CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Métodos de descontaminación

En las últimas décadas se ha acentuado la importancia de idear y aplicar métodos que optimicen el uso del agua en diferentes ambientes (industria, hogar, etc.). Se necesita promover el consumo sustentable, que asegure a largo plazo que el agua seguirá siendo un recurso renovable. Es por esto que las técnicas de purificación que permiten reutilizarla o hasta potabilizarla, han adquirido cada vez más mayor relevancia y atención en investigación.

Para poder descargar el agua de desecho al drenaje, es necesario tratarla con el fin de reducir a un nivel aceptable los contaminantes orgánicos e inorgánicos. El proceso más económico es el tratamiento biológico (donde se utilizan bacterias que digieren las moléculas de desecho) y casi siempre se usa para degradar contaminantes orgánicos pero cuando estos contaminantes son refractarios (resistentes al tratamiento biológico) [1] o cuando su concentración es alta o muy variable se necesita buscar alternativas. Algunos de los métodos usados son: adsorción[1] sobre carbón activado, oxidación química, oxidación electroquímica y combinaciones de los anteriores.

En general, los procesos químicos en los que se involucra la generación *in situ* del radical hidroxilo (un oxidante muy potente) han mostrado buenos resultados para degradar moléculas. Éstos se denominan Procesos de Oxidación Avanzada (POA) e incluyen a tratamientos como la adición de H_2O_2 en presencia de Fe^{2+} (tratamiento de Fenton), ozono,

[1] Adsorción: Es la adhesión de una sustancia a la superficie de un sólido o líquido.

hipoclorito ó cloro, la radiación directa de UV [2,3,4] y la oxidación electroquímica, tema de este trabajo.

En una oxidación electroquímica, se pasa una corriente eléctrica a través del medio de reacción con ayuda de unos electrodos cuyas características físicas y químicas son variables importantes dentro del proceso. La finalidad puede ser degradar completamente los contaminantes (combustión electroquímica) ó al menos volverlos biodegradables (conversión electroquímica) [5].

Oxidación electroquímica

Las electroxidaciones se realizan en una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (que en una oxidación es el ánodo) y un contraelectrodo (que completa el circuito y en las oxidaciones es el cátodo) sumergidos en una solución (llamada electrolito) de la molécula de interés que debe ser capaz de conducir la electricidad (frecuentemente se le agregan iones que no participan en la reacción del electrodo, llamados "electrolito soporte"). Se suele agregar a la celda un electrodo de referencia para medir el potencial del ánodo con respecto a éste.

En los electrodos la carga se mueve por las bandas de conducción del metal pero cuando los electrones llegan al electrolito, los iones disueltos en él son los responsables del transporte de la carga y pueden llevar esta tarea acabo por difusión, convección o migración.

La difusión es el transporte de materia que surge como resultado del cambio de potencial químico de un componente dado en varios lugares del electrolito (las partículas se mueven de donde hay mayor concentración al donde hay menos).

La convección es el proceso de transporte de materia provocado por un gradiente de temperatura aunque también se le llama así a la acción mecánica producida por el movimiento de una porción macroscópica del electrolito (espontánea o inducida por un agente externo). Las fuerzas que pueden originar ese movimiento masivo pueden ser de naturaleza mecánica, agitación, (*convección forzada*) y/o la originada por la acción de la fuerza gravitatoria en porciones del electrolito con diferentes densidades (*convección natural o libre*).

