0.65 a 0.80 Å para los cationes divalentes y de 0.62 a 0.69 Å para los trivalentes (con excepción del Al^{3+} : 0.50 Å).

En estos materiales, la relación molar $R = \text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ puede ser ajustada en un intervalo amplio, sin cambios estructurales importantes; con el fin de obtener fases puras y evitar la formación de hidróxidos simples, este intervalo debe ser restringido a valores entre 2 y 4. El valor límite de la relación trivalente se atribuye generalmente a la repulsión electrostática entre metales trivalentes vecinos en las láminas, la cual es inevitable si $x > 1/3$, donde $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ y, también, a la repulsión entre las especies aniónicas que balancean la carga. El límite inferior corresponde a la distancia mayor entre los aniones interlaminares que puede llevar al colapso de los dominios interlaminares [33].

Un gran número de aniones puede ocupar la región interlaminar del LDH; la cantidad de los mismos está relacionada directamente con la densidad de carga de las láminas de hidroxilos, la cual puede ser controlada con la relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, mientras que su arreglo depende de la densidad de carga laminar así como del tamaño de los aniones y la presencia de moléculas de agua; parámetros adicionales tales como la ruta y la temperatura de síntesis pueden también influenciar el arreglo interlaminar.

Una extensa clase de materiales isoestructurales, con propiedades fisicoquímicas variables pueden ser obtenidos al cambiar, tanto la naturaleza de los cationes metálicos, la relación de los cationes $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, así como el tipo de aniones interlaminares.

Los LDHs, tanto recién preparados como después de un tratamiento térmico, son materiales prometedores para un gran número de aplicaciones prácticas en catálisis, adsorción, farmacéutica, fotoquímica, electroquímica y otras áreas [34,35]; de igual manera, son materiales fáciles de sintetizar, lo que amplía su versatilidad ya que pueden ser preparados con diferentes aniones para aplicaciones específicas. Entre sus principales propiedades se encuentran una gran área superficial, una alta capacidad de intercambio iónico, un efecto sinérgico entre sus elementos y una buena estabilidad térmica [35].

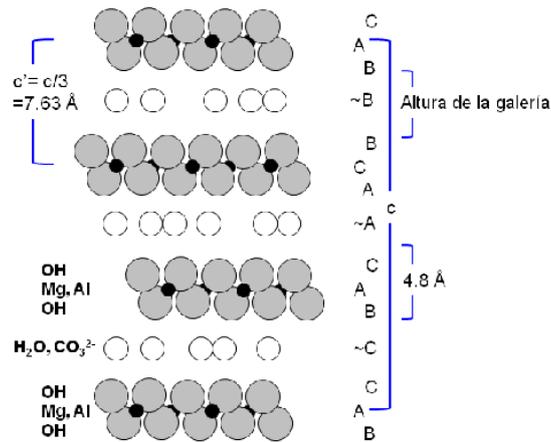


Figura 2.2. Secuencia de empaquetamiento en la Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con simetría romboédrica [36].

La celda unidad de los minerales tipo HT (Figura 2.2) consta de varias láminas tipo brucita que pueden ser empaquetadas de diferente manera, produciendo cristales de politipos diferentes; las láminas pueden ser apiladas, ya sea con dos láminas por cada celda unidad, en simetría hexagonal (politipo 2H); o con tres láminas por celda unidad, en una simetría romboédrica (politipo 3R) (Figura 2.3); la Hidrotalcita corresponde a la simetría 3R mientras que su análoga 2H es conocida como manasseita [37]. En general, la mayoría de LDHs reportados tienen simetría romboédrica.

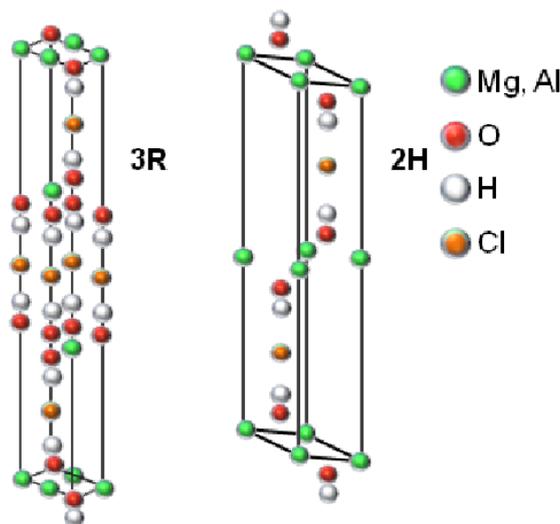


Figura 2.3. Politipos del LDH, en este caso, para MgAl-Cl-LDHs [38].

La distribución de los cationes metálicos en las láminas de hidróxido es desordenada; los aniones y las moléculas de agua intersticiales están localizados de manera aleatoria en la región interlamina. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los aniones están distribuidos aproximadamente en los alrededores de los ejes de simetría que pasan a través de los grupos hidroxilo y que son adyacentes a las láminas tipo brucita [31].

Los LDHs son generalmente polvos microcristalinos y los estudios estructurales de los mismos son llevados a cabo por el método de refinamiento de Rietveld de los difractogramas de rayos X; el análisis de los difractogramas permite conocer la cristalinidad del material y determinar los parámetros de la celda unitaria que lo constituye.

La Figura 2.4 muestra que los rasgos típicos de los difractogramas de los LDHs son la presencia de picos intensos y agudos a valores bajos de 2θ , correspondientes a las reflexiones basales 00l; y picos menos intensos, a valores angulares mayores, correspondientes a las reflexiones 01l, 10l y 11l. Los patrones son generalmente indexados en base a una celda unitaria hexagonal en el grupo espacial R3m (Figura 2.5) y por lo tanto los parámetros pueden ser obtenidos: $a=b=2d_{110}$ y $c=3d_{003}$.

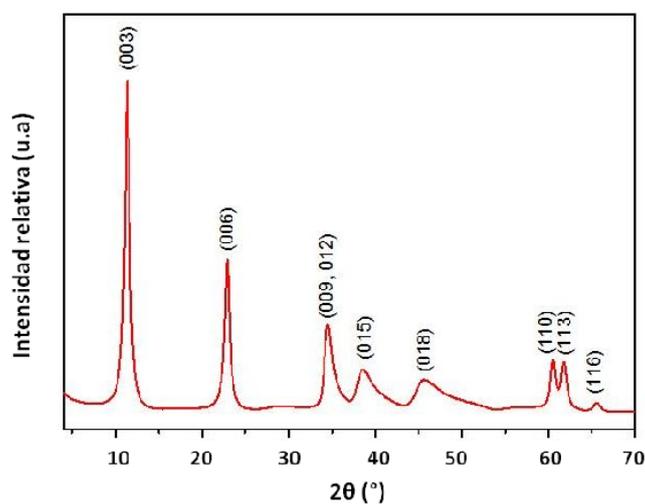


Figura 2.4. Patrones de difracción de rayos X de una Hidrotalcita sintética $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [39].

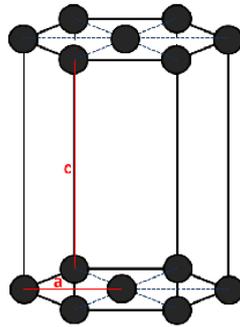


Figura 2.5. Celda elemental hexagonal con los parámetros de red

Las distancias interlaminares pueden ser calculadas a partir de los valores de 2θ , usando la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad 2.1$$

en donde n es el orden de difracción, d_{hkl} es el espacio interlaminar para el pico hkl y θ es el ángulo de Bragg, determinado por los picos de difracción. La repetición del valor d para $n=1, 2, 3, \dots$, evidencia la formación de un material laminado [39].

La difracción 003 está asociada a la distancia interlaminar d_{003} , la cual corresponde a la altura de la galería más el espesor de una lámina de hidroxilos, y tiene un valor de aproximadamente 4.8 Å. Generalmente, el espesor de la lámina de hidroxilos es relativamente constante, cambios pequeños son observados como una función de la composición de cationes. Por el contrario, la altura de la galería depende del tamaño y orientación de los aniones, así como de la densidad de la carga laminar y del grado de hidratación.

La difracción 110 puede ser usada para estimar el parámetro a de la celda unidad, el cual corresponde a la distancia entre cationes metálicos adyacentes en las láminas de hidroxilos; éste depende del radio de los iones metálicos $r(M^{2+})$ y $r(M^{3+})$ y de la proporción x de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$a = \sqrt{2[(1-x) \cdot r(M^{2+}) + r(M^{3+})]} \quad 2.2$$

Bajo estas condiciones, el valor de x puede ser determinado a partir de la posición de d_{110} . La medida de d_{110} , junto con técnicas de análisis elemental, permite la predicción de una fórmula química aproximada para los LDHs [40].

2.1 Métodos de preparación de las HTs

Los LDHs son una clase de materiales fáciles de sintetizar en el laboratorio, aunque no siempre como fases puras. En general, hay varios métodos empleados exitosamente para preparar estos compuestos; la elección de alguno de ellos depende de los cationes presentes, los aniones a intercalar y las propiedades que se deseen del material.

El método más común y más sencillo es el método de coprecipitación; el segundo método está basado en el intercambio aniónico [41]. Otros métodos tales como el de reconstrucción que aprovecha el efecto memoria (reconstrucción de la estructura del LDH, a partir de la hidratación del óxido proveniente de su calcinación) [42], la síntesis por sol-gel [43] y el método de la urea [44] también han sido reportados. Varias reseñas de los métodos de preparación han sido publicados [45,46]. En este caso, sólo se hará referencia a las síntesis por coprecipitación y sol gel que fueron los métodos usados para preparar las HTs empleadas en el presente trabajo.

2.1.1 Coprecipitación

Este es el método más común para la preparación de los compuestos tipo Hidrotalcita; está basado en la adición lenta de una solución mixta de cationes di y trivalentes en proporciones adecuadas a un reactor que contiene agua. Una segunda solución alcalina es añadida también con el fin de mantener el pH en un valor adecuado, llevando a la precipitación de las dos sales metálicas. En la Figura 2.6 se muestra el esquema del montaje experimental. Esta técnica permite usar precursores homogéneos como materiales de partida, donde 2 o más elementos son íntimamente mezclados y los efectos sinérgicos son favorecidos.

Con el fin de coprecipitar dos o más cationes es necesario llevar a cabo la síntesis en condiciones de supersaturación; usualmente esta condición se alcanza por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación de pH). En el caso de las HTs, la variación del pH es el método más utilizado. En particular, es necesario precipitar a un pH mayor o igual que aquél en el que los hidróxidos solubles precipitan.

Condiciones de baja supersaturación generalmente dan lugar a precipitados que son más cristalinos, con respecto a los obtenidos en condiciones de alta supersaturación, debido

a que en este caso, la velocidad de nucleación es más alta que la velocidad de crecimiento del cristal, obteniéndose un gran número de partículas que generalmente son pequeñas [32].

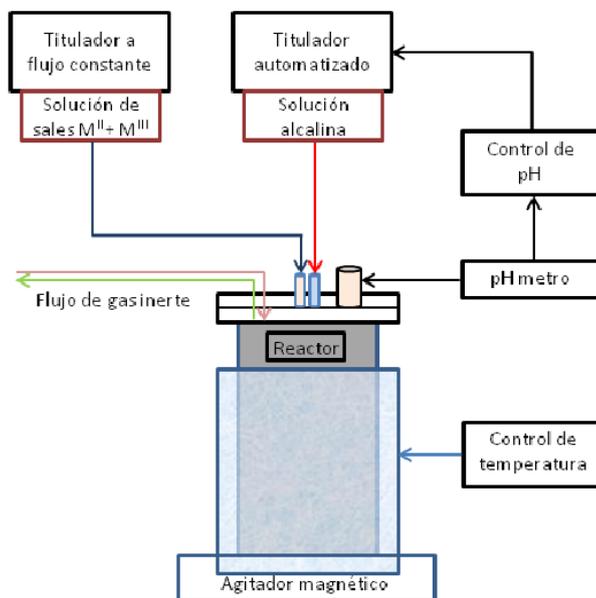


Figura 2.6. Montaje experimental para la preparación de los LDHs por el método de coprecipitación [34].

2.1.2 El método de sol gel

Durante el proceso sol-gel, los precursores metálicos deseados tales como sales inorgánicas o compuestos metalo-orgánicos son hidrolizados en soluciones acuosas o no acuosas, a temperatura ambiente, para producir un sol polimérico o particulado. Las sales insolubles pueden también ser hidrolizadas, ya sea mediante el suministro de calor a la mezcla del sol, o usando un solvente apropiado. Una cantidad apropiada de ácido o base puede ser añadida en la mezcla del sol durante la hidrólisis para facilitar la peptización de la solución, para que se puedan obtener metales altamente dispersos en la solución [47].

La modificación de las propiedades estructurales de los LDHs sintetizados por sol-gel es posible en formas convenientes y útiles con diversas posibilidades; por ejemplo, disminuir la temperatura de reacción o el tiempo de añejamiento podría incrementar el área específica o el tamaño de partícula de los LDHs [47].

En este procedimiento, lo importante es controlar la velocidad de las reacciones de polimerización entre los cationes $M(II)$ y $M(III)$, usando: los correspondientes alcóxidos,

alcoholes de bajo peso molecular (como medio dispersante) y cantidades estequiométricas o subestequiométricas de agua para llevar a cabo una hidrólisis lenta de los cationes, con el fin de producir suspensiones viscosas transparentes de LDHs [48]. Se usan solventes como el etanol o el metanol, ya que por ser anfóteros, aseguran que haya suficiente solubilidad de todas las especies presentes; además, la adición controlada de un ácido acuoso fuerte, tal como el ácido nítrico o el ácido clorhídrico hidroliza parcialmente y estos ácidos actúan como intermediarios de carga entre los surfactantes y las especies inorgánicas, e inhiben la condensación de ciertos iones metálicos [49]; el ácido acético actúa como agente complejante para modificar la cinética de condensación de los alcóxidos metálicos [50,51]. Por este método se obtienen LDHs con tamaño de cristal pequeño.

Este método es ampliamente utilizado debido a las bajas temperaturas requeridas, la versatilidad del proceso y la homogeneidad de las películas obtenidas.

2.2 Métodos de inmovilización de la HT

Después de que las HTs han sido sintetizadas, deben ser inmovilizadas sobre un sustrato. Diferentes métodos han sido reportados para la fabricación de películas de LDH, y el comportamiento de la misma depende en gran medida del método utilizado para su inmovilización; ya que características tales como la porosidad (relacionada directamente con el área de trabajo) y la homogeneidad dependen de la preparación de la película [52].

2.2.1 El método de goteo

En este método se prepara una suspensión de la Hidrotalcita en agua o en algún medio orgánico como etanol o propanol, con la concentración deseada. Una alícuota de esta suspensión se deposita sobre el sustrato y, después de la evaporación del solvente, se obtiene una película; el espesor de la misma puede modificarse variando la cantidad de suspensión depositada.

2.2.2 El método de deposición electroforética (DEF)

Es una técnica efectiva para fabricar películas, el cual posee las ventajas de simplicidad en el equipo necesario, alta velocidad de depósito y fuerte adherencia al

sustrato [53]; además ofrece fácil control del espesor y la morfología de la película depositada, mediante el simple ajuste del tiempo de depósito y del potencial aplicado.

En el proceso de DEF, partículas con excesos superficiales de carga, dispersas o suspendidas en un medio líquido, son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta al aplicar un campo eléctrico de corriente directa (CD) (Figura 2.7) [53].

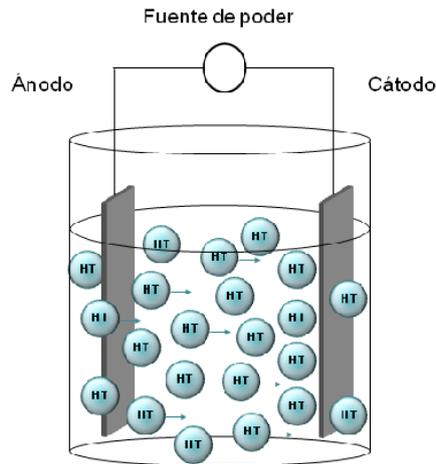


Figura 2.7. Esquema ilustrativo de la celda utilizada para el depósito electroforético.

2.2.3 Inmersión

El recubrimiento por inmersión consiste en retirar verticalmente un sustrato de un depósito que contiene el sol del LDH: el drenaje gravitacional y la evaporación del disolvente, acompañados por otras reacciones de condensación, resultan en la deposición de una película sólida. Comparado con los procesos convencionales para la formación de películas tales como la deposición química de vapor, la evaporación o la pulverización, la inmersión requiere mucho menos equipo y es potencialmente menos costosa [54].

El espesor de la película obtenida puede ser variado realizando el número adecuado de inmersiones, permitiendo que el sol seque al menos por 24 horas antes de realizar la siguiente inmersión.

CAPÍTULO 3

Caracterización de las HTs

En este capítulo se realiza la caracterización mediante rayos X de las HTs que han sido sintetizadas. La síntesis se hace mediante dos procesos: coprecipitación y sol gel. De manera general, el primer método es el más usado ya que presenta las ventajas de poder controlar la composición química y la naturaleza del anión, controlando las soluciones iniciales, además de que se obtienen compuestos altamente cristalinos. Por otra parte, las HTs sintetizadas por sol gel exhiben áreas más grandes [55] y al mismo tiempo, las películas que se obtienen al sintetizar el material por este método poseen mayor adherencia y homogeneidad que las inmovilizadas por otros métodos [56]. En el presente capítulo, se realiza un análisis de como el método de preparación de la HT influye en las características estructurales de la misma.

3.1 Metodología Experimental

3.1.1 Síntesis por coprecipitación

Una solución 1 M que contiene los nitratos de los metales deseados (solución A) es preparada. Adicionalmente, se prepara una solución que contiene KOH/K₂CrO₃ (solución B). Ambas soluciones son añadidas gota a gota simultáneamente a un reactor de vidrio (Figura 2.6), manteniendo el pH final de la lechada entre 8 y 10 para ZnGaAl y MgZnGa respectivamente. La lechada es añejada a 65 °C por 18 horas bajo agitación vigorosa. El precipitado es lavado varias veces con agua desionizada y secado a 100 °C durante toda la noche. Se estableció una relación molar M²⁺/ M³⁺ igual a 3 en ambos casos.

3.1.2 Síntesis por sol gel

Para la síntesis de MgZnAl se disolvió tri sec butóxido de aluminio (ATB Aldrich, 97%) en etanol (EtOH; Baker 99.6%) y se sometió a reflujo bajo agitación constante por una hora. Una solución de ácido nítrico (3M; Baker, 70%) fue entonces añadida lentamente.

Después de una hora, el sistema se llevó a temperatura ambiente y se añadió ácido acético (AA; Baker, 99.8%). Una hora después, la temperatura se disminuyó hasta 0°C, y se añadió metóxido de magnesio (Aldrich, 7 wt% en metanol) gota a gota. El hexahidrato de

nitrate de zinc (Baker, 99.81%) fue disuelto en etanol (0.3M) y añadido gota a gota una hora después. El sistema fue llevado a temperatura ambiente y mantenido bajo agitación constante por 18 horas. La inmersión de los electrodos se llevó a cabo en el sol resultante de este proceso. Las relaciones molares de los reactantes fueron $\text{ATB:EtOH} = 1:60$, $\text{ATB:HNO}_3 = 1:0.03$, $\text{ATB:AA} = 1:3$. $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+} = 3:1$. La relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{ATB}$ fue determinada por el número de moléculas de agua de hidratación en los precursores metálicos y la adición del agua contenida en la solución de HNO_3 .

3.1.3 Caracterización de las HTs

La composición química de los sólidos fue determinada en un espectrómetro de emisión atómica con una fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), marca Perkin Elmer Mod. OPTIMA 3200 Dual Vision. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron medidos en un difractómetro Siemens D-500 con radiación $\text{Cu K}\alpha$. La intensidad de la difracción fue medida entre 4° and 80° , con un paso 2θ de 0.02° y con un tiempo de conteo de 9 s por punto.

3.2 Composición y estructura química de las HTs

La composición química de los LDHs determinada por ICP-AES se muestra en la tabla 3.1. En lo sucesivo las muestras serán denominadas de acuerdo a su composición catiónica, MgZnGa , ZnGaAl y MgZnAl . Las fórmulas químicas sólo fueron obtenidas para las LDHs sintetizadas por coprecipitación (MgZnGa , ZnGaAl), indicando que la relación molar nominal $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3$ se conserva en el sólido final.

En el caso de la HT MgZnAl no es posible determinar la fórmula química exacta debido a la presencia de orgánicos dentro de la estructura del material, por lo cual se presenta sólo la composición química en función de los cationes metálicos.

Tabla 3.1. Fórmulas químicas obtenidas por ICP-AES y parámetros de red obtenidos por XRD de los LDH sintetizados en este trabajo.

Hidrotalcita	Fórmula	Parámetros de red (Å)		Distancia interlamilar nm
		<i>a</i>	<i>c</i>	
MgZnGa	$\text{Mg}_{0.58}\text{Zn}_{0.17}\text{Ga}_{0.25}(\text{OH})_2[(\text{CO}_3)^{2-}]_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3.10	23.45	3.02
ZnGaAl	$\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_{0.19}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2[(\text{CO}_3)^{2-}]_{0.125} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3.09	22.73	2.78
MgZnAl	$\text{Mg}_{0.64}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{0.26}$	3.04	26.9	4.19

Los patrones de difracción de rayos X de cada una de las HTs se muestran en la Figura 3.1; los resultados sugieren que las HTs sintetizadas cristalizaron con estructuras ordenadas. Estos patrones de difracción exhiben las reflexiones características (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (113), indicando que la fase formada es el politipo $3R_1$ [57]. Los picos del difractograma correspondiente a MgZnAl son más anchos (Figura 3.1.c), lo que se esperaba, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura, los materiales sintetizados por el método de sol gel presentan un menor grado de cristalinidad que los elaboradas por coprecipitación [56].

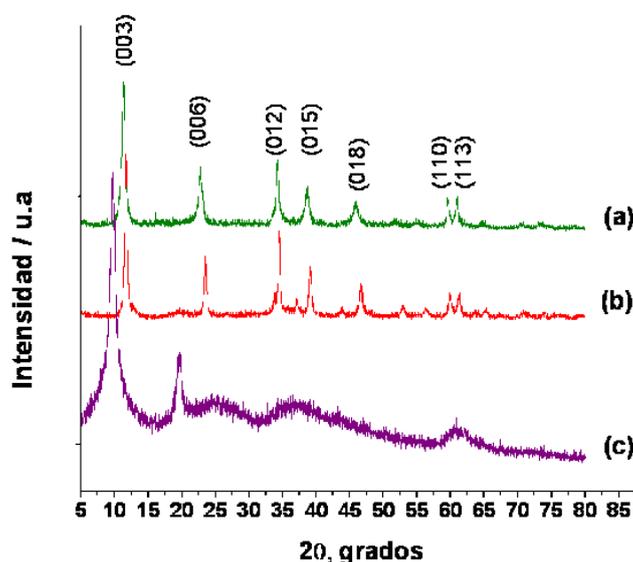


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X de: (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) MgZnAl.

Los parámetros de red (*a* y *c*) se determinaron a partir del análisis de XRD y utilizando la ecuación 2.1 y las consideraciones descritas en el capítulo 2 (Tabla 3.1). En la

HT MgZnGa (Figura 3.1c), el pico 110 se desplaza hacia ángulos ligeramente menores; este pico está asociado con el parámetro de celda a , el cual se incrementa cuando se introducen cationes con un radio iónico mayor. La sustitución del Al (radio iónico= 0.535 Å) por Ga (radio iónico = 0.62 Å) incrementa el espaciamiento entre los cationes en el LDH; en este caso, el tamaño de los cationes divalentes no tiene mucha influencia debido a la similitud de los radios iónicos entre el magnesio y el zinc (Mg = 0.72 Å y Zn = 0.74 Å) [59].

La distancia interlaminar d aumenta considerablemente en la HT MgZnAl, que fue sintetizada por el método de sol gel, pero esto se debe a la presencia de orgánicos intercalados, mismos que provienen de la solución que fue usada para realizar la síntesis (alcoholes) [60,61].

CAPÍTULO 4

Procesos de oxidación utilizando CPE modificados con HT

Son pocos los estudios electroquímicos que se han llevado a cabo para analizar el comportamiento de las HTs en función de los cationes presentes en su estructura; así mismo, estos estudios se han limitado, en la mayoría de los casos, a HTs con sistemas electroactivos con intercambio de un solo electrón, p.ej. Co(III)/Co(II), Ni(III)/Ni(II), entre otros [26, 62]; en los que el proceso redox es reversible ya que no se modifica la estructura de la HT. En el presente capítulo se hace un estudio electroquímico de las HTs MgZnGa y ZnGaAl; por las propiedades redox del Zn, esto representa un reto experimental, y hasta donde se ha revisado en la literatura, no ha sido estudiado previamente.

