

Universidad Católica de Santa María
Escuela de Postgrado
Maestría en Química del Medio Ambiente



**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS
HÍBRIDOS POLIPIRROL/ Fe_3O_4 Y SU APLICACIÓN EN EL
TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL TEXTIL.”**

Tesis presentada por la bachiller:

Peceros Melchor, Mesalina Violeta

Para optar el Grado Académico de:

Maestro en Química del Medio Ambiente.

Asesor:

Villanueva Salas, José Antonio PhD.

Arequipa – Perú

2017



Universidad Católica de Santa María

(5154)251210 (5154)251213 ucsm@ucsm.edu.pe http://www.ucsm.edu.pe Apto. 1350
AREQUIPA – PERÚ

“En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios”

Arequipa, 18 de diciembre del 2017

Señor Doctor,

Hugo Tejada Pradell

Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.

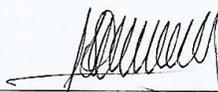
Presente.

Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 56908

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado **“ELABORACION Y CARACTERIZACION DE ELECTRODOS HIBRIDOS POLIPIRROL/Fe₃O₄ Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE UNN EFLUENTE INDUSTRIAL TEXTIL”** con el que la bachillera **Mesalina Violeta Peceros Melchor**, pretende optar el Grado Académico de **Magister en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



José A. Villanueva Salas, PhD

Docente de la Escuela de Postgrado

INFORME No. 0010-2017-LAPS

A : **Dr. Hugo Tejada Pradell**
Director de la Escuela de Post Grado
Universidad Católica de Santa María de Arequipa.

DE : Prof. Luis Alberto Ponce Soto Ph.D.

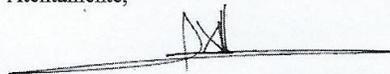
ASUNTO : Informe de Dictamen de Borrador de Tesis “ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS HIBRIDO POLIPIRROL/Fe₃O₄ Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL TEXTIL,” presentado por la Bachiller MESALINA VIOLETA PECEROS MELCHOR, para optar el grado de Maestro en Química del Medio Ambiente.

FECHA : Arequipa, 18 de Diciembre del 2017.

Tengo a bien dirigirme a usted, con la finalidad de informarle sobre el asunto, lo siguiente; después de haber revisado y evaluado el mencionado borrador de tesis intitulado Tesis “ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS HIBRIDO POLIPIRROL/Fe₃O₄ Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL TEXTIL,” soy de la opinión de **APROBAR** en el formato actual.

Es todo cuanto tengo que informar sobre el particular quedando en espera para cualquier esclarecimiento.

Atentamente,



Prof. Luis Alberto Ponce Soto Ph.D.
DNI 29546298
Dictaminador

DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA EL GRADO DE MAESTRO

Expediente No. 20170000056908

Graduando: PECEROS MELCHOR, MESALINA VIOLETA

Título de la tesis: ELABORACION Y CARATERIZACION DE ELECTRODOS HIBRIDOS POLIPIRROL/ Fe_3O_4
Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE UN EFLUENTE INDUSTRIAL TEXTIL

Dictamen:

El título de las tablas debe ir encabezando estas. Se recomienda revisar la redacción en su totalidad y corregir algunos errores de ortografía. La totalidad de la tesis debe de fiarse o en coma decimal o punto decimal. No debe mezclarse.

Todos los subtítulos deben ir codificados de acuerdo al correspondiente orden: 2.3, 2.3.1, 2.3.1.1, etc.; luego pueden venir letras, números.

Las conclusiones deben ser nombradas, como PRIMERA, SEGUNDA, etc.

Hechas las correcciones e inclusiones sugeridas, el presente trabajo está APTO para su sustentación.

Arequipa 18 de diciembre del 2018

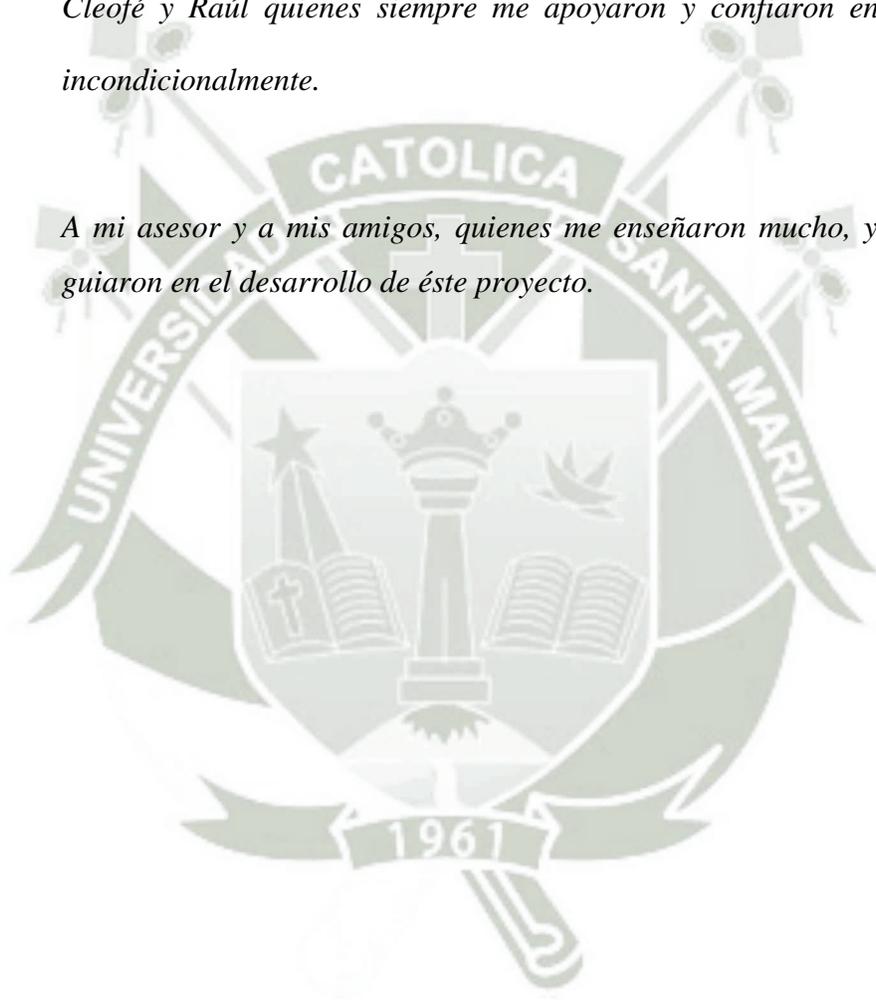


Jaime Cárdenas García, PhD
Cod 0838

DEDICATORIA

A mi familia, a mis padres Lucía y Raúl, a mis hermanos Nancy, Cleofé y Raúl quienes siempre me apoyaron y confiaron en mí incondicionalmente.

A mi asesor y a mis amigos, quienes me enseñaron mucho, y me guiaron en el desarrollo de éste proyecto.



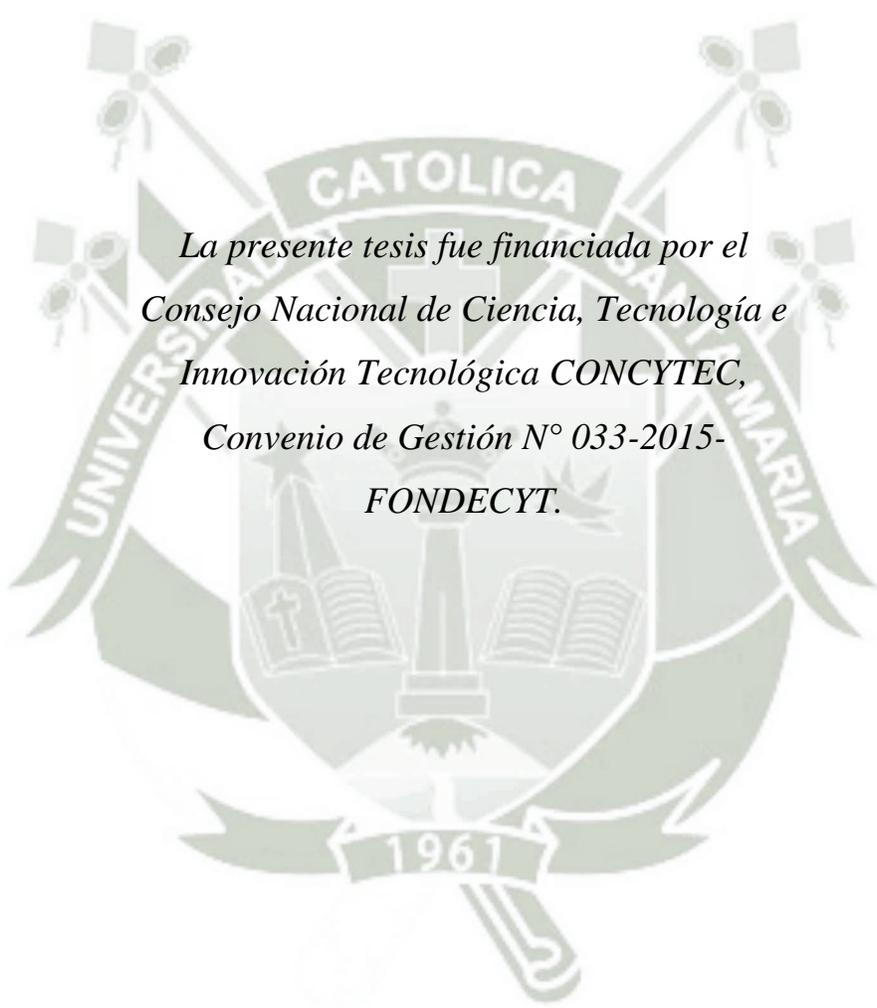
AGRADECIMIENTOS

A mi madre Lucía, por estar incondicionalmente conmigo y ser mi fuerza.

A mis hermanos, Nancy, Cleofé y Raúl, por apoyarme siempre.

Al Dr. José Villanueva Salas, quien confió en mí, me apoyo y me dio todas las facilidades para la culminación de mi tesis.

Al Dr. René Antaño López, por permitirme entrar a un mundo nuevo, por su interés, ayuda y la autonomía que ha permitido y alentado durante mi trabajo.



*La presente tesis fue financiada por el
Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e
Innovación Tecnológica CONCYTEC,
Convenio de Gestión N° 033-2015-
FONDECYT.*

ÍNDICE

| | |
|-----------------------------|----|
| DEDICATORIA | |
| AGRADECIMIENTOS | |
| ABREVIATURA | |
| INDICE DE FIGURAS | |
| INDICE DE TABLAS | |
| RESUMEN | |
| ABSTRACT | |
| CAPÍTULO I | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| OBJETIVOS | 5 |
| HIPÓTESIS..... | 6 |
| CAPÍTULO II | 7 |
| MARCO TEÓRICO..... | 7 |
| CAPÍTULO III | 32 |
| MATERIALES Y MÉTODOS..... | 32 |
| CAPÍTULO IV | 42 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 42 |
| CAPÍTULO V | 81 |
| CONCLUSIONES | 81 |
| CAPÍTULO VI | 83 |
| BIBLIOGRAFÍA | 83 |
| ANEXOS | 94 |

ABREVIATURAS

Fe₃O₄: Magnetita

CE: Contra Electrodo.

DSR: Desviación Estándar Relativa.

EDS: Espectrometría de Dispersión de Rayos X.

EF: Electro-Fenton

EIS: espectroscopía de impedancia electroquímica.

EOR: Especies de Oxígeno Reactivo.

ER: Electrodo de Referencia.

EW: Electrodo de trabajo.

FC: Filtro de carbono.

LDS: Dispersión de Luz Dinámica

MNP: Nanopartícula de Magnetita.

NP: Nanopartícula.

•OH: Radical hidroxilo.

POAs: Proceso de Oxidación Avanzada.

Py: Pirrol

PPy: Polipirrol

RADO: Región de Alta Densidad Polimérica

SEM: Espectrofotometría de emisión de superficie.

VC: Voltametría cíclica.

XRD: Difracción de Rayos X.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. Generación de efluente textil durante el proceso de fabricación (5). | 8 |
| FIGURA 2. Representación del efecto de los efluentes textiles en el medio ambiente (5). | 9 |
| FIGURA 3. Estructura química de colorante azoico 4-aminoazobenceno y liberación de la amina aromática (1). | 10 |
| FIGURA 4. Diagrama de reacción proceso Fenton heterogéneo. (1) Mecanismo heterogéneo inducido por especies de hierro en la superficie y (2) Mecanismo homogéneo inducido por la lixiviación de hierro (6). | 16 |
| FIGURA 5. Reacciones electroquímicas llevadas a cabo en la ceda electroquímica en un proceso E-Fenton (2). | 19 |
| FIGURA 6. Tipos de materiales usados como electrodos catódicos en los procesos EF (2). | 20 |
| FIGURA 7. Proceso de fabricación de los fieltros de grafito/carbono. | 21 |
| FIGURA 8. Esquema de los procesos de modificación de FC (3). | 22 |
| FIGURA 9. Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4), (a) Estructura de espinela cúbica centrada en la cara de la magnetita, (b) Aumento de un tetraedro (Fe^{3+}) y un octaedro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) adyacente compartiendo un átomo de oxígeno (4). | 24 |
| FIGURA 10. Estructura química del pirrol. | 29 |
| FIGURA 11. Bandas electrónicas de conductividad y estructuras químicas que ilustran (a) sin dopar; (b) polaron; (c) bipolaron; y (d) estados completamente dopados de polipirrol (PPy) (78). | 30 |
| FIGURA 12. Proceso de síntesis electroquímica de polímeros conductores. | 31 |
| FIGURA 13. Sistema electroquímico para síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita. | 34 |
| FIGURA 14. Sistema de tres electrodos para la electropolimerización de Pirrol sobre fieltro de carbono. | 35 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 15. Sistema para evaluar el proceso electrofoto-Fenton. | 40 |
| FIGURA 16. a) Solución de color negro, debido a la producción de NPM y b) Placas de hierro de alta pureza, antes y después de la síntesis. | 43 |
| FIGURA 17. Prueba preliminar de pulso diferencial de placas de acero para la síntesis de NPM. | 44 |
| FIGURA 18. Cronoamperograma para la síntesis de nanopartículas de Magnetita, durante los primeros 25 segundos..... | 45 |
| FIGURA 19. Distribución de tamaño de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ . (Diámetro promedio 159.9 ± 13.69 nm)..... | 46 |
| FIGURA 20. Distribución del potencial Zeta de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ recubiertas con PEG utilizando etanol como dispersante. | 47 |
| FIGURA 21. Difractograma de la muestra de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ con índices de Miller. | 48 |
| FIGURA 22. Difractograma de la muestra de Fe ₃ O ₄ con el patrón de referencia 01-075-0449 (A)-Magnetite-Fe ₃ O ₄ | 49 |
| FIGURA 23. Espectro Mössbauer experimental y subespectros simulados de la muestra de Fe ₃ O ₄ | 50 |
| FIGURA 24. a) sistema electroquímico empleado para electropolimerización de pirrol. b) fieltros de carbono antes y después de la polimerización..... | 51 |
| FIGURA 25. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 5 min. | 51 |
| FIGURA 26. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 7.5 min. | 52 |
| FIGURA 27. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 10 min. | 52 |
| FIGURA 28. Efectos de tiempo (min) y voltaje (mV) para % Reducción de resistencia. | 54 |

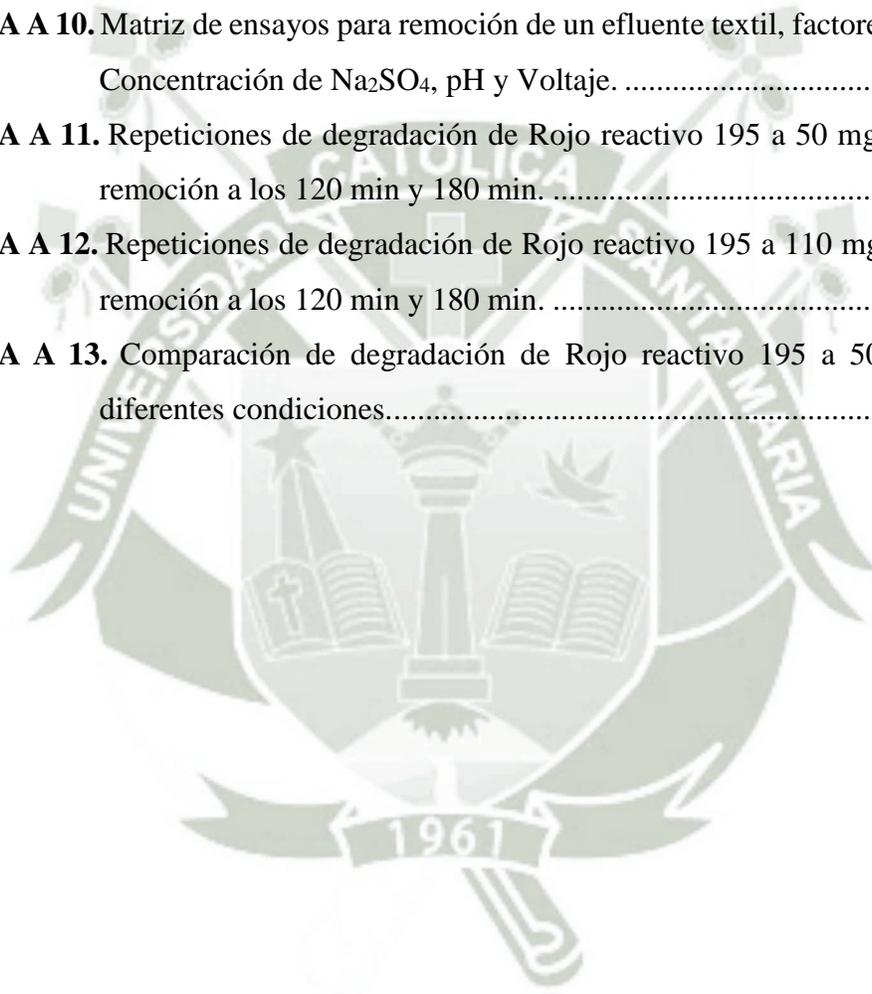
| | |
|---|----|
| FIGURA 29. Interacción de tiempo (min) y voltaje (mV) para % Reducción de resistencia..... | 55 |
| FIGURA 30. Superficie de respuesta estimada de % Reducción de resistencia para la polimerización de PPy. | 55 |
| FIGURA 31. Cronoamperograma de polimerización de polipirrol/Fe ₃ O ₄ , a 684 mV vs. Ag/AgCl durante 7.2 min..... | 56 |
| FIGURA 32. Micrografía SEM y Análisis EDS a) Filtro de carbono (x200), b) Filtro polimerizado con PPy (x20K) y c) Filtro recubierto con PPy/Fe ₃ O ₄ (x20K)..... | 58 |
| FIGURA 33. Espectroscopía infrarojo de electrodos modificados con PPy y PPy/Fe ₃ O ₄ | 59 |
| FIGURA 34. Espectro Mössbauer de filtro de carbono modificado con PPy/Fe ₃ O ₄ .. | 60 |
| FIGURA 35. Voltametría cíclica de filtro de carbono y filtros modificados con PPy y PPy/Fe ₃ O ₄ . Condiciones de en 0.1 M de KCl a 10 mV.s ⁻¹ | 62 |
| FIGURA 37. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de filtro modificado con PPy en 0.1 M KCl y 0.5 mM de K ₃ [Fe(CN) ₆] a diferentes velocidades de barrido. | 64 |
| FIGURA 36. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de filtro de carbono en 0.1 M KCl y 0,5mM de K ₃ [Fe(CN) ₆] a diferentes velocidades de barrido..... | 64 |
| FIGURA 38. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de filtro modificado con PPy/Fe ₃ O ₄ en 0.1 M KCl y 0.5 mM de K ₃ [Fe(CN) ₆] a diferentes velocidades de barrido. | 65 |
| FIGURA 39. EIS diagrama de Nyquist del filtro de carbono, Filtro modificado con PPy y PPy/Fe ₃ O ₄ en 0.1 M KCl..... | 67 |
| FIGURA 40. Barrido espectral de 50 mg.L ⁻¹ de Rojo reactivo 195, desde 300 nm a 650 nm variando el pH..... | 68 |
| FIGURA 41. Efectos principales para en el porcentaje de eficiencia de remoción..... | 70 |
| FIGURA 42. Interacción de Concentración de Na ₂ SO ₄ (mg.L ⁻¹), pH y voltaje (V) para % de remoción de colorante Rojo reactivo 195..... | 72 |

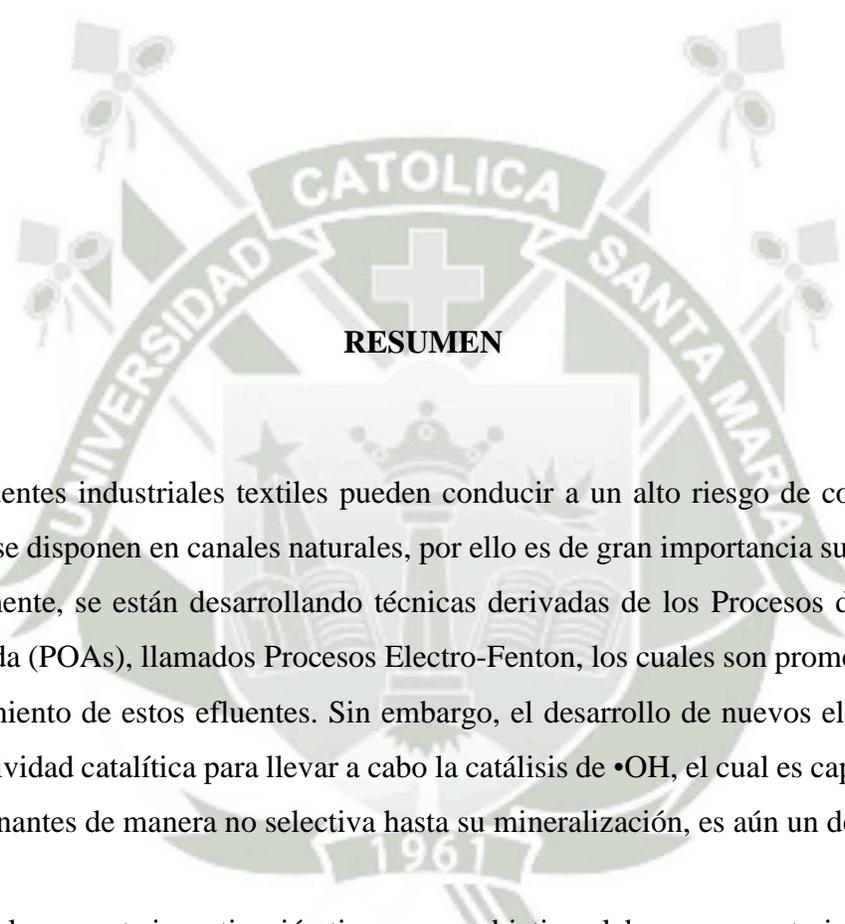
| | |
|---|----|
| FIGURA 43. Barrido espectrofotométrico antes y después del tratamiento del colorante Rojo reactivo 195..... | 75 |
| FIGURA 44. Ajuste de modelo cinético de la remoción de Rojo reactivo 195 a concentraciones de 50 y 100 mg.L ⁻¹ | 76 |
| FIGURA 45. Estabilidad y reusabilidad de electrodo híbrido PPy/Fe ₃ O ₄ en un sistema electro-Fenton para la remoción de un colorante azo a 50 mg.L ⁻¹ | 78 |
| FIGURA 46. Estabilidad y reusabilidad de electrodo híbrido PPy/Fe ₃ O ₄ en un sistema electro-Fenton para la remoción de un colorante azo a 100 mg.L ⁻¹ | 79 |
| FIGURA 47. Remoción del colorante Rojo reactivo 195 a 50 mg.L ⁻¹ , en diferentes sistemas electro-Fenton..... | 80 |
| FIGURA A 1. Sistema electroquímico para la producción de nanopartículas de magnetita en solución de KCl 0.5 M y PEG 2400 0.1 M. | 95 |
| FIGURA A 2. Sistema electroquímico montado para la degradación del colorante Rojo reactivo 196..... | 95 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| TABLA 1. Potencial de reducción de oxidantes comunes (14). | 12 |
| TABLA 2. Mecanismo de electrosíntesis de NPM mediado por Oxígeno como un agente oxidante y subsecuente precipitación en solución. | 27 |
| TABLA 3. Matriz de factores y niveles, con su respectiva codificación para la polimerización electroquímica..... | 36 |
| TABLA 4. Matriz de factores y niveles, con su respectiva codificación. | 40 |
| TABLA 5. Eficiencia de producción de nanopartículas de magnetita. | 43 |
| TABLA 6. Tamaño medio de grano de nanopartículas de magnetita. | 48 |
| TABLA 7. Parámetros Hiperfinos de la muestra de Fe ₃ O ₄ | 50 |
| TABLA 8. Datos de optimización de % reducción de resistencia. | 56 |
| TABLA 9. Resistencia, capacitancia y área electroactiva de terminada a electrodos sin modificar y modificados. | 67 |
| TABLA 10. Análisis de Varianza para el % de remoción de Rojo reactivo 195..... | 74 |
| TABLA 11. Valores de optimización para factores en respuesta a % de remoción de Rojo reactivo 195..... | 75 |
| TABLA 12. Modelos cinéticos de remoción de colorante Rojo reactivo 195. | 77 |
| TABLA A 1. Propiedades del fieltro de carbono VDG, otorgado por la empresa manufacturera Brunssen. | 96 |
| TABLA A 2. Matriz de ensayos para la electropolimerización de pirrol y valores de área electroactiva, capacitancia y % resistencia de fieltro polimerizado.. | 97 |
| TABLA A 3. Porcentaje elemental de fieltro de carbono. | 98 |
| TABLA A 4. Porcentaje elemental de fieltro de carbono polimerizado con PPy | 98 |
| TABLA A 5. Porcentaje elemental híbrido Ppy/ Fe ₃ O ₄ sobre fieltro de carbono. | 98 |
| TABLA A 6. Valores de Área electroactiva de fieltro de carbono usado como electrodo reproducidas 7 veces. Promedio de área electroactiva 481,9 ± 14 cm ² con límite de confianza del 95%..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| TABLA A 7. Valores de área geométrica del fieltro de carbono. Área promedia 7.7 ± 0.2 cm^2 con límite de confianza del 95%..... | 100 |
| TABLA A 8. Área electroactiva de fieltro modificado PPy/ Fe_3O_4 a rango de velocidades de 2-4 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Área promedia 347.05 ± 50 cm^2 con límite de confianza del 95%. | 100 |
| TABLA A 9. Curva de calibración de colorante Rojo reactivo 195, tres repeticiones. | 101 |
| TABLA A 10. Matriz de ensayos para remoción de un efluente textil, factores evaluados Concentración de Na_2SO_4 , pH y Voltaje. | 102 |
| TABLA A 11. Repeticiones de degradación de Rojo reactivo 195 a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y % de remoción a los 120 min y 180 min. | 103 |
| TABLA A 12. Repeticiones de degradación de Rojo reactivo 195 a $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y % de remoción a los 120 min y 180 min. | 104 |
| TABLA A 13. Comparación de degradación de Rojo reactivo 195 a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en diferentes condiciones..... | 105 |





RESUMEN

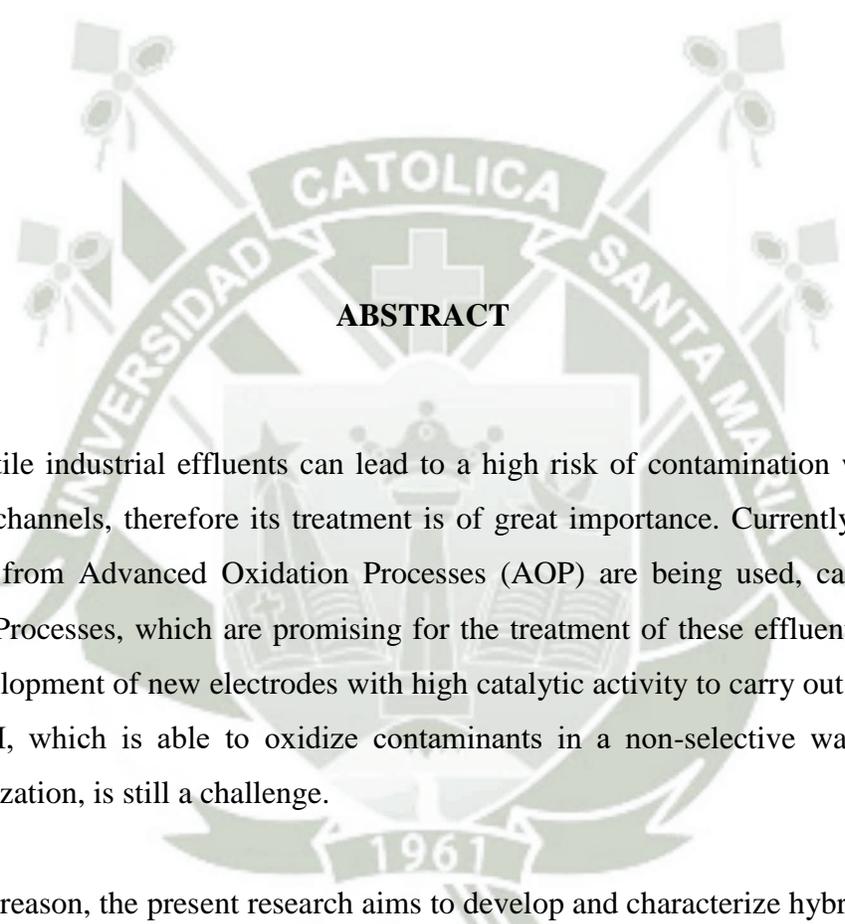
Los efluentes industriales textiles pueden conducir a un alto riesgo de contaminación cuando se disponen en canales naturales, por ello es de gran importancia su tratamiento. Actualmente, se están desarrollando técnicas derivadas de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), llamados Procesos Electro-Fenton, los cuales son prometedores para el tratamiento de estos efluentes. Sin embargo, el desarrollo de nuevos electrodos con gran actividad catalítica para llevar a cabo la catálisis de $\bullet\text{OH}$, el cual es capaz de oxidar contaminantes de manera no selectiva hasta su mineralización, es aún un desafío.