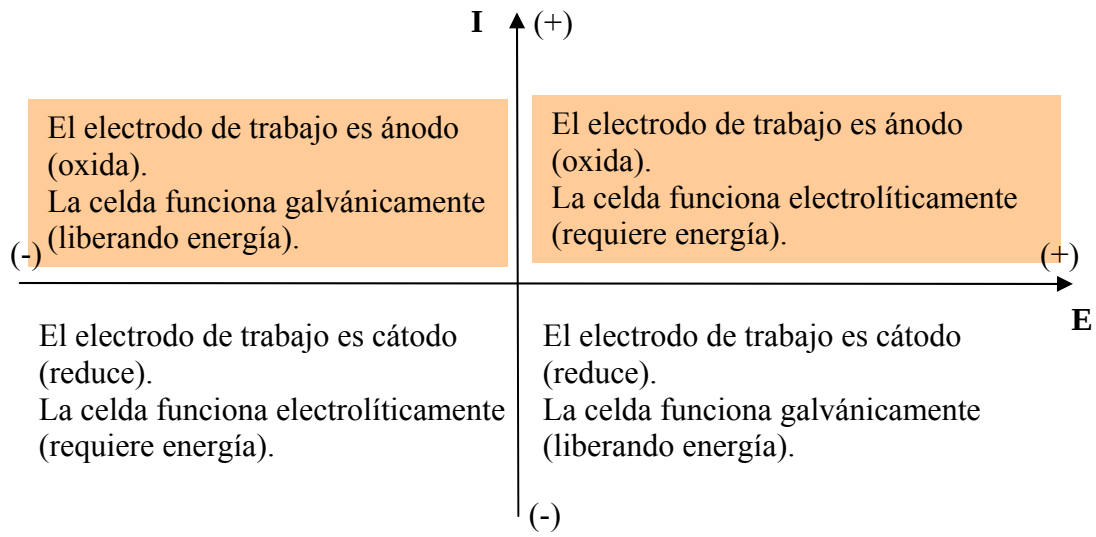
La migración se conoce como el transporte de masa y carga debido la acción de un campo eléctrico. El fenómeno de migración provoca un movimiento cuya dirección queda prácticamente determinada por la geometría del electrodo. En el caso más común de un electrodo plano, las líneas de campo son perpendiculares a la superficie del mismo. Los iones se dirigirán al electrodo de polaridad opuesta siguiendo la misma dirección de las líneas de campo.

Por otro lado, el que todas las moléculas que se quieren oxidar tengan –físicamente– la oportunidad de llegar al electrodo, debe ser optimizado mediante un diseño adecuado de la celda de reacción. Para solucionar este problema en celdas de flujo cerrado (o recirculación) se hecha mano de la agitación, mientras que en las de flujo abierto se establece una velocidad de flujo apropiada.

En algunos de los sistemas electroquímicos se aplica una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo por medio de una fuente eléctrica (y luego se puede regular con un potenciostato/galvanostato). Entonces se crea en la celda una diferencia de potencial eléctrico que refleja tanto el potencial de oxidación de la molécula como su concentración.

Para los procesos electroquímicos en general existe una convención de signos para el potencial eléctrico (E) y para la intensidad de corriente (I), ésta se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Convención de signos en electroquímica.



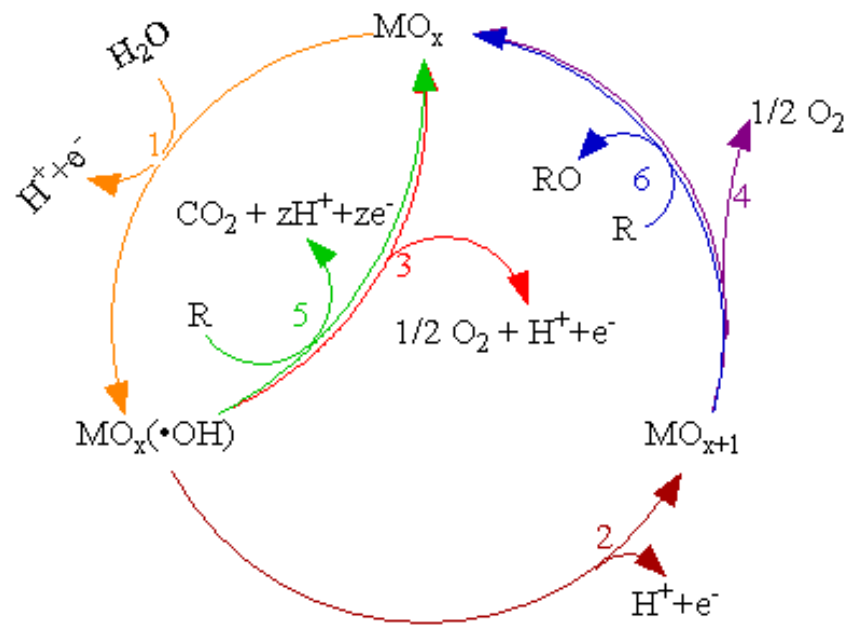
Oldham, H., Myland, J., *Fundamentals of Electrochemical Scienc;* Academic Press: EUA, 1993. pp 188.