En este capítulo se investiga el comportamiento electroquímico de los electrodos de pasta de carbono modificados con Hidrotalcita en una solución electrolítica 0.1M NaOH, en donde estos materiales son estables de acuerdo a lo reportado por Scavetta, *et al* [26].

4.1 Metodología Experimental

La caracterización electroquímica se llevó a cabo a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos. Los potenciales de electrodo fueron medidos con respecto a un Electrodo de Calomel Saturado (SCE por su sigla en inglés). El contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza y electrodos de pasta de carbono (CPE) sirvieron como electrodos de trabajo. Las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías fueron llevadas a cabo usando un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 N.

Las pruebas se realizaron en una solución 0.1 M NaOH; el oxígeno disuelto fue removido burbujeando nitrógeno de alta pureza; una atmósfera de nitrógeno se mantuvo en la solución durante el transcurso de los experimentos.

4.1.1 Preparación de los electrodos

Los compuestos sólidos finamente molidos fueron mezclados con polvo de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar), en una proporción de 4.5×10^{-4} mol de muestra por cada

gramo de pasta de carbono. La composición de la pasta fue: 61% en peso de grafito y 39% de aceite de silicón (C_7H_8OSi), $d_{25^\circ C}$ 0.963 gcm^{-3} (Aldrich). La Hidrotalcita y el grafito fueron mezclados primero, después fue añadido el aceite de silicón. Una vez concluida la homogenización de la mezcla muestra/grafito/aceite, el compuesto preparado fue empacado en un tubo cilíndrico de polietileno. El electrodo de pasta de carbono no modificado (UCPE) fue preparado de la misma manera, pero sin añadir LDHs a la mezcla. Los electrodos fueron usados 1 día después de su preparación para completar la homogenización, esencial en la obtención de reproducibilidad experimental [63]. Antes de cada medida, la superficie del electrodo fue renovada empujando un exceso de pasta fuera del tubo y la superficie fue alisada frotándola sobre una hoja de papel. El área superficial geométrica es 0.0314 cm^2 . El contacto eléctrico del electrodo de trabajo fue establecido a través de un alambre de platino.

4.2 Caracterización electroquímica en 0.1 M NaOH

4.2.1 Comportamiento catódico: reducción de zinc

Como un primer paso, el comportamiento electroquímico de los electrodos de pasta de carbono (CPE) fue investigado en 0.1 M NaOH.

El potencial de circuito abierto (OCP) es una medida sin un flujo de corriente neta a través del circuito externo de la celda electroquímica. Se ha demostrado que es una medida sensible y efectiva para monitorear fenómenos espontáneos que ocurren en la interfase electrodo/solución a corriente cero; por ejemplo, corrosión metálica [64], adsorción [65], y absorción [66, 67] de especies neutras y de iones sobre superficies metálicas y podría ser un medio sensible para un mejor entendimiento del comportamiento de las medidas electroquímicas con respecto a la dinámica de intercambio de iones [68].

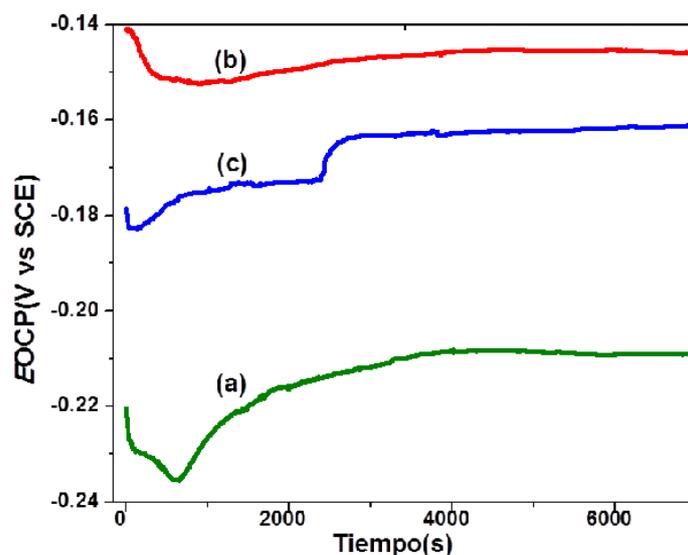


Figura 4.1. Evolución del OCP con el tiempo de inmersión en 0.1 M NaOH de: (a) CPE-MgZnGa, (b) CPE- ZnGaAl y (c) UCPE.

Para los sistemas CPE-HTs se presenta un cambio de potencial con el tiempo de inmersión durante los primeros 900 s. Esta caída es más grande para el CPE-HT MgZnGa (Figura 4.1a) que para el CPE HT ZnGaAl (Figura 4.1b). Posteriormente, el potencial aumenta a valores menos negativos hasta que prácticamente se alcanza un estado estacionario; estos valores de potencial dependen de la composición de la HT (-0.210 V para el CPE- HT MgZnGa y -0.146 V para el CPE- HT ZnGaAl). Para el UCPE la variación en el OCP es diferente (Figura 4.1c); inicialmente, se observa una variación irregular del potencial, posteriormente se alcanza un estado casi estable, seguido por un incremento y finalmente el potencial se hace constante a un valor de -0.16 V. Es necesario alcanzar el estado estacionario para asegurar las condiciones en las cuales los experimentos son reproducibles.

El cambio de potencial con el tiempo indica la existencia de algunos intercambios entre el electrodo y la solución, los cuales, en el caso de las HTs pueden deberse a intercambio iónico entre los iones OH^- de la solución [26] y los aniones en la zona interlamilar de la HT, la dimensión de este intercambio (100 mV) indica una pequeña modificación de las HTs, la cual parece más importante para la MgZnGa (Figura 4.1 a). En el caso del UCPE, la variación del OCP está asociada al proceso de mojado y rearrreglo de la interfase UCPE/ electrolito.

La caracterización voltamperométrica de los electrodos en 0.1M NaOH fue llevada a cabo a una velocidad de barrido (v) de 10 mV s^{-1} . Al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa, se observa una corriente catódica que empieza en -0.8 V en MgZnGa (Figura 4.2a), la posible reacción que toma lugar en esta zona será discutida después. A medida que el potencial se vuelve más negativo aparece otro proceso en $\sim -1.45 \text{ V}$: una onda para MgZnGa, (Figura 4.2a, Ic) y para ZnGaAl, un pico agudo (Figura 4.2b, I'c); la reducción del medio se alcanza a potenciales más negativos.

Cuando el barrido de potencial se invierte en un intervalo de potencial donde emerge el pico Ic, aparece un pico de oxidación el cual aumenta a medida que el potencial de inversión es más negativo (recuadro Figura 4.2). Las corrientes en el barrido inverso son más altas que las del barrido directo, de este modo aparece un potencial de cruce al invertir el barrido (E_c , recuadro Figura 4.2). Este comportamiento es descrito en la literatura como un fenómeno catalítico, ya que en el barrido directo se proporciona la energía de activación del proceso de reducción y en el barrido inverso, la velocidad de reducción es mayor en un potencial dado, con respecto al barrido directo. Los procesos de reducción de un ion metálico a su correspondiente metal presentan un comportamiento similar, asociado al proceso de formación de núcleos metálicos sobre los que se lleva a cabo la reducción posterior de los iones metálicos [69-71].

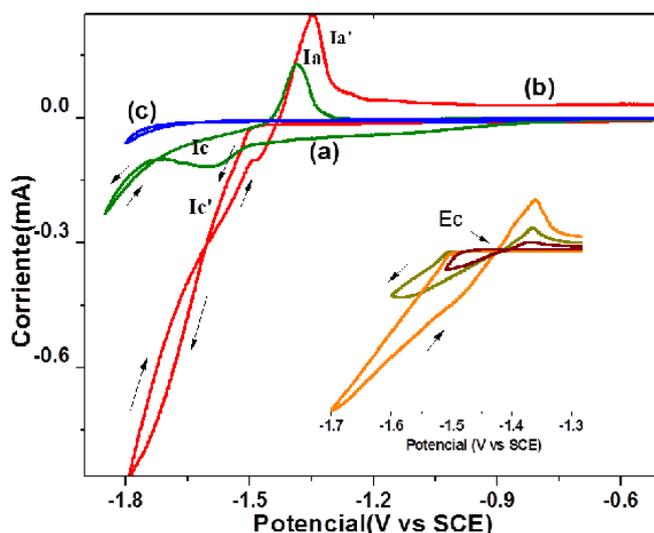


Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos característicos ($v= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1 M NaOH, donde el barrido de potencial se empieza en dirección negativa a partir del OCP, para las HTS dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) corriente residual de un

UCPE. Recuadro: Voltamperogramas cíclicos obtenidos en ZnGaAl a diferentes inversiones del potencial de barrido, en donde se indica el potencial de cruce (Ec).

En vista de la aparición de este pico tan definido (Figura 4.2, picos Ia, Ia'), característico de la oxidación de depósitos metálicos a iones metálicos en solución, el proceso de reducción (Figura 4.2 (Ic y Ic')) podría ser asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0) dentro de la estructura del LDH, de acuerdo a la ecuación 4.1. Para mantener la neutralidad de la carga, la reducción electroquímica del Zn(II) en el LDH debe ser acompañada por la expulsión de aniones interlaminares, mientras que la oxidación es acompañada por la inserción de aniones de la solución dentro del material sólido. De esta manera se propone que las reacciones electroquímicas que tiene lugar son:



mientras que el proceso de oxidación implica una reacción de la forma:



En donde $\text{A}^{\text{n-}}$ puede ser OH^- o CO_3^{2-} . Los subíndices s y ac indican sólido y solución respectivamente. En un simple intercambio aniónico, los carbonatos no son desplazados por otros aniones; el potencial electroquímico y la transformación del Zn(II) proporcionan la fuerza propulsora para que este intercambio se lleve a cabo.

Cabe mencionar que aunque la voltamperometría cíclica describe cualitativamente los procesos involucrados en la oxidación y reducción de las especies químicas, es necesario usar algunas otras técnicas electroquímicas para caracterizar los fenómenos asociados con estos procesos. Por lo tanto, se realizaron estudios cronoamperométricos; con esta técnica, la cinética del proceso (i.e, la evolución de la reacción) puede ser analizada de una mejor manera ya que las condiciones energéticas del sistema permanecen fijas, a diferencia de la voltamperometría, en la cual se presenta una competencia entre la velocidad del cambio de energía superficial (variación de potencial) y la velocidad a la cual ocurren los procesos (cinética de la reacción).

Los valores de los pulsos de potencial para este estudio fueron determinados a partir del análisis de los voltamperogramas obtenidos previamente (Figura 4.2). El programa de perturbación consistió en aplicar un pulso de potencial directo para favorecer los procesos de reducción, seguido por la aplicación de un pulso inverso para oxidar las especies químicas formadas durante el proceso de reducción (Figura 4.3a). Bajo este esquema de perturbación, diferentes pulsos de potencial directo fueron impuestos en el intervalo $-1.0 \leq E \leq -1.8$ V vs.SCE, y el pulso inverso se mantuvo siempre a valor constante (de 1.0 V para ambas HTs). La duración de cada pulso fue de 5s.

A partir de los datos cronoamperométricos obtenidos, se construyeron curvas muestreadas de intensidad de corriente vs potencial (I vs. E), para diferentes tiempos de muestreo siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 4.3.

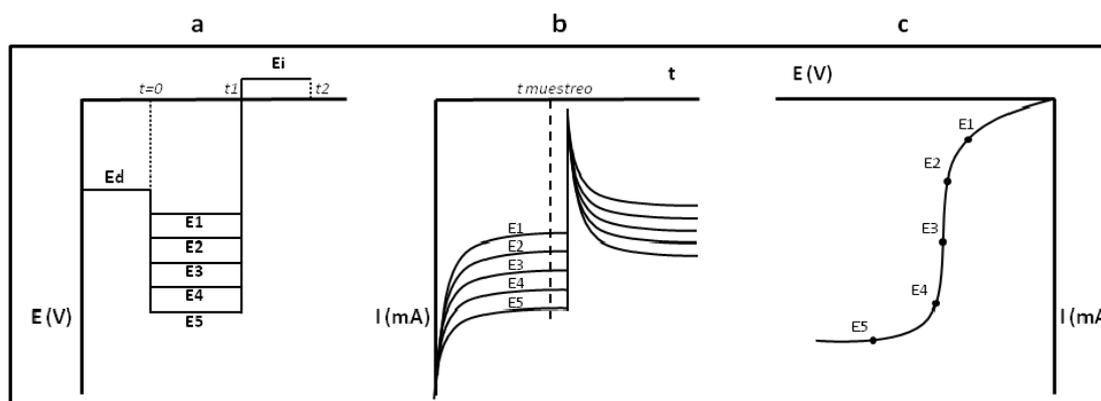


Figura 4.3. Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) Perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva i contra E, construida, a un tiempo de muestreo fijo, a partir de las curvas de la figura b.

La Figura 4.4 muestra la respuesta obtenida para ambos electrodos a dos diferentes tiempos de muestreo: el pulso a 5s corresponde al pulso directo de reducción; mientras que la respuesta a 7s, corresponde a 2s del pulso inverso (después de los 5s del pulso directo), en donde se observa la oxidación de los productos que fueron reducidos al aplicar el pulso directo. En el caso de la HT MgZnGa (Figura 4.4a) se observa sólo un pico grande de reducción, lo cual puede deberse a que la reducción del zinc se traslapa con la reducción del medio; mientras que para la HT ZnGaAl (Figura 4.4b), que contiene un mayor porcentaje atómico de Zn(II), se presenta el pico de reducción de Zn(II) a un potencial cercano a -1.4 V y el pico correspondiente a la reducción del medio a valores más negativos. Al aplicar el

pulso inverso (7s tiempo total, sólo 2s de pulso inverso) se registra el pico correspondiente a la oxidación de Zn(0) (~-1.4 V).

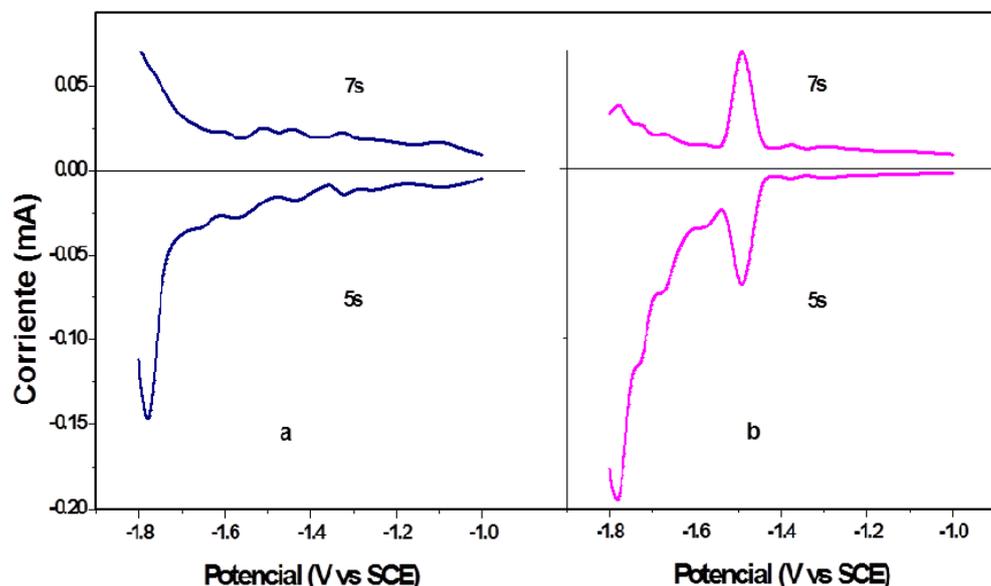


Figura 4.4. Curva I vs. E construida a partir de cronoamperometría en donde los tiempos de muestreo se indican en la figura (7s, corresponde a 2s de pulso inverso, después de 5s de pulso de potencial directo), para HTs dispersas en CPE (4.5×10^{-4} mol g^{-1} pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Electrolito soporte: 0.1 M NaOH.

El proceso de reducción de Zn(II) puede ocurrir ocasionando desintegración de la red y la formación de un depósito del metal correspondiente fuera de ésta; este comportamiento podría ser asociado a la alta concentración de iones hidroxilo lo cual desestabiliza la estructura de la HT durante la reducción de Zn.

De acuerdo a la ecuación 4.1 y a lo reportado en la literatura [41], la alta afinidad de los aniones carbonato por la región interlamilar hace que sea difícil intercambiarlos en comparación con los aniones hidróxido. En un simple intercambio aniónico, los carbonatos no son desplazados por otros aniones; el potencial electroquímico y la transformación del Zn(II) proporcionan la fuerza propulsora para que este intercambio se lleve a cabo. Después del barrido de reducción, los aniones carbonato son liberados del LDH (ecuación 4.1), y son gradualmente reemplazados por iones hidróxido (ecuación 4.2), favoreciéndose así el intercambio aniónico y la reacción electroquímica correspondiente. La etapa limitante del proceso de oxidación podría ser atribuida a la difusión- migración de los iones OH^- a la fase LDH, o al transporte electrónico a través del material por el mecanismo de salto de

electrones a lo largo de las láminas del LDH [26]; por lo tanto, se realizaron experimentos para discernir esto. Se llevó a cabo un estudio voltamperométrico variando la concentración de OH^- en la solución para la HT MgZnGa.

El potencial de cruce (E_c), evaluado a partir de los voltamperogramas en donde el barrido de potencial es invertido a potenciales menos negativos que el pico catódico, es considerado como una aproximación del potencial formal [72] (ver recuadro de la Figura 4.2), ya que es el potencial en donde la corriente de reducción (ecuación 4.1) es igual a la corriente de oxidación (ecuación 4.2), que es la condición requerida por la ecuación de Nernst.



mientras que el proceso de oxidación implica una reacción de la forma:



La ecuación de Nernst correspondiente al par redox permite establecer la relación entre el potencial de electrodo y la concentración de las especies electroactivas (C_O y C_R); esta ecuación se expresa de la forma:

$$E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{C_o}{C_R} \quad 4.3$$

Donde E^0 es el potencial estándar de la reacción, R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T es la temperatura en K , n es el número de electrones transferidos en la reacción y F es la constante Faraday (96487 C) [73].

El potencial formal evaluado de esta manera, varía linealmente con el logaritmo de la concentración de hidróxido (Figura 4.5), con una pendiente cercana a 0.059 V , lo cual sugiere un comportamiento Nernstiano de la reacción total, de acuerdo con la ecuación 4.2. Este comportamiento confirma el intercambio de OH^- durante el proceso de oxidación, el cual es necesario para mantener la electroneutralidad del LDH.

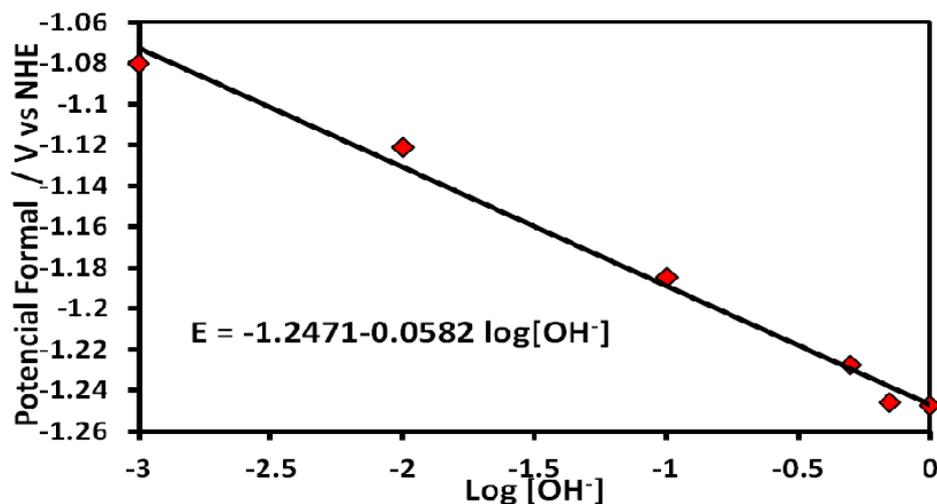


Figura 4.5. Variación del potencial formal (E_c de los voltamperogramas correspondientes) en función del logaritmo de la concentración de NaOH para la HT MgZnGa dispersa en un CPE (4.5×10^{-4} mol g^{-1} pasta). En la figura se incluye la línea de correlación.

Así mismo, con el objetivo de dilucidar el rol de los iones OH^- en la estabilidad electroquímica de las HTs, se estudió el comportamiento de las mismas, en función de las diferentes concentraciones de OH^- , en todo el intervalo de electroactividad; los voltamperogramas cíclicos (VCs) obtenidos se muestran en las Figuras 4.6 y 4.7.

La Figura 4.6 muestra el barrido para MgZnGa en dirección negativa. A concentraciones menores o iguales a 0.07 M NaOH, es necesario aplicar un potencial mucho más negativo para que se inicie la reducción de Zn(II) (relacionado con la cinética de la reacción), por lo que este proceso se traslapa con el pico correspondiente a la reducción del medio. El potencial para que inicie la reducción es menos importante a medida que la concentración de OH^- aumenta, de tal que para 0.1 M (Figura 4.6v) se observan dos procesos: el correspondiente a la reducción del zinc y el correspondiente a la reducción del medio. Al invertir el barrido, se observa el pico de oxidación del zinc, éste empieza a valores más negativos a medida que aumenta la concentración del electrolito (desde -1.43 para 0.07 M NaOH hasta -1.38V para 0.01 M NaOH), es decir, se requiere menor energía para oxidar el zinc metálico (que corresponde a la parte termodinámica del proceso); además, el tamaño del pico de oxidación es mayor a medida que aumenta la concentración de OH^- , lo que corrobora la influencia de la cantidad de OH^- en el electrolito en los procesos de reducción y posterior oxidación del zinc.

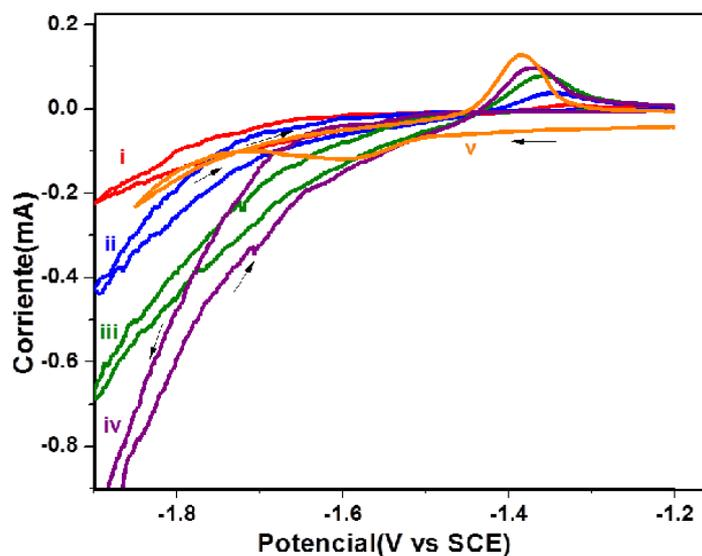


Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH, en donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HT MgZnGa dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). Las concentraciones estudiadas son: (i) 0.01 M, (ii) 0.03 M, (iii) 0.05 M, (iv) 0.07 M, (v) 0.1 M NaOH.

Al realizar el mismo estudio en la HT ZnGaAl (Figura 4.7) se observa nuevamente que a concentraciones menores a 0.1M se requiere de una energía adicional para iniciar la reducción de Zn(II) y que este proceso se traslapa con la reducción del medio; así mismo, cuando las concentraciones de OH^- son menores a 0.1M NaOH, el pico de oxidación de Zn(0) es ancho, y la cantidad de zinc reducido se incrementa a medida que aumenta la concentración; este comportamiento podría estar relacionado al acceso limitado del zinc en la estructura. Este comportamiento sugiere que para bajas concentraciones de NaOH, el difícil acceso al $\text{Zn(II)}_{\text{red}}$ está asociado con interacciones con la red, mientras que en 0.1 M NaOH la energía requerida para llevar a cabo la reducción de $\text{Zn(II)}_{\text{red}}$ es menor debido probablemente a la destrucción parcial de la red.