Por ello, la presente investigación tiene como objetivo elaborar y caracterizar electrodos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 para el tratamiento de un efluente industrial textil mediante el proceso electro-Fenton. Las nanopartículas de Fe_3O_4 fueron obtenidas mediante síntesis electroquímica. Los estudios de caracterización se realizaron a través del análisis dispersión de luz dinámica (DLS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Mössbauer. Por otro lado, se elaboró electrodos mediante la polimerización de polipirrol (PPy) sobre fieltro de carbono mediante la técnicas potencioestáticas. Posteriormente, se

continuó con la inmovilización de Fe_3O_4 en el electrodo generado. La caracterización física de los electrodos se realizó empleando técnicas como microscopía de barrido electrónico (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopía infraroja (IR) y por espectroscopía Mössbauer. La caracterización electroquímica se realizó por técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), determinando así su área electroactiva, capacitancia y resistencia del material.

El electrodo híbrido Ppy/ Fe_3O_4 elaborado fue empleado no sólo como electrodo catódico, sino también como un soporte catalítico en un sistema electro-Fenton para la remoción del colorante Rojo reactivo 195. La optimización de esta respuesta fue llevada a cabo, evaluando factores de concentración de electrolito soporte, pH y voltaje. La eficiencia óptima se logró a $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH 10 y 7 V, obteniendo un porcentaje de remoción del 99% en 180 min. Éste proceso es descrito por una cinética de primer orden, con un coeficiente de velocidad de reacción k de $0,046 \text{ min}^{-1}$ y un coeficiente de correlación R^2 de 0,999. En conclusión, el electrodo elaborado presenta actividad catalítica a amplios rangos de pH, dependiente del electrolito soporte. Además, su reutilización y estabilidad de estos electrodos hace que el proceso sea confiable.

PALABRAS CLAVE: Electroquímica, Electro-Fenton, Polipirrol (PPy), Magnetita (Fe_3O_4), catálisis heterogénea.



ABSTRACT

The textile industrial effluents can lead to a high risk of contamination when it is in natural channels, therefore its treatment is of great importance. Currently, techniques derived from Advanced Oxidation Processes (AOP) are being used, called Electro-Fenton Processes, which are promising for the treatment of these effluents. However, the development of new electrodes with high catalytic activity to carry out the catalysis of \bullet OH, which is able to oxidize contaminants in a non-selective way until their mineralization, is still a challenge.

For this reason, the present research aims to develop and characterize hybrid electrodes Polipirrol/ Fe_3O_4 for the treatment of a textil industrial effluent by the electro-Fenton process. The Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by electrochemical synthesis. The characterization studies were carried out through the analysis of Dynamic Light Scattering (DLS), X-Ray Diffraction (XRD) and Mössbauer Epectroscopy. On the other hand, electrodes were elaborated through the polymerization of polypyrrole (PPy) on the carbon field by potentiostatic techniques. Subsequently, the immobilization of Fe_3O_4 in

the generated electrode continued. The physical characterization of the electrodes was performed using techniques such as electron scanning microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (IR) and Mössbauer spectroscopy. The electrochemical characterization was performed by cyclic voltammetry (CV) techniques and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), thus determining its electroactive area, capacitance and material resistance.

The Ppy / Fe₃O₄ hybrid electrode was worked not only as a cathode electrode but also as a catalyst support in an electro-Fenton system for the removal of reactive red 195 dye. The optimization of this response was carried out, evaluating the factors of support electrolyte concentration, pH and voltage. The optimum efficiency was achieved in 0.1 mg.L⁻¹ of Na₂SO₄, pH 10 and 7 V, obtaining a 99% removal percentage in 180 min. It is a process that is described by first-order kinetics, with a reaction coefficient of 0.046 min⁻¹ and a correlation coefficient R² of 0.999. In conclusion, the elaborated electrode exhibit catalytic activity to wide pH ranges, dependent on the supporting electrolyte. In addition, its reuse and the speed of these electrodes makes the process reliable.

KEY WORDS: Electrochemistry, Electro-Fenton, Polypyrrole (PPy), Magnetite (Fe₃O₄), heterogeneous catalysis.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la demanda del agua, debido al crecimiento demográfico y actividades industriales, se ha incrementado produciendo grandes cantidades de aguas residuales que pueden conducir a un alto riesgo de contaminación cuando se disponen en canales naturales (7, 8).

Entre las diversas actividades responsables de estos problemas ambientales destacan las industrias textiles, consideradas una de las más contaminadoras de la industria química (5); no sólo debido a la cantidad de agua gastada en los procesos de producción, sino también por la variedad de problemas estéticos y ambientales que podrían causar (5, 9, 10).

La industria textil utiliza aproximadamente más de 8000 productos químicos en sus diversos procesos de fabricación (11), siendo muchos de estos tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente (10-12).

Los colorantes son uno de los productos químicos más preocupantes usados en ésta industria, debido a que representa una amenaza grave para los seres humanos, los animales y la vida acuática en general; por ser perturbadores endocrinos, mutagénicos o potencialmente cancerígenos (11, 13, 14). La mayoría de los colorantes empleados en la industria textil son muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y son poco biodegradables (5, 10, 15); lo que hace difícil su tratamiento por métodos tradicionales como filtración, floculación, sedimentación o adsorción.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se perfilan como una de las mejores alternativas para el tratamiento de efluentes textiles, al ser de alta eficiencia funcionan típicamente con menos requerimiento de energía que otras tecnologías (14, 16). Este procesos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), capaces de oxidar contaminantes de manera no selectiva hasta su mineralización, degradándolos hasta CO_2 , H_2O , y otras sustancias inocuas o biodegradables (8, 17). Sin embargo, posee ciertas desventajas debido a la generación de lodos, operar a pH bajo y uso de químicos de alto costo (9).

Los POAs que han recibido mucha atención para la remediación de compuestos recalcitrantes y efluentes industriales son los sistemas Electro Fenton (EF), debido a que éste eliminaría las desventajas de los POAs convencionales (7, 15, 18, 19). Las investigaciones de los sistema EF han incrementado en mejora del proceso catalítico; evaluando electrodos basados en materiales como: carbón vítreo reticulado (20), nanotubos de carbono (21), carbón activado, fieltro de carbono (3), fieltro de grafito, acero inoxidable, entre otros (2); y el empleo de nuevas fuentes de hierro en base a minerales como la pirita y óxidos de hierro (22-24).

Los sistemas EF se basan en la aplicación de energía eléctrica a un sistema de dos electrodos para la electroproducción continua de H_2O_2 por reducción catódica del oxígeno; la combinación de H_2O_2 e iones de Fe^{+2} produce OH^\bullet , siendo Fe^{+2} regenerado por diferentes procesos de reducción a partir del Fe^{+3} en el cátodo (20, 25, 26). Evidentemente, el electrodo

catódico juega un rol muy importante en la eficiencia del sistema EF, es por ello que el estudio y desarrollo de nuevos electrodos es un desafío.

El fieltro de carbono se considera como uno de los mejores materiales para el desarrollo de electrodos catódicos en éste tipo de sistemas EF; dado que posee numerosas ventajas tales como su bajo costo, excelente eficiencia electrolítica, gran área superficial y porosidad, permitiendo una buena adsorción del O_2 , el cual es reducido durante el proceso (2, 3). Sin embargo, posee simultáneamente algunas desventajas como su naturaleza superficial hidrofóbica, por lo que afectaría su actividad electroquímica en soluciones acuosas disminuyendo su rendimiento cuando se aplica como electrodos (27).

Con el fin de hacer al material de fieltro de carbono más activo, se han adoptado varios métodos de modificación para mejorar sus propiedades catalíticas y de conductividad (3). Una de las modificaciones, con gran interés creciente, es el desarrollo de materiales híbridos orgánicos/inorgánicos basados en polímeros conjugados y óxidos metálicos, debido a sus aplicaciones potenciales en diversos campos, siendo el tratamiento de efluentes uno de ellos (28). Sin embargo, no se ha realizado esta modificación sobre materiales como el fieltro de carbono (3), más si en matrices de nanotubos de carbono y platino (29).

Los polímeros conductores (Polipirrol (Ppy), Polianilina (PAni) y diferentes Politiofenos) y los óxidos de hierro resultan ser una de las mejores alternativas de combinación para el desarrollo de electrodos híbridos, ya que la deposición de capas finas de éstos polímeros sobre la superficie de los electrodos puede mejorar sus propiedades. Además, la inmovilización de los óxidos de hierro en la película polimérica lograría un comportamiento catalítico adicional (28).

Los minerales de óxido de hierro como la magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), y goetita ($FeOOH$), han prestado gran interés por su alta actividad catalítica en los procesos EF (22, 23). La magnetita (Fe_3O_4) es considerada un candidato promisorio debido a que ofrece

muchas ventajas, tales como su fácil preparación y alta estabilidad; además, de la presencia y disponibilidad de iones ferroso (22, 30).

Actualmente, existen pocas investigaciones en el desarrollo de electrodos asociados con los procesos de electro-Fenton catódico que usen la magnetita (Fe_3O_4) como un catalizador en forma másica o soportada sobre diferentes materiales debido a su complejidad, ya que involucra procesos heterogéneos (22, 23, 30, 31). A pesar de que incrementan la eficiencia de los sistemas EF al electrogenerar el H_2O_2 in situ, y permitiendo su activación a $\bullet\text{OH}$ en la superficie de los sitios de hierro. Asimismo, permite la regeneración de Fe^{+2} por una reacción catódica directa (23, 30).

Por lo expuesto, la necesidad de desarrollar electrodos catódicos ha permitido que ésta investigación elabore electrodos catódicos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 sobre una matriz de fieltro de carbono. La preparación y síntesis de los materiales híbridos, polímeros conductores y magnetita se realizó por medio de procedimientos electroquímicos, pues son métodos rápidos y costo efectivo. Así mismo, el electrodo elaborado fue aplicado en la degradación de un colorante reactivo Rojo 195 en un modelo de un efluente industrial textil.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

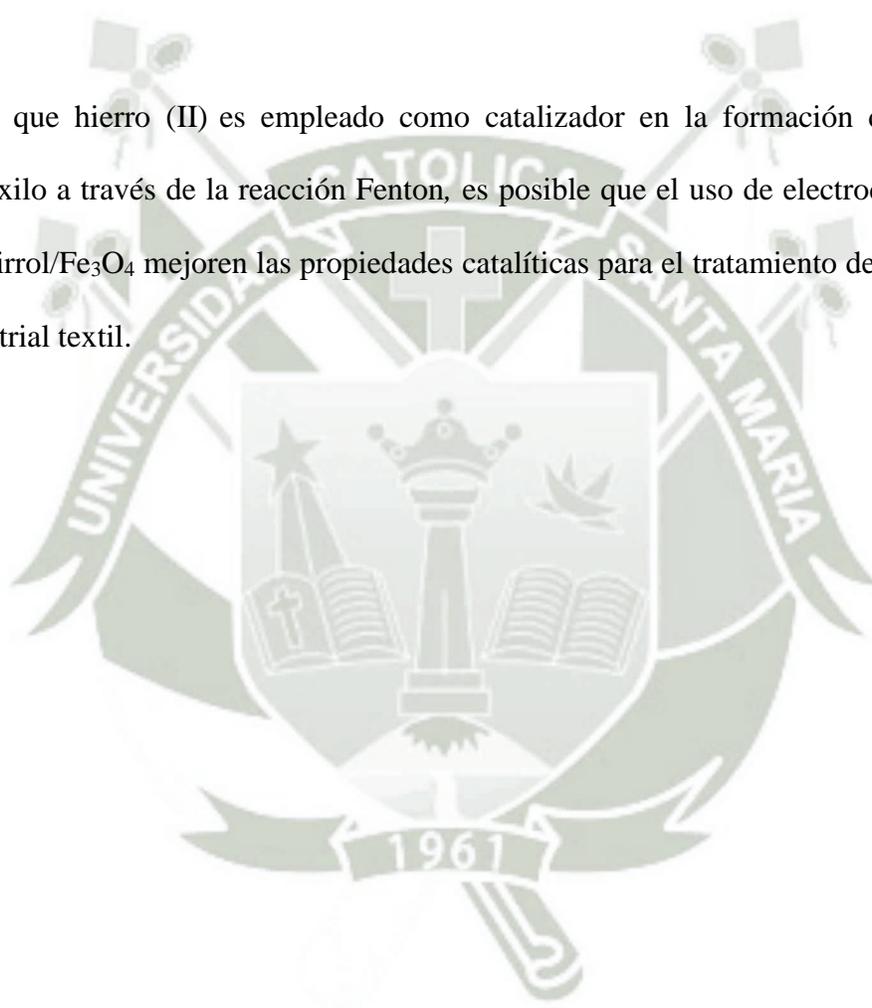
Elaborar y caracterizar electrodos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 para el tratamiento de un efluente industrial textil.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar electroquímicamente nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) y caracterizarlas mediante Dispersión de luz dinámica (DLS), Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía Mössbauer.
- Elaborar electrodos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 sobre el fieltro de carbono mediante cronoamperometría.
- Caracterizar los electrodos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 superficial y electroquímicamente.
- Evaluar las condiciones favorables para el tratamiento de un efluente industrial textil en un sistema electroquímico.

HIPÓTESIS

Dado que hierro (II) es empleado como catalizador en la formación de radicales hidroxilo a través de la reacción Fenton, es posible que el uso de electrodos híbridos polipirrol/ Fe_3O_4 mejoren las propiedades catalíticas para el tratamiento de un efluente industrial textil.



CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1 EFLUENTES INDUSTRIALES TEXTILES.

La producción industrial textil es un proceso muy complejo por el cual, las fibras, naturales o artificiales, se transforman en hilo y luego en tejido. La tela se somete a la llamada "elaboración en húmedo" durante la cual se utilizan productos químicos para proporcionar las propiedades requeridas de durabilidad y color, obteniendo finalmente el producto (5). Los procesos de operación húmeda, como se observa en la **FIGURA 1**, generan la principal fuente de efluente en esta industria, conteniendo un gran número de componentes químicos como colorantes, solventes, enzimas, resinas, productos químicos blanqueadores, ácidos, bases, aceites y ceras. Además de tener una alta concentración de DQO, DBO, STT y color.

2.1.1. Efectos de los efluentes textiles.

La liberación de efluentes textiles al medio ambiente no sólo causa problemas estéticos, como el cambio de color de los cuerpos receptores de agua, ríos y lagos; sino que además,

perturba el ecosistema acuático (32). Estos efluentes causan efectos directos e indirectos hacia el medio ambiente, como se puede observar en la **FIGURA 2**, como eutrofización, consumir el oxígeno disuelto, prevenir la reoxigenación en las corrientes receptoras y tener una tendencia a secuestrar los iones metálicos acelerando la genotoxicidad y la microtoxicidad.

Así mismo, los colorantes y sus derivados de descomposición han demostrado ser tóxicos para la vida acuática (plantas acuáticas, microorganismos, peces y mamíferos) (11, 33) y el hombre, siendo causa de diferentes síntomas y enfermedades (supresión inmunológica, trastornos respiratorios, circulatorios, en nervios centrales y alergia, enfermedades autoinmunes, mieloma múltiple, leucemia, cianosis, ictericia, necrosis tisular, edema pulmonar, entre otros.) (5, 34).

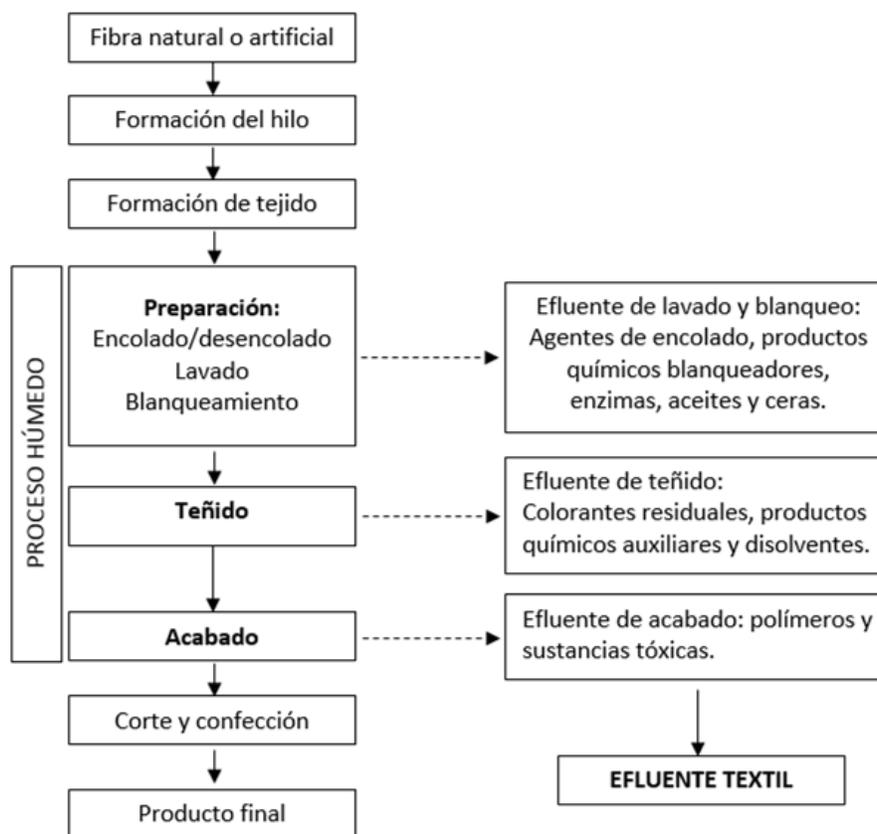


FIGURA 1. Generación de efluente textil durante el proceso de fabricación (5).

La producción anual de colorantes se estima alrededor de 7×10^5 toneladas, ya existiendo 100 000 colorantes disponibles comercialmente (7, 35); y cerca del 50 % de estos son colorantes tipo azo, siendo estos relevantes en términos de toxicidad ambiental (36).

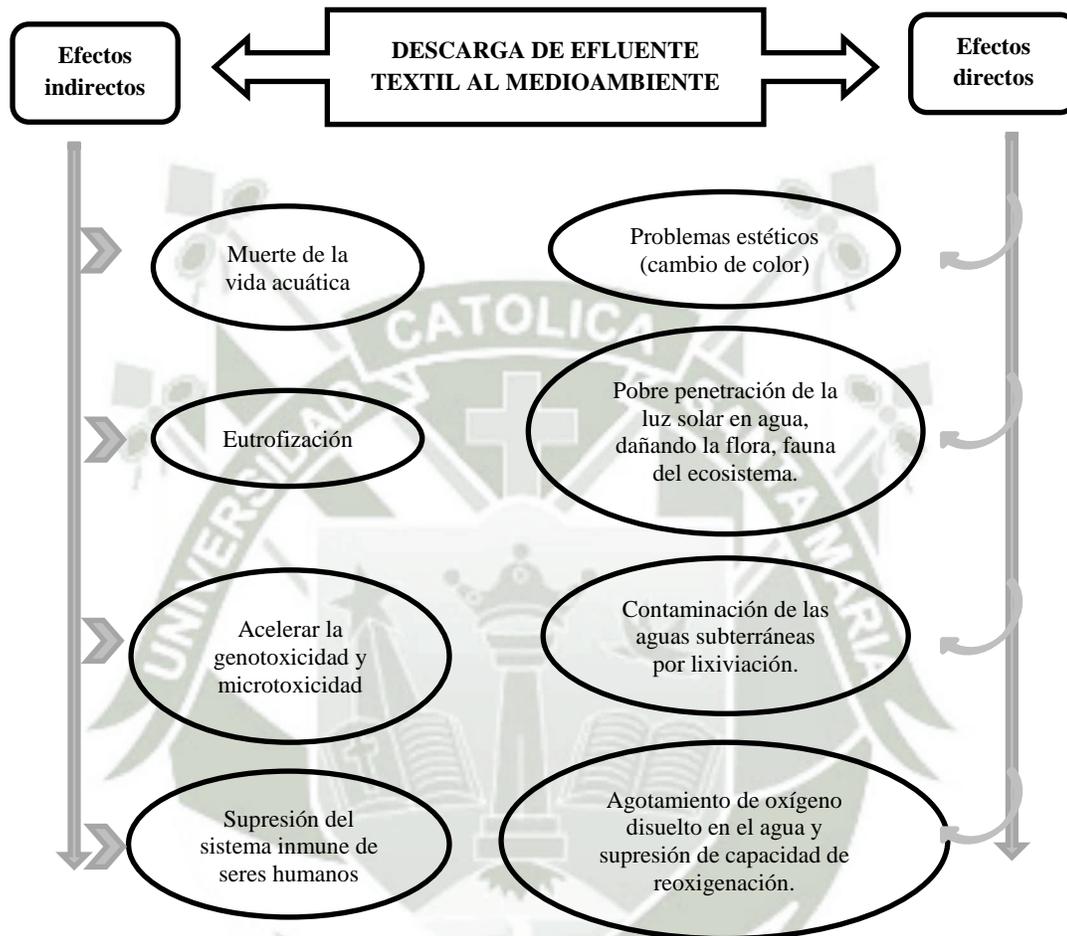


FIGURA 2. Representación del efecto de los efluentes textiles en el medio ambiente (5).

2.1.2. Composición química de los colorantes usados en la industria textil.

Los colorantes se componen de átomos llamados cromóforos, responsables del color, así como un sustituyente aceptor o donador de electrones que causa o intensifica el color de los cromóforos, llamados auxócromo. Los cromóforos usuales son $-C=C-$ (etenilo), $-C=O$ (carbonilo), $-C=N-$ (imino), $-CH=S$ (tiocarbonilo), $-N=N-$ (azo), $-N=O$ (nitroso),

$-\text{NO}_2$ (nitro) y los auxócromo habituales son $-\text{NH}_2$ (amino), $-\text{COOH}$ (carboxílico), $-\text{SO}_3\text{H}$ (sulfonilo) y $-\text{OH}$ (hidroxilo).

Los colorantes azoicos son los colorantes más difundidos y también los que plantean la mayor preocupación en términos de mutagenicidad y carcinogenicidad (36). La estructura del un colorante azoico se muestra en la **FIGURA 3**, en el cual se puede apreciar la presencia de uno o más enlaces azoicos ($-\text{N}=\text{N}-$) que unen las estructuras aromáticas. El enlace azoico se puede escindir químicamente o biológicamente para liberar aminas aromáticas, que son a menudo más tóxicas que el compuesto madre y mutagénicas (1).

Los colorantes azoicos tienen un color más intenso que los colorantes de antraquinona y esta ventaja, junto con el hecho de que son relativamente baratos de producir, ha dado lugar a su dominio en el mercado (37). Algunos colorantes azo contienen metales de coordinación en su estructura, lo que es un problema adicional para el medio ambiente y puede afectar el tratamiento de aguas residuales.

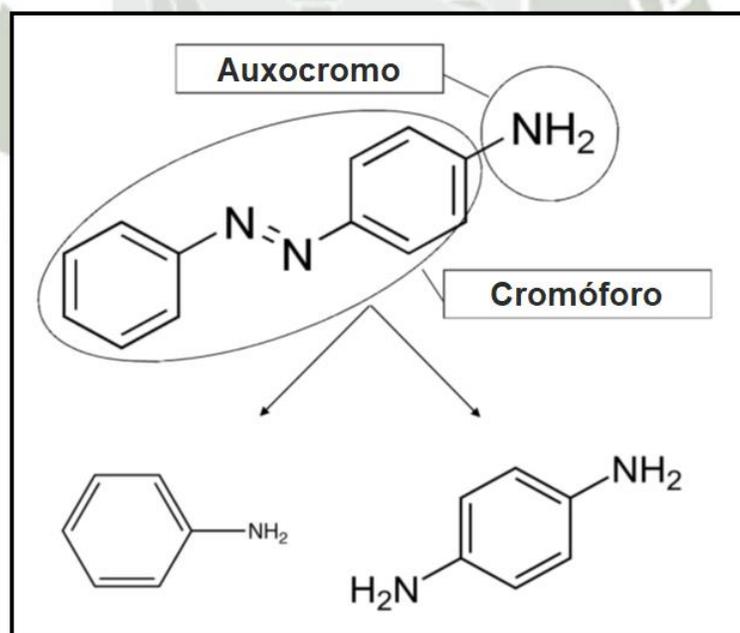


FIGURA 3. Estructura química de colorante azoico 4-aminoazobenceno y liberación de la amina aromática (1).

2.1.3. Tratamiento de efluentes industriales textiles.

Existe un gran número de métodos convencionales para el tratamiento de efluentes textiles muy estudiados, que implican procesos fisicoquímicos, químicos y biológicos, así como algunas de las nuevas técnicas de descomposición llamados Procesos de Oxidación avanzada (POAs) (11, 13).

Sin embargo, los procesos biológicos y químicos no han podido eliminar los contaminantes de estos efluentes completamente. Los procesos biológicos y químicos estudiados han logrado degradar hasta el 60% de los componentes recalcitrantes. Así mismo, generan grandes cantidades de lodos que requieren una mayor área de operación y procesos adicionales para su eliminación (16, 38).

Los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes industriales textiles sufren limitaciones en su aplicación y efectividad, siendo tóxicos aún después del tratamiento. Las limitaciones son demostradas por el aumento en el nivel de toxicidad, mayor consumo de energía, taponamiento y obstrucción y menor eficiencia de degradación (39).

La degradación completa de aguas residuales industriales altamente recalcitrantes se realiza mediante una combinación de métodos convencionales, químicos, biológicos, físicos y también con POAs. Éste último tiene el potencial de tratar completamente los compuestos refractarios presentes en los efluentes industriales (9, 40, 41).

2.2 PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA (POAs).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procesos de tratamiento de agua que implican la generación de un potente agente oxidante en solución, como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), en la cantidad suficiente que permita la purificación eficaz del agua (14, 42).

Los POAs utilizan diferentes vías para la producción de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), principalmente químicas, fotoquímicas o electroquímicas. La **TABLA 1** nos muestra el potencial de reducción estándar, en el cual se puede observar al $\bullet\text{OH}$ como el segundo oxidante más fuerte con un alto potencial de reducción estándar. Por lo tanto, muy reactivo y capaz atacar fácilmente un gran número de productos químicos orgánicos de manera no selectiva, con constantes de velocidades en el orden de 10^6 - 10^9 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (14, 25, 43), siendo posible mineralizarlos a CO_2 y H_2O , que son los productos finales más estables de una oxidación química (44).

TABLA 1. Potencial de reducción de oxidantes comunes (14).

| Oxidante | Potencial de oxidación (V) |
|--|----------------------------|
| Fluor (F_2) | 3.03 |
| Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) | 2.80 |
| Oxígeno atómico (O) | 2.42 |
| Ozono (O_3) | 2.07 |
| Peroxido de Hidrogeno (H_2O_2) | 1.77 |
| Permanganato de potasio (KMnO_4) | 1.67 |
| Dioxido de Cloro (ClO_2) | 1.5 |

La ventaja de los POAs sobre los procesos químicos y biológicos es que son "amigables para el medio ambiente" ya que no transfieren contaminantes de una fase a otra (como precipitación química, adsorción y volatilización), ni producen cantidades masivas de lodo peligroso (20, 40). Los POAs son considerados procesos prometedores para el tratamiento de aguas residuales del siglo XXI (9, 40, 41).

2.2.1. Procesos Fenton.

Debido al bajo consumo de energía en comparación con otras tecnologías de oxidación, la capacidad de degradar una gran cantidad de compuestos orgánicos a moléculas más sencillas y menos tóxicas; además del uso de reactivos considerados de fácil manejo para

la industria; la oxidación Fenton es considerada uno de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) más prometedores. La reacción de Fenton fue descubierta por H.J.H. Fenton en 1894, quien demostró la activación del H_2O_2 por sales ferrosas (Fe^{2+}) en la oxidación del ácido tartárico. A partir de esta investigación éste proceso se ha aplicado en la eliminación eficiente de muchos compuestos químicos peligrosos en aguas residuales (14).

2.2.1.1. Sistema Fenton homogéneo.

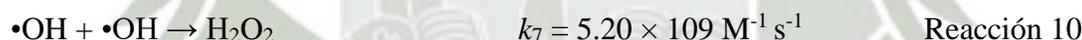
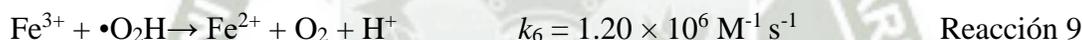
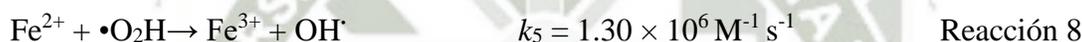
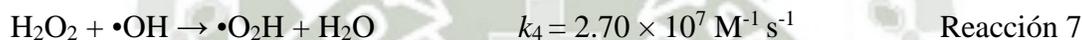
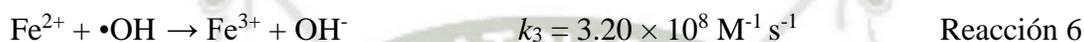
El sistema Fenton Homogéneo es la reacción convencionalmente aceptada en un proceso Fenton, pues el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Éste sistema emplea iones de hierro como catalizadores homogéneos, para producir radicales hidroxilo (45, 46). El proceso Fenton es presentado en las reacciones 1 y 2. Donde los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) son generados por la reacción entre iones ferrosos (Fe^{2+}) en solución y peróxido de hidrogeno diluido en condiciones ácidas (pH 2-4) (14, 40, 45). Ésta reacción es una reacción térmica muy rápida ($k = 76.5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) de manera que los reactantes se consumen velozmente.

Así mismo, el catalizador se puede regenerar (reacción 2) a través de la reducción de los iones férricos (Fe^{3+}) por reacción con H_2O_2 ; o por medio de la reacción de Fe^{3+} con radicales orgánicos intermedios (reacción 3-4) (40, 47). Sin embargo, los iones ferrosos se consumen más rápidamente de lo que se regeneran, por lo cual es necesario agregar más concentración de sales de Fe^{2+} para que el proceso Fenton continúe (2, 14).