Mecanismo general

Las reacciones de oxidación ocurren cuando una especie gana electrones debido a que es energéticamente posible y favorable que el electrón vaya de la especie que lo cede (y se reduce) a la que se oxida.

En específico, existe una propuesta para el mecanismo general [6] de las oxidaciones electroquímicas sobre ánodos de óxidos metálicos (MO_x); ésta se ilustra en la Figura 2.

Figura 2. Mecanismo general de las oxidaciones electroquímicas



Comninellis, Ch. *Electrochimica Acta.* **1994**, vol, 39-11/12.

En el paso 1, el H_2O (^-OH en medio básico) se oxida en el ánodo para producir un radical hidroxilo adsorbido en la superficie del electrodo. Posteriormente, el hidroxilo puede interactuar con la estructura del óxido, MO_x, para formar un óxido superior, MO_{x+1} (paso 2). Tanto los radicales hidroxilo fisisorbidos[1] en la superficie como el oxígeno quimisorbido[2] en la red cristalina del óxido son las formas de oxígeno "activo" que puede reaccionar con las moléculas oxidables (según el potencial necesario para hacerlo) o producir dioxígeno (pasos 3 y 4).

Comninellis [6] propone que el oxígeno fisisorbido (·OH) provoca la combustión completa de las moléculas orgánicas presentes (paso 5) mientras que el oxígeno quimisorbido (MO_{x+1}) favorece la conversión electroquímica (paso 6).

[1] Fisisorción: es el proceso en el cual una molécula se adhiere a una superficie sin la formación de un enlace químico, usualmente por fuerzas de Wan Der Waals o atracción electrostática.

[2] Quimisorción: es cuando una molécula se adhiere a una superficie formando un enlace químico.

Para que la combustión sea preferentemente completa, el oxígeno "activo" adsorbido debe permanecer mayormente como radicarles hidroxilo fisisorbidos en lugar de entrar en la red cristalina del óxido; esto sucede cuando la superficie del electrodo tiene un alto número de sitios activos para la adsorción de los radicales y pocos espacios libres para acomodar oxígeno en la red cristalina. En este caso están los óxidos de metales con el máximo estado de oxidación o que no tienen espacio en su estructura para acomodar más oxígeno (se pueden dopar[1] para lograrlo) dos ejemplos comunes son el SnO_2 y el PbO_2. Los electrodos de este tipo se denominan como "no activos".

En el caso contrario, para que los productos mayoritarios sean diferentes a CO_2 y H_2O (conversión), la concentración de los radicales hidroxilo en la superficie debe ser casi nula y debe haber suficientes espacios en la red cristalina para acomodar al "oxígeno activo". Se puede considerar que los óxidos que puedan formar la especie MO_{x+1} a potenciales menores que el potencial termodinámico[2] para la evolución de O_2 tienen alta capacidad para acomodar oxígeno en su red y por lo tanto favorecen la conversión electroquímica ya que esta especie, aunque si puede aumentar el nivel de oxidación de las moléculas orgánicas, no tiene la capacidad electroquímica de oxidarlas hasta CO_2. Los electrodos que se comportan de esta forma se llaman "activos".