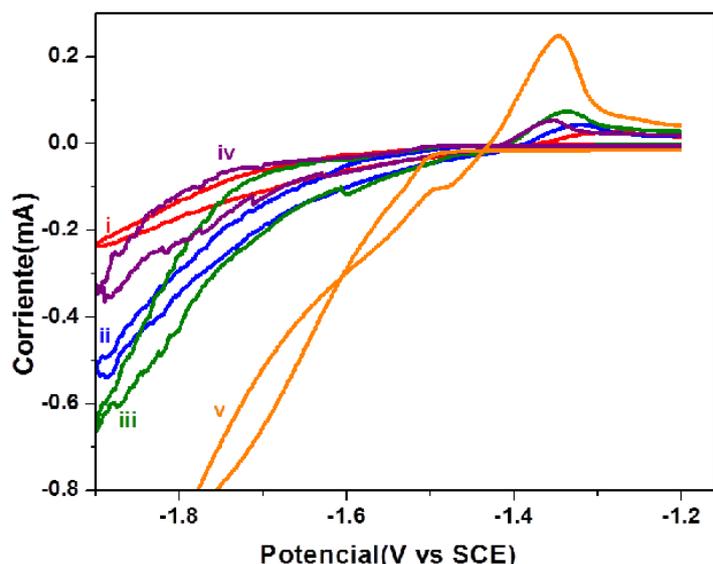


Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH, en donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HT ZnGaAl dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta). Las concentraciones estudiadas son: (i) 0.01 M, (ii) 0.03 M, (iii) 0.05 M, (iv) 0.07 M, (v) 0.1 M NaOH.

Debido a que la reacción electroquímica ocurre por transferencia electrón/ ión (ver ecuación 4.2), la movilidad iónica de los iones huésped afecta el tiempo de reacción controlado por la velocidad de barrido de potencial. De acuerdo a esto, se estudia el efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento electroquímico de los materiales.

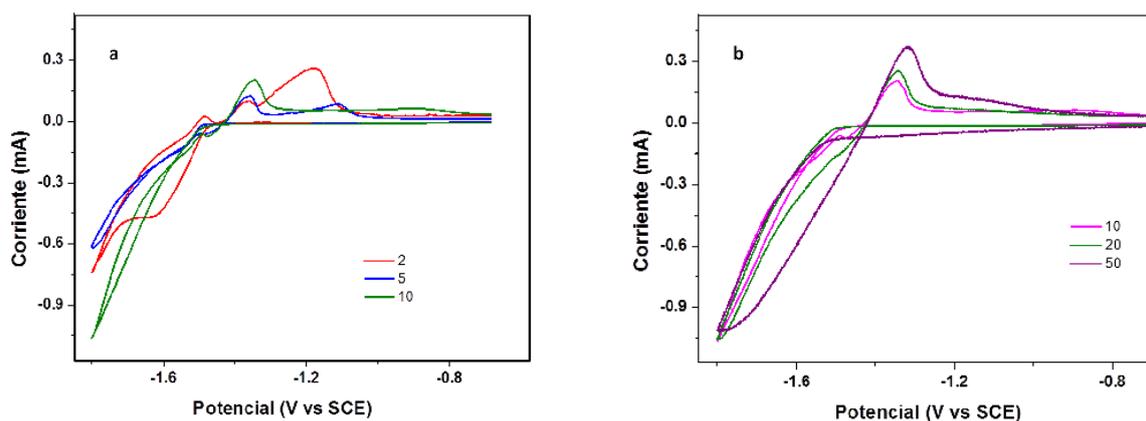


Figura 4.8. Influencia de la velocidad de barrido de potencial (en mV/s indicadas en la figura) en los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la HT ZnGaAl dispersa en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta) en 0.1M NaOH. Los barridos se inician en dirección negativa desde el OCP.

En el caso de ZnGaAl (Figura 4.8b), cuando la velocidad es mayor a 5 mV/s es necesario aplicar un sobrepotencial para que pueda llevarse a cabo la reducción; este proceso, de acuerdo a la ecuación 4.1, está ligado a la expulsión de los carbonatos de la red para poder mantener la electroneutralidad, de tal manera que a velocidades altas no se observa el pico de reducción del zinc porque no se da tiempo para que el intercambio aniónico se lleve a cabo. Independientemente de la velocidad con la que se realiza el barrido, se registra el pico de oxidación del zinc; este pico aumenta a medida que aumenta la velocidad con la que se barre. Para velocidades lentas, en especial a 2 mV/s (Figura 4.8a), se observan tres picos diferentes de oxidación; este comportamiento está relacionado con la velocidad a la que ocurren los procesos. Al barrer a una velocidad lenta, se da tiempo para que todos los procesos ocurran, de manera que el entorno químico del zinc varía y como resultado se observan diferentes picos correspondientes a diferentes tipos de zinc oxidándose, partículas de zinc que están localizadas: en la red (las que se oxidan a potenciales menos negativos), fuera de la red y las que se encuentran depositadas sobre el carbono. El proceso estaría controlado por la difusión de los aniones desde dentro del LDH al seno de la solución y viceversa, la cual es lenta (ecuaciones 4.1 y 4.2).

Para corroborar si la presencia de altas concentraciones de OH^- puede modificar la estructura de las HTs, se hicieron pruebas con varios ciclos de barrido en dirección a la reducción. La Figura 4.9a muestra que, para el caso de la HT MgZnGa, la magnitud del pico de reducción de zinc disminuye a medida que aumenta el número de barridos realizados mientras que el pico de oxidación de zinc permanece prácticamente igual a partir del segundo ciclo, lo que indicaría que la estructura de esta HT no tuvo una notoria modificación.

En el caso de la HT ZnGaAl (Figura 4.9b), nuevamente el pico de reducción disminuye a medida que aumenta el número de barridos pero el comportamiento del pico de oxidación de zinc es completamente diferente; hasta el ciclo 8 el pico de oxidación aumenta de tamaño, a partir de esta concentración, la corriente de oxidación disminuye pero el pico se hace más ancho, lo que está relacionado con una mayor cantidad de zinc disponible debido a que la modificación de la estructura para esta HT fue mayor. La razón para el ensanchamiento del pico será discutida posteriormente.

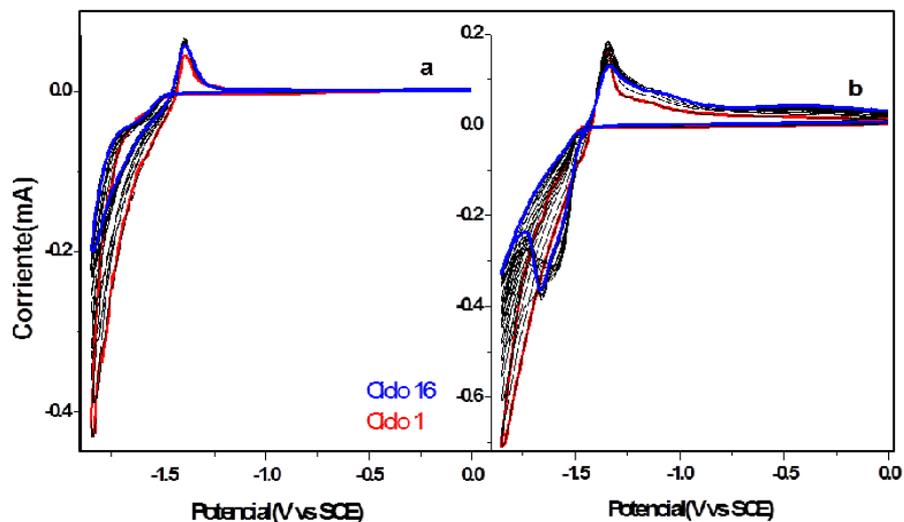


Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1M NaOH, donde el barrido de potencial es iniciado en dirección negativa a partir del OCP, para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl.

Adicionalmente, se llevaron a cabo análisis de XRD a ambas HTs después de realizar el intercambio con los OH⁻; la reacción de intercambio fue llevada a cabo en solución 0.1M NaOH por tres horas. En ambos casos, el espaciamento d disminuyó en comparación a los valores obtenidos para los materiales iniciales; en el caso de la HT MgZnGa el espaciamento d pasó de 3.02 Å a 2.97 Å y, para la HT ZnGaAl, el cambio fue de 2.78 Å a 1.99 Å; también se observó una pérdida parcial de la cristalinidad y del orden de la estructura (Figura 4.10). La Figura también muestra la presencia de una cantidad importante de óxido de zinc en la HT ZnGaAl (línea punteada). Es importante hacer notar que esta modificación de la red sólo se lleva a cabo después de que las HTs se encuentran en contacto, por tiempos prolongados, con una concentración alta de hidroxilos (0.1 M NaOH); en el estudio electroquímico sólo una pequeña fracción de la HT (lo que se encuentre en la superficie del CPE) se encuentra en contacto con el medio electrolítico, en el tiempo requerido para que se estudie una perturbación (un voltamperograma o cronoamperograma), y después se renueva la superficie a estudiar; de esta manera en esta investigación doctoral se considera que las modificaciones observadas en el estudio electroquímico están asociadas sólo a la perturbación de potencial.

Estas pruebas corroboran lo observado en el estudio con varios ciclos de barrido, la modificación estructural que se lleva a cabo en la HT ZnGaAl es mayor que en la HT MgZnGa.

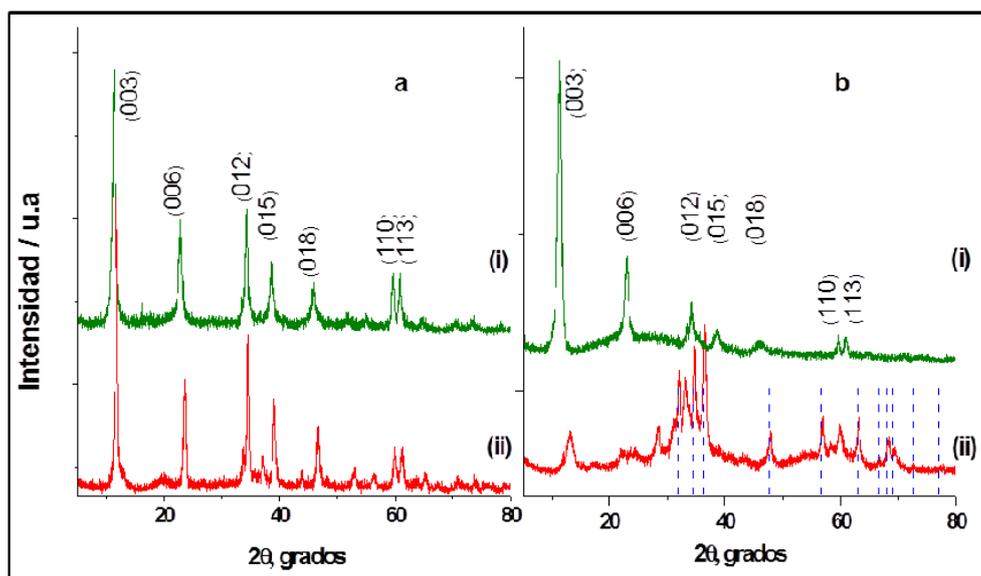


Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X, a) antes del intercambio aniónico y b) después de 3 horas de intercambio aniónico en 0.1 M NaOH para: (i) MgZnGa y (ii) ZnGaAl. Posición de las líneas de difracción para ZnO, del International Centre for Diffraction Data- Archivo JCPDS 36-1451 (línea punteada).

Para ambos compuestos, cuando la concentración de OH^- aumenta, el pico de oxidación se desplaza hacia valores más negativos y la intensidad del pico de corriente aumenta (Figuras 4.6 y 4.7); a concentraciones altas de NaOH se observa un segundo pico y éste corresponde a la formación de ZnO [74]. Este pico es más grande en ZnGaAl (Figura 4.7) donde la cantidad de zinc es mayor; probablemente una parte del zinc reducido permanece segregado y puede reaccionar con los hidroxilos de la solución para formar ZnO. La cantidad de zinc metálico que es oxidado es proporcional a la cantidad de OH^- presentes en la solución, lo cual confirma la reacción de intercambio ya que las interacciones de OH^- con las láminas de las HTs podrían ser favorecidas con la aplicación del potencial [75].

4.2.2 Comportamiento anódico: oxidación de hidróxidos

La Figura 4.11 muestra los voltamperogramas en dirección positiva para ambas HTs; las corrientes de oxidación de los dos electrodos con HT son altas en comparación con el UCPE, y ya que no hay grupos funcionales en la estructura de la HT que puedan ser oxidados, estas corrientes de oxidación pueden estar asociadas con la oxidación de los iones hidróxido (sea a peróxido de hidrógeno o bien a oxígeno, ver más abajo) catalizada por la MgZnGa y la ZnGaAl; cuando la dirección del barrido de potencial se invierte, se observan dos picos: el segundo corresponde a la reducción de Zn(II).

Cabe mencionar que al realizar una oxidación previa, la corriente del pico correspondiente a la reducción de Zn(II) es más grande que cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa y no requiere la aplicación de un sobrepotencial (Figura 4.2); esto indica que el proceso de oxidación activa el compuesto o modifica la disponibilidad del zinc, mejorando el proceso de reducción.

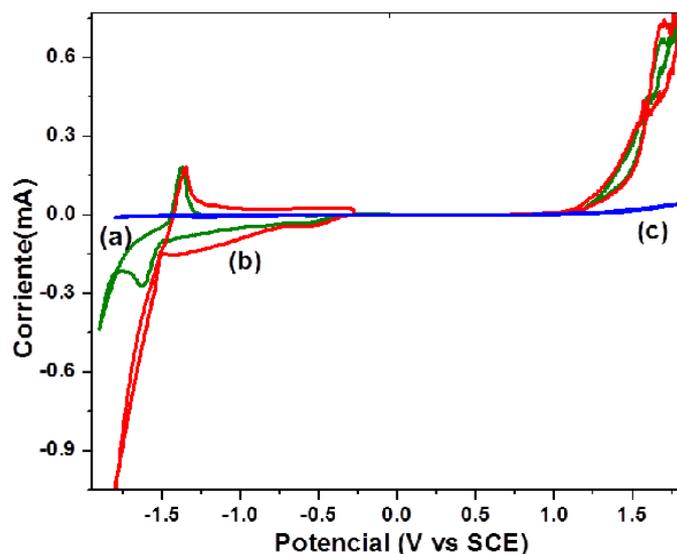


Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{mV s}^{-1}$) obtenidos en 0.1M NaOH ; el barrido de potencial se realizó en dirección positiva a partir del OCP, para HTs dispersas en $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ de pasta: (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) UCPE.

Se estudió el comportamiento del sistema en dirección positiva a diferentes concentraciones de OH^- para ambas HTs (Figuras 4.12 y 4.13). Se observa que al incrementar la concentración de OH^- en la solución, el potencial al cual empieza la oxidación es menos positivo y la corriente asociada es mayor; esto confirma la oxidación de

los hidróxidos. Los dos procesos de reducción que aparecen en el barrido inverso se presentan en un potencial más positivo y la corriente asociada se incrementa con el incremento de los OH^- ; estos procesos corresponden a la reducción de especies solubles ya que desaparecen cuando la voltamperometría se realiza con agitación. Como se ha comentado arriba, el proceso de reducción justo antes de la reducción del medio corresponde a la reducción de zinc y el proceso de reducción que se da a valores más positivos puede estar relacionado con especies oxidadas de la pasta de carbono.

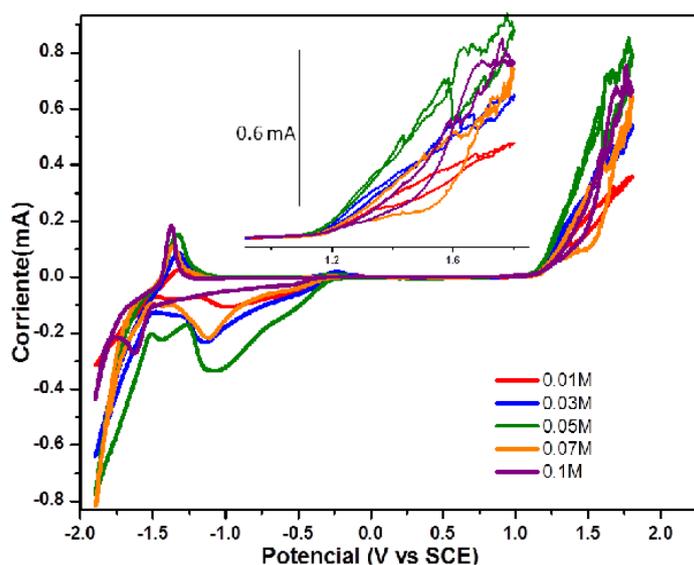


Figura 4.12. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en diferentes concentraciones de NaOH (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva para MgZnGa disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta).

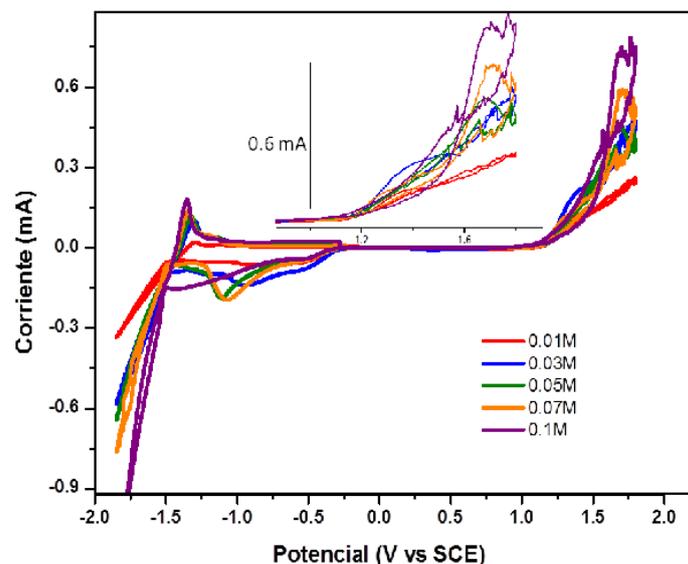


Figura 4.13. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos en diferentes concentraciones de NaOH (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta).

La modificación de la HT durante la oxidación puede estar asociada a los altos potenciales impuestos a la HT; para analizar esto, se realizó un estudio de potenciales de inversión (E_{λ}) en la oxidación (Figura 4.14). Inicialmente, cuando el barrido de potencial se hace en dirección negativa, se requiere un sobrepotencial para iniciar la reducción de $\text{Zn(II)}_{\text{red}}$ (Figura 4.2); mientras que cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, este proceso de reducción es modificado por E_{λ} . Para $E_{\lambda} \geq 1.6 \text{ V}$, la asociación de Zn(II) a la red de la HT es más débil ya que no requiere una energía adicional (un potencial más negativo) para que se lleve a cabo. A medida que aumenta el potencial en el cual se hace la inversión del barrido E_{λ} , la onda de oxidación de zinc formado en el barrido directo, se ensancha y el segundo pico correspondiente al ZnO se hace más evidente. A medida que se aumenta el potencial de inversión en los potenciales positivos, la estructura se modifica de manera que es más fácil llevar a cabo la reducción (Figura 4.14).

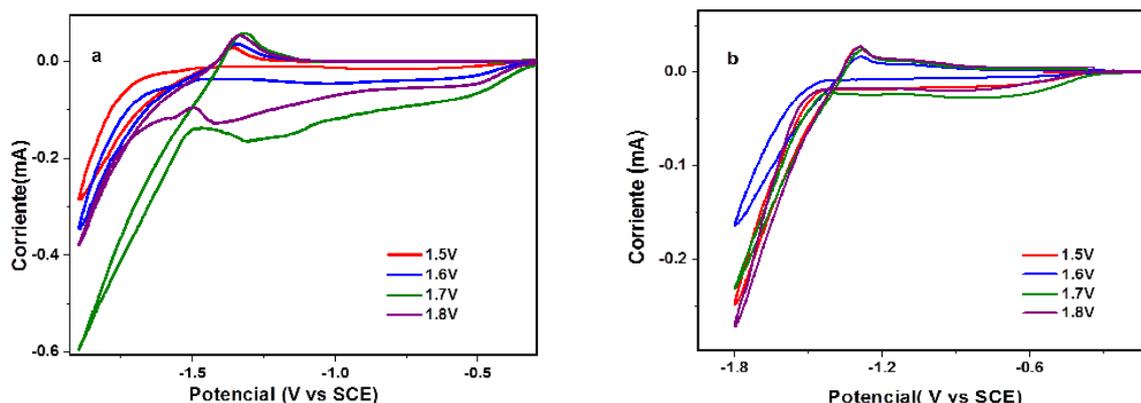


Figura 4.14. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10$ mV s⁻¹) obtenidos para HTs dispersas en CPE (4.5×10^{-4} mol g⁻¹ pasta): (a) MgZnGa en 0.03 M NaOH y (b) ZnGaAl en 0.01M NaOH (sólo se muestra el barrido inverso, en la zona de potenciales negativos); el barrido de potencial se realizó a partir del OCP en dirección positiva. Los potenciales de inversión se indican en la figura.

Se obtuvieron también una serie de cronoamperometrías consistentes en un pulso directo de potencial para favorecer los procesos de oxidación, en un intervalo $1.0 \leq E \leq -1.8$ V vs. SCE y un segundo pulso (-0.3 V para el sistema con MgZnGa y -0.207 V para el sistema con ZnGaAl) para reducir los productos que se forman al aplicar el primer pulso. La duración de cada pulso fue de 5s.

La Figura 4.15 muestra las curvas *i*-*E* de ambas HTs construidas a diferentes tiempos de muestreo, a partir de la serie de cronoamperogramas correspondientes. De 1 a 5 s las curvas están asociadas al pulso directo (oxidación), mientras que la respuesta a 7s corresponde a 2s del pulso inverso, después de 5s del pulso directo (reducción de las especies químicas formadas en el pulso directo).

Hasta 1.325 V, se observa una pequeña respuesta capacitiva, la cual indica que las HTs no son electroactivas en este intervalo. Así, la corriente en esta región es asociada con la carga de la doble capa y no con alguna transformación. A partir de este valor de potencial, hay una modificación en el mecanismo de oxidación para cada uno de las HTs (Figura 4.15), donde MgZnGa exhibe una corriente de oxidación mayor (Figura 4.15a) que la obtenida en ZnGaAl (Figura 4.15b). Es posible que la corriente de oxidación pueda modificar la estructura hasta cierto grado. En este caso, la magnitud de la corriente de oxidación permitida para cada HT dependería de la cantidad de metales no reducibles que ayuden a estabilizar la estructura de la HT. Entonces, la presencia de Mg²⁺ en MgZnGa tendría un efecto más importante, comparado con la cantidad de Al³⁺ en ZnGaAl. Además,

la mayor cantidad de Ga^{3+} en MgZnGa comparada con la cantidad presente en ZnGaAl la hace más eficiente para electrocatalizar el proceso de oxidación de hidróxidos.

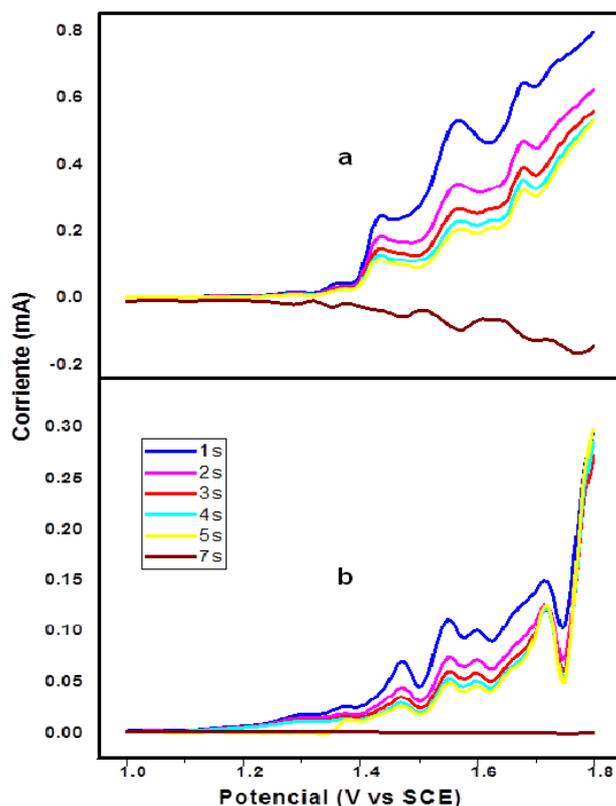


Figura 4.15. Curvas I vs. E construidas a partir de cronoamperometrías de doble pulso (5s para los pulsos directo, mientras que 7s, corresponde a 2s de pulso inverso después de los 5s del pulso directo) en donde la corriente fue muestreada a diferentes tiempos (indicados en la figura) para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta) para: (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Electrolito soporte 0.1 M NaOH.