Paralelamente, ocurren reacciones que pueden limitar y afectar negativamente el proceso de oxidación Fenton (Reacción 6-10). Los radicales formados en la ecuación 7, se caracterizan por un poder de oxidación menor y, por lo tanto, es significativamente menos reactivo hacia compuestos orgánicos (14).



Este proceso ha sido empleado en la degradación de varios tipos de contaminantes en agua, por ejemplo, colorantes (15, 48-50), lixiviados en rellenos sanitarios (51) y fenol (39, 52). Sin embargo, el proceso Fenton homogéneo tiene algunas desventajas las cuales limitan su aplicación (9), siendo mencionados a continuación:

- La reacción debe operar bajo un pH ácido, una vez que el hierro está en su forma soluble, requiere el uso de reactivos químicos para ajustar el pH del efluente antes y después del tratamiento.
- La concentración de reactivos debe ser optimizada para evitar exceso de reactivo y efectos de residuo (53).

- El proceso Fenton homogéneo genera lodos como subproductos, el cual debe ser dispuesto apropiadamente (38).
- El uso de sales como reactivo en este sistema podría generar la presencia de hierro en los efluentes ya tratados., lo cual podría afectar su calidad.
- La eficiencia de este proceso puede ser afectada por la presencia de iones comunes presentes en el efluente, pues pueden reaccionar con los radicales hidroxilos (9).

2.2.1.2. Sistema Fenton heterogéneo.

El sistema Fenton heterogéneo es una alternativa ante las desventajas evidenciadas en el proceso homogéneo puesto que no se utilizan sales de hierro disueltas como catalizador, sino fuentes de hierro en formas másicas o soportadas (6, 46, 54). Sumado, a la posibilidad de trabajo a amplios rangos de pH (3-9) (23, 31). Comparado con la reacción homogénea, los mecanismos de degradación vía reacción heterogénea han sido la menos estudiados y aún están sujetos a discusión, debido a la interacción compleja entre el catalizador sólido, H_2O_2 , compuestos orgánicos, especies de oxígeno reactivo (EOR) y otros sustratos (6).

Como se muestra en la **FIGURA 4**, uno de los mecanismos propuestos para el proceso Fenton heterogéneo ocurre en la superficie del catalizador para producir o formar radicales hidroxilo; dependiente de la concentración de H_2O_2 y del área de superficie del óxido de hierro (6, 23). Por otro lado, se ha sugerido que el mecanismo del proceso Fenton heterogéneo empieza en la superficie y luego continúa principalmente en la solución con la participación de especies disueltas de hierro, como en la reacción homogénea convencional de Fenton (6, 21, 23, 30).

Una interpretación breve al mecanismo propuesto en el proceso heterogéneo inducido por especies de hierro en la superficie es presentada en ésta investigación. Los sitios activos ferrosos se encuentran disponibles en la superficie del catalizador, los cuales

reaccionan directamente con el peróxido de hidrogeno (reacción 11). Otra posibilidad, es la formación de un complejo entre el peróxido de hidrogeno y con sitios férricos ubicados en la superficie del catalizador, convertidos subsecuentemente en especies ferrosas (reacción 12-13). Similarmente a lo reportado en los mecanismos de los procesos Fenton homogéneos, los radicales en el medio juegan un rol importante en el ciclo de óxido-reducción de hierro, para luego generar radicales hidroxilo.



Donde \equiv indica especies en la superficie

Los radicales hidroxilos podrían atacar las especies absorbidas en los sitios activos, así como las que se encuentran en la solución (Reacción 14).

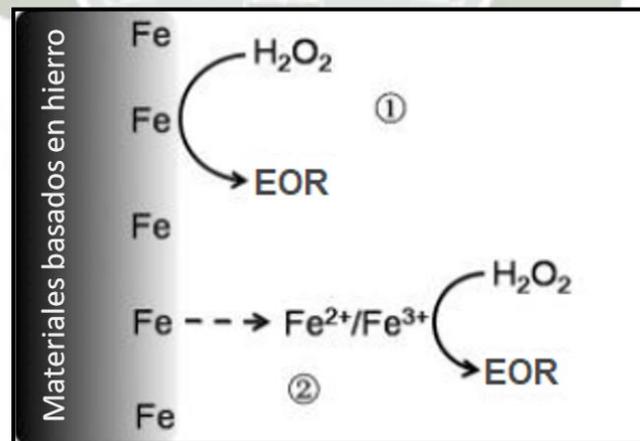


FIGURA 4. Diagrama de reacción proceso Fenton heterogéneo. (1) Mecanismo heterogéneo inducido por especies de hierro en la superficie y (2) Mecanismo homogéneo inducido por la lixiviación de hierro (6).

Actualmente, las investigaciones se han orientado hacia la inmovilización de compuestos de hierro en diferentes soportes o el uso de óxidos de hierro insolubles tales como goetita (24), hematita, pirita (19), magnetita (23, 30, 31), ya que cumplen con la características principales de un catalizador heterogéneo, siendo la resistencia química, la actividad catalítica y el pH de trabajo (cercano a la neutralidad), y en especial, la ausencia de lixiviación del hierro que podría convertirse en un contaminante colateral del proceso (54).

Una tentativa, bajo éste tipo de procesos, es emplear fuentes naturales de iones de hierro en cátodos modificados que no solo electrogeneren H_2O_2 sino que también produzcan reacciones catalizadas en la superficie para producir $\bullet\text{OH}$ (55).

2.2.2. Procesos Electro-Fenton (EF).

Los procesos electro-Fenton son métodos que han recibido recientemente mucha atención para el tratamiento de efluentes industriales y mineralización de compuestos orgánicos (20). En contraste con el proceso Fenton convencional, el proceso electro-Fenton tiene la ventaja de permitir un mejor control del proceso y evitar el almacenamiento y transporte del H_2O_2 . La oxidación electro-Fenton está basada en la generación electroquímica de H_2O_2 y/o Fe^{+2} .

El proceso más conocido de electro-Fenton se basa en la electrogeneración continua de H_2O_2 en un electrodo catódico adecuado, a partir de la reducción de oxígeno (O_2) directamente inyectado como gas puro o aire burbujeado (reacción 15) (23). El H_2O_2 reacciona luego con el catalizador agregado externamente (Fe^{2+} o Fe^{3+}) o electroproducido en el ánodo (reacción 17), resultando la generación de OH^\bullet (Reacción 1-2) (14, 47, 54).

Además, el Fe^{2+} que se consume en la reacción de Fenton se puede regenerar continuamente mediante reducción catódica (reacción 16). En consecuencia, ésta ventaja

le permite un mayor índice de degradación de contaminantes orgánicos, así mismo emplear concentraciones bajas de hierro y minimizar la producción de lodos (21, 26). La **FIGURA 5** nos muestra las reacciones electroquímicas llevadas a cabo, en el cátodo y en el ánodo, durante el proceso electro-Fenton.



La eficiencia de los procesos electro-Fenton es afectada por parámetros de operación como el pH de la solución, corriente aplicada, concentración del catalizador, concentración del electrolito soporte, y la concentración inicial del compuesto orgánico a tratar (54).

Así como, por el tipo de material catódico pues la producción de H_2O_2 y el poder de oxidación son altamente dependiente de éste (56). Por lo tanto, estudiar y elaborar diferentes tipos de materiales catódicos es de gran interés.

2.2.3. Materiales usados como electrodos en Procesos EF.

Los procesos Electro-Fenton desarrollados por distintos autores demuestran como la selección del material de los electrodos (anódico y catódico) es un paso importante para el desarrollo efectivo del proceso.

Pese a que se han desarrollado electrodos anódicos con gran éxito a partir de diferentes materiales tales como, el Platino (Pt) en sus diferentes formas (57, 58), Diamante dopado con Boro (BDD) (59), barra de Titanio (Ti) dopado con Ir_2/RuO_2 , entre otros (2); la eficiencia del proceso electro-Fenton depende más del electrodo catódico (2, 47). Por lo

cual, en los últimos años las investigaciones en la selección de un electrodo catódico apropiado se ha vuelto una tendencia. La **FIGURA 6** nos muestra los materiales usados, hasta el año 2012, como cátodo en procesos electro-Fenton, siendo el fieltro de carbono uno de los más importantes.

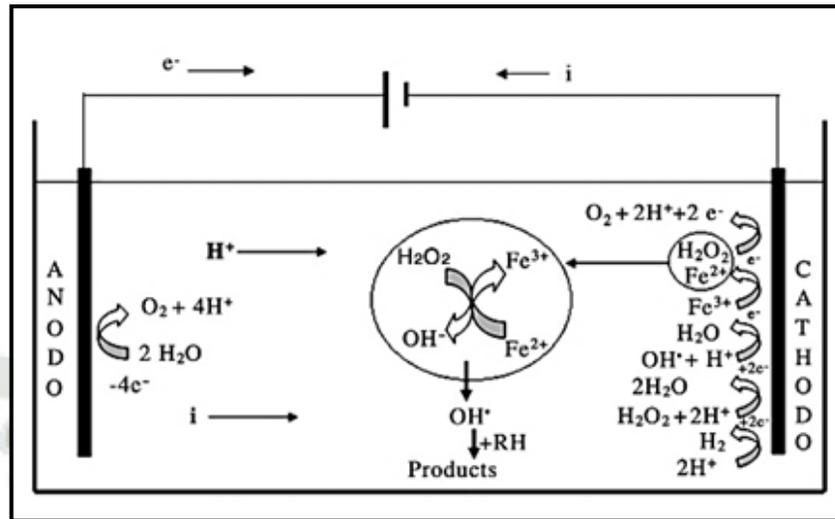


FIGURA 5. Reacciones electroquímicas llevadas a cabo en la celda electroquímica en un proceso E-Fenton (2).

Debido a la baja solubilidad de oxígeno en soluciones acuosas (aprox. 40 u 8 $mg.L^{-1}$ tras saturación con O_2 puro o aire, respectivamente, a 1 atm y 25 °C) y lento transporte de masa, la reducción del O_2 a H_2O_2 con un alto rendimiento pasa solo en materiales catódicos específicos como el carbono (55). Por lo tanto, electrodos basados en éstos materiales son deseables para los sistemas EF. Sumado, a características esperadas de un electrodo, como su relativa estabilidad, conductividad, gran área superficial, y resistencia química.

Los electrodos más estudiados basados en material de carbono se enfocan principalmente en formas tradicionales de carbono tales como fieltro de carbono (FC), fibra de carbón activado (ACF), carbono vítreo reticulado (RVC), esponja de carbono y nanotubos de carbono (NT), así como Politetrafluoroetileno (PTFE) carbón con difusión de O_2

catódico (2, 55). Sin embargo, estos materiales muestran algunas limitaciones en comparación con el FC. Por ejemplo, es imposible fabricar un electrodo barato con carbono vítreo debido a su alto precio. Así mismo, producir nanotubos de carbono requiere de un gran costo. Hacia un electrodo comercialmente disponible con un precio bajo y propiedades tenaces y estables presentes, el FC es considerado el mejor candidato (27).

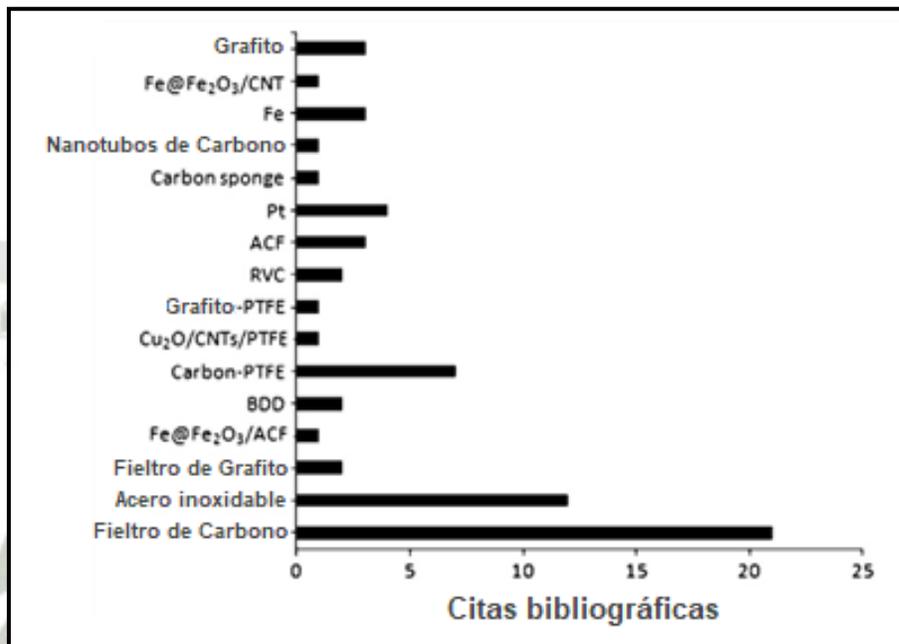


FIGURA 6. Tipos de materiales usados como electrodos catódicos en los procesos EF (2).

2.3 FIELTRO DE CARBONO (FC).

El fieltro de carbono (FC) se usa comúnmente como electrodos debido a su buena conductividad eléctrica, excelente eficiencia electrolítica y estabilidad mecánica a un costo relativamente bajo. Además, por poseer una gran área superficial y porosidad que les proporciona abundantes sitios de reacción redox.

La **FIGURA 7** nos muestra el proceso de fabricación de los fieltros de grafito/carbono, los cuales se producen a partir de dos tipos de precursores el poliacrilonitrilo (PAN) y el

rayón, que es una celulosa regenerada. El proceso de fabricación de los fieltros se realiza a través de dos etapas esenciales, la carbonización y grafitización (27). La carbonización es un tratamiento térmico, en el cual se incrementa la temperatura progresivamente provocando la modificación del material de partida. En la última etapa de temperatura (700-1600 °C) se forman las unidades estructurales, las capas de carbono hexagonal.

Éste proceso se realiza en atmosfera inerte (N_2). Por último, el proceso de grafitización el fieltro de carbono por acción del calor pasa a transformarse en un material de grafito, fieltro de grafito. Sus apariencias externas son casi exactamente iguales. Sin embargo, el fieltro de carbono es considerado una versión económica del fieltro de grafito para aplicaciones industriales (27, 60).

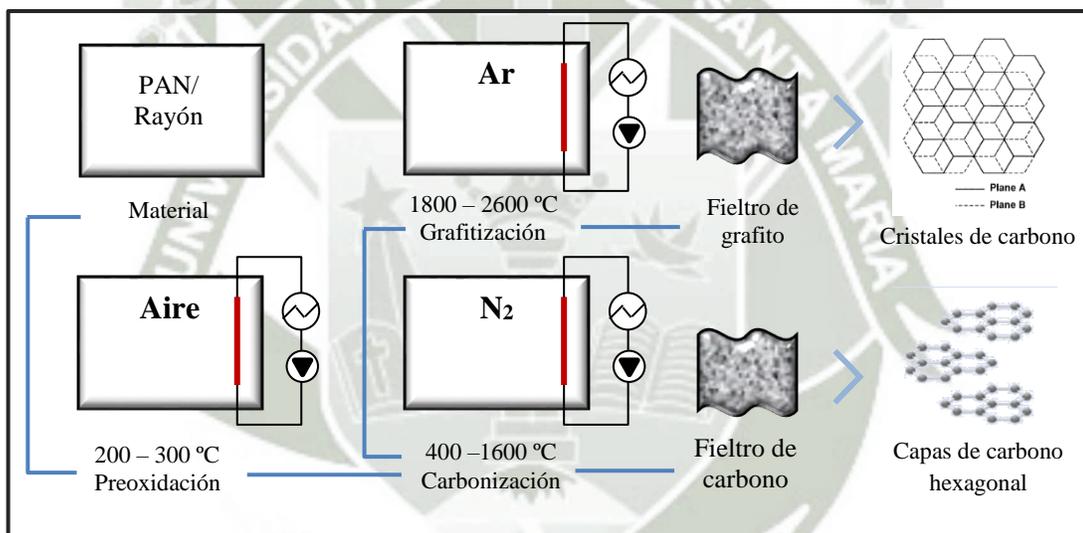


FIGURA 7. Proceso de fabricación de los fieltros de grafito/carbono.

2.3.1. Modificaciones de fieltros de carbono usados en procesos EF.

Desde un punto de vista estructural, las características de los fieltros de carbono como, porosidad, superficie específica, tortuosidad, resistividad eléctrica aparente, muestra que este es un material adecuado para ser utilizado como electrodos (catódicos, para nuestros fines) en aplicaciones electroquímicas (27).

Sin embargo, su humectabilidad y actividad electroquímica inadecuadas en soluciones acuosas debido a su naturaleza hidrófoba, y cinética deficiente para reacciones de reducción y oxidación es de gran desventaja. En consecuencia, estas características disminuyen el rendimiento de la FC (3, 27).

En un esfuerzo por hacer que los electrodos de FC sean más activos, y mejorar así su actividad electroquímica; muchos autores han optado por varios métodos de modificación en diversas condiciones, como la deposición de metales, recubrimientos poliméricos y la adición de grupos funcionales mediante tratamientos químicos y térmicos en la superficie (3). La **FIGURA 8** nos presenta las principales modificaciones llevadas a cabo al material de fieltro de carbono.

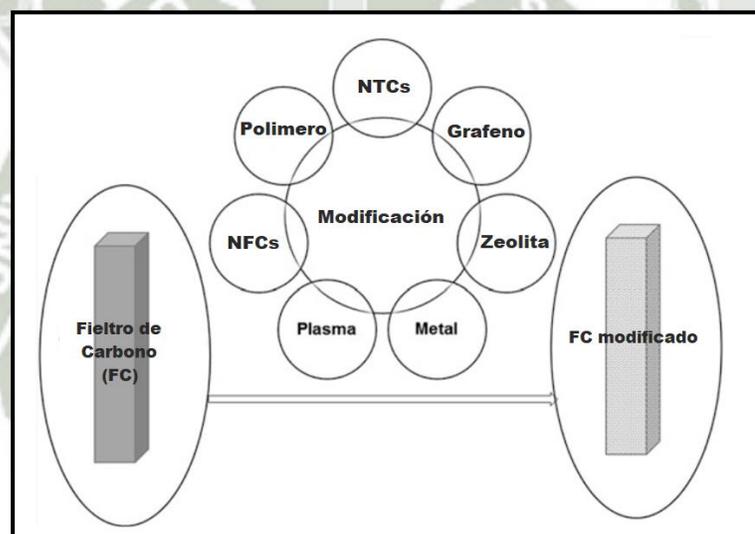


FIGURA 8. Esquema de los procesos de modificación de FC (3).

La modificación química es la forma simple y eficiente de mejorar la actividad electroquímica de los electrodos de fieltro de carbono al cambiar sus grupos funcionales de superficie. Por citar un caso, el tratamiento del fieltro de carbono con una mezcla compuesta de etanol e hidrato de hidracina incrementó en 3 veces más la producción de H_2O_2 después de los 120 min. Éste cátodo modificado mejoró la mineralización del p-nitrofenol, con una eliminación de carbono orgánico total (COT) de 22.2% a 51.4%, antes y después de la modificación respectivamente (61).

Así mismo, la modificación con películas de Polipirrol (PPy), polímero conductor, e incorporación de una atraquinona (AQDS/PPy) aumentó la actividad electrocatalítica de material. Dando como resultado la gran acumulación de H_2O_2 electrogenerado, además, del incremento de la degradación electro-Fenton del colorante azoico aprueba. En este estudio, se agregó concentraciones de iones de Fe^{+3} como catalizador (62).

En un estudio reciente, se empleó un electrodo catódico basado la modificación del fieltro de carbono con paladio (Pd) y óxidos de grafeno reducido para la remoción de EDTA-Ni. Los resultados demuestran una mejora en la actividad electrocatalítica y estabilidad después de la modificación, con 83.8% de eficiencia de remoción para 10 mg de L^{-1} EDTA-Ni en 100 min de tratamiento EF (63).

Filtro de carbono catódico también fue modificado con platino (Pt), generando un electrodo Pt/carbono. La degradación de EF demostró una reducción de Fenol y COT de 80 % y 78%, respectivamente, después de 4 h de electrólisis a 100 mA. El mismo electrodo fue utilizado para la degradación de colorantes (colorantes azoicos Naranja ácido 52, Rojo de metilo (CI Acid Red 2) y verde malaquita (CI Basic Green 4)) demostrando un buen rendimiento en la eliminación casi total de DQO de 110 ml de soluciones de colorantes a 0.5 mM, siguiendo un decaimiento de pseudo primer orden, pH 2,0 en presencia de 0.5 mM de Fe^{3+} (64). De igual modo, la mejora en la tasa de formación de H_2O_2 se encontró en otros cátodos de fieltros de carbono modificados por grafeno, por tratamiento térmico en oxígeno, por nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y por tratamiento químico en solución de H_2SO_4 (27).

2.4 MAGNETITA (Fe_3O_4).

Químicamente la magnetita, Fe_3O_4 (o también $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), es el único óxido de hierro que tiene valencia mixta; su composición corresponde a 27.2 % de oxígeno y 72.4 % de hierro (65). La **FIGURA 9** presenta la estructura cristalina de la magnetita, en la cual podemos observar su estructura de espinela inversa, con sitios octaédricos (Oct) y

tetraédricos (Tet) ocupados por átomos de Fe en una relación de 2:1, respectivamente. Como resultado, la relación estequiométrica de iones puede expresarse en la forma $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, con un grupo espacial $Fd3m$. El Fe_{tet} se refiere al sitio A, y el Fe_{oct} al sitio B, siendo su fórmula general representada como AB_2O_4 (66). Los cationes Fe^{3+} ocupan por igual los sitios octaédricos y tetraédricos, y los cationes Fe^{2+} se colocan sólo en los sitios octaédricos (4, 67). Los átomos de Oxígeno en éste óxido de hierro forman una celda unitaria cubica centrada en las caras (CCC de oxígenos, $a = 8.40 \text{ \AA}$) (4).

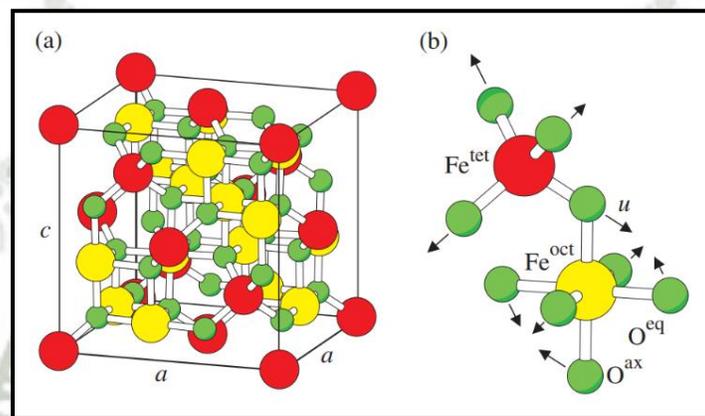


FIGURA 9. Estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4), (a) Estructura de espinela cúbica centrada en la cara de la magnetita, (b) Aumento de un tetraedro (Fe^{3+}) y un octaedro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) adyacente compartiendo un átomo de oxígeno (4).

Superficialmente, los sitios activos de la magnetita son tanto los cationes (Fe^{2+} , Fe^{3+}) como los átomos de oxígeno; su nivel de exposición depende de los planos mostrados preferencialmente por el cristal. La posibilidad de que los átomos de hierro y oxígeno se encuentren superficialmente accesibles a los sustratos lo hace un material potencial como catalizador y soporte catalítico magnético (65).

2.4.1. Rol de la Fe_3O_4 en procesos Fenton.

La magnetita ha ganado una considerable atención que otros óxidos de hierro en los procesos Fenton debido a sus características únicas (22, 30, 67):

- El Fe^{+2} en su estructura puede desempeñar un papel significativo como donador de electrones para iniciar la reacción de Fenton.
- El sitio octaédrico en la estructura de la magnetita puede acomodar fácilmente tanto Fe^{+2} como Fe^{+3} , lo que significa la existencia de la transferencia reversible de electrones en la misma estructura, previniendo la pérdida de especies de hierro.
- La producción de sistemas más activos mediante la modificación de las propiedades físico-químicas de la magnetita por diferentes metales de transición.
- La separación magnéticamente fácil de la magnetita en el sistema de reacción como resultado de su propiedad magnética.

En consecuencia, el empleo de la magnetita en sistemas Fenton Homogéneos y Heterogéneos se ha intensificado, en busca de mejorar la eficiencia del sistema. Por ejemplo, nanopartículas de magnetita (MNP) soportadas en carbón activado fueron usadas para la degradación de tetraciclina en un sistema UV-Fenton. Los resultados indicaron una mejora en la actividad catalítica con una eficiencia de 79 % a los 44 min de reacción y 43.7 % de COT a los 120 min. Además, las NP- Fe_2O_3 mostraron estabilidad y actividad incluso después de varios ciclos (68).

Además, la degradación de este mismo compuesto fue llevada a cabo en un sistema electro-Fenton por medio de un electrodo catódico rotatorio con inmovilización Fe_3O_4 y difusión de oxígeno. El objetivo era incrementar la eficiencia al realizar el proceso simultáneo de difusión de O_2 , generar H_2O_2 y su activación catódica. La eficiencia de remoción fue incrementada en un 1.7 veces más cuando las nanopartículas de Fe_3O_4 se inmovilizaron, debido a un incremento catalítico por la presencia de un campo eléctrico (30). Las investigaciones resaltan la gran capacidad de la Fe_3O_4 para incrementar la

eficiencia; así mismo, la factibilidad y estabilidad de los sistemas Fenton que la emplean como catalizador.

2.4.2. Síntesis electroquímica de Nanopartículas de Magnetita (NPM).

Las nanopartículas de magnetita (NPM) pueden ser obtenidas mediante una variedad de rutas sintéticas, que incluyen coprecipitación, descomposición térmica, reacciones hidrotermales, método sol-gel, técnica de microemulsión, procedimiento electroquímico, entre otros. Todos los métodos tienen diferentes resultados en términos del medio de síntesis, tiempo de reacción, distribución de tamaño, morfología y desempeño. Actualmente, la formación de nanopartículas de magnetita vía electroquímica ha generado gran interés, debido a que este método es fácil, rápido y rentable; además que, el procedimiento electroquímico puede controlar el tamaño de la partícula mediante el ajuste de la densidad de corriente aplicada, el potencial y también la distancia entre los electrodos (31).

En general, la producción de NP de magnetita por métodos electroquímicos emplea un ánodo y cátodo como electrodos para generar dos reacciones electroquímicas principales, el proceso de disolución de hierro en el ánodo (producción de Fe^{2+} por oxidación de Fe) y la reducción de agua en el cátodo (producción de OH^- y gas H_2). Sin embargo, los pasos posteriores del mecanismo que controlan este proceso sigue sin estar claro, llegando a ser un tema de gran discusión en la comunidad científica (69-73).

Algunos mecanismos llevados a cabo para la formación de magnetita vía síntesis electroquímica exponen reacciones que probablemente no se pueden llevar a cabo de manera espontánea, por ejemplo: El mecanismo mediado por reducción de hidróxido de hierro en la superficie del cátodo para la formación de magnetita resulta ser improbable, debido a que no hay una vía clara para que un sólido, como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se reduzca en la superficie del cátodo. Cabe mencionar que ésta especie es generada, según los autores,

a partir de una reacción química entre el Fe^{+3} generado en el ánodo por oxidación del Fe y OH^- producido vía reducción del agua (72).

Por otro lado, el mecanismo mediado por gas de hidrógeno como agente reductor del oxihidróxido de hierro (FeOOH) para la formación de magnetita es un proceso altamente remoto, debido a la alta tendencia del hidrógeno a escapar de la zona de reacción. Por lo tanto, el hidrógeno producido, en su mayoría, saldría del electrolito sin participar en el proceso (69). En ésta ruta el intermediario FeOOH es generado por la exposición del hierro anódico a los OH^- producidos por la electrolisis del agua (73).

TABLA 2. Mecanismo de electrosíntesis de NPM mediado por Oxígeno como un agente oxidante y subsecuente precipitación en solución.

| Mecanismo | Autor |
|---|-------------------------|
| <p>Anódico:</p> $\text{II, III-IV Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{I, III H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\text{II } 4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ | |
| <p>Catódico:</p> $\text{III-IV H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$ | I. (74). |
| <p>En solución:</p> $\text{I } 2\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 + 8\text{H}^+ + 4\left(\frac{1}{2}\text{O}_2\right) \rightarrow$ $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{HClO}_4(\text{l}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ | II. (75). III. (76). |
| $\text{II, VI Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{II-IV } 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\gamma\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{II-IV Fe}(\text{OH})_2 + \gamma\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ | IV.(69). |
| $\text{III } 3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \text{ (Schikorr)}$ | |

La **TABLA 2** presenta el mecanismo mediado por oxígeno como agente oxidante. En este mecanismo los autores proponen al Fe^{2+} como única especie de hierro iónico generada electroquímicamente en el ánodo, siguiendo de la formación de FeOOH (en medios alcalinos y en exposición al aire) por un proceso de oxidación química del hidróxido de Fe^{2+} mediado por el oxígeno disuelto, que a su vez puede transformarse en lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y seguido por la transformación de $\gamma\text{-FeOOH}$ en Fe_3O_4 (69).

Entre algunos de los mecanismos mencionados, la mediación por oxígeno como agente oxidante es el más reciente y parece ser el más probable. Pero aun así más estudios son necesarios para dilucidar cuál es el mecanismo para la formación de magnetita vía síntesis electroquímica (estudio que no se encuentra en nuestros fines).

2.5 POLÍMEROS CONDUCTORES.

Los Polímeros conductores son una nueva clase de materiales funcionales y han recibido una gran atención en varios campos debido a su peso ligero, resistencia a la corrosión, bajo costo y excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y conductivas; además del bajo coste que supone su producción (77).

La conductividad de los polímeros conductores se observó por primera vez en el Poliacetileno, cuya conductividad aumentó 10 órdenes de magnitud cuando se oxidó con vapor de yodo. Sin embargo su inestabilidad en el aire llevó al descubrimiento de otros polímeros conductores, que incluyen Polianilina (PANI), Polipirrol (PPy), Poliazuleno, Polifluoreno, Politiofeno, Politertiofeno (PTh) y Poliaminonaftalenos, para su uso en investigación fundamental e industrial (77).