En ambos casos, la eficiencia instantánea de corriente (ICE por su nombre en inglés, Apéndice I) es la fracción de la corriente consumida en la oxidación del compuesto de interés contra el total de corriente usada (la usada en la oxidación más la consumida en la evolución de O_2). Si se busca una eficiencia alta, se debe reducir lo más posible la

[1] Dopar: Tratar una sustancia agregándole pequeñas cantidades de una impureza para alterar sus propiedades.
[2] El potencial termodinámico es el potencial necesario para que se realice una reacción sin tomar en cuenta el fenómeno de polarización (debido a uno o varios de los siguientes factores: la resistencia propia del electrolito, el gradiente de concentración que se pueda formar en él o el voltaje extra necesario para contrarrestrar la energía de activación, llamado sobrepotencial).

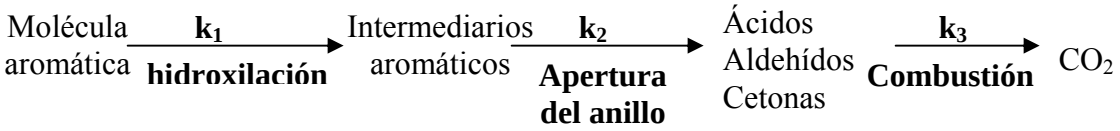
velocidad de evolución de oxígeno que depende de la velocidad de descomposición de MO_{x+1} (independiente del potencial anódico, paso 3) ó de la velocidad de conversión de ·OH en O_2 (dependiente del potencial, paso 4), según el caso.

Se ha demostrado que los ánodos que tienen un sobrepotencial de oxígeno alto, es decir, que necesitan de un mayor potencial para sobrepasar la energía de activación para la producción de oxígeno molecular [7], pueden formar más especies que contribuyen a la oxidación (aparte de los radicales hidroxilo) [8].

Mecanismo de oxidación de compuestos aromáticos

Se ha propuesto [1,9] que las oxidaciones de moléculas orgánicas aromáticas comienzan por un ataque electrofílico de los radicales hidroxilo al anillo aromático. El anillo se hidroxila formando intermediarios aromáticos que, al seguir bajo el ataque de los radicales hidroxilo, rompen su anillo para producir ácidos alifáticos, aldehídos y cetonas que son los que finalmente sufren una combustión y se convierten en CO_2 (si las condiciones son favorables). Los átomos diferentes al carbón que estén presentes en la molécula original se pueden mineralizar durante cualquiera de las etapas de la oxidación.

Figura 3. Mecanismo de las oxidaciones de moléculas aromáticas.



Electrodos

Como se mencionó anteriormente, el material del cual está hecho el ánodo tiene la capacidad de conducir la oxidación hacia la conversión o a la conversión.

En 1972, Beer obtuvo la patente en Estados Unidos [9] de los llamados Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA por su nombre en inglés) que, aunque en un principio estaban dedicados a la industria del cloro, han representado uno de los desarrollos más grandes en la electroquímica aplicada pues se trata de electrodos con una vida muy larga y que no reducen sus dimensiones con el paso del tiempo, evitando cambios drásticos en las condiciones de reacción. Estos ánodos consisten básicamente en óxidos metálicos depositados sobre un soporte de titanio o algún otro metal conductor resistente a la corrosión.

Para el presente trabajo se utilizaron ánodos de los siguientes materiales: dióxido de estaño, dióxido de plomo, una mezcla de óxidos de iridio, estaño y rutenio y diamante. Todos, con excepción del diamante, están soportados en una placa de titanio. El diamante fue depositado en silicio debido a que hasta ahora se ha logrado una mejor adherencia que con el titanio. La Tabla 1 clasifica estos ánodos según su vía de producción de oxígeno activo.

Tabla 1. Clasificación de ánodos.

Material anódico	**Clasificación**
Ti/SnO_2	No activo
Pb/PbO_2	No activo
$Ti/Ir_xRu_ySnO_2$	Activo
Diamante	No activo

El dióxido de estaño es usado ampliamente como material anódico debido a su preferencia por la electrocombustión dado que el estaño está en su estado de oxidación más

alto y no puede acomodar más oxígeno en su red cristalina. Además, la alta conductividad del estaño resulta en una oxidación muy eficiente.