Para MgZnGa, en la curva correspondiente al tiempo muestreado de 7s, Figura 4.15a (2s del pulso inverso, después de 5s del pulso directo), se observa una corriente de reducción importante, llevando a la conclusión de que a ese tiempo una especie que fue formada en el proceso de oxidación durante el pulso directo, está siendo reducida. Por el contrario, para ZnGaAl, (Figura 4.15b) este comportamiento en reducción no se observa, lo cual indica que el mecanismo de oxidación y, por lo tanto, las especies formadas durante la oxidación son diferentes para ambos materiales. Ya que la única especie intermedia en la

oxidación de hidróxidos que podría estar siendo reducida es H_2O_2 , la reacción propuesta para este proceso en MgZnGa es:



Mientras que en ZnGaAl, la reacción propuesta es:



Es importante mencionar que el proceso de oxidación de hidróxidos ha sido comúnmente reportado en electrodos de metales nobles como electrodos de oro [76–78], además, hay algunos reportes de oxidación de hidróxidos en HTs [79, 80]. En estos dos trabajos en particular, se usaron un par de Hidrotalcitas para la producción de oxígeno; en el primer caso se usaron las HTs Zn/Ti, Zn/Ce y Zn/Cr para generar oxígeno, a través de la electrólisis de agua bajo irradiación de luz visible, encontrándose que la HT ZnCr fue el material con la mayor eficiencia para la producción de oxígeno.

En el segundo trabajo, usaron HTs MgAl, intercaladas con porfirinas también para producir oxígeno, encontrando un buen desempeño del material aunque en este caso es un efecto sinérgico de la HT y la porfirina.

Los resultados obtenidos muestran que al estudiar los electrodos de pasta de carbono modificados con la HT en la solución 0.1 M NaOH aparecen dos procesos importantes. El primero, se presenta al realizar el barrido en dirección catódica y está relacionado con la reducción del Zn(II) a Zn(0) dentro de la red de la HT; al invertir el barrido, se presenta la oxidación del Zn(0) a Zn(II). Estas reacciones están acompañadas de la expulsión de CO_3^{2-} y posteriormente de la inserción de OH^- dentro de la estructura del material con el fin de mantener la electroneutralidad de la HT.

El otro proceso se presenta al iniciar el barrido en dirección anódica y tiene que ver con la oxidación de los hidróxidos en la solución, misma que es catalizada por la presencia de la HT en el electrodo. Dependiendo de la HT que esté siendo usada, el mecanismo de la oxidación es diferente.

CAPÍTULO 5

Caracterización de la oxidación de cloruros en CPE modificados con HT

Las aguas residuales provenientes de la industria textil, además de contener altas concentraciones del colorante índigo tienen cantidades importantes de cloruros; por lo cual, se realizan estudios para analizar el efecto de éstos en la respuesta de los electrodos.

Se sigue la misma metodología experimental empleada para la caracterización de los CPE en 0.1 M NaOH y que fue expuesta en el capítulo anterior; las mismas pruebas fueron repetidas en dos soluciones: 0.1M NaOH /0.05 M Cl⁻ (como NaCl) y 0.1M NaOH/ 0.05 M Cl⁻/7.29 x 10⁻⁴ M índigo carmín, con el fin de estudiar la influencia de los cloruros y del colorante índigo carmín en el comportamiento electroquímico de los electrodos.

5.1 Comportamiento electroquímico en 0.1 M NaOH / 0.05 M NaCl

El primer estudio que se lleva a cabo es la medición del Potencial de Circuito Abierto (OCP).

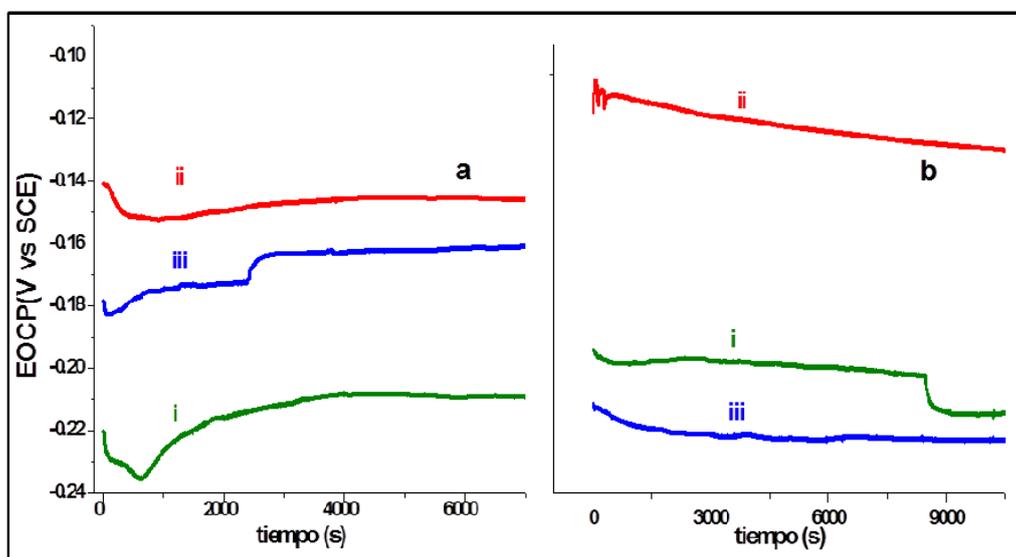


Figura 5.1. Evolución del OCP con el tiempo de inmersión en (a) 0.1 M NaOH y (b) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl para: (i) CPE- MgZnGa, (ii) CPE- ZnGaAl y (iii) UCPE.

Como se muestra en la Figura 5.1, la presencia de los cloruros en la solución cambia el comportamiento de los tres electrodos respecto a cuándo se trabaja en 0.1 M NaOH; el tiempo necesario para que el potencial se estabilice aumenta considerablemente en presencia de éstos. Adicionalmente, para ZnGaAl y UCPE el potencial se estabiliza en distintos valores (-0.13 V y -0.22 V respectivamente), mientras que para MgZnGa a pesar de que la variación es completamente diferente con el tiempo, el valor final del potencial es el mismo en ambos medios (-0.21 V).

Se llevaron a cabo estudios para analizar el efecto de los cloruros en la respuesta del electrodo. Cuando el barrido se hace en dirección positiva, el comportamiento anódico de ambas HTs es muy similar (Figura 5.2, a, b) y la oxidación empieza en potenciales similares (~1.05 V).

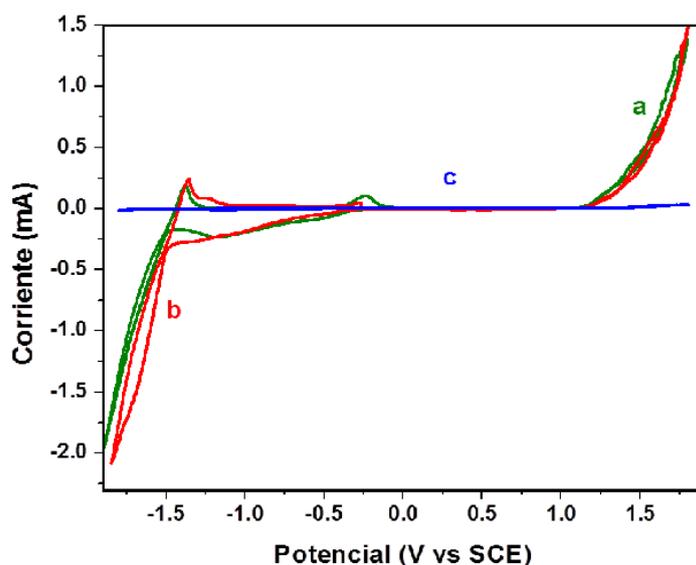


Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos característicos ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$) donde el barrido de potencial empieza a partir del OCP en dirección positiva, en 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl para HTs dispersas en pasta de carbono ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl, (c) corriente residual para un UCPE.

Es importante mencionar que las corrientes obtenidas en este caso son mayores que aquéllas obtenidas con 0.1M NaOH como electrolito soporte. (Figura 5.3). Esto puede deberse a la presencia de cloruros sobre la superficie del electrodo, lo que modifica la velocidad de las reacciones electroquímicas.

La adsorción de los cloruros es tan grande que, en el caso de la HT MgZnGa el proceso de reducción de zinc y del medio se ven traslapados (Figura 5.3a,ii), no se diferencian los dos picos como cuando el voltamperograma se realiza en la solución que contiene sólo hidróxido de sodio (Figura 5.3a,i).

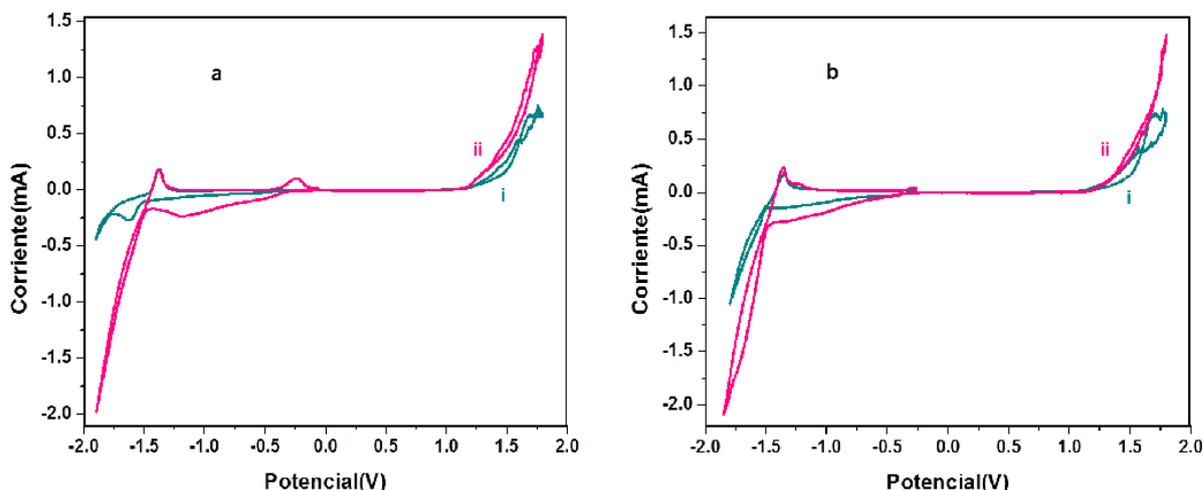


Figura 5.3. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica. Soluciones: (i) 0.1 M NaOH, (ii) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl

Además del estudio voltamperométrico, se realizan estudios cronoamperométricos. El programa de perturbación consistió de un pulso de potencial directo en el intervalo $1.0 \leq E \leq 1.8 \text{ V vs. SCE}$ y un pulso de potencial inverso (de -0.25 V para el ZnGaAl y -0.23 V para el MgZnGa) con el fin de reducir los productos oxidados inicialmente. A partir de los cronoamperogramas obtenidos se construyeron curvas $I-E$ a diferentes tiempos de muestreo (Figura 5.4, muestras las curvas a un tiempo de muestreo de 3 s).

Al comparar los resultados obtenidos en presencia y ausencia de cloruros en la solución, se observa lo siguiente: para el caso de MgZnGa (Figura 5.4a), las corrientes obtenidas con 0.1 M NaOH (Figura 5.4 ai) son más grandes que aquéllas obtenidas en presencia de los cloruros en el electrolito soporte. (Figura 5.4a,ii). En otras palabras, en MgZnGa los cloruros afectan negativamente sus propiedades catalíticas para la oxidación de hidróxidos, mientras en ZnGaAl (Figura 5.4b) se observan corrientes de oxidación más grandes en presencia de los cloruros en la solución, los cuales pueden indicar que el ZnGaAl ayuda a la oxidación de los cloruros presentes o la presencia de los cloruros en la superficie modifica positivamente la oxidación de hidróxidos sobre ZnGaAl.

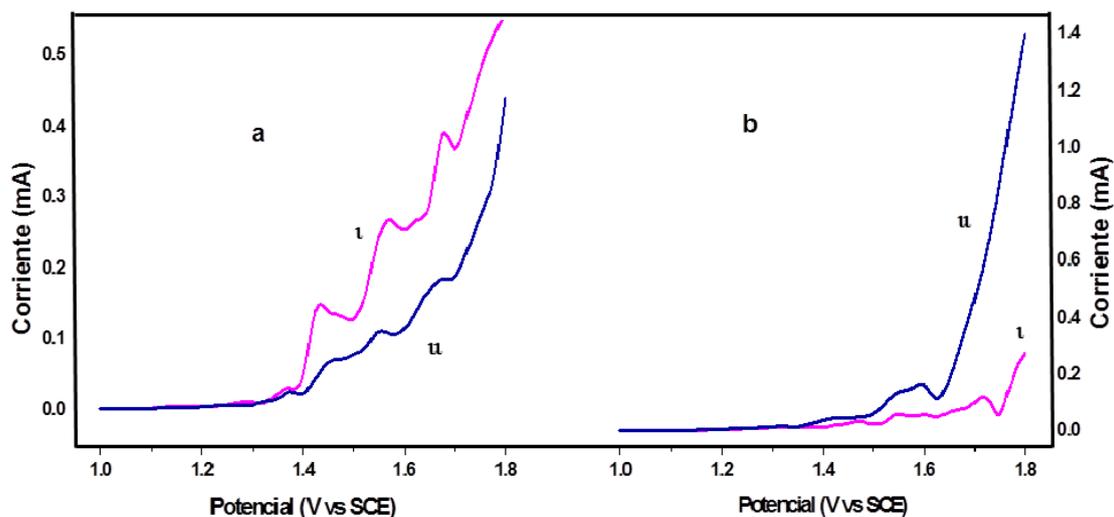


Figura 5.4. Curvas I vs E construidas a partir de cronoamperometría de doble pulso (5s para pulso directo e inverso), en donde la corriente fue muestreada a 3 s, para (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. El electrolito fue modificado: (i) 0.1 M NaOH, (ii) 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl.

Este comportamiento es corroborado al comparar las curvas de oxidación para las dos HTs en 0.1 M NaOH/ 0.05 M NaCl, (Fig. 5.4a y 5.4b). Los resultados obtenidos sugieren que el catión Al^{3+} modifica las propiedades catalíticas de la HT y permite catalizar la oxidación de los hidroxilos de manera que la corriente obtenida es mayor.

5.1.1 Estudio variando la concentración de cloruros

Se analiza el comportamiento de los electrodos, variando la concentración de cloruros presentes en la solución. Al realizar el barrido en dirección catódica (Figuras 5.5 y 5.6), es necesario aplicar un sobrepotencial para que se lleve a cabo el proceso de reducción del zinc en ambas HTs. Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de los cloruros, los cuales son adsorbidos en la superficie del electrodo e impiden el proceso de reducción. Nuevamente el pico de reducción del zinc se traslapa con el de la reducción del medio y al invertir el barrido, el pico de oxidación parece no estar influenciado por la cantidad de cloruros presentes a excepción de la solución con 0.1M NaCl, en donde el pico es más grande y empieza a potenciales menos negativos para ambas HTs.

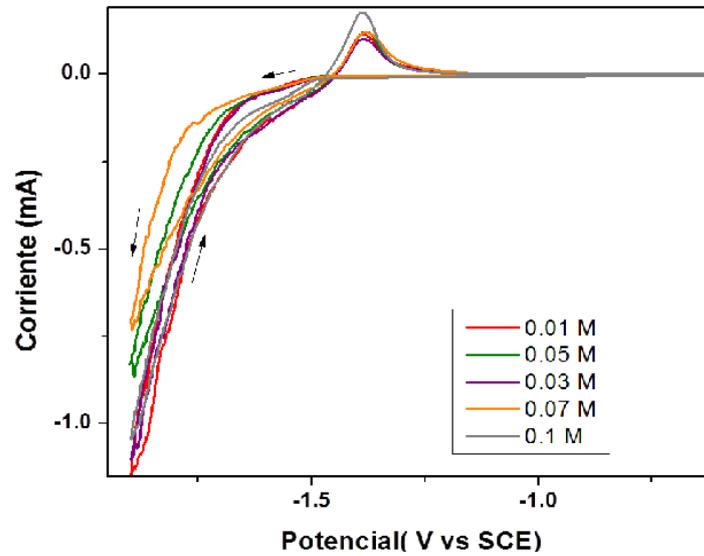


Figura 5.5. Voltamperogramas cíclicos ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para MgZnGa disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa.

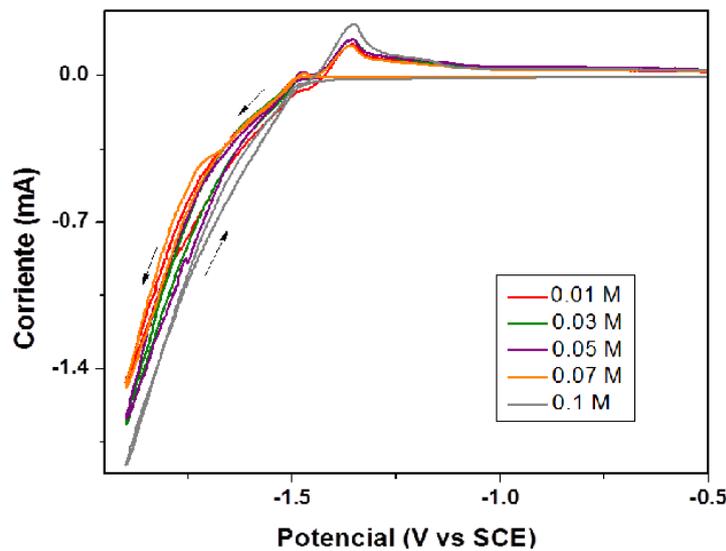


Figura 5.6. Voltamperogramas cíclicos ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección negativa.

Quando el barrido se realiza en dirección anódica (Figuras 5.7 y 5.8), las corrientes de oxidación obtenidas se hacen más grandes a medida que aumenta la concentración de

cloruros presentes en la solución. Esto puede deberse a dos cosas: la primera, que la presencia de cloruros esté catalizando la reacción de oxidación de los hidróxidos en la solución o a que se esté presentando una oxidación de los cloruros, de manera que la corriente obtenida sería una suma de las contribuciones de la oxidación de hidróxidos y la oxidación de los cloruros. El incremento de la fuerza iónica al adicionar NaCl a la solución de 0.1 M NaOH, no es tan importante para asociar sólo a este efecto el incremento de la corriente de oxidación, y menos para la modificación tan importante del potencial de reducción del Zn(II) en las HTs, por lo que se propone que el efecto del proceso de adsorción de los cloruros determina estas modificaciones.

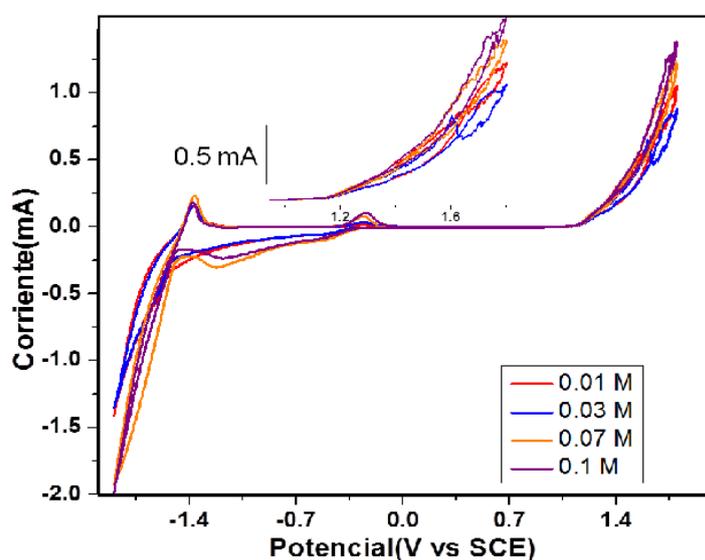


Figura 5.7. Voltamperogramas cíclicos ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para MgZnGa disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva.

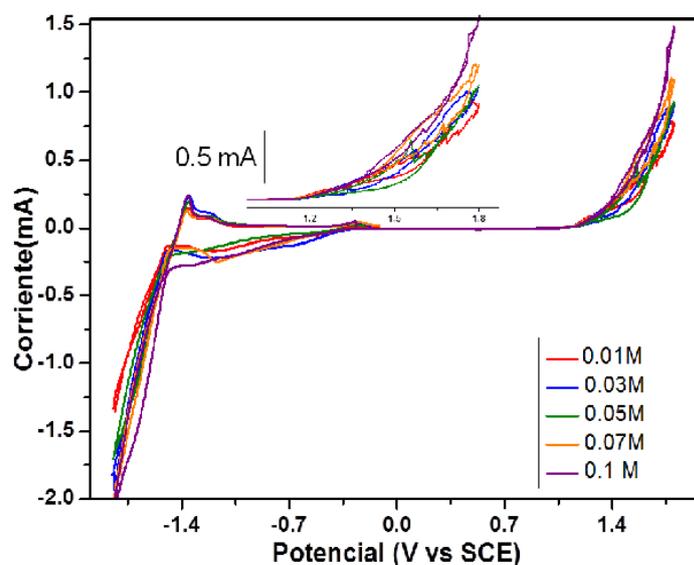


Figura 5.8. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidos para ZnGaAl disperso en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta), en una solución de 0.1 M NaOH en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (indicadas en la figura), donde el barrido de potencial es iniciado desde el OCP en dirección positiva.

Para concluir, cabe mencionar que al analizar la influencia de los cloruros en el comportamiento de los electrodos se encuentra que la adsorción de éstos sobre la superficie del electrodo dificulta el proceso de reducción del zinc en la red, de manera que es necesario aplicar potenciales más negativos para que esta reducción ocurra, es decir cuesta más energía llevar a cabo la reducción; por otra parte, al realizar el barrido en dirección anódica las corrientes de oxidación de hidróxidos son mayores que las obtenidas cuando sólo se tiene NaOH en la solución, lo que podría deberse a que este proceso se ve catalizado por la presencia de los cloruros o a una posible oxidación de los cloruros, misma que hace que las corrientes de oxidación aumenten.

5.2 Comportamiento electroquímico en presencia de Índigo Carmín

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es estudiar la degradación de aguas residuales contaminadas con colorante índigo carmín (IC) mediante el uso de las HTs, se lleva a cabo la caracterización de los electrodos de pasta de carbono modificados, en presencia de dicho colorante.

Este estudio se realizó inicialmente en una solución 0.1M NaOH/ 7.29×10^{-4} M índigo carmín (lo que corresponde a 340 ppm colorante); se usó esta concentración de IC para simular las condiciones de los efluentes residuales del lavado de mezclilla de una industria de teñido de ropa [81].

La Figura 5.9 muestra los voltamperogramas realizados en dirección anódica en presencia y ausencia del IC para ambas HTs; de manera general, en la solución que tiene el colorante, el proceso de oxidación empieza a potenciales menores (Figura 5.9 a,ii, b,ii). Así mismo, al invertir el barrido se observan procesos de reducción que no se presentan cuando se trabaja en la solución 0.1 M NaOH, lo que indica que el colorante está siendo oxidado al realizar el barrido directo.

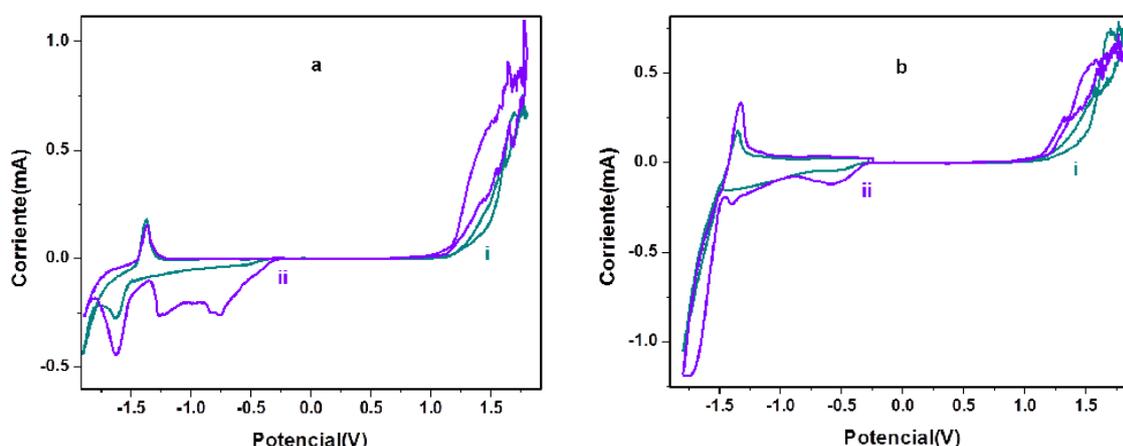


Figura 5.9. Voltamperogramas cíclicos ($\nu= 10\text{mV/s}$) obtenidos para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica. Soluciones: (i) 0.1 M NaOH, (ii) 7.29×10^{-4} M /0.1 M NaOH.