2.5.1. Polipirrol (PPy).

El polipirrol es un polímero conductor con estructura basada en una cadena extensa carbonada de monómeros de pirrol (**FIGURA 10**), que contiene enlaces sencillos y

dobles o triples conjugados, deslocalizados, que permiten el paso de un flujo de electrones, de manera que sería posible conseguir la conducción eléctrica. A pesar de ello, esta disponibilidad electrónica no es suficiente para que la macromolécula adquiriera la propiedad de conductora eléctrica, lo que implica la utilización de otros métodos que mejoren la conductividad de estos polímeros como la presencia de un ión dopante (28, 78).

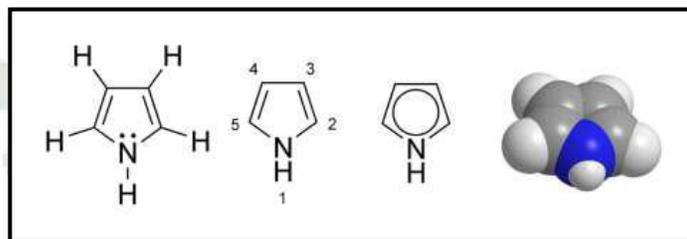


FIGURA 10. Estructura química del pirrol.

De especial interés, la conducción PPy es el mecanismo de transferencia de carga. Los portadores de carga son los polarones y bipolares formados al dopaje. En términos químicos, la formación de un polarón es equivalente a la formación de un catión radical. El polaron y bipolaron en el PPy son estructuras extendidas repartidas en tres o cuatro unidades monoméricas de la cadena. La separación de la carga positiva en la cadena en la estructura del bipolaron predetermina la energía del sistema. Cuanto más separadas estén las cargas positivas, menor será la estabilidad del sistema, ya que contiene anillos quinoides más inestables (78). La **FIGURA 11** presenta las bandas electrónicas de conductividad y estructuras químicas de polipirrol en diferentes estados.

2.5.2. Electropolimerización de Polipirrol.

La polimerización electroquímica implica el acoplamiento oxidativo de monómeros de una manera escalonada para producir oligómeros insolubles que se electrodepositen sobre la superficie del electrodo de trabajo. Este método electroquímico posee grandes ventajas en comparación con el método químico, ya que este permite controlar una serie de factores como; la corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, tiempo, además de

trabajo a temperatura ambiente. Sumado, a la obtención de películas homogéneas, lisas y altamente conductoras (77, 79).

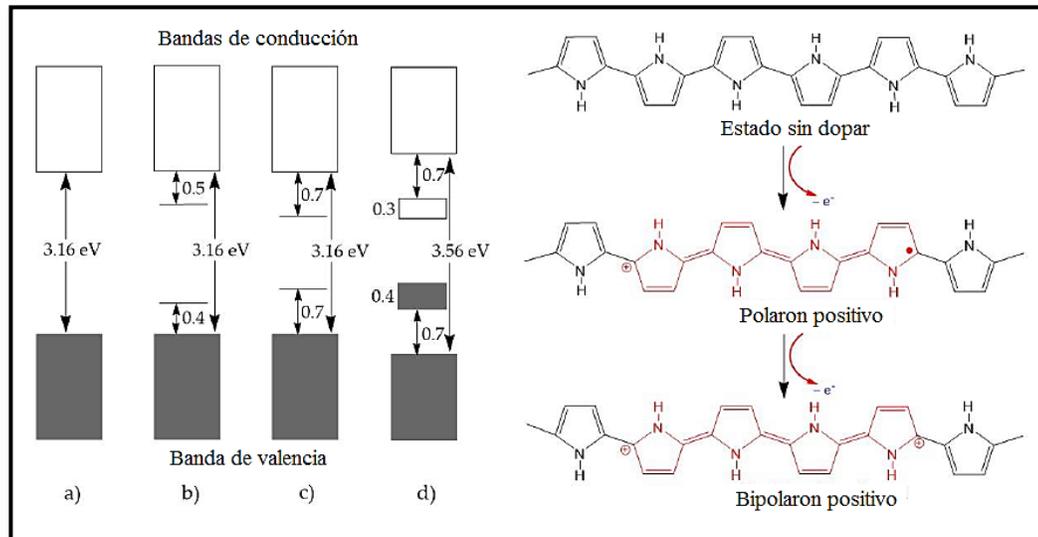


FIGURA 11. Bandas electrónicas de conductividad y estructuras químicas que ilustran (a) sin dopar; (b) polaron; (c) bipolaron; y (d) estados completamente dopados de polipirrol (PPy) (78).

El mecanismo de síntesis electroquímica de un polímero se basa en una secuencia de reacciones, las cuales podemos observarlas en la **FIGURA 12** (79). Brevemente, en la primera etapa, la aplicación de una intensidad o potencial, permitirá la transferencia electrónica desde la superficie del electrodo hacia el monómero, que se encuentra en la interfase electrodo/disolución, para formar así el catión radical comenzando la reacción de polimerización.

Luego, en la segunda etapa, el catión radical formado reaccionaría con otro catión radical cercano presente en la interfase, etapa conocida como acoplamiento radical-radical. En la siguiente etapa, se genera un dímero conjugado debido a la deshidrogenación y rearomatización de la molécula acoplada. Por último, el dímero pasa a la interfase del electrodo por difusión, donde ocurre nuevamente la transferencia electrónica para dar lugar a la formación de un nuevo catión radical, el cual sigue pasos análogos a los ya

detallados, de manera de formar un trímero conjugado, ejecutando una especie de reacción en cadena que generaría el proceso de oligomerización. Una vez alcanzado el nivel de saturación, en la interfase, llamada región de alta densidad oligomérica (RADO), se produce la precipitación de los oligómeros en la superficie del electrodo, dando lugar al proceso de nucleación, crecimiento y elongación de estos polímeros.

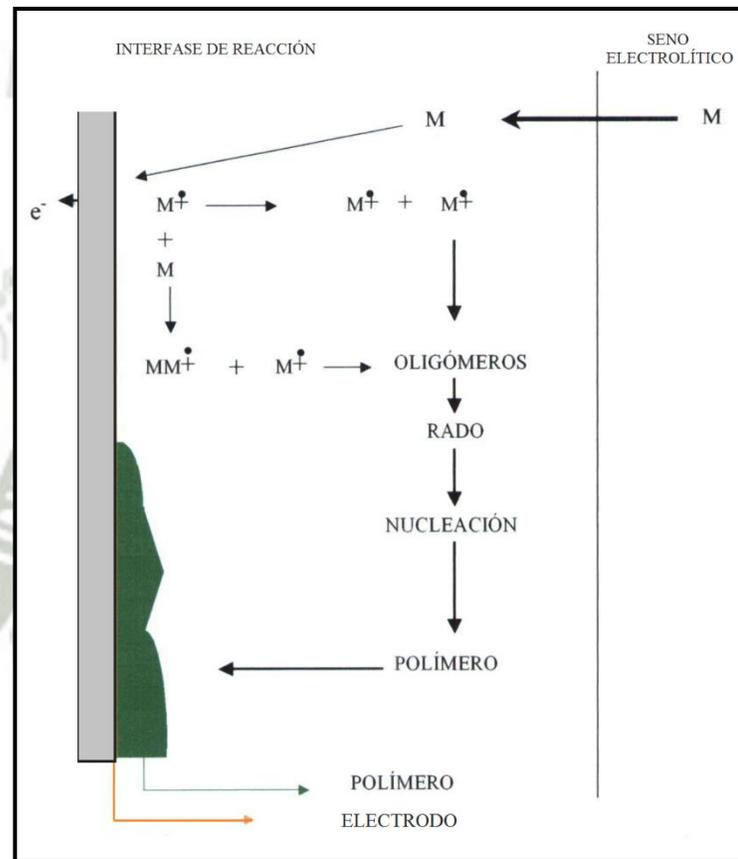


FIGURA 12. Proceso de síntesis electroquímica de polímeros conductores.

CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.MATERIALES

3.1.1. Equipos

Bipotenciostato/Galvanostato BioLogic, Espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-VIS con celdas de cuarzo de 1 cm de paso, Malvern Zetasizer ZS, Multímetro digital, Balanza analítica OhausPioneer® Tm, Baño maría modelo Ycw-010, Sonicador, Equipo de destilación, Fuente de energía UNI-T, Microscopio Electrónico de barrido (SEM) JSM5400 con detector de espectrometría de Dispersión de Rayos X (EDS), Difractómetro marca BRUKER modelo D8-Focus, con radiación Cu K α . Espectrómetro Mössbauer modular con fuente radiactiva de Co⁵⁷.

3.1.2. Electrodo

Alambre de platino como contraelectrodo (CE) y un electrodo Ag/AgCl saturado 3 M NaCl como electrodo de referencia (ER). Filtro de carbón VDG. Placas de hierro (Goodfellow, 99.5 %).

3.1.3. Reactivos.

Pirrol (Sigma-Aldrich, 98%), Ioduro de potasio (Merck), Polietilenglicol (PEG) 1245 (Merck), Cloruro de potasio (JT Baker, cristal, RA), Colorante reactivo Rojo 195, Hidróxido de sodio (Merck, pellets, 99.9 %), Ácido sulfúrico (Merck, 97.3 %), Sulfato de Sodio (Merck, 99.9%), Etanol (JT Baker, 99.9 %), Ferricianuro de potasio (JT Baker, cristal, RA), Nitrógeno gaseoso, Agua ultrapura (18.2 MΩ).

3.1.4. Otros.

Imán de neodimio 45 N, Conector eléctrico de pinzas de cocodrilo, Cables, Cautín, Carrete de estaño, Adhesivo de cinta moldeable-Moldimix, Guantes de látex, Micropipeta (0.2 mL, 1 mL), Papel aluminio, Tips de 20-200 μ L y de 100-1000 μ L, Bombas difusoras de peceras.

3.2.METODOLOGÍA.

3.2.1. Síntesis electroquímica de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4).

El método empleado para la electrosíntesis de nanopartículas fue desarrollado por A. Rodríguez-López et al. (73). Para ésta técnica el sistema electroquímico fue de tres electrodos. Dos placas de hierro de alta pureza (99.5%) se emplearon como CE y WE con 1 cm^2 de área geométrica y como electrodo de referencia Ag/AgCl (en solución de KCl 3.5 M), éste sistema se puede apreciar en la **FIGURA 13**.

La disolución electrolítica empleada fue KCl 0.5 M, como electrolito soporte; y PEG 1245 a 0.1 M, como dispersante y estabilizante de partículas. La distancia del CE y WE fue de 1 cm. Los ensayos fueron realizados a agitación constante, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Para identificar los potenciales de reducción y oxidación del hierro se realizó un ensayo preliminar mediante la técnica de voltametría de pulso diferencial. Posteriormente, se empleó el método de cronoamperometría siendo los potenciales y tiempo de pulsos asimétricos aplicados de 0.2 V vs. Ref. (Ag/AgCl) por 7 s y -1 V vs. Ref. (Ag/AgCl) por 5 s, anódico y catódico respectivamente; el ciclo fue repetido 450 veces, durando aproximadamente 1 h 30 min.

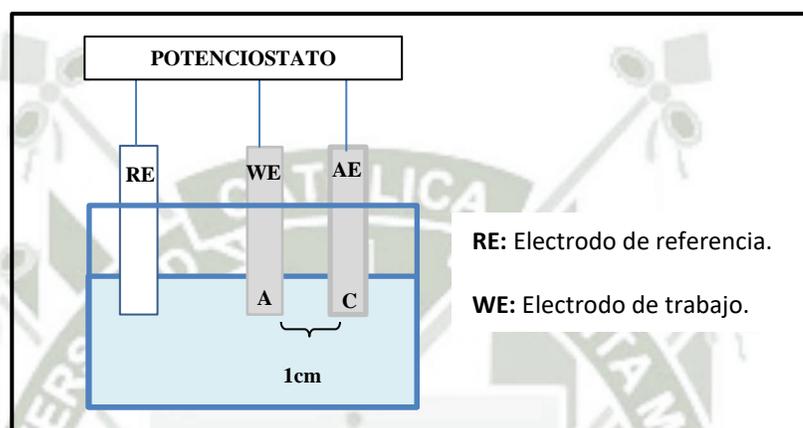


FIGURA 13. Sistema electroquímico para síntesis electroquímica de nanopartículas de magnetita.

3.2.2. Electropolimerización de pirrol sobre fieltro de carbono.

Previamente al proceso de polimerización, el material de fieltro de carbono fue cortado en trozos rectangulares de 3 cm x 1 cm x 0.5 cm de espesor. Además, fue lavado con agua desionizada y posteriormente con etanol, mediante el uso de un ultrasonido durante 30 min. Todos los materiales fueron secados a temperatura ambiente, para su posterior empleo.

El proceso de polimerización necesita reactivos de alta pureza, es por ello que antes de los ensayos, el pirrol fue destilado a 130 °C y conservado en un frasco ámbar a 4 °C. Los ensayos fueron realizados en un sistema de cuatro electrodos, dispuestos lo más

cerca posible, para así disminuir la resistencia de la solución, observándose en la **FIGURA 14**.

Los electrodos empleados fueron: un electrodo de fieltro de carbono VDG como WE, un electrodo de Ag/AgCl como RE y dos electrodos de alambre platino como CE. La solución empleada fue de 0.1 M de KI y 0.1 M de pirrol a pH neutro. Así mismo, la solución se burbujeó con N₂ gaseoso durante 5 min (80).

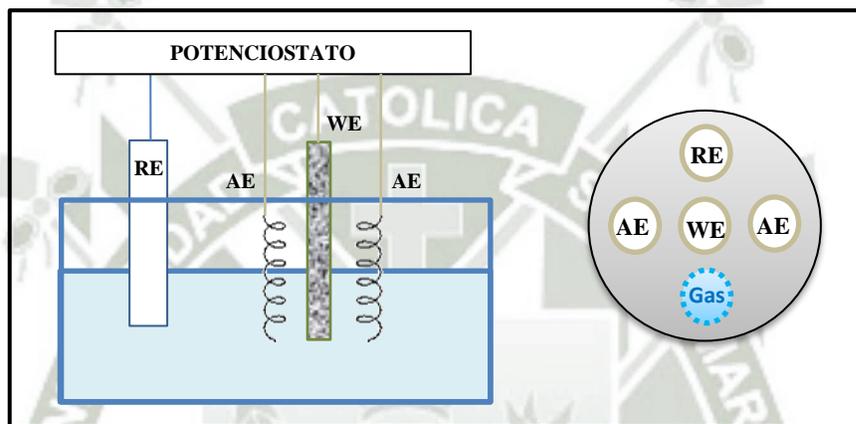


FIGURA 14. Sistema de tres electrodos para la electropolimerización de Pirrol sobre fieltro de carbono.

Diseño experimental.

La síntesis de PPy fue realizada por cronoamperometría, evaluando el tiempo y el potencial aplicado para la obtención de un material altamente conductor. Por los tanto, para su evaluación se realizó un diseño factorial multinivel con estos dos factores. La **TABLA 3** nos presenta el valor real y el código de las variables en el nivel bajo y alto.

De acuerdo a los factores de control, se obtuvo un número de 15 ensayos. Siendo la respuesta el porcentaje de disminución de resistencia.

TABLA 3. Matriz de factores y niveles, con su respectiva codificación para la polimerización electroquímica.

| Símbolo | Factor | Multinivel | | N° niveles |
|---------|--------------|------------|-----|------------|
| | | -1 | 1 | |
| A | Tiempo (min) | 5 | 10 | 3 |
| B | Voltaje (mV) | 500 | 900 | 5 |

3.2.3. Elaboración de electrodo híbrido PPy/Fe₃O₄.

El proceso de inmovilización fue realizado bajo las condiciones óptimas determinadas en la obtención de los polímeros puros. Para la obtención de los recubrimientos híbrido Polipirrol/Fe₃O₄, antes de la electropolimerización, las partículas de Fe₃O₄ fueron dispersadas en su respectivo electrolito mediante sonicación durante 50 min (81).

3.2.4. Caracterización.

3.2.4.1. Caracterización de NP de Fe₃O₄.

El tamaño (diámetro hidrodinámico) y la distribución de tamaño de las nanopartículas de Fe₃O₄ fueron determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) mediante el equipo *Malvern Zetasizer ZS*, equipada con un láser He-Ne ($\lambda = 633$ nm, máx. 5 mW) y operada en un ángulo de dispersión de 173 °. Empleando una concentración de nanopartículas de aproximadamente 10 mg. mL⁻¹. El potencial zeta fue determinado con el mismo equipo. La fase cristalina y el tamaño de cristal de las partículas resultantes se investigaron mediante difracción de rayos X (XRD). Los análisis se realizaron en un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS. Se empleó un tubo de Cu cuya longitud de onda, correspondiente a K _{α 1}-Cu, es $\lambda = 1.5406$ Å. Los difractogramas de rayos X se registraron a partir de 20° y 90° en un rango de 2 Theta (2θ), con un paso de 0.02° y un tiempo de 2

segundos por paso. Se asignó los índices de Miller a aquellos picos que coinciden con los picos de la magnetita reportados en la base de datos. Los espectros fueron analizados utilizando el programa High Score Plus de PAN analítico. Para estimar el tamaño medio del grano se utilizó el método de Rietveld.

El análisis por espectroscopía Mössbauer de transmisión fueron obtenidos con una fuente radiactiva Co^{57} inmersa en una matriz de Rodio, seleccionando como radiación Mössbauer la línea de 14.4 KeV. La medida se realizó a una velocidad de 11 mm/s, distribuidas en 512 canales, con un detector proporcional con gas de Kr. El análisis y ajuste de los espectros se realizó empleando el programa Igor-Normos. La base de datos de parámetros hiperfinos Mössbauer Mineral Handbook, Mössbauer Effect Data Center. 2002.

3.2.4.2. Caracterización superficial de electrodos.

La caracterización superficial de los electrodos elaborados fue realizada mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) y un análisis elemental de la superficie mediante la espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS). Las características químicas y estructurales de los polímeros conductores sobre el fieltro de carbono fueron analizadas por la técnica de espectroscopía de infrarrojo para lo cual se utilizó el equipo IRAFFINITY-1 Fourier Transform Spectrophotometer. Además se realizó un análisis por espectroscopía Mössbauer a los electrodos híbridos Polipirrol/ Fe_3O_4 , para evidenciar la presencia y la especie de hierro presente en la superficie del electrodo. La muestra recibió un tratamiento de pulverizado para su análisis.

3.2.4.3. Caracterización electroquímica de electrodos.

La caracterización electroquímica de los electrodos elaborados se realizó mediante técnicas como voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia

electroquímica (EIS), determinando así su área electroactiva, capacitancia y resistencia del material.

- **Voltametría cíclica.**

La voltametría cíclica consiste en aplicar un barrido triangular repetitivo de potencial (E_i /potencial inicial y E_f / potencial final) que varía de forma lineal con el tiempo. Por tanto, la aplicación de potenciales para este experimento fue de $E_i = -0.5$ V y $E_f = 1$ V vs. Ag/AgCl a un *scan rate* de 10 mV/s. Se utilizó una celda de tres electrodos; como electrodo de auxiliar un alambre de platino, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo los electrodos elaborados en base a fieltro de carbono.

- **Área electroactiva.**

La importancia de hallar el área electroactiva de la superficie expuesta es debido a que éste es el área real del electrodo. Ésta área se encuentra directamente relacionada al número de sitios activos accesibles en la superficie del material. Entendiendo por sitio activo como aquel sitio capaz de efectuar una transferencia de carga. Para su determinación se empleó el método de voltametría cíclica en 0.1 M KCl, usando 0.5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ como molécula sonda a diferente *scan rate*. La ecuación de *Randles-Sevcik* fue utilizada para el cálculo del área electroactiva, mediante la pendiente generada por la ecuación de regresión lineal del gráfico $scan\ rate^{1/2}$ (mV.s⁻¹)^{1/2} vs. i_p (mA).

Ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = k \cdot n^2 \cdot A \cdot \sqrt{D \cdot v} \cdot C_{Fc}$$

$$Pendiente = \left(\frac{i_p}{\sqrt{v}} \right) = k \cdot n^2 \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot C_{Fc}$$

Donde:

I_{pa} = Corriente del pico anódico (A)

A = Área electroactiva (cm^2)

D = coeficiente de difusión del analito ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) / $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C = concentración de la especie ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

v = *Scan rate* ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

n = nº de electrones de la pareja redox (1)

k = 268.6 (*Ecuación reversible*)

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).**

El sistema electroquímico empleado fue de tres electrodos. El electrodo de trabajo fueron los electrodos a evaluar, en base de fieltro de carbono. El electrodo de referencia y contraelectrodo fueron Ag/AgCl saturado y un alambre de platino respectivamente.

El medio electrolítico empleado fue 0.5 M de KCl. Para los experimentos de EIS, la frecuencia se escaneó de 100 kHz a 10 mHz a una perturbación potencial aplicada de 10 mV y 7 puntos por década.

3.2.5. Aplicación en la degradación de un efluente industrial textil.

3.2.5.1. Diseño electroquímico.

El diseño electroquímico desarrollado, presentado en la **FIGURA 15**, fue de celdas electroquímicas de un circuito cerrado, en el cual se mantuvo constante la temperatura a 25°C y el flujo de aire, como fuente de oxígeno. Se empleó un electrodo de platino como ánodo y los electrodos elaborados híbrido PPy/ Fe_3O_4 como cátodo. La celda fue de 100 mL, trabajando con 50 mL de solución.

3.2.5.2. Diseño experimental.

Mediante un diseño factorial fraccionado del tipo 2^3 , se evaluó la degradación del colorante reactivo Rojo 195 como un modelo de un efluente industrial textil. Los factores experimentales de control fueron 3, trabajando en tres niveles [1, 0,-1]. La **TABLA 4** nos presenta el valor real y el código de las variables en el nivel bajo, medio y alto, basados en la literatura (82).

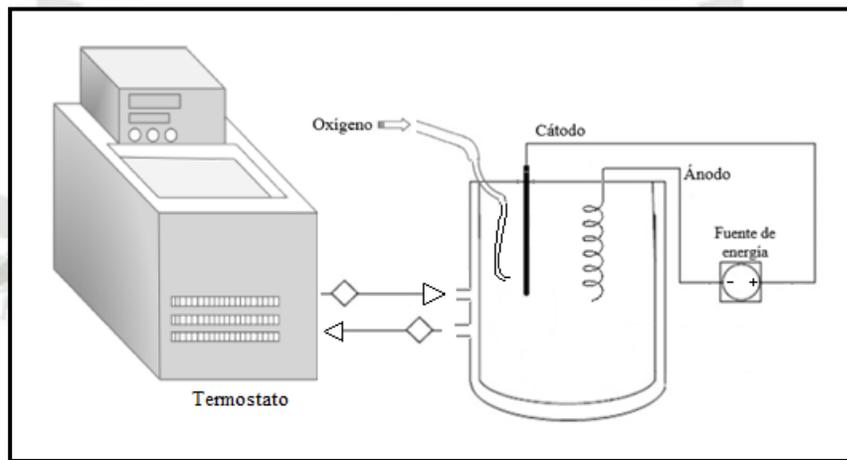


FIGURA 15. Sistema para evaluar el proceso electrofoto-Fenton.

De acuerdo a los factores de control, se obtiene un número de 11 ensayos, incluyendo 3 puntos centrales. El porcentaje de eficiencia de remoción es la respuesta de trabajo, evaluado por la siguiente ecuación $n = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\%$, donde C_i y C_e , es concentraciones de colorante al inicio y al final del proceso (82) .

TABLA 4. Matriz de factores y niveles, con su respectiva codificación.

| Símbolo | Factor | Nivel | | |
|---------|--|-------|------|-----|
| | | 1 | 0 | -1 |
| A | pH | 2 | 6 | 10 |
| B | Concentración Na_2SO_4 (M) | 0.02 | 0.06 | 0.1 |
| C | Voltaje (V) | 3 | 7 | 11 |

3.2.5.3. Análisis analítico.

Se realizará una cinética de degradación, para ello se utilizará la técnica de espectrometría (Espectrofotómetro Agilent CARY 60 UV-VIS, USA, de haz dual con lámpara pulsante de xenón). Las concentraciones de determinaran a partir de sus características de absorbancia en el UV-VIS (300-700 nm) y se medirán basados en una curva de calibración, que será construida a la longitud de onda de máxima absorbancia.





CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4).

El sistema montado para la electrosíntesis de nanopartículas de magnetita se muestra en anexo **FIGURA A1**. La caja de aluminio representa a una jaula de Faraday, la cual protege nuestros ensayos de campos eléctricos estáticos, evitando así respuestas de ruido en nuestros resultados.

Durante la síntesis, se pudo notar un cambio de color de la disolución a medida que se desarrollaba el experimento. La solución desarrolló un tono verdoso en los primeros segundos del ensayo, según la electrosíntesis progresaba el cambio fue de verde por último a negro, permaneciendo el color negro el resto de duración del ensayo (ver **FIGURA 16 a**)).

La solución de tono verdoso, puede pertenecer a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (69) o del *green-rust* formado por una relación máxima de $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en su estructura (83), pues ambos presentan este color característico. Además, su oxidación da lugar a la producción del oxihidroxido de hierro (FeOOH) (69, 75, 83), que a su vez puede transformarse en $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocita), siendo éste último un importante precursor en la generación de la magnetita mediante transformación topotáctica (69, 83).

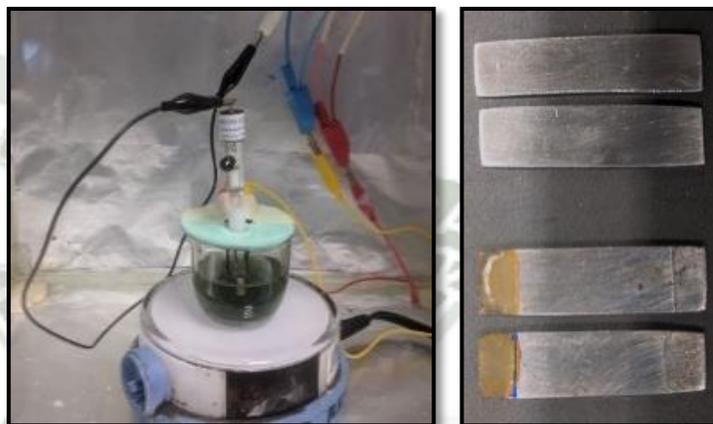


FIGURA 16. a) Solución de color negro, debido a la producción de NPM y b) Placas de hierro de alta pureza, antes y después de la síntesis.

Sin embargo, no se pudo observar el color marrón rojizo característico de $\gamma\text{-FeOOH}$, probablemente debido a que la transformación a magnetita es muy rápida, así mismo, el cambio de colores en la solución fue sólo visualizado, sin realizarse ningún ensayo para comprobar ésta especulación. Por otro lado, en la **FIGURA 16 b)** podemos observar las placas de hierro antes y después del proceso de síntesis de nanopartículas de magnetita. En la **TABLA 5** podemos observar que se obtuvo una eficiencia del 93 %, la cual fue determinada a partir de la diferencia de pesos de las palas de hierro antes y después de proceso de síntesis.

TABLA 5. Eficiencia de producción de nanopartículas de magnetita.

| Peso de placas de hierro/ g | | | Peso magnetita producida/ g | % eficiencia |
|-----------------------------|---------|------------|--------------------------------|--------------|
| Antes | Después | Diferencia | | |
| 4.3312 | 4.1507 | 0.1805 | 0.168 | 93 |

El ensayo preliminar, a través de voltametría de pulso diferencial, detectó dos señales de oxidación de hierro (ver **FIGURA 17**), las cuales se atribuyen a los iones de Fe^{+2} y Fe^{+3} durante el proceso de oxidación. Los picos se encuentran en acero al carbón en $-0.44/ -0.42$ V; y hierro puro en $-0.44/ -0.41$ V. El pico más notorio de -0.44 V, en ambos casos, probablemente pertenecería a la oxidación de Fe a Fe^{+2} , y el segundo pico de -0.41 y -0.42 V a la formación de Fe^{+3} por oxidación del Fe^{+2} .

Además se puede evidenciar que éste método puede detectar señales de intensidades de corriente a unidades extremadamente pequeñas como la micra. Debido a su alta sensibilidad por la disminución de la contribución de la componente de intensidad capacitiva.

Este procedimiento se realizó para saber que voltaje aplicar para la producción de nanopartículas de magnetita, pues son estos dos iones los que forman éste mineral.

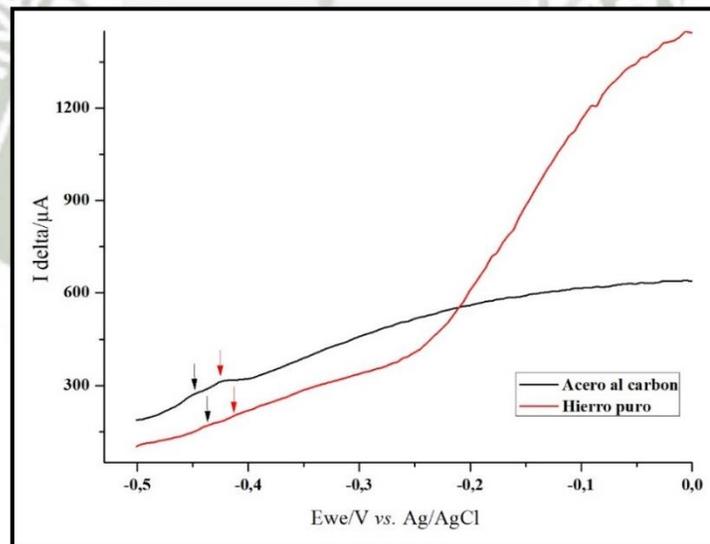


FIGURA 17. Prueba preliminar de pulso diferencial de placas de acero para la síntesis de NPM.

Llegando a aplicar potenciales de 0.2 V y -1 V vs Ref. (Ag/AgCl), tomando en cuenta, además, una metodología anteriormente aceptada (73). Tras la realización del método

preliminar, aplicamos el método de cronoamperometría a través de pulsos de potencial asimétricos, pues lograría realizar eficientemente el proceso de síntesis de nanopartículas de magnetita (73).