El caso del dióxido de plomo es muy parecido al del estaño pero con la desventaja de que el plomo que se llegue a desprender del electrodo incrementaría la toxicidad del medio, además de que no soporta densidades de corriente muy altas.

Por otra parte, los electrodos de mezcla de óxidos, los dióxidos de rutenio y de iridio, son materiales muy estables en el sentido de que tienen un tiempo de vida muy largo (el dióxido de rutenio es el material del que originalmente se hicieron los Ánodos Dimensionalmente Estables®), pero típicamente forman ánodos activos ya que ambos metales pueden aumentar su número de oxidación. En cambio, los ánodos de óxido de estaño son no activos y muy eficientes. Probando mezclas de éstos materiales se espera encontrar un electrodo con un tiempo de vida largo y al mismo tiempo muy eficiente.

Los electrodos de diamante han sido muy estudiados recientemente debido a que tienen propiedades muy prometedoras. Para empezar, tienen la ventana de potencial electroquímico más amplia que se conozca y una estabilidad aniónica muy alta (son muy resistentes a la corrosión) [11,12]. Por otro lado, se ha visto que el diamante, al tener poca habilidad de adsorción, permite que haya más radicales hidroxilo en la solución, favoreciendo la electrocombustión [8] e incrementando su sobrepotencial de oxígeno. Por lo anterior, la eficiencia de corriente normalizada (Φ, Apéndice I) es mayor ya que se forman menos intermediarios que con otros electrodos que también producen radicales hidroxilo[8].

Los electrodos de diamante se depositan en una base de Si o Ti [12] con una técnica que utiliza un filamento caliente [11] para depositar una película de carbón sobre el soporte, cuidando cuidadosamente las condiciones para darle la estructura cristalina del diamante.

Se dopan con boro [13] para lograr una mayor conductividad (por lo tanto, mayor eficiencia [11]) y evitar que el oxígeno entre a la estructura cristalina, favoreciendo aún más la producción de radicales hidroxilo.

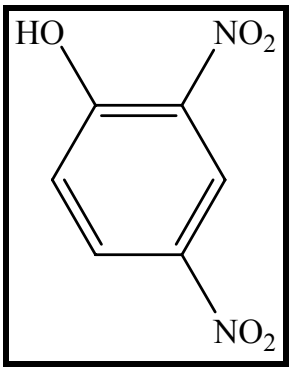
Otra ventaja de estos electrodos es que a potenciales grandes en los que los compuestos orgánicos son oxidados principalmente a CO_2, no se observa ni desactivación, ni adelgazamiento del electrodo.

El 2,4 dinitrofenol

El 2,4 dinitrofenol (2,4 DNF) es un sólido cristalino amarillo, soluble en agua (5.6 gL^{-1} a 18°C), tiene propiedades ácidas (pKa = 4.03) [14] y su peso molécular es de 184 g/mol.

Como otros nitrofenoles, entra al ambiente durante la manufactura y procesado industriales [15], por derrames o la degradación de ciertos pesticidas [16]. Se usa como preservativo para madera, pesticida, para fabricar explosivos, fotoquímicos y tintes y es un indicador para la detección de iones de potasio y amonio [16]. También ha funcionado como medicamento para controlar el peso de las personas pues altera la producción de ATP en las células [17].

Figura 4. 2,4 dinitrofenol



No obstante, en los humanos, el 2,4 DNF es considerado altamente tóxico, con una dosis oral letal de 14 a 43 mg kg^{-1} [18]. Irrita la piel, las vías respiratorias y los ojos, causa cataratas, afecta el sistema nervioso causando dolores de cabeza, pérdida de peso, náuseas, vómitos, ansiedad, convulsiones (ataques) y hasta la muerte. Es posible que cause daño al hígado, a los riñones y que sea cancerígeno. Se absorbe por las vías respiratorias o por la piel [18].

De hecho, todos los derivados del fenol son contaminantes refractarios tóxicos en el medio ambiente; las plantas de tratamiento biológico de aguas no los eliminan fácilmente, es por esto que hay necesidad de desarrollar métodos para degradar este tipo de compuestos.