La Figura 5.10 muestra el comportamiento electroquímico (en un intervalo más pequeño de potencial que el utilizado en la Figura 5.9) cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva y negativa para los dos electrodos: CPE-HT MgZnGa (1a) y CPE-HT ZnGaAl (1b) en una solución 7.29×10^{-4} M IC en 0.1 M NaOH.

Para cada una de las HTs, cuando el barrido se hace en este intervalo de potencial ($1\text{V} \leq E \leq 1\text{V}$) los picos de reducción y oxidación son prácticamente independientes de la dirección en la que se inicia el barrido de potencial, lo que sugiere que el colorante sufre procesos tanto de reducción, como de oxidación en estos electrodos.

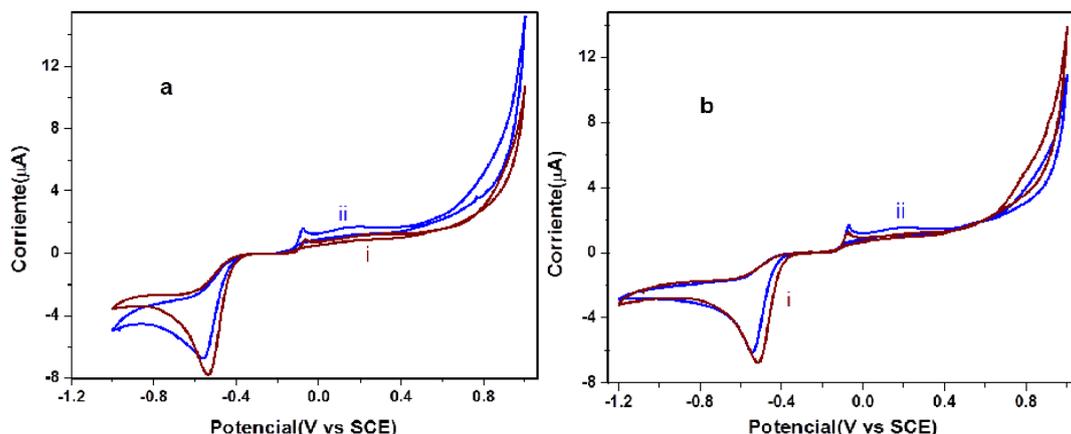


Figura 5.10. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/ 0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección: (i) anódica y (ii) catódica.

El comportamiento de los electrodos con HT y el que no contiene HT (UCPE) en la solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/ 0.1 M NaOH (Figura 5.11) es bastante similar, a excepción de la HT ZnGaAl que presenta corrientes de oxidación mayores (Figura 5.11b); al parecer, el hecho de modificar el electrodo con la HT no representa una diferencia considerable en el comportamiento del mismo. Esto se discutirá con mayor detalle más adelante.

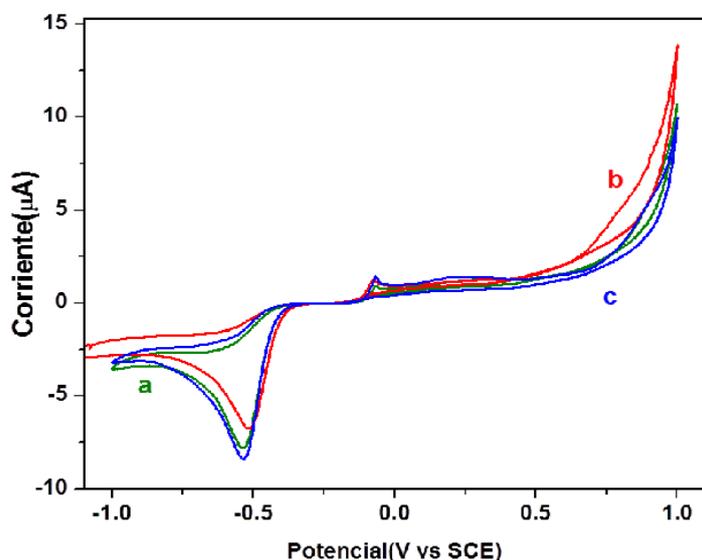
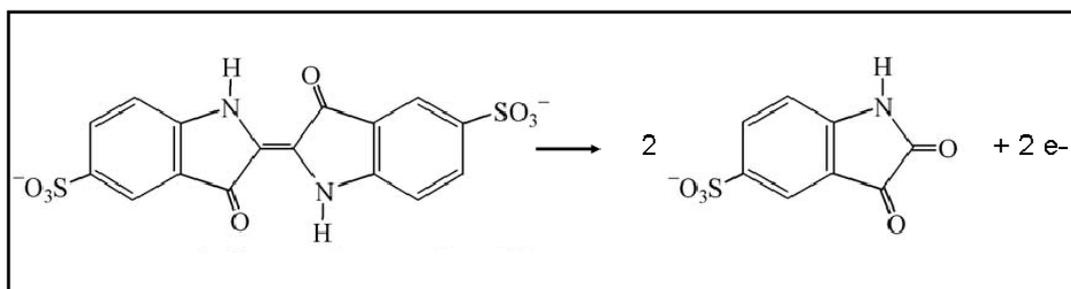


Figura 5.11. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/ 0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa, (b) ZnGaAl y (c) UCPE; el barrido de potencial es iniciado en dirección anódica.

5.2.1 Comportamiento anódico

De acuerdo a lo informado en la literatura, el IC se oxida en una primera etapa para producir ácido isatín sulfónico, esquema 5.1 [82-84], por lo que se lleva a cabo un estudio comparativo del IC con este compuesto, con el fin de proponer la ruta probable de la oxidación de este colorante en los electrodos CPE-HT.



Esquema 5.1. Oxidación de IC [82].

La Figura 5.12 presenta los voltamperogramas cíclicos en dirección anódica, correspondientes a los electrodos con las dos Hidrotalcitas, en presencia de IC e isatín sulfónico. Al iniciar el barrido en dirección positiva, en la solución de Índigo Carmín en los electrodos que contienen ambas HTs (Figuras 5.12ai y 5.12bi), se observa la presencia de un pico en aproximadamente -0.15V y posteriormente una meseta de corriente en un intervalo grande de potencial. Este comportamiento no se presenta al hacer el barrido en isatín sulfónico lo que indica que se está llevando a cabo un proceso de oxidación exclusivo para el índigo carmín, el cual tiene que ver con el rompimiento del doble enlace C=C presente sólo en esta molécula. Este proceso se presenta en el esquema 5.1.

En las curvas correspondientes a la solución de índigo carmín (Figura 5.11 ai, bi) para ambos electrodos aparece en aproximadamente 0.6 V un aumento considerable de la corriente; al mismo potencial, empieza el proceso de oxidación del ácido isatín sulfónico (Figura 5.12 a,ii, b,ii) lo que indica que el primer pico obtenido en el IC (-0.15 V) correspondería a la formación de ácido isatín sulfónico, mismo que es oxidado en valores de potencial de barrido más positivos.

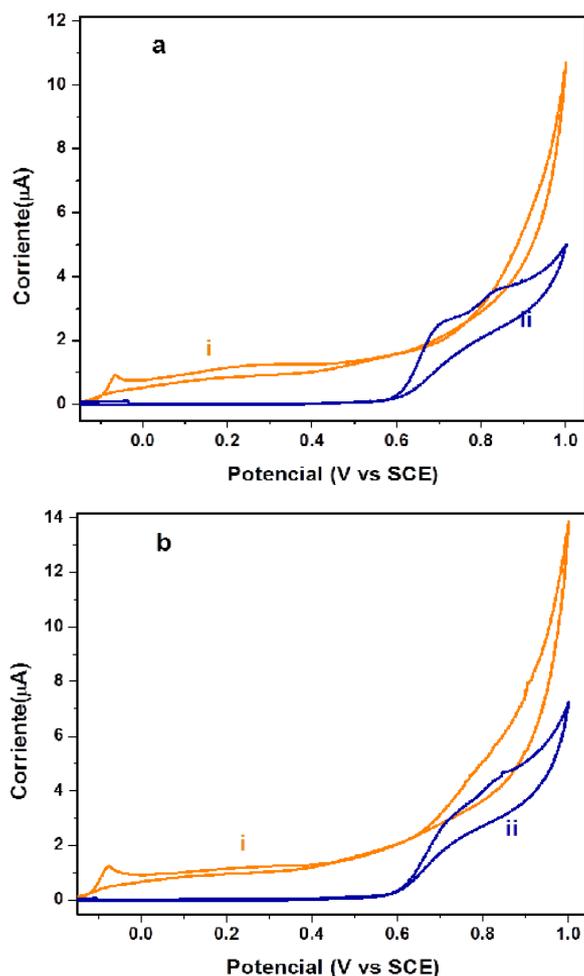


Figura 5.12. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=10\text{mV/s}$), el barrido de potencial se inicia en dirección positiva para HTs dispersas en CPE ($4.5\times 10^{-4}\text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Soluciones: (i) $7.29 \times 10^{-4}\text{M IC}/0.1\text{ M NaOH}$ /, (ii) $7.29 \times 10^{-4}\text{ M Isatín sulfónico}/0.1\text{ M NaOH}$.

Con el fin de analizar la influencia que tiene cada uno de los procesos de oxidación en el comportamiento del electrodo, se lleva a cabo un estudio de potenciales de inversión. En el voltamperograma de oxidación del colorante se seleccionan 3 potenciales de inversión: -0.05V , 0.35V y 0.55 V (Figura 5.13 a y b, *i*, *ii*, *iii*).

Durante el barrido inverso de potencial, el pico de reducción para ambos CPE-HT empieza en el mismo potencial, independientemente del E_{λ} en donde se haya llevado a cabo la inversión del barrido, y el pico de reducción es similar al obtenido en las soluciones de IC, cuando el barrido se inicia en dirección negativa (Figuras 5.13 a,*iv* y b,*iv*). En

particular, para la HT MgZnGa, el tamaño del pico de reducción se ve afectado por el potencial hasta el cual se barrió en dirección positiva, cosa que no ocurre en la HT ZnGaAl.

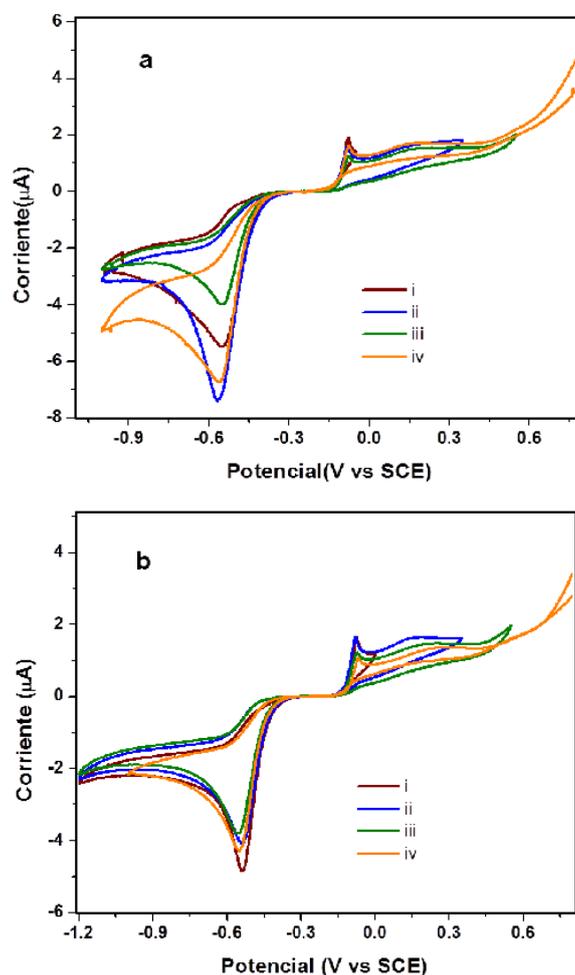


Figura 5.13. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/ 0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección: (i, ii, iii) positiva y (iv) en dirección negativa.

Cuando el barrido de potencial en dirección positiva se realiza a potenciales mayores (hasta 1.8V) se hace evidente que durante el barrido anódico se presentan dos zonas de oxidación: la primera aparece cuando se barre hasta 1V (Figura 4.25 a,i, b,i), en donde la oxidación del colorante da como resultado la obtención de ácido isatín sulfónico. Adicionalmente, las corrientes obtenidas son pequeñas, lo que indica que las mismas dependen de la concentración del colorante presente en la solución. La segunda zona se presenta a potenciales mayores a 1V y se observa una respuesta catalítica en ambos

electrodos (las corrientes son significativamente más altas). Al invertir el barrido en dirección catódica aparecen picos de reducción en ambos electrodos, mismos que no se presentan cuando el barrido se hace directamente hacia la reducción (Figura 5.14 a y b). Estos picos están relacionados con productos formados al oxidar el colorante y son diferentes para cada una de las HTs, lo que corrobora que el mecanismo por el cual se está oxidando el colorante depende de la HT que esté modificando al electrodo.

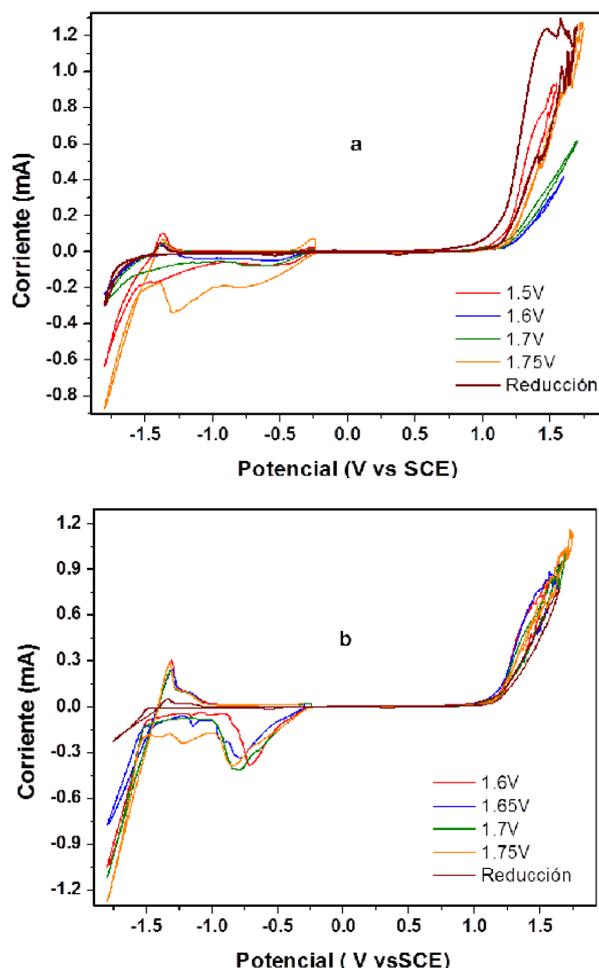


Figura 5.14. Voltamperogramas cíclicos ($v= 10\text{mV/s}$) obtenidos en una solución $7.29 \times 10^{-4}\text{M}$ IC/ 0.1 M NaOH para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl; el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva.

5.2.2 Comportamiento catódico

La Figura 5.15 muestra la curva de polarización catódica para la HT MgZnGa en presencia de los dos compuestos (ácido isatín sulfónico e índigo carmín). Al iniciar el barrido en dirección a la reducción, en la solución que contiene IC, se observa un pico muy

definido en aproximadamente -0.55 V, correspondiente a un proceso irreversible. Este proceso está relacionado con la reducción del carbonilo, para formar un grupo hidroxilo tal como se muestra en el esquema 5.2 [85]; este proceso es común para los dos electrolitos, pero en el caso de la solución de ácido isatín sulfónico, se presentan dos ondas de reducción en las curvas correspondientes en lugar de uno (Figura 5.15 a,*ii*); en este caso, el mecanismo de reducción para estos dos compuestos en particular es más complejo pero no fue investigado ya que no es de interés en el presente estudio.

En el caso de la HT ZnGaAl, el comportamiento observado en los dos medios es bastante similar al mostrado por la HT MgZnGa, excepto que para la HT ZnGaAl la corriente obtenida con isatín sulfónico es mayor a la que se observan para la HT MgZnGa (Figura 5.15 b,*ii*)

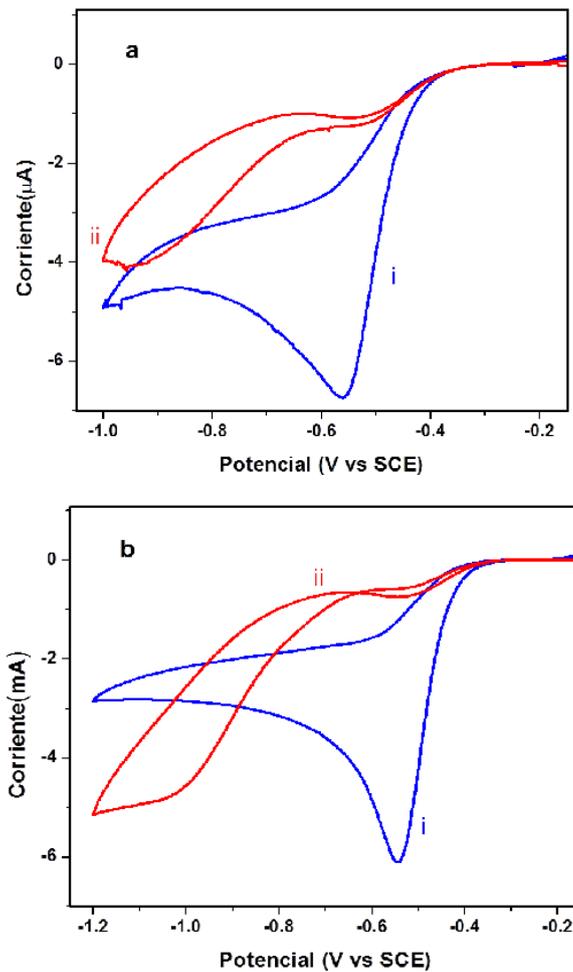
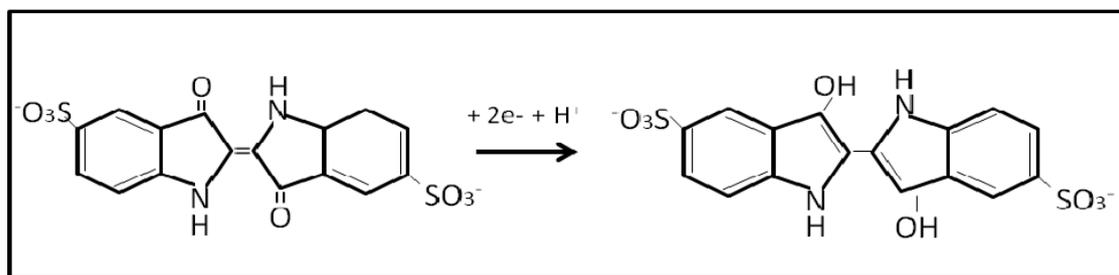


Figura 5.15. Voltamperogramas cíclicos ($v=10\text{mV/s}$) en dirección catódica para HTs dispersas en CPE ($4.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ pasta): (a) MgZnGa y (b) ZnGaAl. Soluciones: (i) $0.1 \text{ M NaOH} / 7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC}$, (ii) $0.1 \text{ M NaOH} / 7.29 \times 10^{-4} \text{ M Isatín sulfónico}$.



Esquema 5.2. Mecanismo de reducción del IC [85].

El análisis realizado hasta este momento para la solución en presencia de Índigo Carmín es bastante preliminar. Hasta ahora, se puede concluir que al trabajar con electrodos

CPE-HT el índigo carmín está siendo oxidado para obtener ácido Isatín sulfónico; la oxidación está siendo catalizada y se obtienen productos de oxidación que no se han podido identificar. Es importante mencionar que esta oxidación se refiere a la electrooxidación directa del IC, y por lo informado en la literatura ésta no se lleva a cabo hasta la mineralización (hasta degradación de CO_2 , NH_4^+), ya que para esto es necesario de reacciones indirectas con oxidante como el radical hidroxilo. Al realizar los estudios de macroelectrólisis se buscará tratar de explicar este comportamiento.

CAPÍTULO 6

Estudios de Macroelectrólisis

En el presente capítulo, se presenta el estudio de la degradación del colorante Índigo Carmín mediante el uso de las HTs inmovilizadas sobre ITO (Indium Tin Oxide); se utiliza este sustrato ya que para realizar la electrólisis se necesita un electrodo de gran área que permita mejorar la eficiencia de la misma y disminuir el tiempo necesario para llevarla a cabo [72]; esto no se logra con el uso de los electrodos de pasta de carbono empleados en el capítulo anterior ya que la superficie expuesta de este electrodo es muy pequeña comparada con el volumen de solución a tratar.

Este estudio demuestra que la eficiencia en la decoloración varía dependiendo del electrodo que se utilice, aunque el mecanismo de degradación es el mismo; por otra parte, se estudia la cinética de degradación del IC utilizando electrodos con HTs inmovilizadas con métodos diferentes.

6.1 Metodología Experimental

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos; una barra de grafito y un Electrodo de Calomel Saturado (SCE) sirvieron como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. Los electrodos fueron películas de LDH soportadas sobre ITO (Indium Tin Oxide). Se realizaron voltamperometrías utilizando un Potenciostato/ Galvanostato Autolab PGSTAT 302 N.

El oxígeno disuelto fue removido de las soluciones burbujeando nitrógeno. Una atmósfera de nitrógeno se mantuvo sobre la solución durante la realización de los experimentos. La velocidad de barrido fue de 10 mVs^{-1} .

Las electrólisis se llevaron a cabo en dos celdas de 50 mL conectadas mediante un puente salino 1 M NaCl, el voltaje aplicado fue de 1.3 V y el tiempo de electrólisis fue de 8 horas. En una celda se sumerge el electrodo ITO (Área= 6.25 cm^2) con la LDH inmovilizada, el electrodo de referencia y una barra magnética para la agitación; y en la otra celda se coloca el electrodo auxiliar. El electrolito en ambas celdas fue una solución $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ de IC/ 0.05M NaCl.

Durante las electrólisis se siguió el pico de absorción $\lambda = 610$ nm para estudiar el proceso de decoloración de la solución, para lo cual se utilizó un dispositivo de FIA (Flow Injection Analysis) que utiliza un espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics USB4000 acoplado a una lámpara de Deuterio.

Muestras de las soluciones resultantes de las electrólisis fueron analizadas mediante espectrometría de masas con una fuente de ionización por electrospray (ESI), usando un espectrómetro de masas Bruker Microtof-Q II operando en modo ión negativo y un analizador TOF (time of fly); este se operó en un intervalo de 50 m/z a 3000 m/z.

6.1.1 Preparación de los electrodos

La inmovilización de las Hidrotalcitas se llevó a cabo por goteo y por deposición electroforética utilizando ITO como sustrato; este sustrato fue utilizado debido a que en la literatura hay diversos reportes de su eficiencia como sustrato y la facilidad de la inmovilización de los LDHs sobre el mismo [86-89]. Antes de la inmovilización, los ITOs fueron limpiados por sonicación primero con agua y luego con acetona. Se utilizaron ITOs de 2.25 cm² para la caracterización electroquímica y de 6.25 cm² para las electrólisis.

Inmovilización mediante goteo

Las HTs son depositadas sobre Titanio e ITO; suspensiones de 6g/L fueron preparadas agitando las HTs en forma de polvo en isopropanol durante 3 horas siguiendo el método utilizado por Roto *et al* [86] para la preparación de películas de LDH. Al cabo de la agitación se deposita sobre el sustrato una alícuota de 71 μ L para electrodos pequeños y 197 μ L para los grandes. Los electrodos se dejaron secando toda la noche en un desecador y posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico a 150°C para mejorar la adherencia de las películas.

Inmovilización mediante Deposición electroforética

Se utilizaron el ITO y un alambre de platino como electrodos, la separación entre estos fue de 2 cm. En este procedimiento se aplicó una diferencia de potencial durante un tiempo determinado, a suspensiones que contenían las HTs. Las suspensiones de 6 g/L se prepararon agitando la suspensión del polvo del HT en isopropanol durante tres horas.

Las deposiciones se realizaron por diferentes tiempos, aplicando diferentes potenciales, estos se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Condiciones impuestas para el estudio de deposición electroforética

Muestra	Voltaje aplicado (V)	tiempo de deposición (s)
1	8	1500
2	8	3000
3	8	4000
4	10	3000
5	10	4000
6	10	6000

Inmovilización mediante inmersión

Esta inmovilización se realizó solo con la HT MgZnAl, la cual se preparó por el método sol gel. Justo al terminar la síntesis y obtener el sol de la HT, se hizo la inmersión del ITO en el mismo. Se dejó secar la película por 24 horas antes de realizar la siguiente inmersión. Se hicieron películas con una y con tres inmersiones.