En la **FIGURA 18** se puede observar el voltagrama generado por los potenciales y tiempo de pulsos aplicados, dando como respuesta de medida la corriente (I/mA), mostrando sólo los primeros 25 segundos. Cabe mencionar que éste método podría facilitar el transporte de materia, proceso clave de los mecanismos de síntesis, debido a que el electrodo de trabajo y auxiliar actúan cíclicamente como ánodo y cátodo en tiempos cortos establecidos, haciendo eficiente el procedimiento.

Así mismo, se puede observar, en los pulsos anódicos y catódicos, picos de corriente al inicio de cada pulso que posteriormente disminuyen (ánodo) y aumentan (cátodo) manteniéndose en una corriente relativamente constante. Los picos podrían ser procesos que están ocurriendo paralelamente que involucran la transferencia de carga (73).

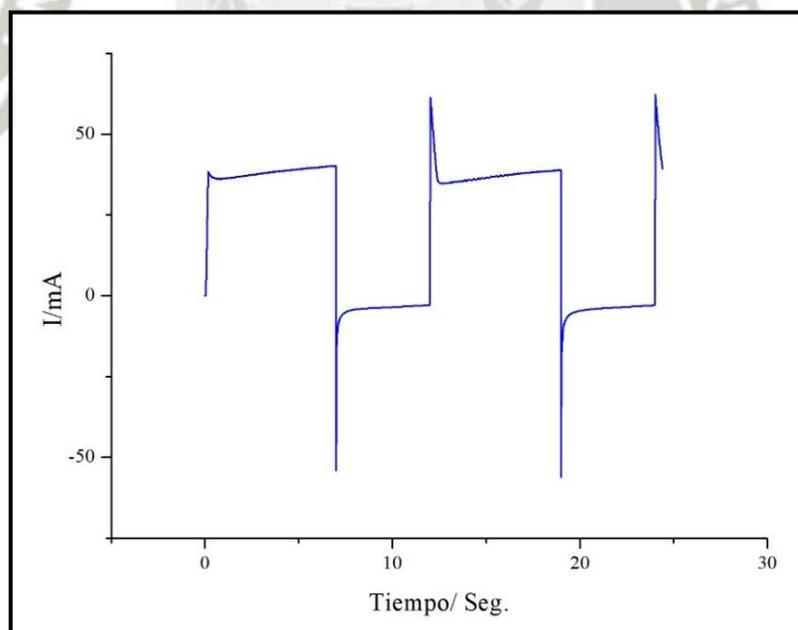


FIGURA 18. Cronoamperograma para la síntesis de nanopartículas de Magnetita, durante los primeros 25 segundos.

4.1.1. Caracterización de NPM.

4.1.1.1. Tamaño y distribución de NPM.

El tamaño y distribución de la muestra preparada de nanopartículas de magnetita, obtenida por medición DLS, se muestra en la **FIGURA 19**, donde el 100 % de las partículas presentaron un tamaño medio igual a 159.9 ± 13.69 nm.

Los autores que emplean ésta técnica, logran conseguir partículas de menor tamaño entre 10-50 nm (73), las diferencias se deben posiblemente a que usamos diferentes parámetros experimentales como voltaje y tiempo.

Así mismo, ellos realizaron las medidas del tamaño mediante la técnica TEM, la cual daría el “diámetro real” de la partícula sin tomar en cuenta la adsorción de compuesto orgánico de PEG, ni la capa eléctrica dipolar a la superficie lo que sí hace la técnica DLS (84, 85).

La adsorción de PEG, sobre la superficie de las partículas, tiende a aumentar su diámetro hidrodinámico, el cuál es medido por el análisis DLS. El PEG es un compuesto orgánico de gran tamaño molecular y son transparentes a los electrones, por lo tanto, no se mostrarían en una micrografía TEM (84). Sin embargo, no se realizó esta medición en éste ensayo.

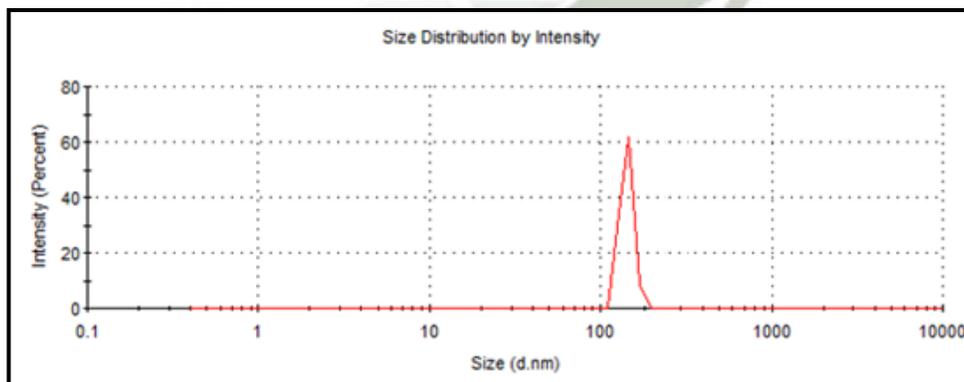


FIGURA 19. Distribución de tamaño de nanopartículas de Fe_2O_3 . (Diámetro promedio 159.9 ± 13.69 nm).

Las partículas dispersas en una suspensión líquida, la mayoría de veces, presentan una capa eléctrica dipolar que se adhiere a su superficie; esta capa influye en el movimiento de las partículas, en la dispersión de la luz dinámica, el cual es medido por la técnica de DLS. El grosor de la capa depende de distintos factores, entre los cuales se cuenta la conductividad eléctrica del líquido (85).

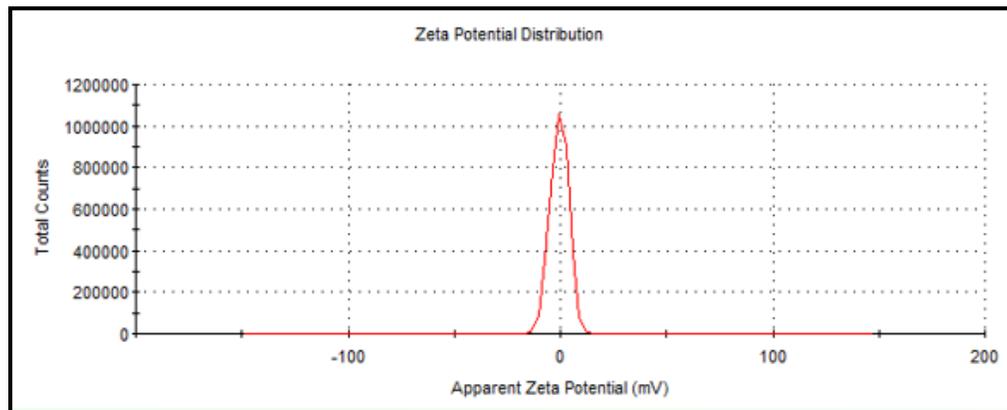


FIGURA 20. Distribución del potencial Zeta de nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con PEG utilizando etanol como dispersante.

Por otro lado, la **FIGURA 20** nos muestra el potencial Z para la muestra de NPM revestida con PEG, el cual exhibe un valor de carga negativo de -0.551 mV. Los resultados obtenidos dedujeron que el segmento de PEG revestido en muestras de MNP podría conducir a una estabilización electrostática más pronunciada y un mejor rendimiento de distensibilidad.

4.1.1.2. Estructura cristalográfica.

El patrón XRD de la muestra sintetizada se presenta en la **FIGURA 21**. Se observan seis picos con índices de Miller (220), (311), (400), (511) y (440), los cuales se encuentran aproximadamente a $2\theta = 30.4^\circ$, 35.6° , 43.3° , 57.2° y 62.7° , respectivamente. Estos picos confirman la estructura de espinela de las partículas que corresponden bien con los picos característicos de magnetita (31, 73). Además, en la **FIGURA 22** se muestra el difractograma comparado con un patrón de referencia.

Los patrones confirman la posible presencia de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pues sus picos característicos son muy similares a los de la magnetita, con un desplazamiento de picos muy pequeños que difícilmente se puede diferenciar (86). Tanto Fe_3O_4 como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tienen estructura de espinela, por lo que XRD no es muy eficaz para distinguirlos. Sin embargo, sus estructuras químicas y magnéticas son bastante diferentes por lo que una espectroscopía Mössbauer permitiría identificarlos (87). Así mismo, se estimó el tamaño medio de grano de la fase se utilizó el método Rietveld, dicho valor se observa en la **TABLA 6**, siendo este de 26 nm.

TABLA 6. Tamaño medio de grano de nanopartículas de magnetita.

| Muestra | Fase | % W | Tamaño medio de grano |
|-----------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------|
| M2017-025-002-UCSM-MG | Magnetita (Fe_3O_4) | 100.0 | 26 nm |

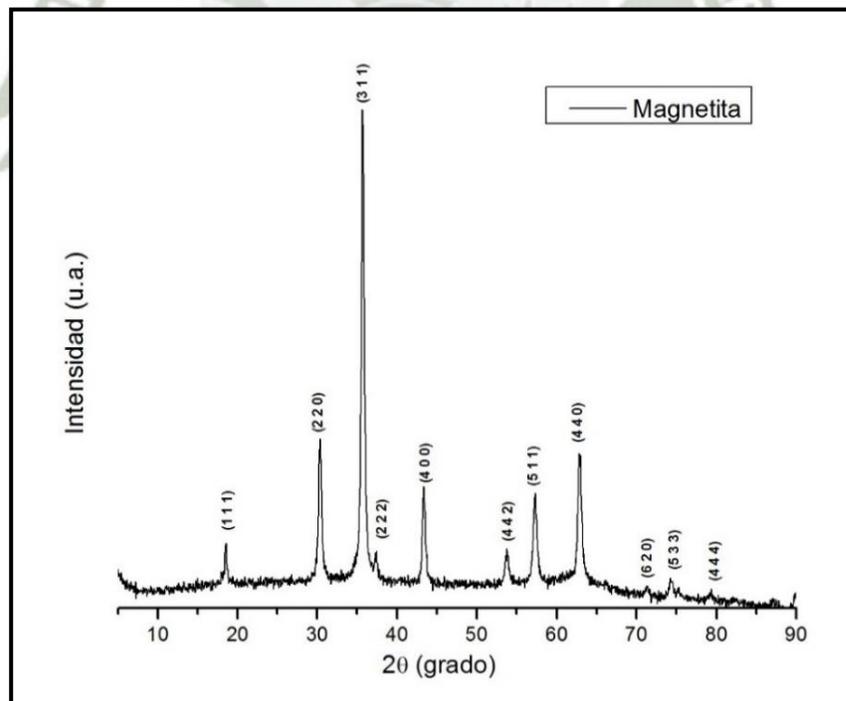


FIGURA 21. Difractograma de la muestra de nanopartículas de Fe_3O_4 con índices de Miller.

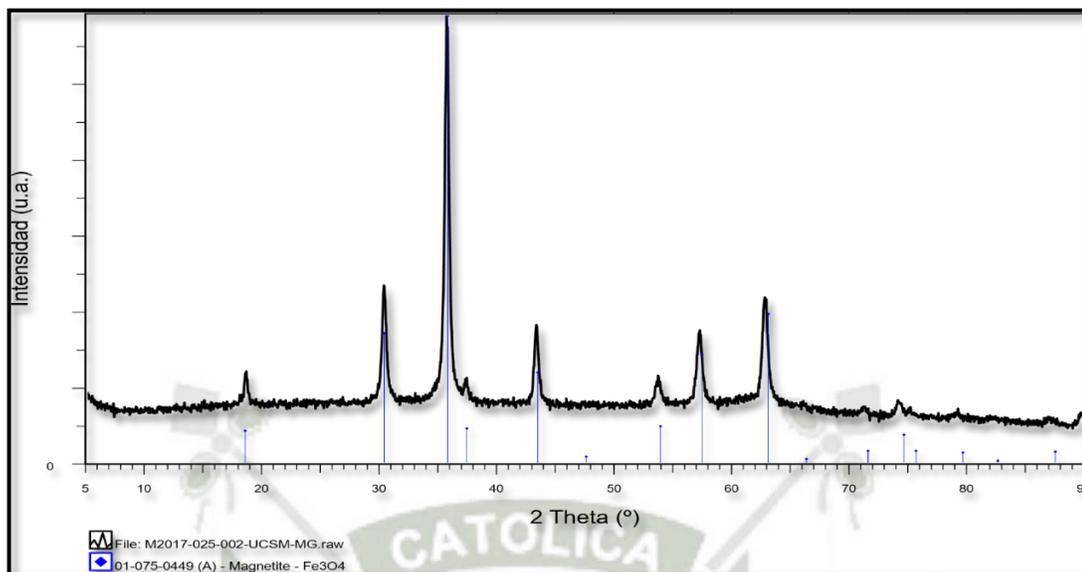


FIGURA 22. Difractograma de la muestra de Fe_3O_4 con el patrón de referencia 01-075-0449 (A)-Magnetite- Fe_3O_4 .

La **FIGURA 23** muestra el espectro Mössbauer experimental y simulado correspondiente a la muestra sintetizada. Se observa la presencia de dos sextetos, representada por las curvas de color azul y fucsia. El sexteto del campo magnético mayor, azul, correspondería al sitio A_{tet} ocupado por la mitad de los cationes de Fe^{+3} ; y el sexteto del campo magnético menor, fucsia, correspondería al sitio $B_{\text{octaedral}}$ de la estructura espinela inversa donde se sitúan la otra mitad de los cationes Fe^{+3} y todos los Fe^{+2} , lo que evidenciaría la formación de magnetita.

Sin embargo, a partir de los valores de parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de este espectro (**TABLA 7**), la muestra que obtenemos no es de 100 % magnetita, pues la relación de las áreas entre los sitios A (Tet) y B (Oct) no se encuentra en la relación de 1:2, indicando la obtención de una magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, donde X varía desde 0 para Magnetita y hasta 1/3 para maghemita) (66, 87). Una magnetita estequiométrica, magnetita pura, debe de presentar una relación de iones de hierro Fe^{+2} y Fe^{+3} de 0.5. Sin embargo, la muestra presenta un valor de 0.19 como valor estequiométrico, hallado a partir de las áreas determinadas en los sextetos.

Por otro lado, el valor de ancho de línea también nos indica la baja pureza de nuestra muestra de magnetita, pues el sitio A presenta un valor más grande que el del sitio B. En una magnetita pura los anchos de línea deben ser mayores en el sitio B, debido al fenómeno “efecto de salto de electrón”, es decir, que los cationes de Fe^{+2} y Fe^{+3} en los sitios B octaedrales intercambian electrones con frecuencia suficientemente rápida que afecta el ancho de línea, incluso más rápido que el tiempo de muestreo durante la espectroscopía Mössbauer (10-8 s) (66). Estos resultados indican que nuestra muestra se trata de una magnetita no estequiométrica con presencia de parcial de maghemita, indicando que la muestra no sea estable en el tiempo lo que condujo a su oxidación.

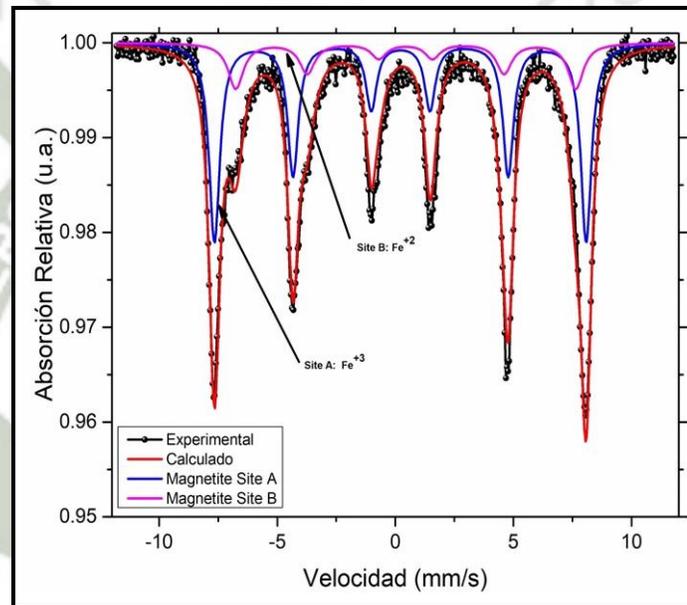


FIGURA 23. Espectro Mössbauer experimental y subspectros simulados de la muestra de Fe_3O_4 .

TABLA 7. Parámetros Hiperfinos de la muestra de Fe_3O_4 .

| | Sitio A | Sitio B |
|---|----------------|----------------|
| Corrimiento isométrico δ | 0.333(1) | 0.556(5) |
| Desdoblamiento cuadrupolar Δ | -0.013(3) | 0.002(1) |
| Ancho de línea Γ | 48.802(2) | 44.636(5) |
| Área | 68% | 32% |
| Chi-2 | 3.695 | |

4.2.ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIPIRROL

En la **FIGURA 24** se muestra el sistema electroquímico empleado para la polimerización del pirrol. En **a)** se observa la celda durante el proceso de polimerización y la deposición del polímero sobre la superficie del electrodo empleado de fieltro de carbono; y en **b)** el fieltro antes y después de la polimerización, siendo el color negro característico del polimerizado de polipirrol.

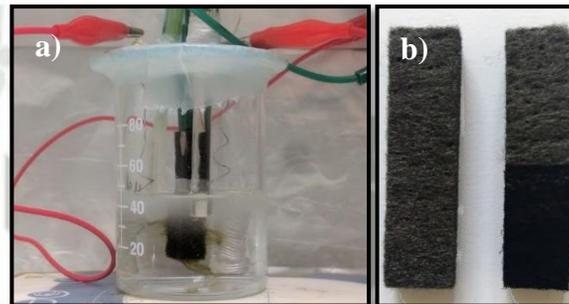


FIGURA 24. a) sistema electroquímico empleado para electropolimerización de pirrol. b) fieltros de carbono antes y después de la polimerización.

4.2.1. Matriz experimental.

En las **FIGURAS 25, 26 y 27** se pueden observar las curvas cronoamperométricas características, obtenidas durante la polimerización de pirrol sobre el material de fieltro

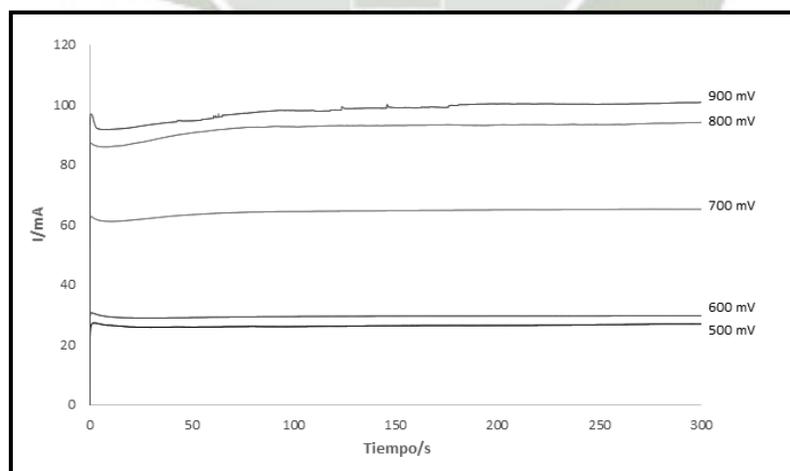


FIGURA 25. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 5 min.

de carbono. Al inicio de la aplicación del potencial se observa un aumento abrupto de la corriente, el cual lo podemos atribuir al inicio de oxidación de los monómeros de pirrol. Además, se registra un pico inicial de corriente debido a la formación de la doble capa, formada entre el electrodo y la disolución, que luego decae por su desintegración típicamente en unos pocos milisegundos después del paso potencial (88).

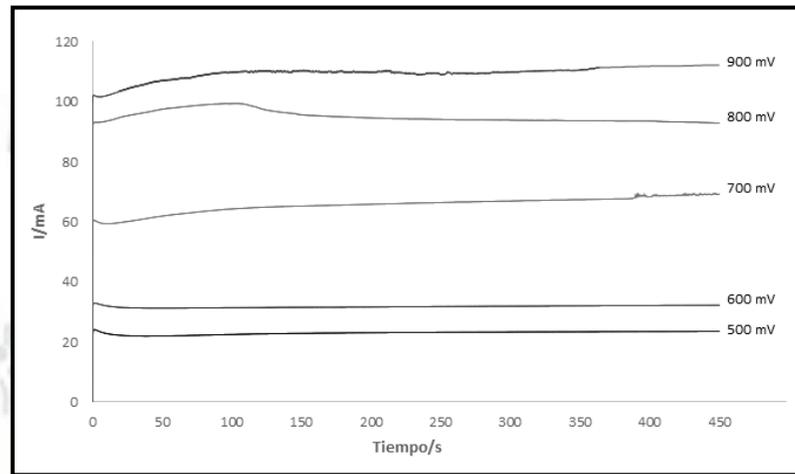


FIGURA 26. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 7.5 min.

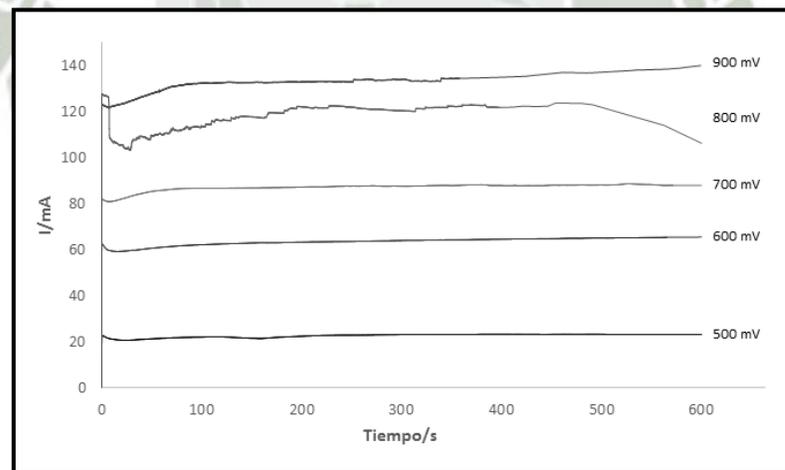


FIGURA 27. Cronoamperograma de la electropolimerización de pirrol, basado en diseño multifactorial, a un potencial de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 y 0.9 V durante 10 min.

Luego, ocurre un aumento progresivo de la corriente, en los primeros segundos de los ensayos, debido al fenómeno de nucleación del polímero dando lugar a la adherencia del

polímero sobre nuestro electrodo de fieltro de carbono hasta estabilizarse y permitir el proceso de crecimiento y elongación de la película de polipirrol en lo que dure el proceso (89). Por lo general, el aumento de potencial, sobre el potencial de oxidación de polímeros de PPy (0.6 V), genera una caída de corriente, lo cual indica una sobreoxidación relacionada con la pérdida de conductividad por la formación grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) y carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) en el pentaciclo rompiendo la conjugación electrónica y perturbando la conducción de los portadores de carga. Sin embargo, casi todos nuestros ensayos muestran un aumento de corriente indicando la continua oxidación en el proceso de polimerización (80).

Por otro lado, dos casos contrarios ocurren a 0.8 V durante 7.5 y 10 min, el decaimiento de corriente, esto podría indicar la sobreoxidación mencionada, además de la existencia de procesos que limitan la tasa de crecimiento de PPy, el cual implica la continua formación de cationes radicales a través de la oxidación y la reacción con monómeros Py para continuar con el crecimiento del PPy. No obstante, a potenciales de 0.9 V y durante los mismos tiempos de síntesis ocurre lo contrario. Entonces, este fenómeno lo atribuimos probablemente a un mal montaje de la celda para el proceso de polimerización afectando el sistema.

Éstos 15 ensayos se basaron en la matriz diseñada en este trabajo, a fin de obtener un material de partida capaz de permitir un mejor paso de flujo de electrones, por lo tanto, una menor resistencia. Los factores de tiempo y voltaje se tomaron en cuenta para modular la resistencia final del fieltro modificado con la película del polímero, ya que el incremento de ellos no necesariamente nos conduce a la obtención de un material conductor.

4.2.2. Diseño experimental.

Los siguientes gráficos demuestran como la variación de los factores tiempo y voltaje aplicado, para la electropolimerización de PPy, son determinantes en la respuesta de %

Reducción de resistencia a partir de la matriz diseñada (Anexo **TABLA A2**). La respuesta fue estimada mediante la fórmula $[(R_i - R_f)/R_i] \times 100$, donde R_i es la resistencia presentada por el fieltro de carbono sin modificar y R_f es la resistencia del material después de su recubrimiento con PPy.

La **FIGURA 28** nos muestra los efectos de tiempo y voltaje, por separado, en la respuesta. Ambos factores presentan un comportamiento similar, pues sus curvas empiezan creciendo a una tasa decreciente y luego llegan a un punto óptimo máximo de % de reducción de resistencia, para que posteriormente empiecen a decrecer a una tasa creciente.

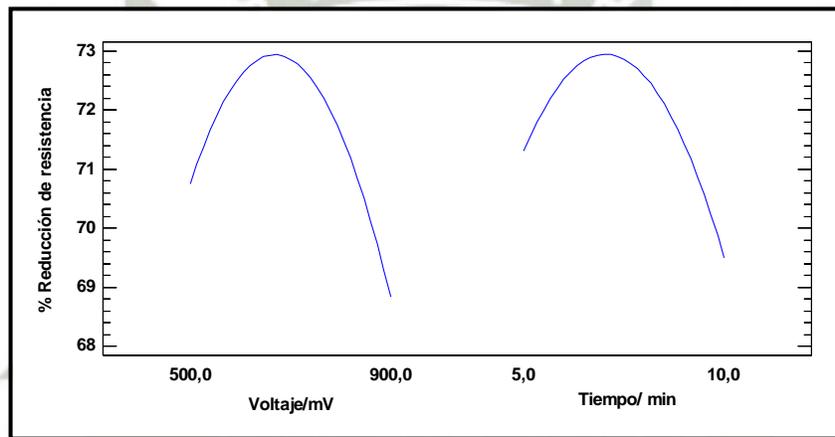


FIGURA 28. Efectos de tiempo (min) y voltaje (mV) para % Reducción de resistencia.

Por otro lado, observamos la interacción de ambos factores en el porcentaje de reducción de resistencia en la **FIGURA 29**, en la cual distinguimos que los puntos superiores para los tiempos mínimo y máximo, mientras va aumentando el voltaje, no nos garantizan el máximo del sistema.

Por lo tanto, para hallar la mayor eficiencia se tiene que trabajar en el punto de equilibrio que se encuentra donde hay una interacción de estos tiempos. Para ese punto de cruce, se logra optimizar la reducción de resistencia, por lo tanto sería el punto de equilibrio en el cual se podrá trabajar.

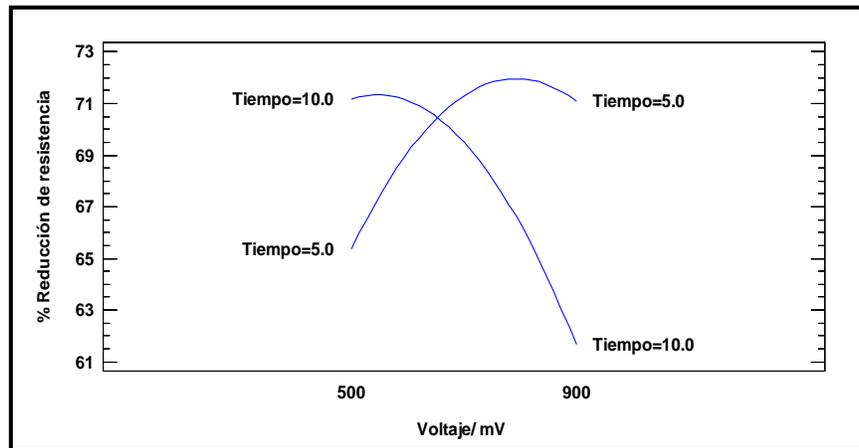


FIGURA 29. Interacción de tiempo (min) y voltaje (mV) para % Reducción de resistencia.

La máxima eficiencia variando los factores de tiempo y voltaje se puede observar mejor en la gráfica de superficie de respuesta estimada (**FIGURA 30**). Entre más alejado este el voltaje de valor de 700 mV, tanto para la izquierda como derecha, vemos que la eficiencia se va perdiendo, pero conforme los voltajes se acercan a 700 mV obtenemos una mayor eficiencia que es lo que busca este modelo. Lo mismo ocurre con el factor tiempo, pues mientras los valores se van alejando de 7 min, la eficiencia disminuye y al acercarse incrementa.

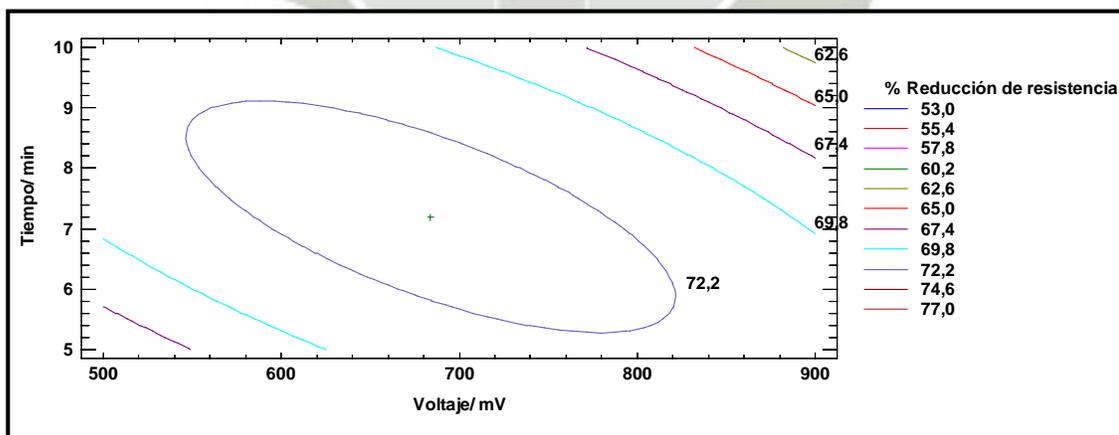


FIGURA 30. Superficie de respuesta estimada de % Reducción de resistencia para la polimerización de PPy.