6.2 Estudio electroquímico

Las HTs fueron inmovilizadas sobre ITO y sobre titanio comercial; el electrodo de titanio presenta pasivación en el intervalo de potencial empleado por lo que no fue posible llevar a cabo el estudio con este material.

La Figura 6.1 muestra las curvas intensidad potencial obtenidas en una solución 0.05 M NaCl (con agitación magnética) para las HTs inmovilizadas por goteo sobre ITO.

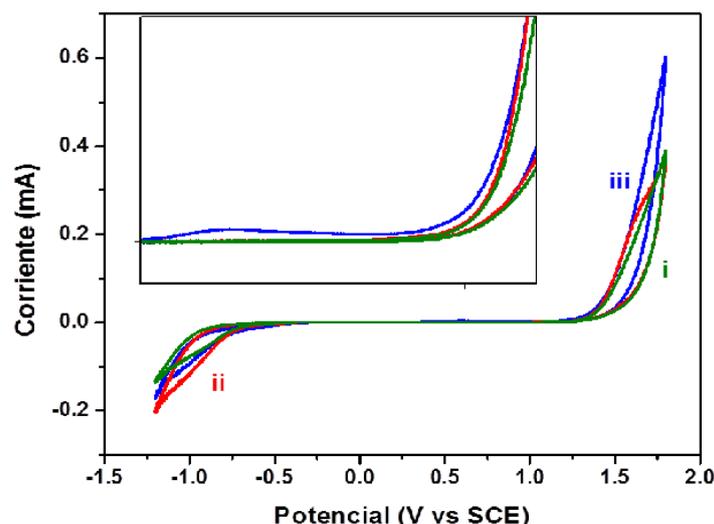


Figura 6.1. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) obtenidas con agitación (barra magnética) de una solución 0.05 M NaCl, en electrodos de ITO (2.25 cm²) en donde las HTs se inmovilizaron mediante goteo: (i) ITO-HT MgZnGa, (ii) ITO-HT ZnGaAl, (iii) ITO. El barrido de potencial se inicia en dirección positiva.

Se observa que tanto las HTs como el ITO presentan un comportamiento catalítico con una corriente de oxidación alta; este proceso de oxidación no está limitado por difusión y puede ser el proceso de oxidación de agua o de los cloruros presentes en la solución. El ITO presenta dos procesos importantes: una corriente capacitiva alta (recuadro, Figura 6.1*iii*) y un proceso de reducción; esta corriente capacitiva no se presenta en los electrodos con HTs lo que lleva a concluir que el comportamiento que se está observando en estos electrodos (Figura 6.1, *i* y *ii*) es el de las HTs y no del sustrato, lo cual es posible gracias a la buena adherencia de la película inmovilizada. Por otra parte, el barrido en dirección catódica no se puede llevar a cabo a potenciales mayores a -1.2 V ya que el ITO se reduce y se desestabiliza; por esto mismo, la ventana de potencial no se amplía más en esta dirección, por lo que no se puede observar el proceso de reducción del zinc que ocurre en la red de las HTs detectado en los CPE.

Posteriormente se realiza el estudio en solución 7.29×10^{-4} M IC/ 0.05 M NaCl (Figura 6.2), estas curvas presentan una onda de oxidación adicional al proceso de oxidación observado en ausencia del IC (Figura 6.1); este proceso corresponde a la oxidación directa del colorante índigo carmín, similar al comportamiento observado sobre electrodos de pasta de carbono

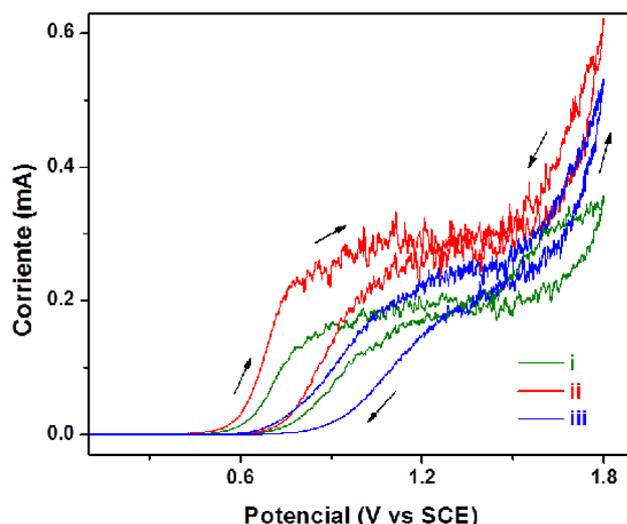


Figura 6.2. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) obtenidos con agitación (barra magnética) de una solución 7.29×10^{-4} M IC/0.05 M NaCl, en electrodos de ITO (2.25 cm^2) en donde las HTs se inmovilizaron mediante goteo. (i) ITO-HT MgZnGa, (ii) ITO-HT ZnGaAl, (iii) ITO. El barrido de potencial se inicia en dirección positiva.

En los tres electrodos se presenta el mismo comportamiento (Figura 6.2) pero hay que resaltar que para los electrodos con HT, la oxidación directa del IC inicia a potenciales menos positivos (energéticamente más favorable) que el correspondiente al ITO, lo que quiere decir que las HTs están catalizando la oxidación del colorante. La corriente asociada a este proceso presenta una meseta, indicando que el proceso está limitado por difusión, en un régimen pseudoestacionario, ya que el estudio se lleva a cabo agitando la solución. En estos casos, el valor de la corriente depende de la concentración del IC y del área electroactiva del electrodo; debido a que la concentración del IC es igual en los tres casos, la corriente ligeramente mayor obtenida para la ITO-HT ZnGaAl (Figura 6.3 *ii*), podría estar asociada a una mayor área activa en este electrodo. Por otra parte, en un régimen de difusión estacionario, se espera que la corriente del barrido inverso sea igual a la del barrido directo de potencial; sin embargo esto no ocurre (Figura 6.2), indicando que en el barrido directo de potencial, se está llevando a cabo una modificación de la superficie de la HT, de manera que está cambiando la cinética del proceso de oxidación, en el barrido inverso o bien que la velocidad de barrido es alta para lograr este estado estacionario.

Al estudiar el ITO-HT MgZnGa (Figura 6.3a) en solución con IC, se observa una onda adicional en 1.5 V, por lo que se infiere que el mecanismo por el cual se lleva a cabo

la oxidación del colorante en esta HT es diferente al observado en el ITO-HT ZnGaAl (Figura 6.3b). Al realizar el barrido en dirección catódica se presenta una onda debida a la reducción del colorante; este proceso no fue estudiado a detalle ya que el interés principal de este trabajo es la oxidación del IC.

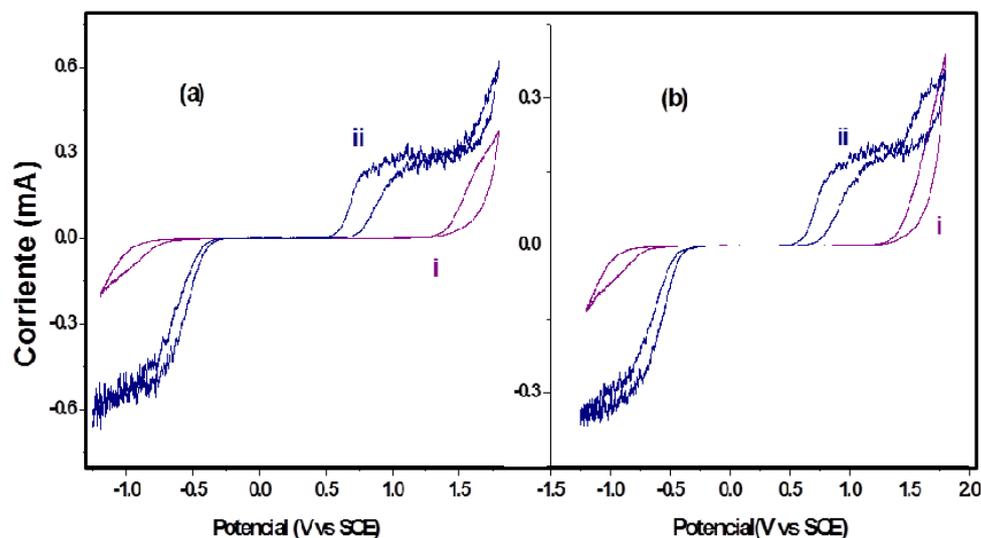


Figura 6.3. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) con agitación (barra magnética); el barrido de potencial se inicia en dirección positiva en electrodos (2.25 cm^2) inmovilizados mediante goteo: (a) ITO-HT MgZnGa, (b) ITO-HT ZnGaAl. Los estudios se llevaron a cabo en un electrolito 0.05 M NaCl (i) sin IC y (ii) con 7.29×10^{-4} M IC

Las HTs fueron también inmovilizadas utilizando deposición electroforética; inicialmente se realizaron varios depósitos, cambiando las condiciones de potencial impuesto al ITO y el tiempo de deposición (Tabla 6.1). Las películas obtenidas por este método fueron más homogéneas y más delgadas que las inmovilizadas mediante goteo. Se realizaron curvas intensidad potencial en las condiciones de la Figura 6.2; con cada uno de los electrodos obtenidos; las mayores corrientes de oxidación fueron obtenidas para las HTs inmovilizadas usando un potencial de 10 V y un tiempo de deposición de 3000 s, de manera que los electrodos utilizados para realizar las electrólisis fueron modificados bajo estas condiciones.

La Figura 6.4 presenta las curvas intensidad potencial obtenidas para cada una de las HTs utilizando ambos métodos de inmovilización. En el caso de la HT MgZnGa, las corrientes obtenidas para la oxidación del colorante son similares independientemente del

método de inmovilización utilizado (Figura 6.4a *i* y *ii*), mientras que para la HT ZnGaAl las corrientes obtenidas en el electrodo inmovilizado por goteo son mayores (Figura 6.4b *i*); esto podría estar relacionado con algún tipo de modificación que se estaría haciendo al electrodo al aplicar el voltaje durante la deposición electroforética.

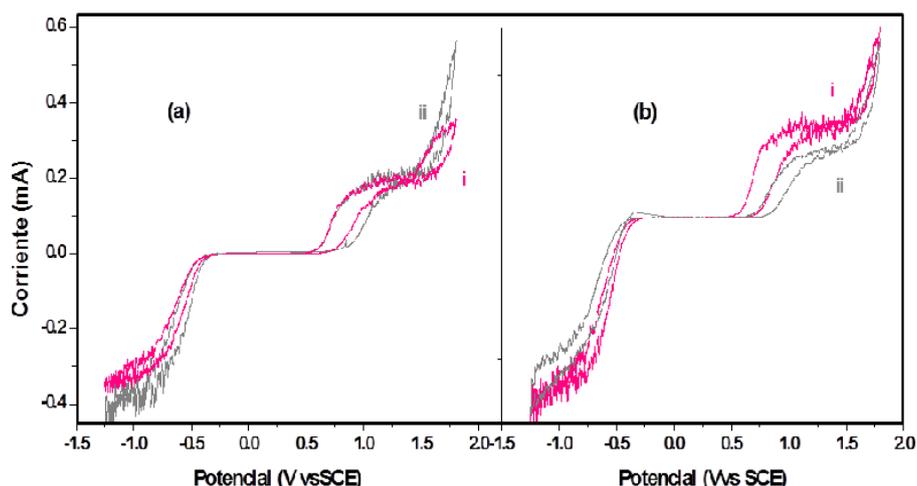


Figura 6.4. Curvas intensidad potencial (10 mV/s) con agitación (barra magnética); el barrido de potencial se inicia en dirección positiva para electrodos (2.25 cm^2): (a) ITO-HT MgZnGa, (b) ITO-HT ZnGaAl. El método de inmovilización utilizado es (i) goteo y (ii) deposición electroforética. Electrolito: $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC} / 0.05 \text{ M NaCl}$.

Con el fin de determinar las condiciones para llevar a cabo la electrólisis se realizaron algunos estudios cronoamperométricos de doble pulso. El programa de perturbación consistió de un pulso de potencial directo en el intervalo de $0.1 \text{ V} \leq E \leq 1.8 \text{ V}$ vs. SCE y un pulso de potencial inverso (de -0.12 V para el sistema con MgZnGa HT y -0.0185 V para sistema con ZnGaAl HT) con el fin de reducir los productos oxidados inicialmente; (es necesario comentar que la parte experimental se realizó en dos etapas por lo que las curvas se ven interrumpidas en 1V). A partir de los cronoamperogramas obtenidos se construyeron curvas I vs E a diferentes tiempos de muestreo (Figura 6.5) y a partir de éstas se determinó que el potencial a aplicarse para llevar a cabo la electrólisis sería de 1.3 V . Estas primeras pruebas fueron llevadas a cabo para estudiar el comportamiento de los electrodos en presencia del colorante y se realizaron en ITOs de 2.25 cm^2 .

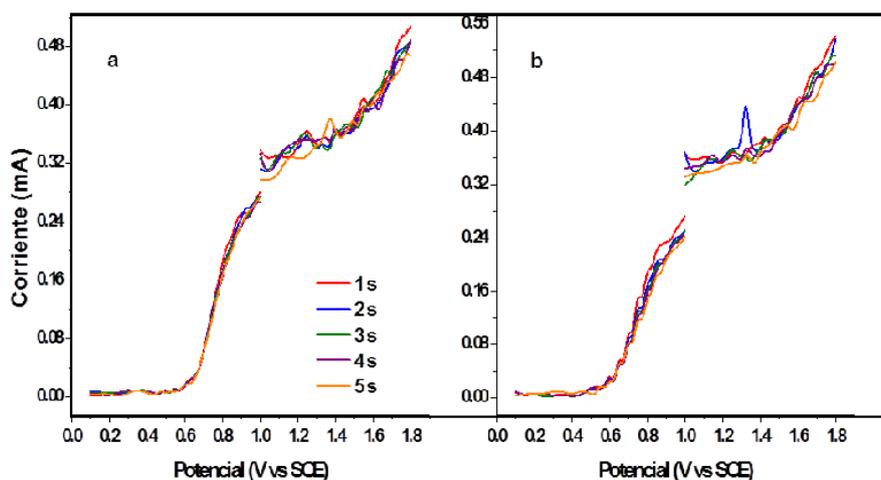


Figura 6.5. Curva I vs. E construida a partir de cronoamperometría (el pulso directo a diferentes potenciales) en donde los tiempos de muestreo se indican en la figura, para electrodos (2.25 cm^2) inmovilizados mediante goteo: (a) HT MgZnGa y (b) HT ZnGaAl. Electrolito soporte: $7.29 \times 10^{-4} \text{ M IC} / 0.05 \text{ M NaCl}$.

6.3 Macroelectrólisis

Para llevar a cabo las electrólisis se trabajó con electrodos de 6.25 cm^2 para incrementar la relación área/volumen de solución; debido a las limitaciones propias del espectrofotómetro utilizado, fue necesario trabajar con una solución de concentración $1 \times 10^{-4} \text{ M IC} / 0.05 \text{ M NaCl}$. En el transcurso de estos experimentos se detectaron partes de película inmovilizada por depósito electroforético, que se desprendían del ITO; por lo que adicionalmente se consideró ensayar con películas con LDH (MgZnAl y MgZnGa) sintetizadas por el método sol gel e inmovilizadas por inmersión; en este caso, aunque se logró sintetizar la HT MgZnGa, las películas obtenidas no tuvieron buena adherencia por lo que no fueron utilizadas en este estudio. Adicionalmente, para comparar el comportamiento de los tres materiales en las mismas condiciones, esta HT se inmoviliza por goteo y DEF.

De manera general, las degradaciones de colorantes estudiadas en otros grupos de investigación son llevadas a cabo en una celda conteniendo tanto el ánodo como cátodo sin separación de ambos compartimientos [90-94]; pero en vista de que el IC presenta procesos de oxidación y de reducción, se decidió trabajar con las semiceldas separadas para asegurar que la degradación que se está estudiando corresponda efectivamente al proceso de oxidación y no sea la respuesta conjunta de la oxidación y reducción del colorante. El

montaje experimental utilizado para llevar a cabo las electrólisis se muestra en la Figura 6.6.

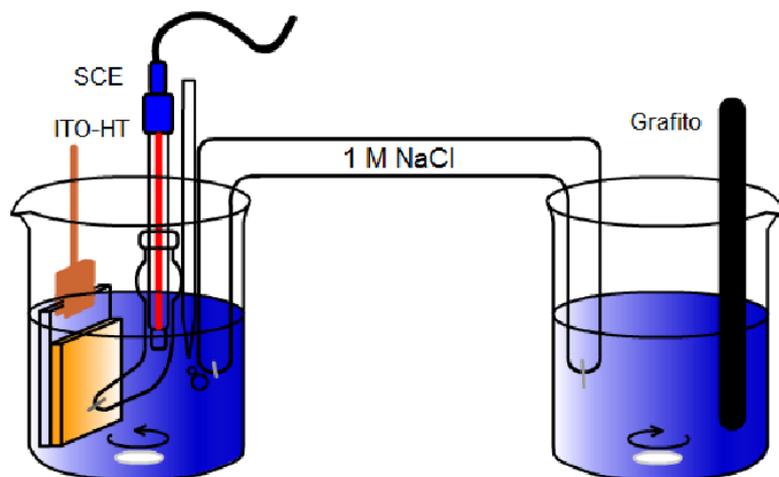


Figura 6.6. Montaje experimental utilizado para llevar a cabo las electrólisis.

La Figura 6.7 muestra el espectro UV visible para el índigo carmín. Este espectro tiene tres picos: los dos primeros a $\lambda = 250 \text{ nm}$, y $\lambda = 290 \text{ nm}$, son característicos de los anillos aromáticos [95] y el tercer pico a $\lambda = 610 \text{ nm}$, está asociado al color azul de la solución y puede ser atribuido a la transición $n \rightarrow \pi^*$ (de electrones no enlazantes a antienlazantes π) del orbital correspondiente al enlace doble $C=C$ y es usado para monitorear la decoloración del IC [96,97].

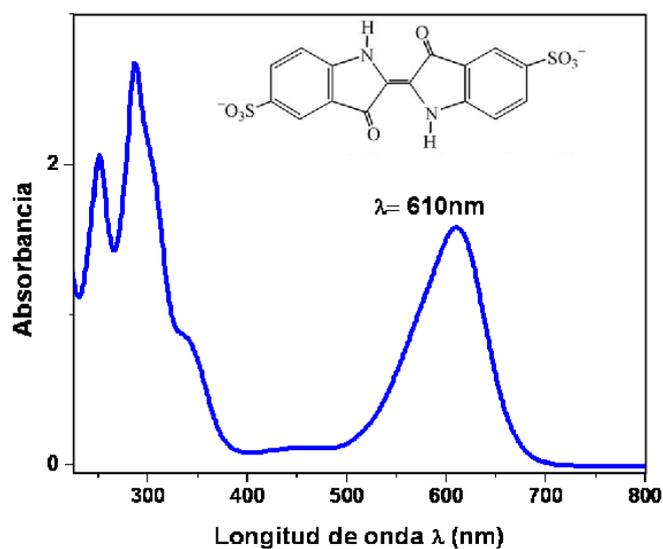


Figura 6.7. Espectro de absorción UV visible y estructura molecular del índigo carmín.

Las electrólisis se llevaron a cabo durante ocho horas, tomando el espectro de absorbancia cada media hora. La Figura 6.8 muestra, a manera de ejemplo, el espectro UV visible de la decoloración del índigo carmín en función del tiempo para la HT MgZnGa inmovilizada mediante goteo. Durante las electrólisis se estudió el proceso de decoloración del índigo carmín monitoreando el pico de absorbancia a una longitud de onda de 610 nm a través del tiempo.

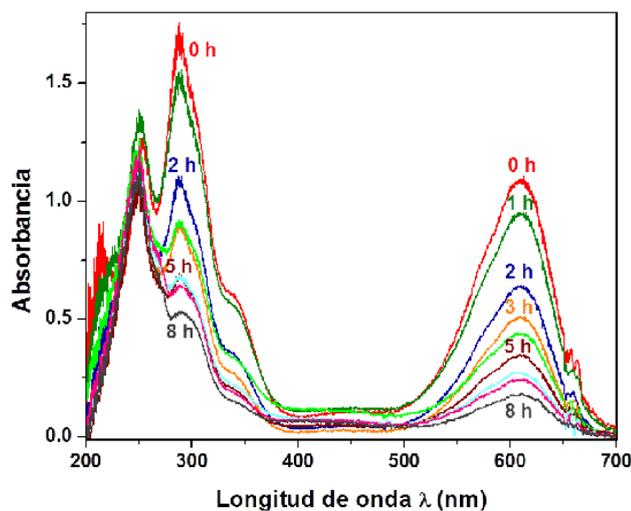


Figura 6.8. Espectroscopía UV visible en función del tiempo para la HT MgZnGa inmovilizada sobre ITO mediante goteo. Solución inicial: 1×10^{-4} M IC/ 0.05M NaCl. Tiempo máximo de la electrólisis: 8 horas.

Para corroborar la influencia que tiene el uso del puente salino, se llevaron a cabo las degradaciones bajo las mismas condiciones, excepto porque se realizaron en una sola celda sin el uso del puente salino, permitiendo que se llevaran a cabo procesos de oxidación y reducción del IC. A manera de ejemplo, la figura 6.9 muestra los espectros encontrados al terminar la degradación, para la HT ZnGaAl inmovilizada por DEF, con y sin el uso del puente salino en la celda, (Figura 6.9 *ii* e *i*, respectivamente).

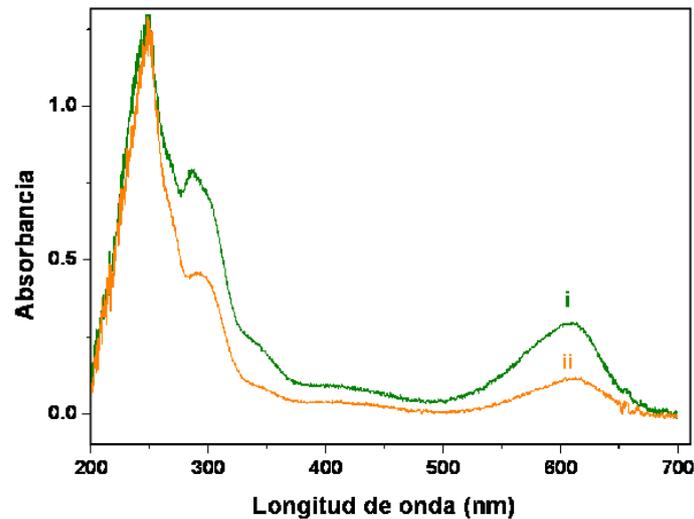


Figura 6.9. Espectros UV- visible obtenidos para HT ZnGaAl inmovilizada por DEF, trabajando:(i) en una sola celda y (ii) en dos celdas unidas mediante un puente salino 1 M NaCl. Solución inicial: 1×10^{-4} M IC/ 0.05 M NaCl.

El uso del puente salino tiene un efecto importante en la cantidad total de IC decolorado, siendo mayor cuando se usa el puente salino (Figura 5.9 i), es decir, cuando el proceso que se está estudiando es sólo el de oxidación del IC.

El porcentaje de decoloración total fue determinado mediante la ecuación 6.1 [90]

$$\%decoloración = \frac{(A_{0(610nm)} - A_{(610nm)})}{A_{0(610nm)}} * 100 \quad 6.1$$

en donde,

$A_{0(610\text{ nm})}$: es la absorbancia inicial medida a $\lambda= 610\text{nm}$.

$A_{(610\text{ nm})}$: es la absorbancia medida a $\lambda= 610\text{nm}$ en t(h)

Los porcentajes de decoloración obtenidos con cada uno de los electrodos se muestran en la tabla 6.2. La decoloración asociada a la simple adsorción del IC, sin paso de corrientes, es despreciable respecto a la obtenida por electrólisis (8% para el caso de la HT ZnGaAl).

Tabla 6.2. Porcentajes de decoloración obtenidos mediante medidas de absorbancia al realizar las electrólisis durante 8 horas en solución 1×10^{-4} M IC/ 0.05 M NaCl. Las HTs son sintetizadas por dos métodos, y son inmovilizadas sobre ITO mediante goteo, depósito electroforético (DEF) e inmersión (inm).

MgZnGa		ZnGaAl		MgZnAl				ITO
Coprecipitación				Sol gel				
Goteo	DEF	Goteo	DEF	Goteo	DEF	1 inm.	3 inm.	
85%	89%	77%	90%	86%	82%	65%	55%	52%

En concordancia con el comportamiento de las curvas intensidad potencial del ITO de la Figura 6.2, la tabla 6.2 muestra que el ITO también lleva a cabo la decoloración del IC, pero ésta se realiza con un porcentaje menor de eficiencia que cuando se trabaja con cualquiera de las HTs y con cualquier método de inmovilización. Esto corrobora el efecto electrocatalítico de las HTs empleadas en el estudio. Es importante mencionar también que en los electrodos inmovilizados, el que menor eficiencia presenta para la degradación es el de MgZnAl inmovilizado por el método de inmersión; esto puede deberse a la presencia de otros compuestos en la película, ya que al realizar la síntesis mediante sol gel algunos compuestos orgánicos (alcoholes) quedan intercalados en la región interlaminar de la HT [48, 98, 99].

6.3.1 Estudio Cinético

De acuerdo a algunos trabajos reportados, la cinética de decoloración del índigo carmín puede ser descrita con el modelo cinético de pseudo primer orden [100,101].

$$-\frac{dC}{dt} = K_{app} C \quad 6.2$$

En donde K_{app} (h^{-1}) es la constante de velocidad aparente. La integración de la ecuación 6.2 lleva a la siguiente relación (con la condición límite $C_t=C_0$ a $t=0$):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} t \quad 6.3$$

Usando la relación concentración-absorbancia (Ley de Beer–Lambert: $A = \epsilon lC$) este modelo cinético puede ser reescrito como:

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = K_{app} t \quad 6.4$$

La Figura 6.10 indica que la decoloración del IC sigue una cinética de pseudo primer orden para cada uno de los electrodos.

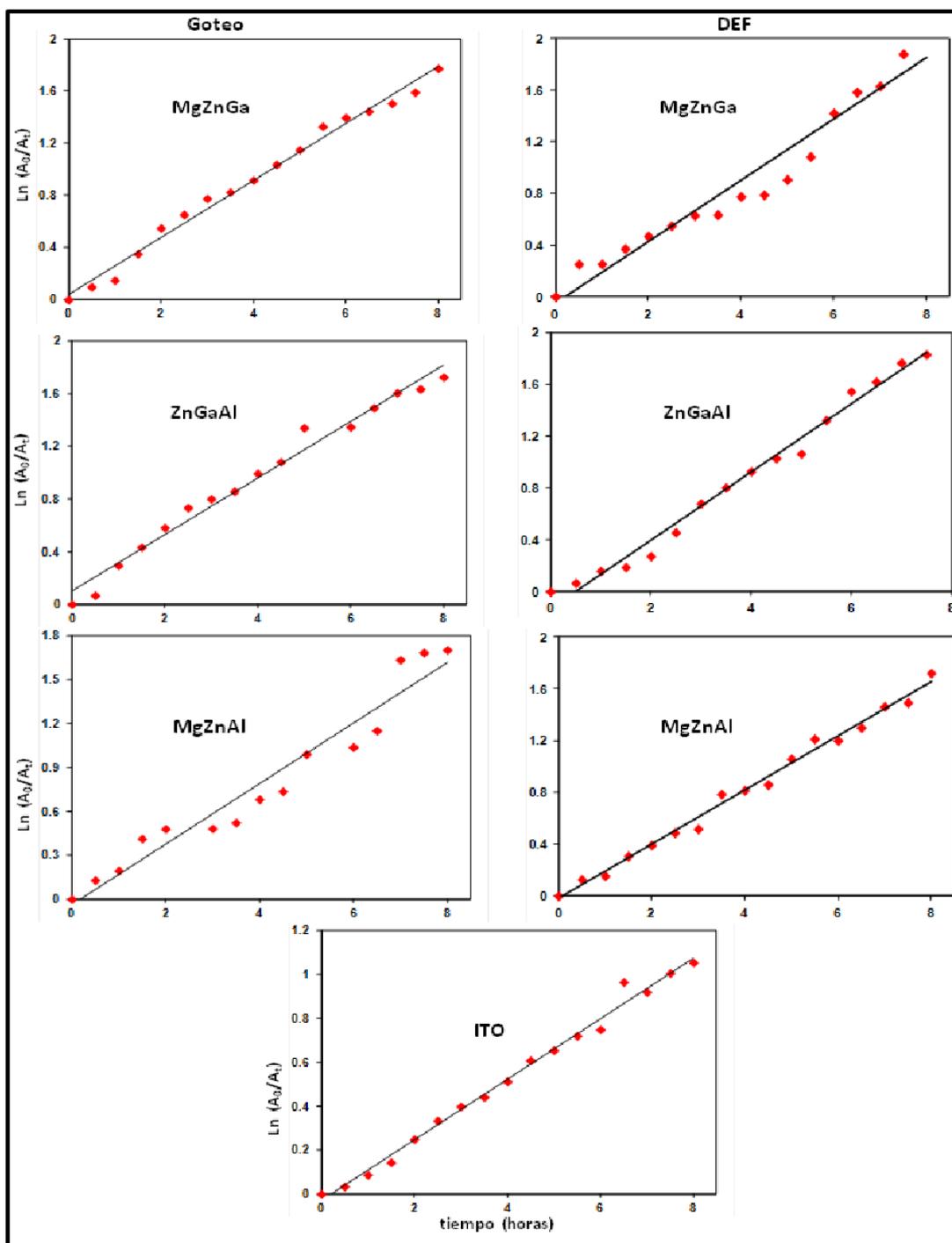


Figura 6.10. Cinética de decoloración de pseudo primer orden para los electrodos. El electrodo y el método de inmovilización son indicados en la figura. Solución inicial: 1×10^{-4} M IC/ 0.05M NaCl.

La tabla 6.3 presenta las variables obtenidas a partir del ajuste lineal de las curvas de la cinética de decoloración de acuerdo a la ecuación 6.4. Los valores de la constante de velocidad (K_{app}) son similares para los electrodos, independientemente del método de inmovilización utilizado.

Estas constantes son menores a las que se han obtenido en estudios de decoloración de IC reportados en la literatura utilizando otros métodos, como el reportado por Guaraldo *et al* en el cual realizan la degradación fotoelectrocatalítica de este colorante y obtienen valores de 1.44 h^{-1} [102] o el de Vautier *et al* en donde alcanzan constantes de 0.48 h^{-1} [1]. La oxidación fotocatalítica es mayor que la oxidación directa, como la que se lleva a cabo sobre las HTs consideradas en este trabajo.

Teniendo en cuenta la ecuación de Beer-Lambert, que relaciona la absorbancia obtenida en el espectro con la concentración de la solución, se determinaron las concentraciones para cada uno de los electrodos utilizados, al terminar la electrólisis (C_t) (tabla 6.3)

Tabla 6.3. Variables obtenidas para los electrodos que presentan una cinética de decoloración de primer orden. Las hidrotalcitas fueron inmovilizadas sobre ITO por goteo o por depósito electroforético (DEF).

Electrodo	$K_{app} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	r^2	$t_{1/2} \text{ (h)}$	$C_t \text{ (M)}$
MgZnGa (goteo)	0.2183	0.99	3.16	$1.67 \cdot 10^{-5}$
ZnGaAl (goteo)	0.2153	0.99	4.56	$1.9 \cdot 10^{-5}$
MgZnAl (goteo)	0.2172	0.94	3.35	$1.81 \cdot 10^{-5}$
ITO	0.1382	0.99	5.01	$3.41 \cdot 10^{-5}$
MgZnGa (DEF)	0.245	0.95	2.92	$1.52 \cdot 10^{-5}$
ZnGaAl (DEF)	0.263	0.99	2.63	$1.5 \cdot 10^{-5}$
MgZnAl (DEF)	0.209	0.99	3.31	$1.75 \cdot 10^{-5}$

6.3.2 Determinación de los productos obtenidos

Generalmente, los primeros productos que se obtienen al oxidar el colorante IC son el ácido isatín sulfónico y la isatina, después de esto la degradación puede llevar a la obtención de ácidos carboxílicos o incluso la mineralización completa del colorante, si el

método empleado es completamente eficiente [83, 84, 103]. La Figura 6.11 presenta los espectros UV- visible determinados para estos tres compuestos; esta Figura muestra que los tres compuestos presentan el pico a $\lambda=290$ nm. El pico a $\lambda=250$ nm está presente sólo para las soluciones de IC y de ácido isatín sulfónico. El pico a 610 nm se presenta sólo para el IC, ya que como se había mencionada anteriormente tiene que ver con el color azul, propio del colorante. Hay que destacar que los dos productos de oxidación presentan un pico en aproximadamente $\lambda=400$ nm, que corresponde a una transición electrónica HOMO-LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$ [85, 104].

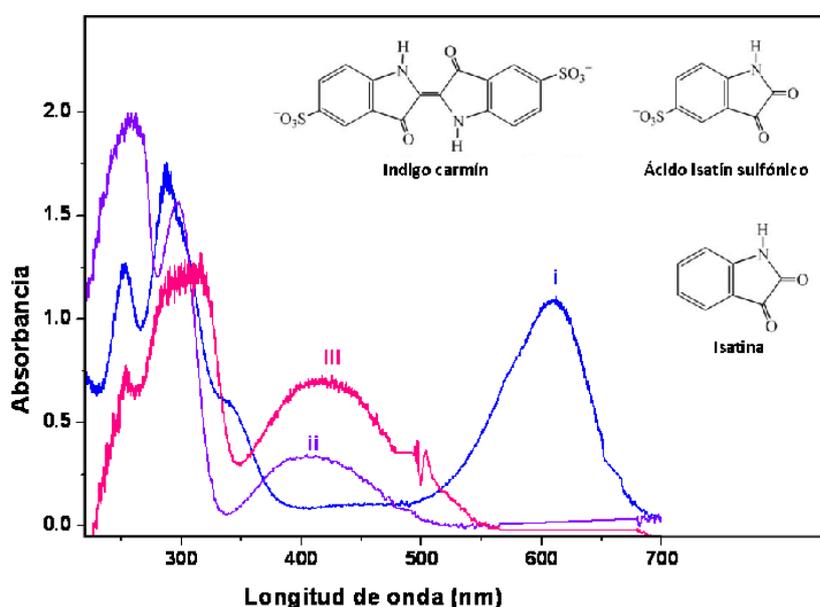


Figura 6.11. Espectroscopía UV visible en función del tiempo para :(i) Índigo Carmín, (ii) Ácido isatín sulfónico e (iii) Isatina.

Se hace una comparación entre los espectros UV-visible obtenidos al finalizar cada degradación y el espectro del ácido isatín sulfónico para saber si al degradar se está obteniendo este compuesto.

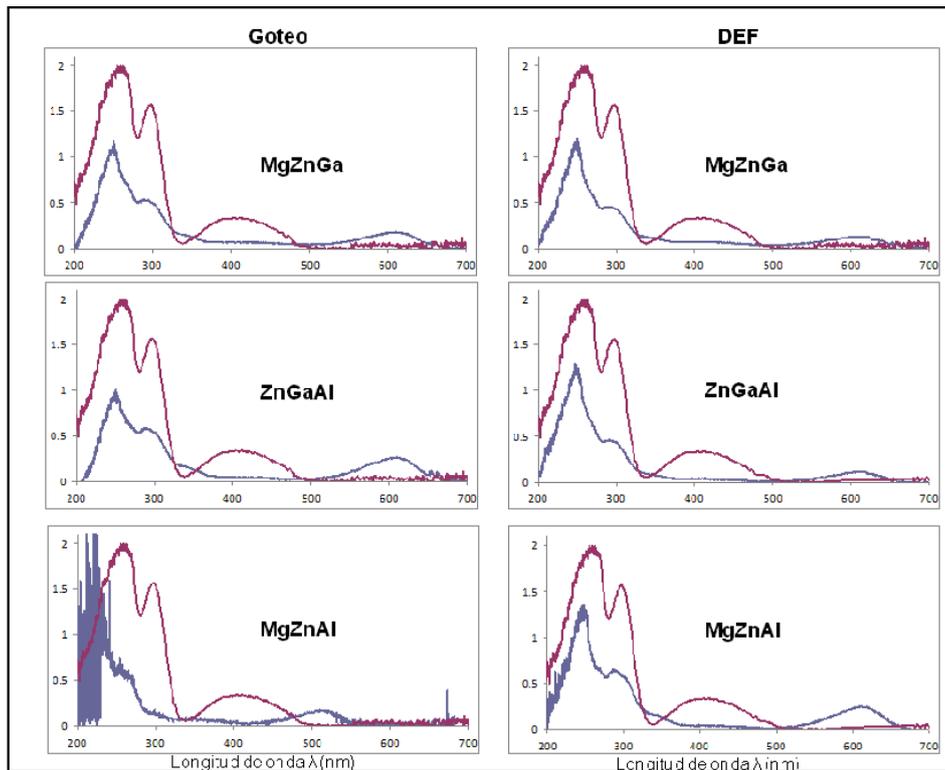


Figura 6.12. Comparativo entre los espectros UV-visible del ácido isatín sulfónico y los espectros UV- visible obtenidos para la solución IC/NaCl después de la degradación con cada uno de los electrodos. Las HTs y el método de inmovilización utilizados se indican en la figura.

Mediante esta comparación se deduce que el ácido isatín sulfónico probablemente no es uno de los productos de degradación que se están obteniendo en los electrodos empleados; además, el hecho de que no aparezca al final de la electrólisis el pico a 400 nm, indica que tampoco se forma la isatina.

Para realizar una determinación más precisa de los productos formados, una vez finalizadas las electrólisis, se realizaron estudios de espectrometría de masas. Para estos estudios, las degradaciones fueron realizadas con los electrodos inmovilizados mediante goteo, ya que estos presentaron mejor estabilidad de la película de HT durante la electrólisis. Posteriormente se hace un análisis del espectro de masas obtenido por el uso de cada electrodo para tratar de determinar los productos que se formaron al degradar el colorante. Con el fin de llevar a cabo una comparación de los espectros de masas, se presentan los resultados obtenidos para una solución acuosa de IC/ NaCl, sin electrolizar (Figura 6.13).

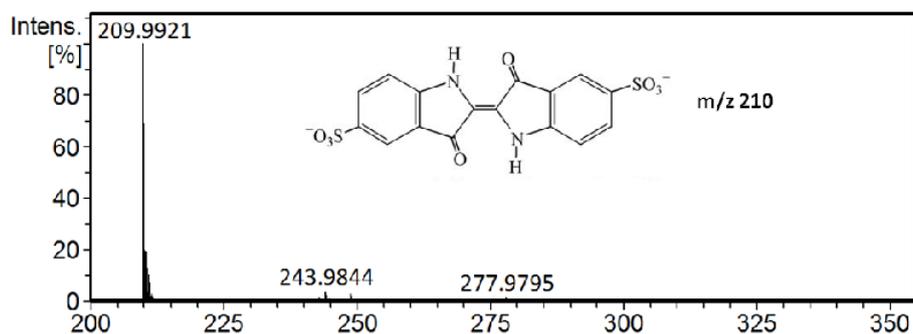


Figura 6.13. Espectro de masas ESI (-) de la solución acuosa de índigo carmín / NaCl sin electrolizar.

La Figura 6.13 muestra el espectro de masas de la solución acuosa IC/NaCl, se observa un pico intenso de m/z 210, correspondiente al índigo carmín en su forma aniónica (doblemente cargado) [105]; al hacer el análisis de los iones encontrados en los espectros de masas para cada una de las soluciones decoloradas, se observa este anión, de lo que se deduce que no se está degradando completamente el colorante ya que se encuentran rastros del mismo en la solución final. Los espectros de masas obtenidos se muestran a continuación (Figuras 6.14- 6.17):

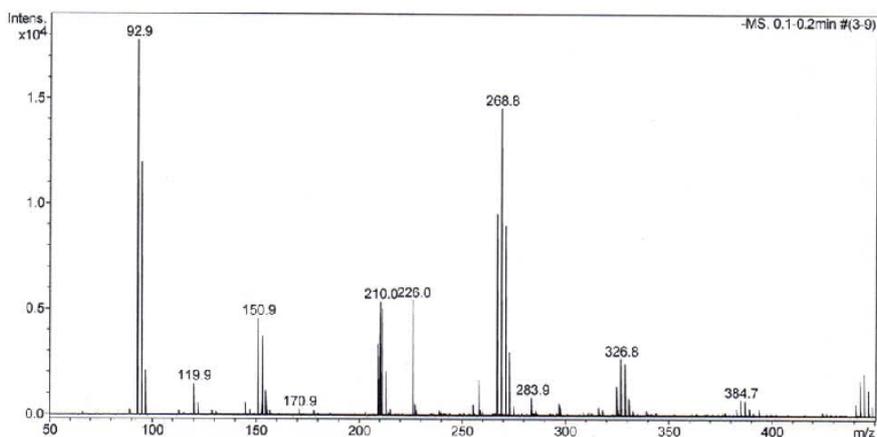


Figura 6.14. Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante ITO.

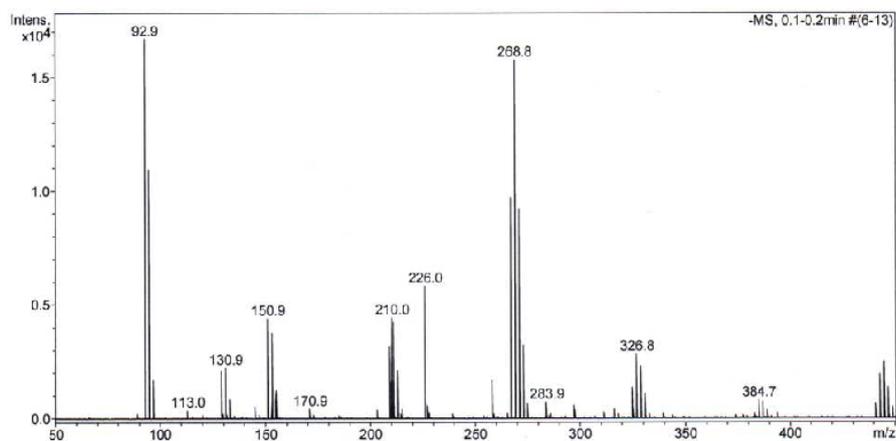


Figura 6.15. Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT MgZnAl inmovilizada por goteo.

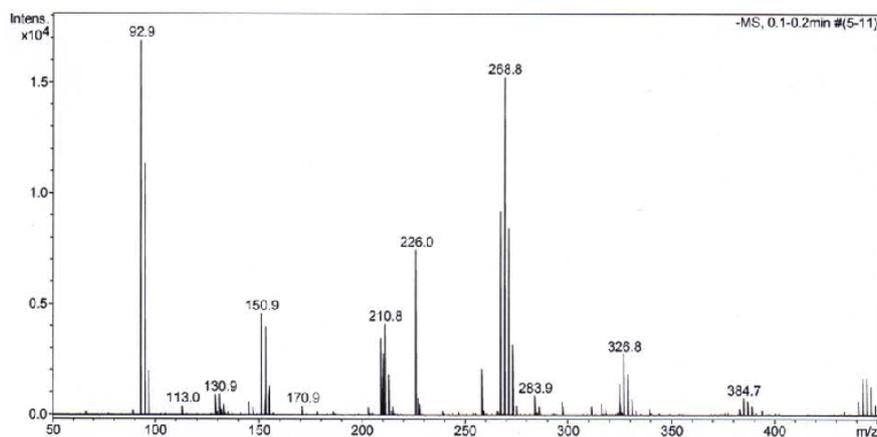


Figura 6.16. Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT MgZnGa inmovilizada por goteo.

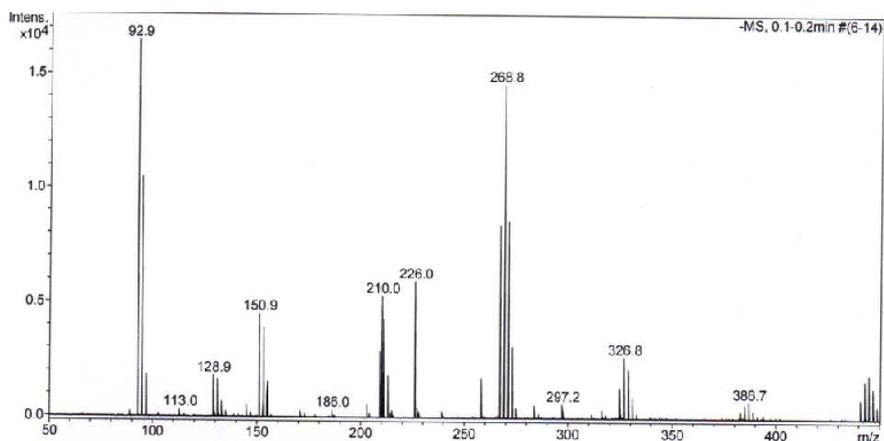


Figura 6.17. Espectro de masas ESI(-) para la solución acuosa de índigo carmín / NaCl resultante de la degradación mediante HT ZnGaAl inmovilizada por goteo.

Tabla 6.4. Principales picos obtenidos durante las espectrometrías de masas realizadas a las soluciones degradadas.

Electrodo	Picos obtenidos								
ITO	326.8	268.8	258	226	210	150.9		119.9	92.9
MgZnAl	326.8	268.8	258	226	210	150.9	130.9		92.9
MgZnGa	326.8		258	226	210	150.9	130.9		92.9
ZnGaAl	326.8	268.8	258	226	210.8	150.9			92.9
Anión Asociado (Figura 6.20)				2	1			4	5

Dalmázio *et al* [105] han establecido algunos mecanismos de degradación del colorante Índigo Carmín a partir del análisis de los espectros de masas obtenidos para soluciones de este colorante que han sido degradados mediante el uso de O_3 y H_2O_2 / yoduro. Uno de los mecanismos que estos investigadores sugieren se muestra en la Figura 6.18. Urzedo *et al* [106], por su parte, llevan a cabo la degradación de este mismo colorante mediante el uso de hipoclorito; al igual que Dalmázio proponen un mecanismo de degradación para el IC (Figura 6.19).

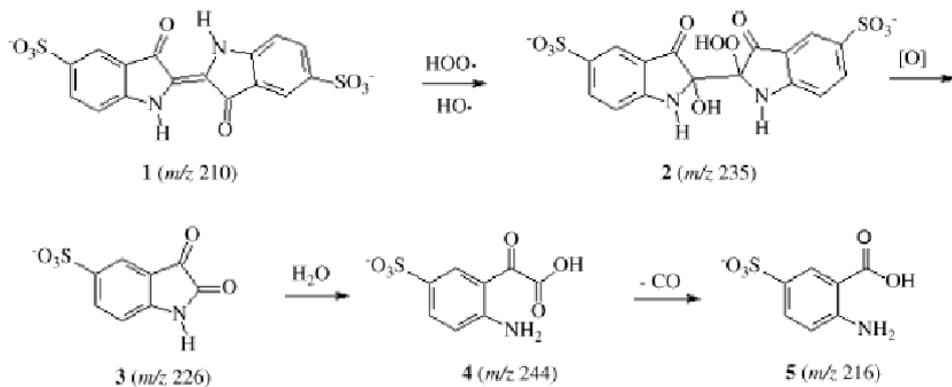


Figura 6.18. Ruta propuesta para la degradación de IC en solución acuosa mediante el uso de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{yoduro}$. [105].