Los datos de optimización se observan en la **TABLA 8**, en la cual observamos una polimerización óptima aplicando un voltaje de 683,8 mV durante 7,2 min, para obtener un valor máximo de 73% de reducción de resistencia.

TABLA 8. Datos de optimización de % reducción de resistencia.

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|-------------|------|------|--------|
| Voltaje/ mV | 500 | 900 | 683,8 |
| Tiempo/ min | 5 | 10 | 7,24 |

4.3.ELABORACIÓN DE ELECTRODO HÍBRIDO PPy/Fe₃O₄.

La **FIGURA 31** nos presenta el cronoamperograma de electropolimerización de polipirrol en presencia de las nanopartículas de Fe_{3-x}O₄, observando el mismo comportamiento de corriente a los ensayos realizados en la optimización. La formación de la doble capa por el pico de corriente, presente en los primeros milisegundos del ensayo, se puede apreciar notablemente. Luego, ocurre un aumento progresivamente de corriente debido a los procesos de oxidación del monómero, que tiene lugar en la interface electrodo/electrolito. Posteriormente, continúa con crecimiento del polímero sobre nuestro electrodo de fieltro de carbono. Indicando la no existencia de una sobreoxidación la capa polimérica.

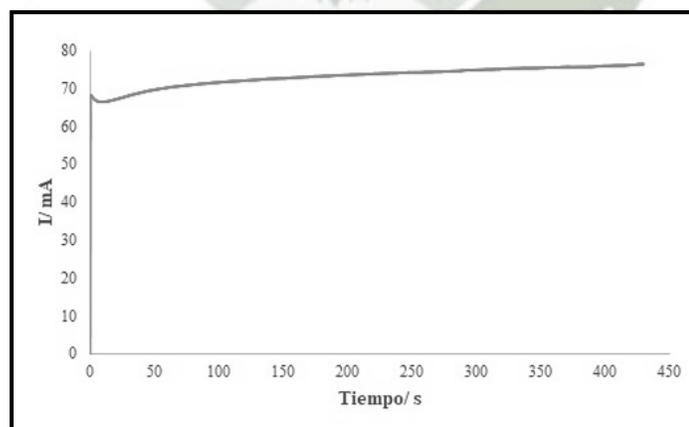


FIGURA 31. Cronoamperograma de polimerización de polipirrol/Fe₃O₄, a 684 mV vs. Ag/AgCl durante 7.2 min.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS.

4.4.1. Caracterización física.

En la **FIGURA 32** se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), cada una con su respectivo análisis de composición elemental de superficie mediante la espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS) (Anexo **TABLA A3-A5**). En **a)** se puede apreciar las fibras de carbono que componen el fieltro, presentándose como filamentos largos, lisos, de forma cilíndrica y dispersas al azar con espacios entre ellos, siendo estas características diferenciadas de otros materiales, lo que conduce a sus diversos parámetros estructurales y físicos (27). El análisis químico elemental da un valor de composición de 100% de carbono del material de fieltro de carbono, sin presentar impurezas.

4.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por Microscopía electrónica de barrido (EDS).

En **b)** nos muestra el material de fieltro de carbono polimerizado por cronoamperometría (683.8 mV vs. Ag/AgCl por 7.2 min). En esta micrografía observamos que la superficie del electrodo de fieltro de carbono fue modificada por capas poliméricas de polipirrol, pues se obtuvo una estructura globular con una morfología clásica de cloroflor, la cual ha sido obtenida por algunos autores (90, 91).

Por otro lado, el análisis elemental del material presenta los compuestos de carbono (68.95 %) y nitrógeno (6.89 %) presente en la cadena polimérica del polipirrol. Además, hay una alta concentración de yodo (15.97 %), debido a que éste es el ion dopante utilizado en éste trabajo. El yodo se comporta como un semiconductor intrínseco o extrínseco con características tipo n o p en la cadena polimérica del polipirrol. Cuando un polímero se trata con yodo, la cadena del polímero se oxida, obteniendo una carga positiva, mientras que el yoduro forma el contraión. El resultado con yodo como ión

dopante resulta de un valor de conductividad mayor que los materiales poliméricos habituales (92).

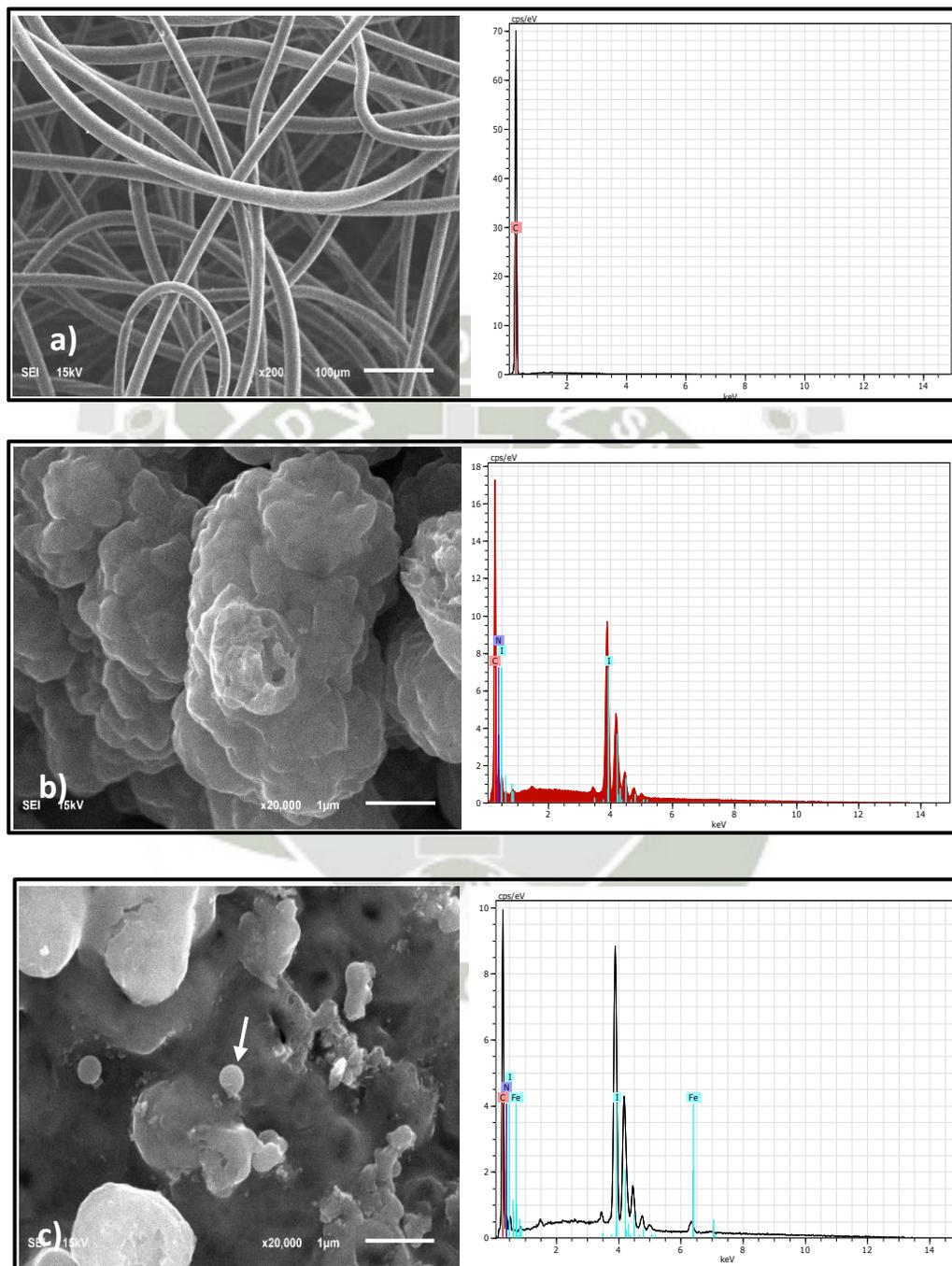


FIGURA 32. Micrografía SEM y Análisis EDS **a)** Filtro de carbono (x200), **b)** Filtro polimerizado con PPy (x20K) y **c)** Filtro recubierto con PPy/Fe₃O₄ (x20K).

Por último, en **c)** se muestra la micrografía de la modificación del fieltro de carbono con PPy/ $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Donde se observa una diferencia en la morfología respecto al fieltro modificado sólo con PPy, pues se aprecian pequeñas esferas fijadas sobre la superficie del electrodo. Además, se observa que estas esferas se encuentran recubiertas por la película polimérica, lo cual indica la posible inmovilización de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sobre nuestro material. Dado que, las nanopartículas magnéticas obtenidas bajo el mismo método de síntesis utilizado en este trabajo, presenta una estructura quasi esférica (73).

Así mismo, a través del análisis químico elemental, confirmamos la presencia de hierro sobre la superficie del electrodo, sin embargo éste valor es mínimo (2.4 %). Por lo que un análisis Mössbauer sería necesario para la determinar la presencia de Fe^{+2} y Fe^{+3} .

4.4.1.2. Espectrometría Infrarroja (IR).

Al hacer el análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR) (**FIGURA 33**), el espectro del depósito obtenido en el experimento, presenta casi todas las bandas características para el PPy ubicadas a $1650\text{-}1029\text{ cm}^{-1}$ (93).

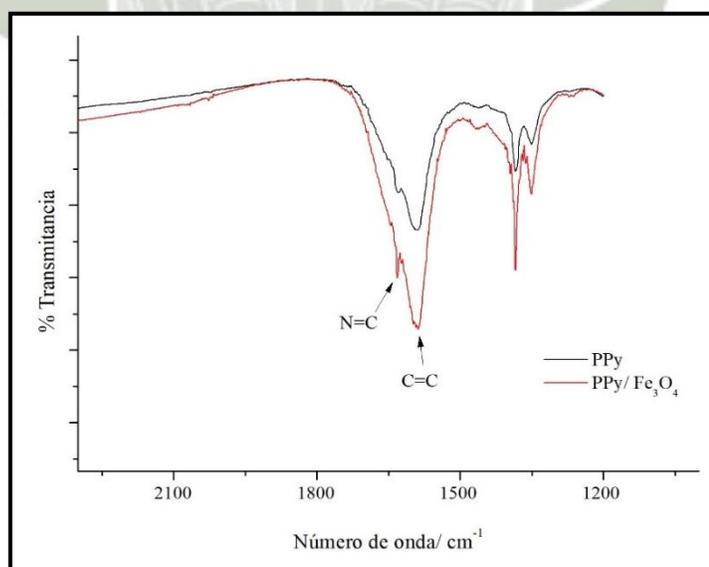


FIGURA 33. Espectroscopía infrarrojo de electrodos modificados con PPy y PPy/ Fe_3O_4 .

El pico a 1630 cm^{-1} correspondería al estiramiento del enlace de vibración de $\text{N}=\text{C}$ del anillo de polipirrol (94). Sin embargo, algunos picos se encuentran desplazados hacia números de ondas mayores. Encontrando una banda de vibración de estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ en el pico de 1580 cm^{-1} . Luego, se observa un pico a 1350 cm^{-1} , probablemente se debe a las vibraciones de $\text{C}-\text{H}$ correspondiente a la relajación de los anillos de polipirrol; y por último, la banda del anillo de pirrol $\text{C}-\text{N}$ se daría a 1460 cm^{-1} (93, 94).

Además, se pudo observar la señal de carbono con cierta interacción con hierro, dando una intensidad mayor y un pequeño desplazamiento de las bandas en presencia y ausencia de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Este desplazamiento resultaría de la existencia de la interacción $\text{PPy}-\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ que modifica las propiedades del PPy. Sin embargo, por la antigüedad de la muestra la señal se deba al deteriorado el recubrimiento de polipirrol.

4.4.1.3. Espectroscopía Mössbauer

Esta técnica es la más sensible para la detección de hierro y la presencia de una señal es indicativo de que la muestra analizada contiene hierro. La **FIGURA 34** corresponde a la muestra de nuestro electrodo híbrido $\text{PPy}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ que exhibe una muy baja absorción

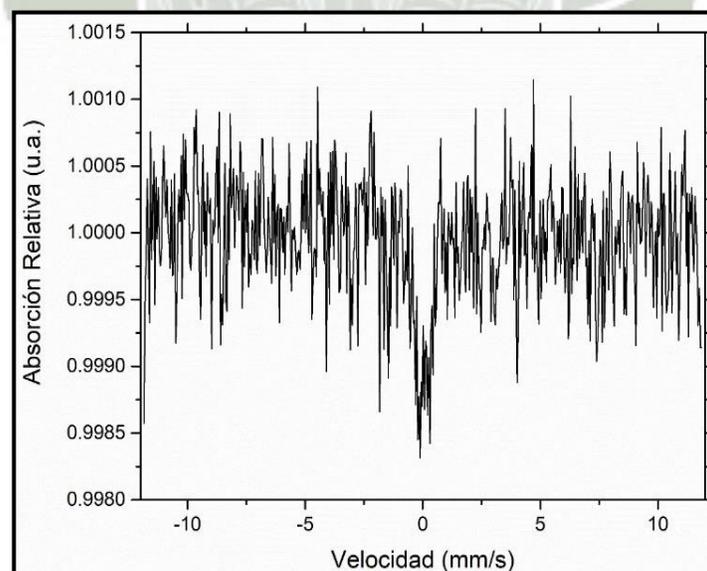


FIGURA 34. Espectro Mössbauer de fieltro de carbono modificado con $\text{PPy}/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Mössbauer, inferior al 0.15%. La muestra estuvo midiéndose durante tres (03) semanas, obteniendo la presencia de un doblete que difícilmente se puede diferenciar. Este resultado se debe a que la muestra contiene hierro en muy baja concentración; además, al probable efecto de apantallamiento debido al recubrimiento de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con el polímero conductor en la respuesta magnética, tal que no se pudo realizar un ajuste de los datos experimentales.

Por lo tanto, no se puede determinar con certeza si existe la presencia de hierro (II o III) soportadas en nuestra matriz. Más si, la presencia de hierro por la respuesta magnética de la muestra. Estos resultados nos indican que podría existir una dificultad al momento de aplicar el electrodo en procesos electro-Fenton, ya que el catalizador se encuentra en muy bajas concentraciones.

4.4.2. Caracterización electroquímica.

4.4.2.1. Voltametría cíclica.

La **FIGURA 35** nos muestra las curvas de voltametría cíclica evaluando el potencial de oxidación de la película polimérica sobre el fieltro de carbono y su variación debida a la incorporación de las nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

El voltograma del fieltro de carbono sin modificar presentó una señal de intensidad con un pico de oxidación a los 800 mV, probablemente debido a la presencia de hidroxilos (OH) por el tratamiento previo recibido con etanol. Sin embargo, esta intensidad de respuesta es muy pequeña resultando insignificante cuando lo comparamos con la de los fieltros modificados con PPy y PPy/ $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

El electrodo de fieltro de carbono modificado con PPy presentó una curva con una señal de oxidación y dos señales de reducción. El pico de oxidación a 0.58 V y de reducción a 0.56 V, representarían al par redox I_2/I^- , ya que se encuentra muy cercano al valor de

su potencial estándar de reducción. Además, el pico de reducción a 0.21 V pertenecería a la capa polimérica de PPy, siendo un pico no reportado. Sin embargo, el electrolito utilizado como agente dopante afecta la estructura final de la película. Por lo tanto, el yodo, como agente dopante, influiría, no solo en el rendimiento electroquímico, sino también en el comportamiento electroquímico de las películas cuando se exponen a una solución electrolítica, proporcionando películas de polipirrol con diferentes respuestas voltamétricas.

Por otro lado, la presencia de $\text{Fe}_3\text{-xO}_4$, en la modificación de nuestro electrodo, presentó señales de respuesta similares a los electrodos modificados sin su presencia. Se observa una mayor respuesta en intensidad en todo el ciclo. Además, se revela un nuevo pico de reducción a -0.1 V. Indicando que la modificación con magnetita cambia las características de los depósitos formados previamente. No se logró evidenciar picos de óxido-reducción de hierro, debido probablemente a que la corriente capacitiva enmascaró esa respuesta.

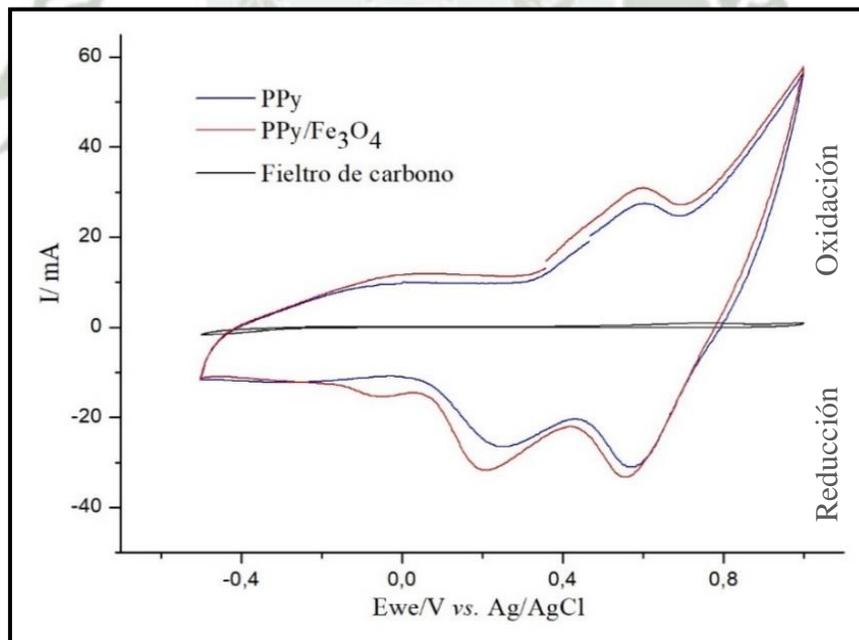


FIGURA 35. Voltametría cíclica de fieltro de carbono y fieltros modificados con PPy y PPy/Fe₃O₄. Condiciones de en 0.1 M de KCl a 10 mV.s⁻¹.

4.4.2.2. Área Electroactiva.

El área electroactiva de los diferentes electrodos modificados fue determinado mediante voltametría cíclica. La **FIGURA 36** presenta los resultados realizados al material de fieltro de carbono. Los voltagramas se realizaron a un rango de 10-70 mV.s⁻¹. El ploteo de datos de corriente máxima anódica (I_{pa}) con Scan rate^{1/2} nos registró una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.999 y una pendiente de 1.7827.

El área electroactiva fue de 481.9 ± 14 cm², lo cual indica un gran incremento comparado con su área geométrica de 7.8 ± 0.2 cm² (datos en anexo **TABLA A7**). La razón, de ésta diferencia significativa, es que el área geométrica se determinó sin tomar en cuenta en área de la fibra cilíndrica que compone el fieltro, ni de los microporos, ni macroporos formados por su dispersión al azar (27).

Así mismo, se encontró una relación de corriente máxima anódica y corriente máxima catódica (I_{pa}/I_{pc}) cercana a 1 a velocidades de barrido menores, mientras que a velocidades superiores fue cercano a 2.4. Lo que sugiere que, en las primeras etapas de velocidad las corrientes se rigen principalmente por difusión interna del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ atrapado dentro de la matriz del fieltro de carbono, y que a velocidades más altas las corrientes se vuelven dominantes por el proceso de transferencia de masa hacia la superficie exterior del electrodo (95, 96).

Por lo tanto, la difusión externa de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hacia el electrodo así como la difusión interna dentro de la matriz de fieltro de carbono contribuyen significativamente a las corrientes observadas.

Además, se evaluó la reproducibilidad de las mediciones realizadas con diferentes electrodos de fieltro de carbono (Anexo **TABLA A6**), se obtuvieron valores inferiores al 4% de DSR, para las corrientes máximas anódicas en los 7 electrodos diferentes, demostrando así una buena homogeneidad de los valores. Por lo tanto, el procedimiento

de elaboración del electrodo de fieltro de carbono fue fiable, además se pudo obtener respuestas voltamperométricas reproducibles con diferentes electrodos tratados de la misma manera.

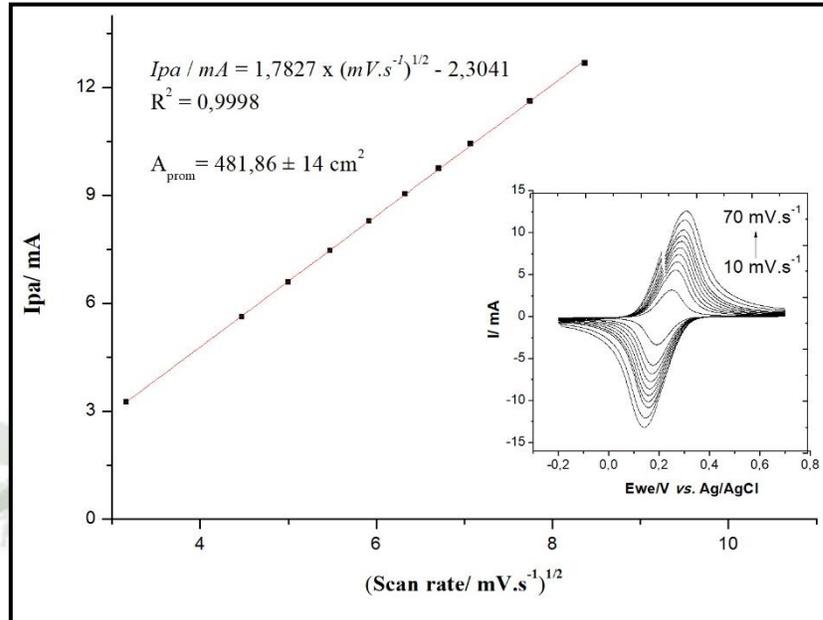


FIGURA 37. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de fieltro de carbono en 0.1 M KCl y 0,5mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes velocidades de barrido.

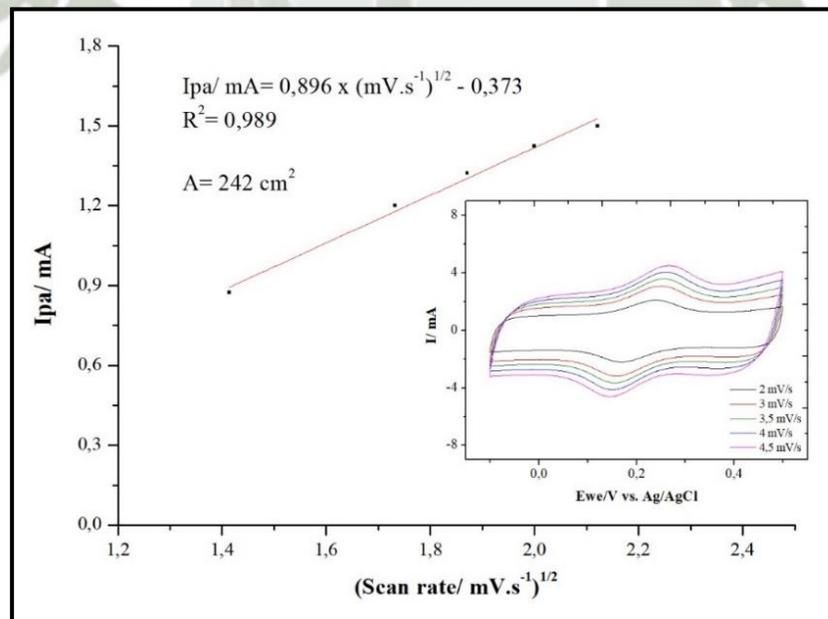


FIGURA 36. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de fieltro modificado con PPy en 0.1 M KCl y 0.5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ a diferentes velocidades de barrido.

Por otro lado, se evaluó el área electro activa del fieltro modificado con PPy (**FIGURA 37**). Se determinó un área electroactiva de 242 cm^2 , a partir del valor de la pendiente de 0.896, con un coeficiente de correlación de 0.989. Así mismo, el proceso fue controlado por difusión, presentando una relación de I_{pa}/I_{pc} 1.3 a velocidades bajas y de 3 a velocidades altas (95).

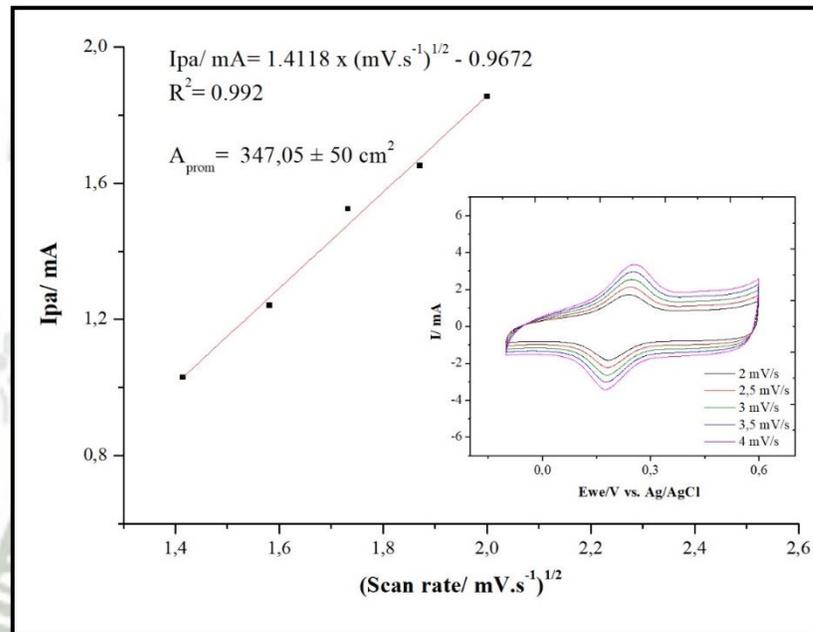


FIGURA 38. Área superficial electroactiva por voltametría cíclica de fieltro modificado con PPy/ Fe_3O_4 en 0.1 M KCl y 0.5 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a diferentes velocidades de barrido.

Por último, se evaluó el área electro activa del fieltro modificado con PPy/ Fe_3O_4 (**FIGURA 38**). El valor del área electroactiva fue de $347.05 \pm 50 \text{ cm}^2$ y de la pendiente fue de 1.4118 con un coeficiente de correlación de 0.992 (ver anexo **TABLA A8**). Se observa un aumento de área con respecto al fieltro polimerizado sin la presencia de Fe_3O_4 , lo cual indicaría que su presencia tuvo una influencia favorable en el electrodo. Sin embargo, comparado con el valor del fieltro de carbono sin modificar, la disminución del área debido a la dificultad de que la molécula sonda llegue al electrodo a causa del polimero, sigue siendo probable. Además, la relación de I_{pa}/I_{pc} 1.2 a velocidades bajas y de 2.7 a velocidades altas indica que el proceso también es controlado por difusión.

Los voltagramas en los fieltros modificados fueron realizados a velocidades de barrido muy lentas, para así disminuir la corriente capacitiva. Esta corriente capacitiva, o también llamada corriente no faradaica, es la respuesta al cargado de la interfase electrodo/electrolito. En principio, en éste tipo de corrientes, se da la llegada de los primeros electrones, los cuales no sienten repulsión, generando que la corriente sea alta. Pero luego, los electrones que van llegando después sienten repulsión de los que se encuentran aún en la interfase, ocasionando la caída de la corriente, tendiendo a cero. En consecuencia, al haber realizado un barrido a velocidades muy rápidas nos encontrábamos midiendo la corriente en la parte alta. Por el contrario, al realizar el barrido a velocidades lentas, logramos ver los picos oxido-reducción de la molécula sonda, pues la corriente capacitiva a estas velocidades primero llega al máximo y posteriormente disminuyen.

Por lo tanto, a velocidades altas sólo se observa el cargado de la doble capa interfase/electrolito produciendo más corriente que la reacción ferri/ferro, enmascarando así la respuesta oxido-reducción de la molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. La capacidad aún se puede observar en las gráficas presentadas, identificado en la no existencia de una línea base, esta capacidad es debido a que el polipirrol es un capacitor por excelencia.

4.4.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

En la **FIGURA 39** observamos los diagramas de Nyquist que grafican la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$) en el eje de las ordenadas, el cual indica la capacitancia del material, frente a la parte real (Z') en el eje de las abscisas, el cual indica la resistencia real del material.

Debido a que el objetivo de nuestro trabajo es encontrar un material que permita un mejor flujo de electrones a través de la interfase electrodo/electrolito, nos centraremos en la resistencia real. En el gráfico se puede observar una clara disminución de la resistencia de los electrodos modificados con respecto al fieltro sin modificar. Puesto

que, la fibra polimérica sobre el fieltro de carbono ha añadido sus propiedades conductoras al material.

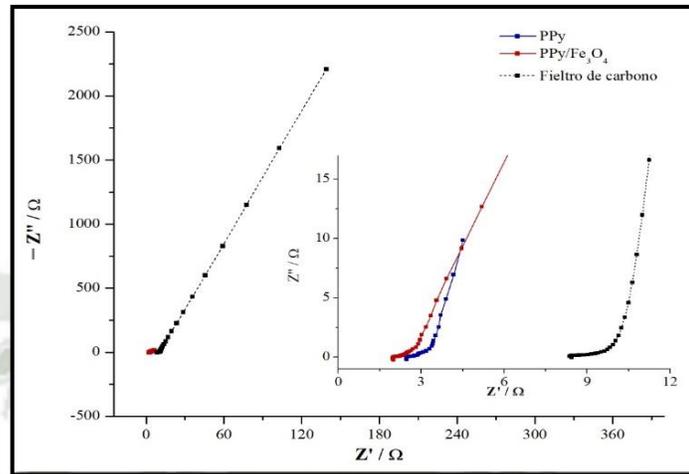


FIGURA 39. EIS diagrama de Nyquist del fieltro de carbono, Feltro modificado con PPy y PPy/Fe₃O₄ en 0.1 M KCl.

Por otro lado, a pesar que el fieltro de carbono presenta una gran área electroactiva, su resistencia es tan alta que afectaría a nuestro sistema. En contraste, los electrodos modificados disminuyeron esa resistencia, indicando que el área no fue un parámetro determinante para la elección de un electrodo. La resistencia y capacitancia se determinaron a partir de la siguiente fórmula: $Cs = \frac{1}{2\pi fz}$ (Cs = capacitancia, $\pi = 3.142$, f = frecuencia máxima y z = resistencia).

TABLA 9. Resistencia, capacitancia y área electroactiva de terminada a electrodos sin modificar y modificados.

| Ensayos | Resistencia (ohm) | Capacitancia (faradio/f) | Área electroactiva (cm ²) |
|--|-------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Feltro de Carbono | 9.297 | 7.80E-04 | 481.9 |
| PPy | 2.674 | 2.204 | 242.0 |
| PPy/Fe₃O₄ | 2.056 | 1.033 | 347.1 |

Observamos, en la **TABLA 9**, que las modificaciones al fieltro de carbono con un polímero conductor y un óxido metálico cambiaron sus propiedades. Por lo tanto, estos electrodos elaborados podrían ser aprovechados en diversas aplicaciones, según los objetivos de cada investigador.

4.5. TRATAMIENTO DE EN UN EFLUENTE TEXTIL.

4.5.1. Rojo reactivo 195 (RK3BS).

La **FIGURA 40** muestra la evaluación a diferentes pH del colorante rojo reactivo 195, sin observar ningún cambio en la longitud de onda, pues permaneció constante tras la variación del pH. Aceptándose como apropiado el empleo de la técnica de espectrofotometría para el seguimiento de la decoloración, debido a que durante el proceso de aplicación se podrían generar productos que varíen el pH.

La **TABLA A9**, ubicada en anexo, presenta los datos de calibración del colorante rojo reactivo 195. Presentando un coeficiente de correlación de 0.998.

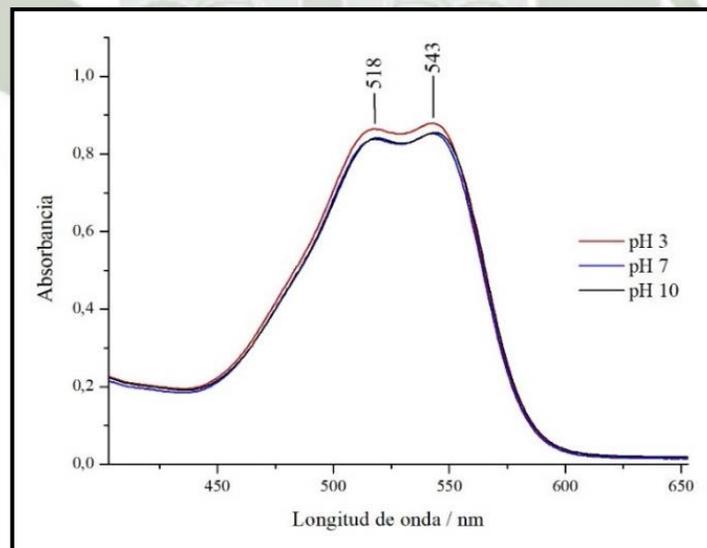


FIGURA 40. Barrido espectral de 50 mg.L^{-1} de Rojo reactivo 195, desde 300 nm a 650 nm variando el pH.

4.5.2. Diseño electroquímico.

La **FIGURA A 2**, ubicada en anexo, nos muestra el sistema electroquímico montado para el proceso de electro-Fenton, en el cual el electrodo elaborado se usó como electrodo catódico y un alambre de platino como electrodo anódico. Además, se añadió un flujo de aire al sistema, como fuente de O_2 , muy cercano al electrodo catódico para que permita su reducción a H_2O_2 . Todos los procesos fueron evaluados a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.3. Diseño experimental.

Se realizó un diseño experimental para evaluar nuestro electrodo en diferentes condiciones variando el pH, la concentración de electrolito y voltaje aplicado al sistema, los cuales serían factores importantes en su desempeño como cátodo en un sistema electro-Fenton. El diseño de la matriz experimental se encuentra en anexo **TABLA A10**, además de los resultados de la respuesta estudiada, que en nuestro caso fue el porcentaje de eficiencia de remoción, variando entre un 76 - 97% de eficiencia a los 90 min.

Efectos principales.

La **FIGURA 41** nos muestra los efectos principales en la respuesta de % de eficiencia de remoción en el nivel bajo y alto de cada factor, analizados individualmente. Con respecto al factor concentración de Na_2SO_4 , su incremento presenta un efecto positivo, pues se observa un aumento en el porcentaje de remoción a medida que las concentraciones se encuentran a niveles mayores. La razón radica en que el electrolito mejora la conductividad de la solución, y acelera la transferencia de electrones, beneficiando así la reacción electro-Fenton (2).

Las investigaciones indican que el aumento del electrolito soporte a concentraciones altas conduce a un incremento en la eficiencia del sistema electro-Fenton. Zhou *et al.*, informaron que a mayor concentración de Na_2SO_4 , la densidad de corriente aumentaba,

lo que resultó en una producción más rápida y mayor de H_2O_2 , y por lo tanto, incrementó la eficiencia del sistema electro-Fenton (97). Sin embargo, Mounia y Djilali evaluaron concentraciones de 0.05 a 0.9 M de Na_2SO_4 en pH 3, resultando un efecto débil en la electrogeneración del H_2O_2 , por lo tanto, no tuvo efecto en el sistema (57). Por otra parte, Beqqal *et al.*, evaluaron dos tipos de electrolitos soporte NaCl y Na_2SO_4 , en un sistema electro-Fenton y observaron una tasa de degradación más rápida en presencia de Na_2SO_4 que en la de NaCl (98).

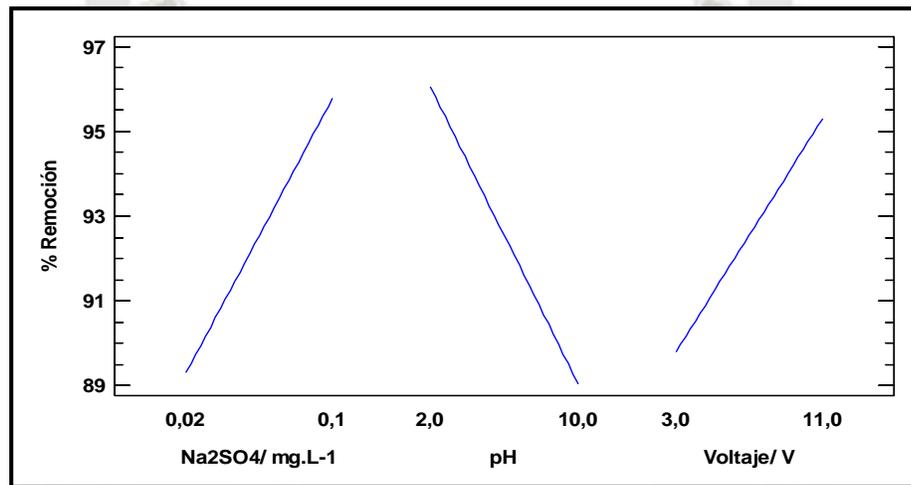


FIGURA 41. Efectos principales para en el porcentaje de eficiencia de remoción.

Por otro lado, el factor de pH nos muestra un efecto negativo, pues la respuesta presenta una tendencia a disminuir a medida que el pH se hace básico. Esto debido a que, el H_2O_2 es inestable y se descompone rápidamente en oxígeno y agua a pH mayores a 5, lo que ocasionaría la pérdida de su poder de oxidación. Además, altos niveles de pH da lugar a la desactivación de la acción catalítica de los iones Fe^{2+} por la formación de complejos de hidróxido férrico, conduciendo a la reducción de la producción de radicales hidroxilo, y por lo tanto, la disminución de la eficiencia del sistema electro-Fenton (47, 99).

En contraste, a pH ácidos, el sistema presenta valores de eficiencia superiores, debido a que esos niveles de pH favorecen la producción de H_2O_2 , que consecuentemente, resulta de una alta eficiencia del sistema. Los sistemas Fenton homogéneos trabajan con alta

eficiencia a valores de pH en un rango de 2-4, lo cual nos permite deducir que probablemente nuestro sistema está regido bajo este tipo de reacciones homogéneas debido a la liberación del hierro a la solución (2).

Por último, se puede observar el efecto positivo del aumento del voltaje, pues al aplicar potenciales mayores, aceleraría la transferencia de electrones y promover la reacción de reducción de oxígeno para la electrogeneración de H_2O_2 en el cátodo. Además, favorecería la electrogeneración del ion ferroso por reducción catódica del ión férrico (20, 25, 26).

Por lo tanto, al elevar los valores de voltaje incrementamos la eficiencia de la reacción Fenton en cadena. Sin embargo, un gran aumento elevado de voltaje no parece favorable, pues se establecen reacciones de competencia en el cátodo y en el ánodo, como la producción de oxígeno y gases de hidrógeno, y consecuentemente la caída de la eficiencia (30, 31).

Interacción de efectos entre factores.

La interacción de los efectos de los factores evaluados nos podría dar un modelo que se ajuste mejor a la realidad, pues estos factores pueden depender de la modificación de uno u otro, en niveles bajos y altos. En la **FIGURA 42** las interacciones son mostradas observando la influencia de un factor sobre el otro en la eficiencia del sistema.

Las interacciones de Na_2SO_4 -pH y pH-Voltaje presentan líneas de efectos no paralelas, por lo tanto, afectan altamente la eficiencia de sistema. En la primera interacción podemos observar que a medida que la concentración de Na_2SO_4 va en aumento, la eficiencia de remoción va incrementando a tasas diferentes según el pH aplicado. El pH a nivel bajo (pH 2) y alto (pH 10) presentan tasas de crecimiento de 2% y 13%, respectivamente. La probabilidad a que lleguen a un punto de equilibrio donde ambos se encuentren en la máxima eficiencia podría darse en medida del aumento del electrolito

soporte. Por otro lado, el comportamiento de la interacción de pH-Voltaje genera un decaimiento en la eficiencia de remoción a tasas de 4% y 10%, cuando se aplican voltajes altos y bajos, respectivamente, según va aumentando el pH.

Los resultados indican que nuestro sistema puede trabajar en niveles, tanto de pH ácido como, básico. Los valores de alta eficiencia, en ambos casos, indican que nuestro sistema emplea un mecanismo de catálisis heterogénea, logrando que nuestro electrodo híbrido PPy/Fe₃O₄ pueda trabajar en amplios rangos de pH. Probablemente, debido a la posición estable de Fe⁺³ en la estructura de la Fe_{3-x}O₄, lo cual, impida la generación de precipitados de Fe(OH)₃ a pH básicos, por lo tanto la pérdida de la actividad catalítica y como consecuencia la eficiencia de remoción (31).

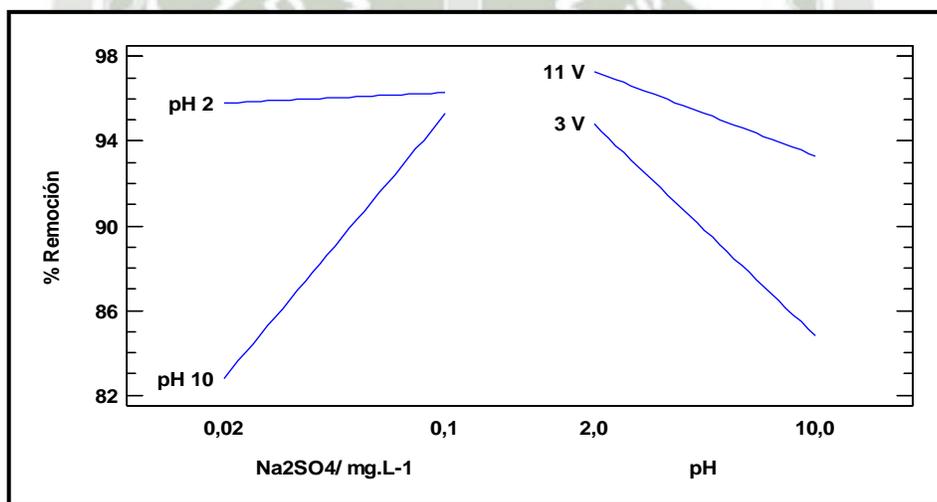


FIGURA 42. Interacción de Concentración de Na₂SO₄ (mg.L⁻¹), pH y voltaje (V) para % de remoción de colorante Rojo reactivo 195.

Además, la Fe₃O₄ presenta una rápida transferencia de electrones entre el ión ferroso y férrico en los sitios octaedrales cuando son inmovilizadas en el cátodo, lo cual, lograría mantener una gran estabilidad al sistema (30). Así mismo, la maghemita (γ-Fe₂O₃), que probablemente también se encuentre en nuestro sistema, se reduzca constantemente en la superficie del cátodo, para la generación continua de Fe⁺² y continuar con el proceso de catálisis sin perder eficiencia en la remoción del colorante (20, 25, 26).

Los reportes de trabajos a amplios rango de pH son pocos, sin embargo aportan mucho para los mecanismos aún en discusión. Por citar un ejemplo, Es'haghzade et al., emplearon nanopartículas de Fe_3O_4 para la remoción de un colorante azo a rangos de pH de 3-11. Los resultados mostrados por los autores revelan que a pH básico la eficiencia del colorante fue similar al momento de trabajar con pH 3 (31).

Además, la evaluación de electrodos catódicos, con inmovilización de minerales de hierro ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$), a amplios rangos de pH (3-9) fueron evaluados por Zhao et al., obteniendo una eficiencia de remoción del 90% a los 120 min. Sin embargo, cuando el pH incrementó a 10 la eficiencia declinó rápidamente (23). Por otro lado, Zhang et al., evaluaron sistemas con el uso Fe_3O_4 inmovilizadas en un electrodo catódico rotatorio a un rango de pH de 2-7, con los cuales lograron la degradación de tetraciclina a un 81.3 y 94%, a pH de 2 y 3, respectivamente. Mientras que, a pH de 7 obtuvieron una eficiencia cercana a 67.2% (30).

El modo de como empleemos nuestro sistema dependerá los costos operacionales que podrían causar si se trabaja bajo ciertas condiciones, tanto de pH, Voltaje y concentración de electrolito.

Análisis de varianza (ANOVA)

La **TABLA 10** muestra el análisis de varianza para los ensayos realizados, en el cual los efectos principales y la interacción de efectos que tienen valores de $p < 0.05$ se consideran potencialmente significativos. Esto indica que la concentración de Na_2SO_4 y pH representan efectos significativos al sistema.

Por el contrario, el voltaje y las interacciones Na_2SO_4 -pH y pH-Voltaje no influyen mucho en el sistema. Esto se puede explicar por el hecho de que el mecanismo de iniciación del radical requiere poca energía de activación (100).

TABLA 10. Análisis de Varianza para el % de remoción de Rojo reactivo 195.

| Fuente | Suma de Cuadrados | Gl | Cuadrado Medio | Razón-F | Valor-P |
|---------------------------------------|-------------------|----|----------------|---------|---------------|
| A:Na₂SO₄ | 84.5 | 1 | 84.5 | 7.32 | 0.0425 |
| B:pH | 98.0 | 1 | 98.0 | 8.49 | 0.0333 |
| C:Voltaje | 60.5 | 1 | 60.5 | 5.24 | 0.0707 |
| AB | 72.0 | 1 | 72.0 | 6.24 | 0.0547 |
| BC | 18.0 | 1 | 18.0 | 1.56 | 0.2671 |
| Error total | 57.7273 | 5 | 11.5455 | | |
| Total (corr.) | 390.727 | 10 | | | |

Ajuste del Modelo

El ajuste del modelo se verificó mediante el coeficiente de correlación R^2 , que mientras su valor se acerque a la unidad, mejor predice el modelo la respuesta. Nosotros obtuvimos un valor de R^2 de 0.852 y un R^2 ajustado de 0.705. Esto indica que el modelo, así ajustado, explica el 85.2% de la variabilidad en el porcentaje de remoción del colorante Rojo reactivo 195. Además, el valor de R^2 ajustada, el cual es el más adecuado para comparar modelos con diferente número de variable independientes fue del 70.5%.

Los resultados indican que probablemente existan factores internos o externos, que no podemos controlar, los cuales interfirieron en nuestros resultados. Uno de ellos sería la aplicación de un flujo de aire por medio de una bomba de pecera, resultando no ser tan estable encada ensayo realizado. Las condiciones de reacción óptimas para el porcentaje de remoción de colorante Rojo reactivo 195 son presentadas en la **TABLA 11**.

Meta: maximizar % decoloración

Valor óptimo = 99.5455

No obstante, se decidió trabajar con un voltaje de 7 V, pues éste factor no tuvo una influencia significativa en el sistema. Así mismo, el objetivo del proyecto se centra en el desarrollo de un sistema económico con el uso de poca energía para el tratamiento de un efluente textil.

TABLA 11. Valores de optimización para factores en respuesta a % de remoción de Rojo reactivo 195

| Factor | Bajo | Alto | Óptimo |
|---|-------------|-------------|---------------|
| $[\text{Na}_2\text{SO}_4]/\text{mg.L}^{-1}$ | 0.02 | 0.1 | 0.1 |
| pH | 2.0 | 10.0 | 10.0 |
| Voltaje/ V | 3.0 | 11.0 | 11.0 |

4.5.4. Degradación de un efluente textil.

El colorante azo Rojo 195 fue empleado como modelo de efluente textil en este trabajo. El proceso de degradación se realizó bajo las condiciones óptimas determinadas en el diseño experimental. Por lo tanto, la degradación se realizó a concentración de Na_2SO_4 de 0.1 mg.L^{-1} , pH de 10 y a un voltaje de 7 V.

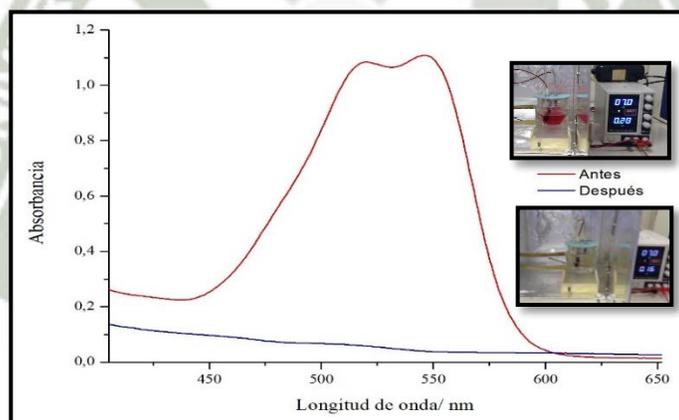


FIGURA 43. Barrido espectrofotométrico antes y después del tratamiento del colorante Rojo reactivo 195.

La **FIGURA 43** nos muestra un barrido espectrofotométrico antes y después del proceso de remoción del colorante Rojo reactivo 195. Observando como la intensidad de la absorbancia de la banda de 518 nm y 453 nm de las soluciones del colorante azoico examinada disminuyó después de oxidación electro-Fenton hasta desaparecer indicando la destrucción completa de los dobles enlaces $-\text{N} = \text{N}-$ en soluciones a las condiciones indicadas anteriormente.

4.5.4.1. Cinética de degradación.

Se estudiaron dos tipos de modelos cinéticos para el proceso electro-Fenton desarrollado en este trabajo. Para modelar el proceso, avaluamos la cinética de remoción del colorante azoico Rojo reactivo 195 utilizando modelos de primer y segundo orden. Las ecuaciones y los parámetros de los modelos cinéticos de degradación se muestran en la **TABLA 12**.

El coeficiente de regresión obtenido por el modelo cinético de primer orden es mayor que el obtenido con el modelo de segundo orden, demostrando que la degradación del Rojo reactivo 195 empleando el sistema electro-Fenton a pH de 10, concentración de Na_2SO_4 y a 7 V siguió un modelo cinético de primer orden con coeficientes de correlación mayores a 0.99 en las dos concentraciones estudiadas.

Además, la **FIGURA 44** confirma que los datos experimentales, del sistema estudiado, tuvieron un mejor ajuste al modelo de primer orden en comparación con el modelo de segundo orden.

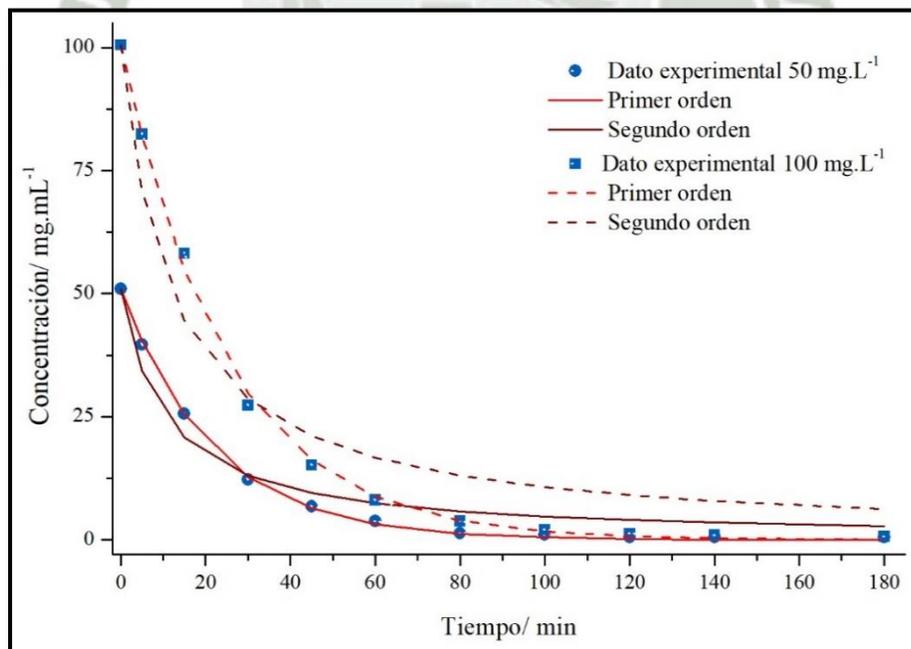


FIGURA 44. Ajuste de modelo cinético de la remoción de Rojo reactivo 195 a concentraciones de 50 y 100 mg.L^{-1} .

Además, los valores de constantes de velocidad de reacción disminuyeron al aumentar la concentración del Rojo reactivo 196 en el sistema. Es así que, la tasa de remoción es más rápida en bajas concentraciones del colorante que a concentraciones más altas, probablemente debido a las cantidades limitadas del catalizador y H_2O_2 para concentraciones más altas del colorante (68). Por lo tanto, como se esperaba el valor de k disminuyó de 0.046 min^{-1} a 0.040 min^{-1} .

TABLA 12. Modelos cinéticos de remoción de colorante Rojo reactivo 195.

| Modelo cinético | Ecuación lineal | Parámetros | Concentración inicial/ mg.L^{-1} | |
|-----------------|-----------------------------|------------|--|--------|
| | | | 50 | 100 |
| Primer orden | $C = C_0 \exp(-kt)$ | k_0 | 0.0461 | 0.0406 |
| | | r^2 | 0.9998 | 0.9992 |
| Segundo orden | $C = \frac{C_0}{1 + kC_0t}$ | k_1 | 0.0018 | 0.0008 |
| | | r^2 | 0.9895 | 0.9856 |

4.5.4.2. Estabilidad y reusabilidad de electrodo híbrido PPy/ Fe_3O_4 .

Nuestros electrodos fueron reusados para evaluar su estabilidad catalítica y eficiencia catalítica durante el tiempo, además de su estabilidad al medioambiente. Varios ciclos de remoción fueron realizados durante tres semanas.

El electrodo se reuso a concentraciones de 50 mg.L^{-1} del colorante azoico de la siguiente manera: los ciclos 1,2 y 3 se realizaron en la semana 1, los ciclos 4 y 5 en la semana 2 y por último los ciclos 6 y 7 se realizaron en la semana 3. Se logró conseguir una tasa de descenso del 2 % a los 120 min y de 0.79 % a los 180 min en el porcentaje de remoción del colorante Rojo reactivo 195 en su uso en las tres semanas (datos en anexo **TABLA A11**).

Por lo tanto, podemos decir que el electrodo elaborado mantuvo su actividad catalítica y su eficiencia catalítica. Como resultado, en la **FIGURA 45** no se observa una disminución notable en la eficiencia de degradación después de los 7 ciclos, lo cual indica que el catalizador de Fe_3O_4 , tiene una excelente estabilidad a largo plazo. Además, el electrodo fue reusado a concentraciones de 100 mg.L^{-1} del colorante azoico, siendo evaluado una vez en cada semana. Se obtuvo una disminución en la tasa de porcentaje de remoción de 0.4 % a los 120 min y de 0.72 % a los 180 min del los ensayos (datos anexo **TABLA A 12**). De tal manera que, la disminución de su actividad catalítica y su eficiencia catalítica no se observa considerable en la **FIGURA 46**.

Aparentemente se observa que hay una mayor conservación del electrodo usado a los 100 mg.L^{-1} , sin embargo, éste se reusó con un menor número de ciclos. La razón de su gran estabilidad, en los ensayos a diferentes concentraciones, podría ser dada por el recubrimiento de las nanopartículas inmovilizadas por el polímero conductor, evitando su liberación a la solución. Además, al intercambio electrónico en los sitios octaédricos de la magnetita ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) obteniendo gran estabilidad y regeneración del catalizador

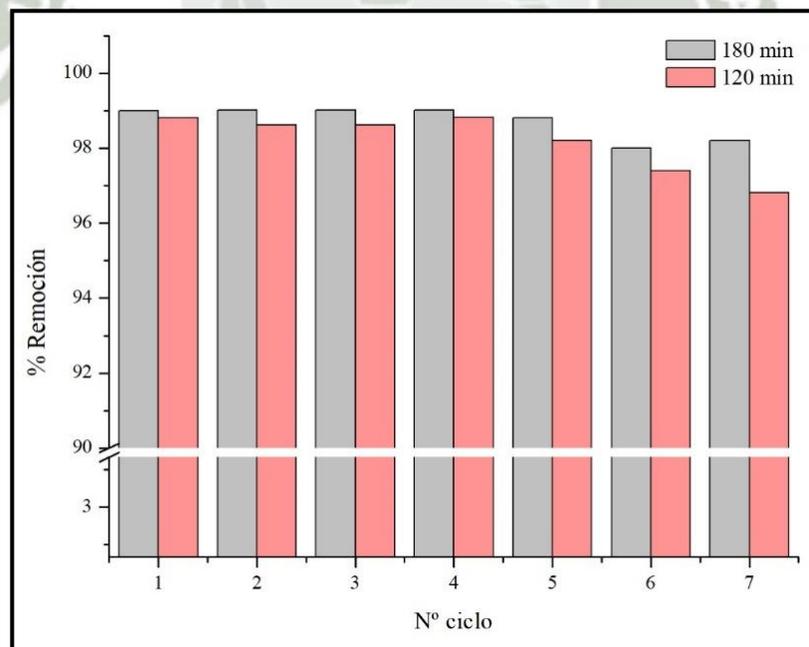


FIGURA 45. Estabilidad y reusabilidad de electrodo híbrido PPy/ Fe_3O_4 en un sistema electro-Fenton para la remoción de un colorante azo a 50 mg.L^{-1} .

para su uso continuo en el sistema durante el tiempo. Lo cual, también evitaría su liberación a la solución electrolítica.

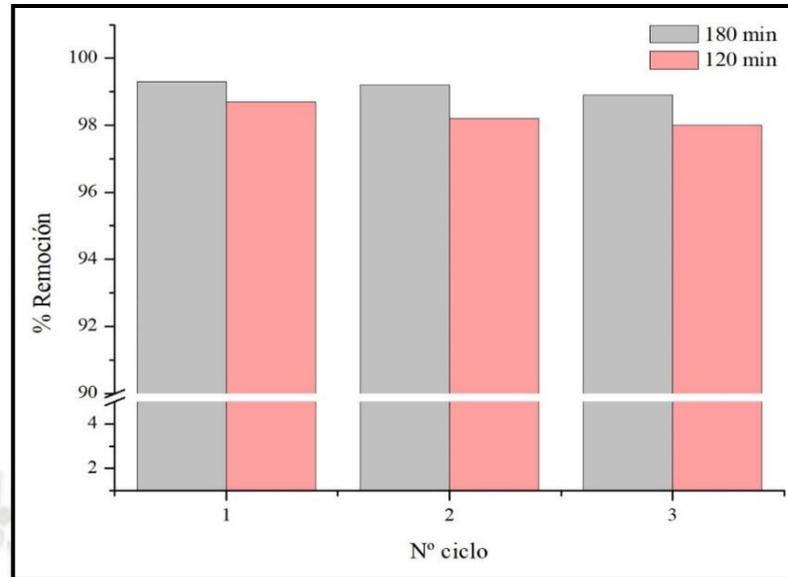


FIGURA 46. Estabilidad y reusabilidad de electrodo híbrido PPy/Fe₃O₄ en un sistema electro-Fenton para la remoción de un colorante azo a 100 mg.L⁻¹.

4.5.4.3. Remoción del colorante en diferentes condiciones electro-Fenton.

Se evaluó el rendimiento de la degradación de Rojo reactivo 195 en varias condiciones. Un sistema blanco, en el cual no se aplicó corriente al electrodo PPy/Fe₃O₄, el siguiente sistema fue aplicando energía y posteriormente se realizó un sistema en el cual no se aplique un flujo de aire. Además, se avaluó en electrodo de fieltro modificado sólo con PPy, para ver si existe una actividad catalítica. Los datos se encuentran en anexo **TABLA A13**.

Los resultados de la **FIGURA 47** nos muestran las tendencias de la degradación del colorante azoico en cada sistema. Claramente podemos observar que en el sistema blanco existe una pequeña remoción del colorante, llegando a ser su porcentaje menor del 2%. La posibilidad a éste pequeño valor, en la remoción, es la existencia de adsorción superficial que podría existir en este tipo de materiales (30). Por otro lado, la remoción

fue del 50.8 % en el sistema sin aplicar un flujo de aire después de la reacción a los 120 min. Este porcentaje se dio debido a que el sistema es capaz de generar H_2O_2 , a partir del O_2 disuelto en la solución.

Sin embargo, su concentración se encuentra limitada, sin lograr un mayor valor del porcentaje de remoción (28). Sumado, a la capacidad del material de fieltro de carbono de adsorber oxígeno en la superficie facilitando así su reducción catódica (3). En el sistema de Ppy sin partículas de hierro en la superficie, obtuvo una eficiencia de remoción del 22.2 %, observando un disminución en el porcentaje de remoción frente al sistema de PPy/ Fe_3O_4 que obtuvo un 98.62%. Por lo que, podemos ver que las partículas de hierro logran incrementar la eficiencia de remoción del colorante azoico por su alta capacidad catalítica.