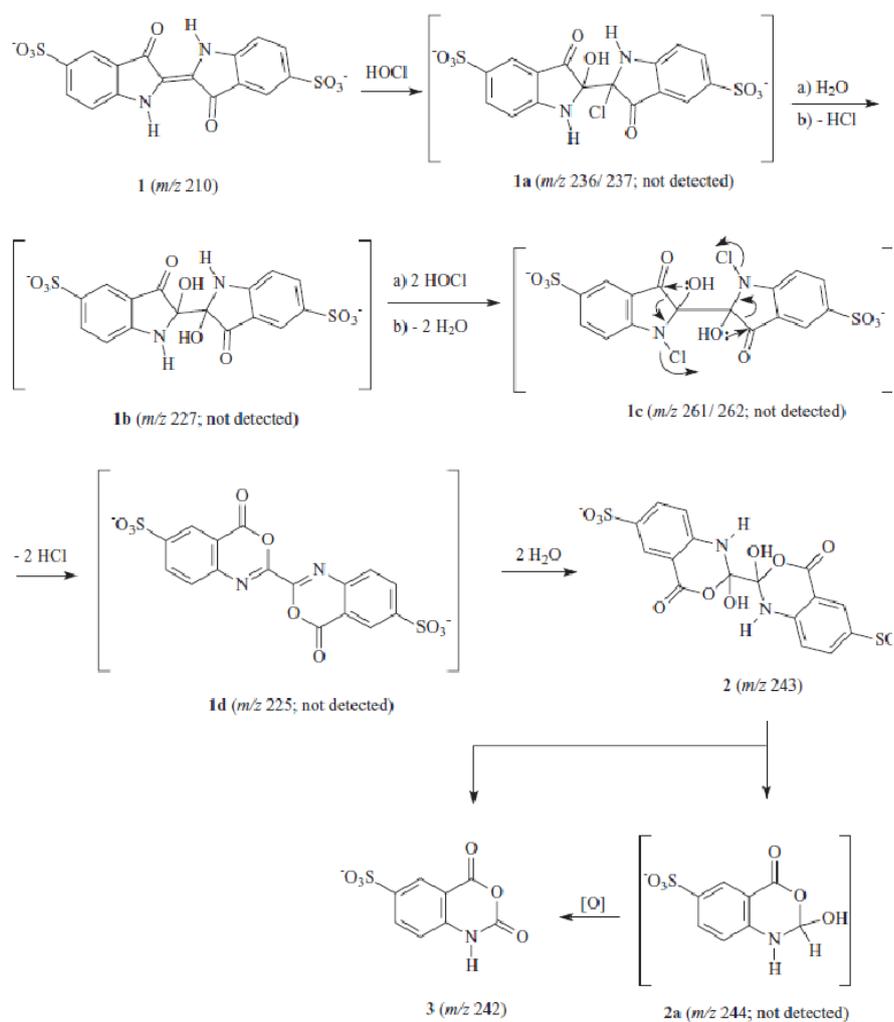


Figura 6.19. Ruta propuesta para la degradación de IC en solución acuosa mediante el uso de hipoclorito. [106].

Como se observa en la tabla 6.4, los picos obtenidos en las espectrometrías de masas para las soluciones degradadas son prácticamente los mismos, independientemente del electrodo usado, lo que indica que el mecanismo de degradación es el mismo.

En función de los picos reportados en la tabla 6.4 y de acuerdo a los mecanismos de degradación determinados por algunos investigadores [105-107] se propone el siguiente mecanismo de degradación (Fig. 6.20)

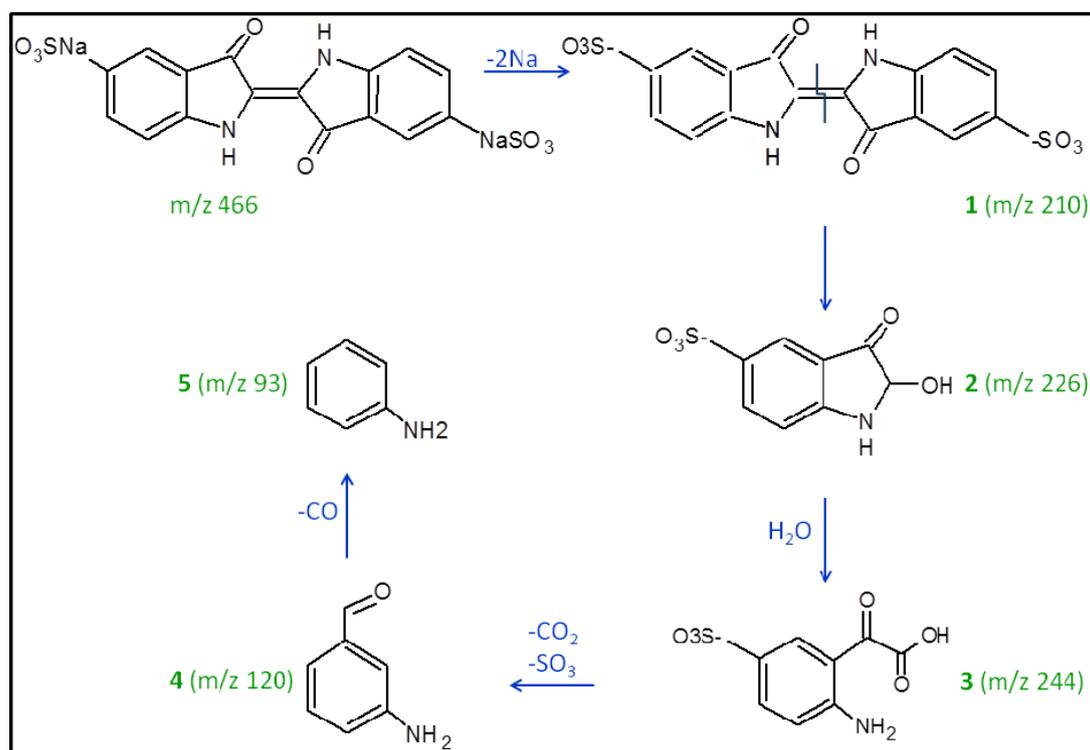


Figura 6.20. Ruta propuesta para la degradación de IC en solución acuosa ($1 \cdot 10^{-4}$ M IC/ 0.05 M NaCl) mediante el uso de HTs inmovilizadas sobre ITO por goteo.

Del mecanismo descrito en la figura 6.20 sólo son identificados tres compuestos de esta propuesta: el anión **1** (m/z 210) que corresponde al índigo carmín en su forma dianiónica, (doblemente cargado); el anión **2**, m/z 226, correspondiente al ácido isatín sulfónico que proviene del rompimiento del doble enlace C=C del IC; y el anión **5**, m/z 93, (C₆H₇N) que corresponde a una amina aromática. Estos son sólo tres de los nueve picos detectados en los espectros de masas (Tabla 6.4), por lo que el mecanismo es diferente, y es necesario llevar a cabo un análisis más detallado de las soluciones después de la electrólisis que

proporciones información que permita proponer le mecanismo de degradación. A pesar de esto, los datos obtenidos en este trabajo indican que la oxidación directa del IC en las diferentes HTs no lleva a la mineralización completa, como el caso de la degradación indirecta utilizando radicales hidroxilo electroformados en BDD [83,84]. Así mismo se detecta la anilina como un subproducto, este compuesto resulta ser tóxico, por lo que se requeriría un proceso adicional para eliminar este subproducto.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

La decoloración de diferentes colorantes ha sido estudiada para diversos materiales tipo HT; sin embargo, los estudios que se han llevado a cabo han sido para utilizar estos compuestos como adsorbentes o como materiales fotocatalíticos; es decir, su uso ha estado restringido a suspensiones de los mismos, lo cual genera un problema adicional de formación de agregados y la dificultad en los procesos subsecuentes de separación, regeneración y reciclaje. Adicionalmente, los estudios realizados hasta ahora fueron realizados en soluciones modelo, obviando la presencia de cloruros en los efluentes reales, que influyen de gran manera el proceso de degradación del colorante. Es por esto, que en la investigación consignada en esta tesis se empleó una metodología en dos etapas en donde inicialmente se llevó a cabo la caracterización de estos materiales para analizar cómo la estructura de los mismos y la presencia de cada uno de los cationes modifican su comportamiento. Posteriormente, se realizó la inmovilización de estos materiales y fueron utilizados como electrodos para llevar a cabo la degradación electroquímica del colorante índigo carmín.

Se llevó a cabo la síntesis de estos compuestos mediante coprecipitación y sol gel, encontrándose que el método de preparación influye en características tales como los parámetros de red y el tipo de ión que se intercale en la Hidrotalcita.

Se utilizó una metodología poco explorada para llevar a cabo la caracterización electroquímica usando las HTs como modificadores de electrodos de pasta de carbono (CPE); durante dicha caracterización se encontró que el zinc presente en la red de estos materiales se está reduciendo de manera que parte del mismo puede salir de la red. Igualmente, se encontró que estos materiales electrocatalizan el proceso de oxidación de los hidróxidos presentes en electrolito, a oxígeno. La presencia de cloruros por su parte, afecta considerablemente el proceso de reducción del zinc en la HT, dificultándolo, de manera que es necesaria la aplicación de un sobrepotencial para que dicho proceso ocurra; en cuanto al proceso de oxidación, éste se ve mejorado, ya sea porque los cloruros están catalizando este proceso o porque los mismos se están oxidando.

La inmovilización es un factor que afecta el comportamiento de los materiales al ser utilizados como electrodos para la degradación del índigo carmín; de ésta dependen características tales como la adherencia y la estabilidad de la película, las cuales repercuten en el comportamiento de la misma durante el proceso de oxidación del colorante. Es por esto que se estudiaron tres diferentes técnicas de inmovilización, encontrándose que la inmersión después de la síntesis por sol gel es la técnica con la que se consiguen películas más delgadas y estables, aunque no se obtienen los mejores resultados a la hora de realizar las macroelectrólisis.

El estudio de los materiales tipo Hidrotalcita como electrodos para la degradación del índigo carmín es una buena alternativa a los métodos usados en la actualidad, los estudios acá consignados demuestran que se alcanzan buenas eficiencias en cuanto a la decoloración del mismo.

El primer aspecto a mejorar a partir de este trabajo, es optimizar el proceso de inmovilización de la HT MgZnGa sintetizada por el método sol gel, lo que permitiría un estudio más preciso de la influencia del método de preparación en el comportamiento electroquímico del material y su desempeño como electrodo en la macroelectrólisis y a la vez ayudaría a determinar el efecto particular de los cationes en materiales sintetizados mediante el mismo método. Además, es necesario mejorar el proceso de deposición electroforética para lograr películas más estables, que permitan su uso durante tiempos largos de electrólisis. Por otra parte, también es indispensable estudiar otros materiales como sustrato para la inmovilización, ya que el Indium Tin Oxide (ITO) es un material relativamente costoso; esto permitiría el uso de estos electrodos a mayor escala. Finalmente, es necesario un análisis más detallado de los productos obtenidos después de la electrólisis con el fin de establecer el mecanismo de degradación; sin embargo, uno de los productos obtenidos al degradar el colorante es tóxico (anilina), lo que hace necesario mejorar el proceso de degradación, esto podría ser posible mediante el uso de luz, es decir, empleando fotoelectroquímica.

REFERENCIAS

1. M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine, *J. Catal.*, 201 (2001) 46–59
2. E. Rodríguez, R. Peche, J.M. Merino, L.M. Camarero, Decoloring of Aqueous Solutions of Indigo carmine Dye in An Acid Medium by H₂O₂/UV Advanced Oxidation, *Environ. Eng. Sci.*, 24, (2007) 363-371
3. C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B: Environ.*, 87 (2009) 105–145
4. M. Ramya, B. Anusha, S. Kalavathy, Decolorization and biodegradation of Indigo carmine by a textile soil isolate *Paenibacillus* larvae, *Biodegradation*, 19 (2008) 283–291
5. M.M. Taubera, G.M. Gübitz, A. Rehorek, Degradation of azo dyes by oxidative processes – Laccase and ultrasound treatment, *Bioresource Technol.*, 99 (2008) 4213–4220
6. M. Cano, M. Solis, J. Diaz, A. Solis, O. Loera, M.M. Teutli, Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from *Trametes versicolor*, *Afr. J. Biotechnol.*, 10 (2011) 12224-12231
7. L.S. Andrade, M.A. Ruotolo, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, On the performance of Fe and Fe,F doped Ti–Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, 66 (2007) 2035–2045
8. R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A. R. de Andrade, J. Reyes, N. Durán, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Appl. Catal. B-Environ.*, 22 (1999) 83–90
9. W. Chou, Ch. Wang, Ch. Chang, Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anode materials, *Desalination*, 266 (2011) 201–207
10. A. Wang, J. Qu, H. Liu, J. Ge, Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process, *Chemosphere*, 55 (2004) 1189–1196
11. K. Goh, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water. Res.*, 42 (2008) 1343-1368
12. A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, F. Márquez, Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units, *J. Catal.*, 170 (1997) 140–149
13. S. Kannan, Decomposition of nitrous oxide over the catalysts derived from hydrotalcite-like compounds, *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 347–362

14. S. Kannan, C.S. Swamy, Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites, *Catal. Today*, 53 (1999) 725–737
15. M. Gruttadauria, L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, P. Lo Meo, C. Aprile, R. Noto, Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone, *Appl. Catal. B Environ.*, 75 (2007) 281–289
16. L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 627–632
17. Z Ni, S. Xia, L. Wang, F. Xing, G. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 316 (2007) 284–291
18. Morimoto, K. Tamura, N. Iyi, J. Ye, H. Yamada, Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides, *J Phys. Chem. Solids*, 72 (2011) 1037–1045
19. N.K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.*, 37 (2003) 3023–3033
20. L. Nong, Ch. Xiao, W. Jiang, Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg-Al hydrotalcite, *Korean J. Chem. Eng.*, 28 (2011) 933–938
21. M.M. Bouhent, Z. Derriche, R. Denoyel, V. Prevot, C. Forano, Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by Mg₃Al₂(OH)₁₀(NO₃)₂ layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 1016–1024
22. J. Orthman, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 31 (2003) 53–59
23. E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 113 (2008) 296–304
24. K.M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.*, 179 (2012) 131–139
25. B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, Electrocatalytic properties of nickel(II) hydrotalcite-type anionic clay: application to methanol and ethanol oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 463 (1999) 123–127
26. E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, Electrochemical characterisation of Ni/Al-X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2451–2461
27. L. Fernández, H. Carrero, Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: oxidation of ascorbic acid and uric acid, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1233–1240

28. M. Li, S. Chen, F Ni, Y. Wang, L. Wang, Layered double hydroxides functionalized with anionic surfactant: Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7255-7260
29. R. Kun, M. Balázs, I. Dekany, Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc–aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers, *Colloid Surface A*, 265 (2005) 155–162
30. R. Allman, The Crystal Structure of Pyroaurite, *Acta Cryst.*, B24 (1968) 972-977
31. H. F. W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Miner. Mag.*, 39 (1973) 377-389
32. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal Today*, 11 (1991) 173-301
33. A. De Roy, Lamellar Double Hydroxides, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 311 (1998) 173-193
34. V.Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001
35. X. Duan, G.Evans, *Layered Double Hydroxides, Struc. & Bonding*, Vol. 119, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2006
36. R. Allmann, Doppelschichtstrukturen mit brucit~ ähnlichen Schichtionen $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, *Chimia*, 24 (1970) 99
37. A.S. Bookin, V.A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features, *Clay Clay Miner.*, 41 (1993) 551-557
38. H. Yan, M. Wei, J. Ma, D.G. Evans, X. Duan, Plane-Wave Density Functional Theory Study on the Structural and Energetic Properties of Cation-Disordered Mg-Al Layered Double Hydroxides, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 7369–7376
39. J. Tronto, A.C. Bordonal, Z.N. and J. Barros Valim (2013), *Materials Science - Advanced Topics*, Prof. Yitzhak Mastai (Ed.), ISBN: 978-953-51-1140-5
40. K. Goh, T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.*, 42 (2008) 1343-1368
41. S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clay. Clay Miner.*, 31, (1983) 305-311
42. F. Kooli, C. Depêge, A. Ennaqadi, A. de Roy, J.P. Besse, Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides, *Clays Clay Miner.*, 45 (1997) 92-98
43. T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture, *Langmuir*, 12 (1996) 189-192
44. M. Ogawa, H. Kaiho, Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles, *Langmuir*, 18 (2002) 4240-4242

45. X. Guo, F. Zhang, D. Evans, X. Duan, Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 5197- 5210
46. V. Rives, M.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordin. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61–120
47. M.R. Othman, Z. Helwani, Martunus, W.J.N. Fernando, Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review, *Appl. Organomet. Chem.*, 23 (2009) 335–346
48. J.S. Valente, M.S. Cantú, J.G.H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, Preparation and Characterization of Sol-Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 642-651
49. J. Fan, Sh.W. Boettcher, G.D. Stucky, Nanoparticle Assembly of Ordered Multicomponent Mesostructured Metal Oxides via a Versatile Sol-Gel Process, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 6391-6396
50. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, Hydrolysis of titanium alkoxides : modification of the molecular precursor by acid acetic, *J. Non-Cryst. Solids*, 89 (1987) 206-216
51. U. Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, *J.Mater. Chem.*, 15 (2005) 3701-3715
52. A. Fitch, *Clay. Clay. Miner.*, 38 (1990) 391-400
53. L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 1–61
54. J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, 201 (1991) 97-108
55. D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti, Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol–gel method, *Microp. Mesop. Mat.*, 80 (2005) 213–220
56. J.S. Valente, E. López-Salinas, J. Prince, I. González, P. Acevedo-Peña, P. del Ángel, Synthesis and morphological modification of semiconducting Mg(Zn)Al(Ga)-LDH/ITO thin films, *Mater. Chim. Phys.*, (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.05.009>
57. Radha S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, Polytype Selection by Intercalated Anions: Design and Synthesis of the 3R2 Polytype of the Layered Double Hydroxide of Zn and Al, *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011) 2287–2293
58. E. Ramos-Ramírez, N.L. Gutiérrez Ortega, C.A. Contreras Soto, M.T. Olguín Gutiérrez, Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol–gel hydrotalcite-like compounds, *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 1527–1531
59. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751-761

60. J.S. Valente, M. Cantú, J.G.H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, Preparation and Characterization of Sol Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 642-651
61. F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Synthesis and characterisation of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 80 (2005) 213-220
62. E. Scavetta, M. Berrettoni, F. Nobili, D. Tonelli, Electrochemical characterisation of electrodes modified with a Co/Al hydrotalcite-like compound, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3305-3311
63. Švancara I, Schachl K, Testing of unmodified carbon paste electrodes, *Chem. Listy*, 93 (1999) 490-499
64. S.A. Salih, A.N. Elmasri, A.M. Baraka, Corrosion behaviour of some stainless steel alloys in molten alkali carbonates (I), *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 2547-2555
65. R.A. Manzhos, Y.M. Maksimov, B.I. Podlovechenko, Transients of the Open-Circuit Potential Observed during the Interaction of Formic Acid with Preliminarily Adsorbed Oxygen on a Platinized Platinum Electrode, *Russ J Electrochem*, 41 (2005) 832-837
66. B.I. Podlovchenko T.D. Gladysheva, E.A. Kolyadko, Experimental check-up of the relationship between transients of current and open circuit potential for strong adsorption of neutral species and ions on a hydrogen electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 552 (2003) 85-96
67. C.J. Zhong, N.T. Woods, G.B. Dawson, M.D. Porter, Formation of thiol-based monolayers on gold: implications from open circuit potential measurements, *Electrochem. Commun.*, 1 (1999) 17-21
68. A.M. Méendez, E. Lima, I. González, Influence of the Cation Na/Ca/Ag Ratio on the Ion Exchange Rate in Zeolite A-Modified Carbon Paste Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17206-17213
69. G.A Snook, A.M. Bond, S. Fletcher, The use of massograms and voltammograms for distinguishing five basic combinations of charge transfer and mass transfer at electrode surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 526 (2002) 1-9
70. A.M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons: Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*. Oxford University Press: Oxford, 2002 334-440
71. S.Fletcher, C.S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson, The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential, *J. Electroanal. Chem.*, 159 (1983) 267
72. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, INC, 2nd edition, 2001
73. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, John Wiley & Sons, INC, 2nd edition, 2000

74. A. Sampieri, J Vázquez-Arenas, I. González, G. Fetter, H. Pfeiffer, M.E. Villafuerte, P. Bosch, Electrochemical Behavior of (Zn, Mn)-Al Nitrated Hydrotalcites, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 15 (2012) 301-306
75. E. Scavetta, M. Berrettoni, R. Seeber, D. Tonelli, [Ni/Al-Cl]-based hydrotalcite electrodes as amperometric sensors: preparation and electrochemical study, *Electrochim Acta*, 46 (2001) 2681-2692
76. S. Daniele, M.A. Baldo, C. Bragato, Steady-State Voltammetry of Hydroxide Ion Oxidation in Aqueous Solutions Containing Ammonia, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 3290-3296
77. M.E. Abdelsalam, G. Denuault, M.A. Baldo, S. Daniele, Voltammetry of hydroxide ion in aqueous solutions on gold microelectrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 449 (1998) 5-7
78. M.E. Abdelsalam, G. Denault, M.A. Baldo, C. Bragato, S. Daniel, Detection of hydroxide ions in aqueous solutions by steady-state voltammetry, *Electroanalysis*, 13 (2001) 289-294
79. C.G. Silva, Y. Bouizi, V. Fomes, H. Garcia, Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 13833-13839
80. K. Lang, P. Bezdička, J.L. Bourdelande, J. Hernando, I. Jirka, E. Káfuňková, F. Kovanda, P. Kubát, J. Mosinger, D.M. Wagnerová, Layered double hydroxides with intercalated porphyrins as photofunctional materials: subtle structural changes modify singlet oxygen production, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 3822-3829
81. E. Butrón, M.E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. González, J.L. Nava, Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6888-6894
82. J.A. Kettle, B.M. Clark, C.C. Winterbourn, Superoxide converts indigo carmine to isatin sulfonic acid, *J. Biol. Chem.*, 279 (2004) 18521-18525
83. S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas, Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation, *Environ. Chem. Lett.*, 4 (2006) 229-233
84. C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006) 93-104
85. X. Hu, J. He, Y. You, Y. Zhang, S. Zhang, Spectroelectrochemistry of solid indirubin and its sulfonated form, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 1219-1226
86. R. Roto, G. Villemure, Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of Ni/Al/Cl layered double hydroxides, *J. Electroanal. Chem.*, 527 (2002) 123-130
87. R. Roto, G. Villemure, Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of MgMnCO₃ layered double hydroxides, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2539-2546

88. Ch. Song, G. Villemure, Preparation of clay-modified electrodes by electrophoretic deposition of clay films, *J. Electroanal. Chem.*, 462 (1999) 143-149
89. A. Matsuda, H. Sakamoto, M.B.M. Nor, G. Kawamura, H. Muto, Characterization and film properties of electrophoretically deposited nanosheets of anionic titanate and cationic MgAl-layered double hydroxide, *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013) 1724-1730
90. M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *J. Electroanal. Chem.*, 627 (2009) 41–50
91. P. Kariyajjanavar, N. Jogttappa, Y.A. Nayaka, Studies of degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical methods, *J. Hazard. Mater.*, 190 (2011) 952–961
92. C. Cameselle, M. Pazos, M.A. Sanromán, Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up, *Chemosphere*, 60 (2005) 1080–1086
93. X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 995–1001
94. M. Zhou H. Särkkä, M. Sillanpää, A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 78 (2011) 290-297
95. I. Othman, R.M. Mohamed, I.A. Ibrahim, M.M. Mohamed, Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, *Appl. Catal. A Gen.*, 299 (2006) 95–102
96. Y. Dong, J. Chen, Ch. Li, H. Zhu, Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts, *Dyes Pigments*, 73 (2007) 261-268
97. M. M. Mohamed, I. Othman, R.M. Mohamed, Synthesis and characterization of MnOx/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye, *J Photoch. Photobio. A*, 191 (2007) 153–161
98. F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Synthesis ad characterisation of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 80 (2005) 213-220
99. M. Taïbi, S. Ammar, F. Schoenstein, N. Jouini, F. Fiévet, T. Chauveau, J.M. Greneche, Powder and film of nickel and iron-layered double hydroxide: Elaboration in polyol medium and characterization, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2008) 1052-1055
100. M. Zaied, E. Chutet, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, M. Dachraouib, A. Chaussé, Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, 107 (2011) 42– 51

101. A. Bentouami, M.S. Ouali, L. De Menorval, Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation, *J. Photoch. Photobio. A*, 212 (2010) 101-106
102. T.T. Guaraldo, S.H. Pulcinelli, M.V.B. Zanoni, Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye, *J. Photoch. Photobio. A*, 217 (2011) 259–266
103. M. Ramya, B. Anusha, S. Kalavathy, Decolorization and biodegradation of Indigo carmine by a textile soil isolate *Paenibacillus* larvae, *Biodegradation*, 19 (2008) 283–291
104. R. Rondão, J.S. Seixas de Melo, G. Voss, Characterization of the Excited States of Indigo Derivatives in their Reduced Form, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 1903-1908.
105. I. Dalmázio, A.P.F.M. de Urzedo, T.M.A. Alves, R.R. Catharino, M.N. Eberlin, C.C. Nascentes, R. Augusti, Electrospray ionization mass spectrometry monitoring of indigo carmine degradation by advanced oxidative processes, *J. Mass Spectrom.*, 42 (2007) 1273–1278
106. A.P.F.M. de Urzedo, C.C. Nascentes, M.E.R. Dinis, R.R. Catharino, M.N. Eberlin, R. Augusti, Indigo Carmine degradation by hypochlorite in aqueous medium monitored by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21 (2007) 1893–1899
107. T.T. Guaraldo, T.B. Zanoni, S.I.C. de Torresi, V.R. Gonçalves, G.J. Zocolo, D.P. Oliveira, M. V.B. Zanoni, On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ “template”: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation, *Chemosphere*, 91 (2013) 586–593