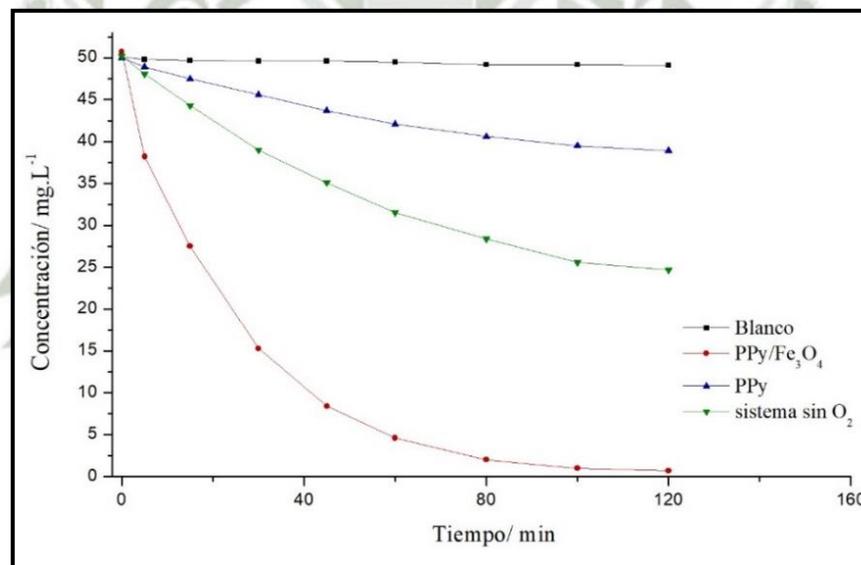
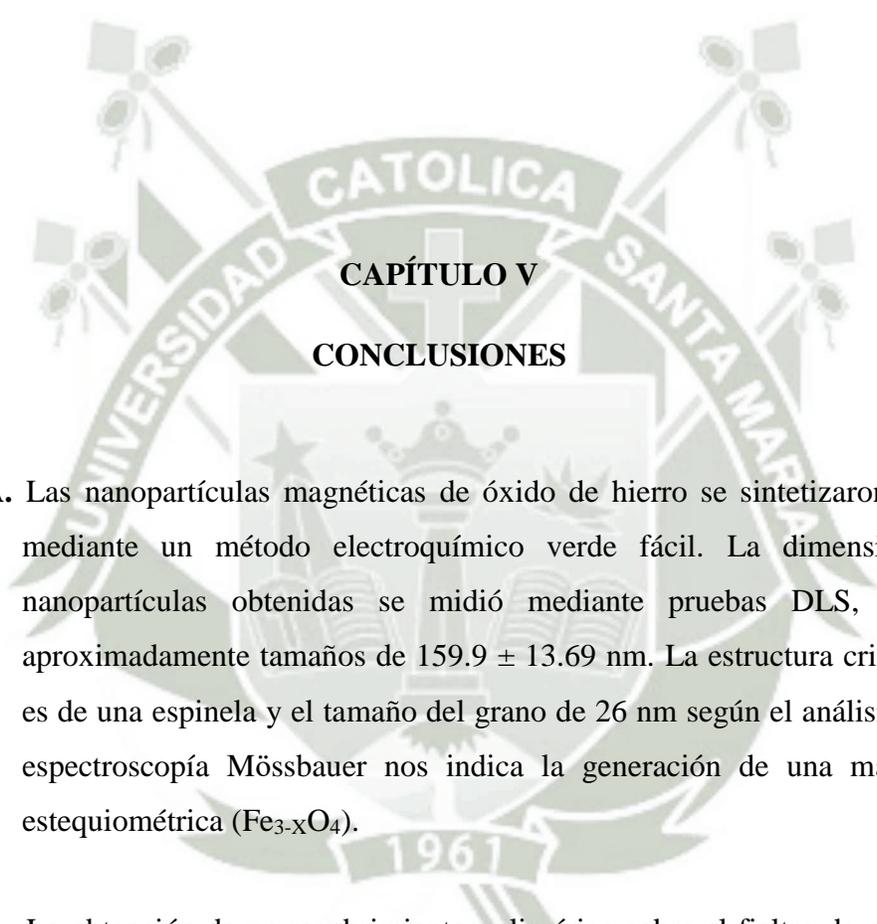


FIGURA 47. Remoción del colorante Rojo reactivo 195 a 50 mg.L^{-1} , en diferentes sistemas electro-Fenton.



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

PRIMERA. Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro se sintetizaron con éxito mediante un método electroquímico verde fácil. La dimensión de las nanopartículas obtenidas se midió mediante pruebas DLS, obteniendo aproximadamente tamaños de 159.9 ± 13.69 nm. La estructura cristalográfica es de una espinela y el tamaño del grano de 26 nm según el análisis XRD. La espectroscopía Mössbauer nos indica la generación de una magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$).

SEGUNDA. La obtención de un recubrimiento polimérico sobre el fieltro de carbono con una resistencia al flujo de electrones se obtuvo con éxito mediante cronoamperometría a voltajes de 683.8 mV y tiempo aplicado de 7.2 min para obtener un valor máximo de 73% de reducción de resistencia del material de partida. El electrodo híbrido polipirrol/ Fe_3O_4 se realizó bajo las mismas condiciones de síntesis.

TERCERA. La caracterización superficial y electroquímica nos indican que los electrodos elaborados híbridos polipirrol/Fe₃O₄ proporcionan una gran área superficial, alta conductividad electrónica, y propiedades mecánicas útiles para llevar a cabo eficazmente el proceso EF. Sin embargo, no se pudo determinar certeza cual sería principal catalizador que actúa en nuestro sistema (Fe⁺²/Fe⁺³), ya que los análisis EDS, sólo advierten bajas concentraciones de hierro en la matriz (2.4%), y el análisis de espectroscopía Mössbauer no confirma con certeza la presencia de Fe⁺² o Fe⁺³, más si la existencia de hierro en la superficie.

CUARTA. El electrodo híbrido polipirrol/Fe₃O₄ presenta actividad electrocatalítica, la cual fue optimizada mediante la variación de factores como voltaje, concentración de electrolito soporte y pH, representando la variación de estos dos últimos efectos significativos al sistema. Se obtuvo un óptimo de Voltaje de 7 V, 0.1 mg.L⁻¹ de Na₂SO₄ y pH de 10 y, lo cual demuestra un rendimiento catalítico de Fenton admirable en un amplio rango de pH. El modelo explica en un 85.2 % (r²) la variabilidad en el porcentaje de remoción del colorante Rojo reactivo 195.

QUINTA. La remoción del colorante Rojo reactivo 195, empleando el sistema electro-Fenton a pH 10, a concentraciones de 0.1 mg.L⁻¹ de Na₂SO₄ y a 7 V sigue un modelo cinético de primer orden con coeficientes de correlación mayores a 0.99. Los valores de constantes de velocidad disminuyeron al incrementar la concentración del colorante azoico de 0.046 min⁻¹ a 0.040 min⁻¹, en 50 mg.L⁻¹ y 100 mg.L⁻¹ respectivamente, debido a las cantidades limitadas del catalizador.

SEXTA. La reutilización y estabilidad de estos electrodos hace que el proceso sea confiable.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFÍA

1. Koh J. Dyeing with Disperse Dyes. *Textil Dyeing* 2011; CCBY 30.
2. Nidheesh PV, Gandhimathi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 2012;299:1.
3. Le TXH, Bechelany M, Cretin M. Advances in Carbon Felt Material for Electro-Fenton Process. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2017. p. 1-29.
4. Friák M, Schindlmayr A, Scheffler M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *Journal of Physics*. 2007;9.
5. Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 2012;93(1):154-68.
6. He J, Yang X, Men B, Wang D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 2016;39(Supplement C):97-109.
7. Kulkarni M, Thakur P. Photocatalytic Degradation of Real Textile Industrial Effluent under UV Light Catalyzed by Metal Oxide Nanoparticles. *Nepal Journal of Science and Technology*; Vol 15, No 2 (2014). 2015.

8. L. B. de Lima, L. O. Pereira, S. G. de Moura, Magalhães F. Degradation of organic contaminants in effluents-synthetic and from the textile industry-by Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ photolysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016:1-8.
9. Ribeiro M, Starling M, Leão M, Costa de Amorim C. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016:1-11.
10. Starling M, Castro L, Marcelino R, Leão M, Amorim C. Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016:1-11.
11. Kant R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. 2012;4 (1):22-6.
12. Singh Z, Chadha P. Textile industry and occupational cancer. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 2016;11(1):39.
13. Ben Mansour H, Houas I, Montassar F, Ghedira K, Barillier D, Mosrati R, et al. Alteration of in vitro and acute in vivo toxicity of textile dyeing wastewater after chemical and biological remediation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012;19(7):2634-43.
14. Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(1):557-72.
15. Miled W, Soula S, Ladhari N. Treatment of Water Soluble Dyes in Real Textile Wastewater by Fenton's Process. *International journal of Scientific Research y Engineering Technology*. 2015;3 (2):102-6.
16. Tisa F, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Management*. 2014;146:260-75.
17. Blanco J, Torrades F, Morón M, Brouta-Agnésa M, García-Montaño J. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile

- wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*. 2014;240:469-75.
18. Brillas E, Garcia-Segura S. Solar Photoelectro-Fenton Degradation of Acid Orange 7 Azo Dye in a Solar Flow Plant: Optimization by Response Surface Methodology. *Water Conservation Science and Engineering*. 2016;1(1):83-94.
 19. Ammar S, Oturan MA, Labiadh L, Guersalli A, Abdelhedi R, Oturan N, et al. Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst. *Water Research*. 2015;74:77-87.
 20. Bustos YA, Rangel-Peraza JG, Rojas-Valencia MN, Bandala ER, Álvarez-Gallegos A, Vargas-Estrada L. Treatment of industrial effluents by electrochemical generation of H₂O₂ using an RVC cathode in a parallel plate reactor. *Environmental Technology*. 2016;37(7):815-27.
 21. Li J, Ai Z, Zhang L. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(1):18-25.
 22. He Z, Gao C, Qian M, Shi Y, Chen J, Song S. Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Degradation of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(9):3435-47.
 23. Zhao H, Wang Y, Wang Y, Cao T, Zhao G. Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe₃O₄@Fe₂O₃/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;125(Supplement C):120-7.
 24. Ortiz de la Plata GB, Alfano OM, Cassano AE. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Appl Catal, B*. 2010;95:1.
 25. Zhang G, Yang F, Liu L. Comparative study of Fe²⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ electro-oxidation systems in the degradation of amaranth using anthraquinone/polypyrrole composite film modified graphite cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009;632(1-2):154-61.

26. Brillas E. Electro-Fenton, UVA Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton Treatments of Organics in Waters Using a Boron-Doped Diamond Anode: A Review. *J MexChem Soc.* 2014;58 (3):239-55.
27. Huong Le TX, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review. *Carbon.* 2017;122(Supplement C):564-91.
28. Bencsik G, Janáky C, Endrődi B, Visy C. Electrocatalytic properties of the polypyrrole/magnetite hybrid modified electrode towards the reduction of hydrogen peroxide in the presence of dissolved oxygen. *Electrochimica Acta.* 2012;73:53-8.
29. Janáky C, Visy C. Conducting polymer-based hybrid assemblies for electrochemical sensing: a materials science perspective. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 2013;405(11):3489-511.
30. Zhang Y, Gao M, Wang S-G, Zhou W, Sang Y, Wang X-H. Integrated electro-Fenton process enabled by a rotating Fe_3O_4 /gas diffusion cathode for simultaneous generation and activation of H_2O_2 . *Electrochimica Acta.* 2017;231(Supplement C):694-704.
31. Es'haghzade Z, Pajootan E, Bahrami H, Arami M. Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2017;71(Supplement C):91-105.
32. Merzouk B, Madani K, Sekki A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination.* 2010;250(2):573-7.
33. Ribeiro AR, Umbuzeiro GdA. Effects of a textile azo dye on mortality, regeneration, and reproductive performance of the planarian, *Girardia tigrina*. *Environmental Sciences Europe.* 2014;26(1):22.
34. Foo KY, Hameed BH. Decontamination of textile wastewater via TiO_2 /activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2010;159(2):130-43.
35. Khandegar V, Saroha AK. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environmental Management.* 2013;128:949-63.

36. Zaharia C, Suteu D, editors. Textile Organic Dyes – Characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. Environmental and Analytical Update; 2012 2012: InTech: Croatia.
37. Bauer C, Jacques P, Kalt A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001;140(1):87-92.
38. Benatti CT, da Costa ACS, Tavares CRG. Characterization of solids originating from the Fenton's process. Journal of Hazardous Materials. 2009;163(2–3):1246-53.
39. Matinez F, Melero JA, Botas JA, Pariente MI, Molina R. Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor. Ind Eng Chem Res. 2007;46(4396-4405).
40. Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, Rodriguez JJ. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2008;83(10):1323-38.
41. Darshna PC, Yogesh RC. The modified Fenton process for the treatment of textile wastewater. Journal of Environmental Research and Development. 2014;8(4):983.
42. Lin H. Removal of organic pollutants from water by electro-Fenton and electro-Fenton like process. Geophysics Université Paris-Est. 2016;2015PESC1058:178.
43. Mollah MYA, Gomes JAG, Das KK, Cocke DL. Electrochemical treatment of Orange II dye solution—Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. Journal of Hazardous Materials. 2010;174(1–3):851-8.
44. Ayoub K, van Hullebusch ED, Cassir M, Bermond A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. Journal of Hazardous Materials. 2010;178(1–3):10-28.
45. Fontecha-Cámara MA, Álvarez-Merino MA, Carrasco-Marín F, López-Ramón MV, Moreno-Castilla C. Heterogeneous and homogeneous Fenton processes using activated carbon for the removal of the herbicide amitrole from water. Applied Catalysis B: Environmental. 2011;101(3):425-30.
46. García JC, Castellanos MP, Uscátegui Á, Fernández J, Pedroza AM, Daza CE. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando

- Fe_2O_3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum*. 2012;17:303-14.
47. Rosales E, Pazos M, Sanromán MA. Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. *Chemical Engineering & Technology*. 2012;35(4):609-17.
 48. Wang CT, Chou WL, Chung MH, Kuo YM. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination*. 2010;253:129.
 49. Wang C-T, Hu J-L, Chou W-L, Kuo Y-M. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;152(2):601-6.
 50. Antonin VS, Garcia-Segura S, Santos MC, Brillas E. Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;747:1-11.
 51. Hermosilla D, Cortijo M, Huang CP. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of The Total Environment*. 2009;407(11):3473-81.
 52. Bach A, Shemer H, Semiat R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation. *Desalination*. 2010;264(3):188-92.
 53. Amorim C, Leão M, Moreira R, Fabris J, Henriques A. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*. 2013;224:59-66.
 54. Pliego G, Zazo JA, Garcia-Muñoz P, Muñoz M, Casas JA, Rodríguez JJ. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015;45(24):2611-92.
 55. Sirés I, Brillas E. Electro-Fenton Process: Fundamentals and Reactivity. In: Zhou M, Oturan MA, Sirés I, editors. *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*. Singapore: Springer Singapore; 2017. p. 1-28.

56. Khataee A, Hasanzadeh A. Modified Cathodes with Carbon-Based Nanomaterials for Electro-Fenton Process. In: Zhou M, Oturan MA, Sirés I, editors. *Electro-Fenton Process: New Trends and Scale-Up*. Singapore: Springer Singapore; 2017. p. 111-43.
57. Mounia AY, Djilali Z. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using gold nanoparticle electrodeposited on graphite cathode. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56(6):1657-68.
58. Cruz-González K, Torres-López O, García-León A, Guzmán-Mar JL, Reyes LH, Hernández-Ramírez A, et al. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160(1):199-206.
59. Solano AMS, Garcia-Segura S, Martínez-Huitle CA, Brillas E. Degradation of acidic aqueous solutions of the diazo dye Congo Red by photo-assisted electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;168-169:559-71.
60. Lee DK, Ahn CW, Jeon H-J. Web-structured graphitic carbon fiber felt as an interlayer for rechargeable lithium-sulfur batteries with highly improved cycling performance. *Journal of Power Sources*. 2017;360(Supplement C):559-68.
61. Zhou L, Zhou M, Hu Z, Bi Z, Serrano KG. Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*. 2014;140(Supplement C):376-83.
62. Zhang G, Yang F, Gao M, Liu L. Electrocatalytic Behavior of the Bare and the Anthraquinonedisulfonate/Polypyrrole Composite Film Modified Graphite Cathodes in the Electro-Fenton System. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(24):8957-62.
63. Zhang Z, Zhang J, Ye X, Hu Y, Chen Y. Pd/RGO modified carbon felt cathode for electro-Fenton removing of EDTA-Ni. *Water Sci Technol*. 2016;74(3):639-46(0273-1223 (Print)).
64. Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*. 2009;109(12):6570-631.

65. Noval VE, Ochoa Puentes C, Carriazo JG. Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*. 2017;46:42-59.
66. A. Gorski C, Scherer M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review 2010. 1017-26 p.
67. Rahim Pouran S, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*. 2014;64(Supplement C):24-35.
68. Kakavandi B, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Azizi M, Mirzaei A, Azari A. Application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;314(Supplement C):178-88.
69. Lozano I, Casillas N, de León CP, Walsh FC, Herrasti P. New Insights into the Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164(4):D184-D91.
70. Maryamdokht Taimoory S, F. Trant J, Rahdar A, Aliahmad M, Sadeghfard F, Hashemzaei M. Importance of the Inter-Electrode Distance for the Electrochemical Synthesis of Magnetite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Computational Modelling, and Cytotoxicity. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2017;15:31-9.
71. Marín T, Ortega D, Montoya P, Arnache O, Calderón J. A new contribution to the study of the electrosynthesis of magnetic nanoparticles: the influence of the supporting electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014;44(12):1401-10.
72. Cabrera L, Gutierrez S, Menendez N, Morales MP, Herrasti P. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*. 2008;53(8):3436-41.
73. Rodríguez-López A, Paredes-Arroyo A, Mojica-Gomez J, Estrada-Arteaga C, Cruz-Rivera JJ, Elías Alfaro CG, et al. Electrochemical synthesis of magnetite and

- maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012;14(8):993.
74. Gopi D, Thameem Ansari M, Kavitha L. Electrochemical synthesis and characterization of cubic magnetite nanoparticle in aqueous ferrous perchlorate medium. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011;9(Supplement 1):S829-S34.
 75. Fajaroh F, Setyawan H, Widiyastuti W, Winardi S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Advanced Powder Technology*. 2012;23(3):328-33.
 76. Starowicz M Fau - Starowicz P, Starowicz P Fau - Zukrowski J, Zukrowski J Fau - Przewoznik J, Przewoznik J Fau - Lemanski A, Lemanski A Fau - Kapusta C, Kapusta C Fau - Banas J, et al. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. *J Nanopart Res*. 2011;13(12):7167-7176.(1388-0764 (Print)).
 77. Naveen MH, Gurudatt NG, Shim Y-B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*. 2017;9(Supplement C):419-33.
 78. Le T-H, Kim Y, Yoon H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*. 2017;9(4).
 79. Heinze J, Frontana-Uribe BA, Ludwigs S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chemical Reviews*. 2010;110(8):4724-71.
 80. U. Páramo-García, J.G. Ibanez, Batina B. Electrochemical Modulation of the thickness of Polypyrrole Films by Using Different Anionic Dopants. *Int J Electrochem Sci*. 2011;6 (11)(5172-5188).
 81. Montoya P, Jaramillo F, Calderón J, Córdoba de Torresi SI, Torresi RM. Evidence of redox interactions between polypyrrole and Fe_3O_4 in polypyrrole- Fe_3O_4 composite films. *Electrochimica Acta*. 2010;55(21):6116-22.
 82. R. Davarnejad, Hosseinitabar P. Application of Iron Electrode in Textile Industry Wastewater Treatment Using Electro-fenton Technique: Experimental and Statistical Study. *International Journal of Engineering*. 2016;29 (7):887-97.

83. Sumoondur A, Shaw S, Ahmed I, Benning LG. Green rust as a precursor for magnetite: an in situ synchrotron based study. *Mineralogical Magazine*. 2008;72(1):201-4.
84. Lim J, Yeap SP, Che HX, Low SC. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*. 2013;8(1):381-.
85. Chan MY, Dowling QM, Sivananthan SJ, Kramer RM. Particle Sizing of Nanoparticle Adjuvant Formulations by Dynamic Light Scattering (DLS) and Nanoparticle Tracking Analysis (NTA). In: Fox CB, editor. *Vaccine Adjuvants: Methods and Protocols*. New York, NY: Springer New York; 2017. p. 239-52.
86. Mamani JB, Costa-Filho AJ, Cornejo DR, Vieira ED, Gamarra LF. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Materials Characterization*. 2013;81(Supplement C):28-36.
87. Johnson CE, Johnson JA, Hah HY, Cole M, Gray S, Kolesnichenko V, et al. Mössbauer studies of stoichiometry of Fe_3O_4 : characterization of nanoparticles for biomedical applications. *Hyperfine Interactions*. 2016;237(1):27.
88. Brownson DAC, Banks CE. Interpreting Electrochemistry. In: Brownson DAC, Banks CE, editors. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. London: Springer London; 2014. p. 23-77.
89. Arrieta Almario AA, Tarazona Cáceres RL. Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of Polypyrrole films. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2009;54:14-9.
90. Kaynak A, Yang C, Lim YC, Kouzani A. Electrochemical fabrication and modelling of mechanical behavior of a tri-layer polymer actuator. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;125(1):113-7.
91. Páramo-García, Avalos-Pérez, Guzmán-Pantoja. Polypyrrole microcontainer structures and doughnuts designed by electrochemical oxidation: an electrochemical and scanning electron microscopy study. *e-Polymers*. 2014;14(1):75-84.
92. Mirsakiyeva A. *Electronic and optical properties of conducting polymers from quantum mechanical computations*. Stockholm, Sweden. ISBN: 978-91-7729-529-7: KTH Royal Institute of Technology; 2017.

93. Luo Y-L, Fan L-H, Xu F, Chen Y-S, Zhang C-H, Wei Q-B. Synthesis and characterization of Fe₃O₄/PPy/P(MAA-co-AAm) trilayered composite microspheres with electric, magnetic and pH response characteristics. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;120(2):590-7.
94. Baleg AA, Jahed N, Yonkeu ALD, Njomo N, Mbambisa G, Molapo KM, et al. Impedimetry and microscopy of electrosynthetic poly(propylene imine)-copolypyrrole conducting dendrimeric star copolymers. *Electrochimica Acta*. 2014;128(Supplement C):448-57.
95. Su Y, Zhu H, Dong H. A Novel Electrochemical Immunosensor Incorporating a Pyrrole/4-(3-Pyrrolyl) Butyric Acid Conducting Polymer. *Analytical Letters*. 2015;48(3):477-88.
96. Smith REG, Davies TJ, Baynes NdB, Nichols RJ. The electrochemical characterisation of graphite felts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;747(Supplement C):29-38.
97. Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*. 2007;57(2):380-7.
98. Beqqal N, Yahya M, El Karbane M, Guessous A, El Kacemi K. Kinetic study of the degradation/mineralization of aqueous solutions contaminated with Rosuvastatin drug by Electro-Fenton: Influence of experimental parameters 2017. 4399-407 p.
99. Ghoneim MM, El-Desoky HS, Zidan NM. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination*. 2011;274(1):22-30.
100. Elhalil A, Tounsadi H, Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Farnane M, Sadiq M, et al. Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. *Water Resources and Industry*. 2016;15(Supplement C):41-8.



ANEXOS

1. SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS EMPLEADOS.



FIGURA A 1. Sistema electroquímico para la producción de nanopartículas de magnetita en solución de KCl 0.5 M y PEG 2400 0.1 M.

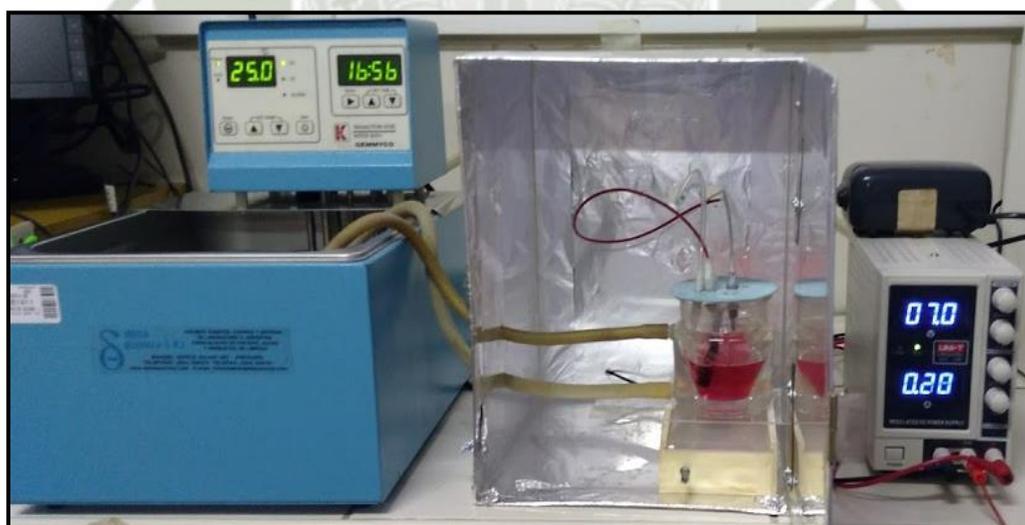


FIGURA A 2. Sistema electroquímico montado para la degradación del colorante Rojo reactivo 196.

2. PROPIEDADES DEL FIELTRO DE CARBONO VDG.

TABLA A 1. Propiedades del fieltro de carbono VDG, otorgado por la empresa manufacturera Brunssen.

| PROPIEDAD | Unidades | Determinada a °C | Fieltro de Carbón VDG | Fieltro de Grafito WDF |
|---|-------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| Densidad | Lb/cu ft. | 20 | 5.5 | 5.0 |
| Esf. a la Tensión. | Lb/in. | 20 | 2 | 1 |
| Esf. a la Compresión. (10% de deformación) | Lb/sq. in. | 20 | 0.3 — 1.0 | 0.2 — 0.5 |
| Encogimiento, lineal. | % | 3000 | 1 | Nulo |
| Absorción de Agua. (90% Humedad Relativa) | % Peso | 20 | 1 | Nulo |
| Contenido de Carbón. | % | | 99 | 99.9 |
| Ceniza. | % | | 0.25 | 0.02 |
| Calor Específico. | BTU/lb/°F | 20 | 0.17 | 0.17 |
| Calor Específico Medio. | BTU/lb/°F | 1400 | 0.4 | 0.4 |
| Temp. Sublimación. | °C | | 3600 | 3600 |
| Area Supeficial. (Vía Nitrógeno) | Sq. In/g. | 20 | 0.6 | 0.7 |
| Cond. Térmica. | BTU/in/hr/sqft/°F | 1000 1400 | 1.75 | 2.98 |
| Presión de Vapor. | Microns | 2270 2440 2620 | 1 10 100 | 1 10 100 |
| Temp. Min. Proceso. | °C | | 1400 | 2500 |

| Espesor Nominal. Tamaño Pulg. | MM. | Ancho Nominal Pulg. | MM. | Largo Nominal. Yarda mínimo. | Peso Aproximado / Yarda. VDG Lbs. | WDF Lbs. | |
|----------------------------------|-------|------------------------|-----|---------------------------------|--------------------------------------|----------|------|
| 1/8 | 0.110 | 2.8 | 44 | 1118 | 16 | 0.60 | 0.55 |
| 5mm. | 0.200 | 5.1 | 44 | 1118 | 16 | 1.22 | 1.17 |
| | | | 49 | 1245 | 16 | 1.32 | 1.32 |
| 1/4 | 0.220 | 5.6 | 44 | 1118 | 16 | 1.25 | 1.20 |
| | | | 49 | 1245 | 16 | 1.40 | 1.35 |
| 10mm. | 0.394 | 10 | 44 | 1118 | 8 | 2.40 | 2.25 |
| | | | 49 | 1245 | 8 | 2.65 | 2.50 |
| 1/2 | 0.440 | 11.2 | 44 | 1118 | 8 | 2.50 | 2.35 |
| | | | 49 | 1245 | 8 | 2.75 | 2.60 |
| 1 | 0.880 | 22.4 | 44 | 1118 | 4 | 4.95 | 4.70 |

Densidad, Medidas, Formas Especiales y Purificación <5ppm sobre pedido.

3. MATRIZ DE DISEÑO EXPERIMENTAL PARA POLIMERIZACIÓN.

TABLA A 2. Matriz de ensayos para la electropolimerización de pirrol y valores de área electroactiva, capacitancia y % resistencia de fieltro polimerizado.

| Ensayos | Voltaje (mV) | Tiempo (min) | % Resistencia | Resistencia (ohm) | Capacitancia (f) | Área electroactiva (cm ²) |
|---------|--------------|--------------|---------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| 1 | 700 | 5 | 72.329 | 2.5726 | 0.4213 | 329.1 |
| 2 | 800 | 7.5 | 72.728 | 2.5355 | 1.1699 | 238.6 |
| 3 | 700 | 10 | 68.748 | 2.9055 | 0.5482 | 330.5 |
| 4 | 500 | 10 | 68.568 | 2.9222 | 0.0096 | 299.5 |
| 5 | 500 | 7.5 | 69.512 | 2.8345 | 0.0186 | 306.4 |
| 6 | 600 | 5 | 60.823 | 3.6423 | 0.2975 | 373.7 |
| 7 | 900 | 5 | 72.426 | 2.5636 | 0.5912 | 169.8 |
| 8 | 700 | 7.5 | 69.832 | 2.8047 | 0.7573 | 196.2 |
| 9 | 900 | 10 | 53.926 | 4.2835 | 3.7134 | 286.6 |
| 10 | 500 | 5 | 72.28 | 2.5771 | 0.0146 | 372.2 |
| 11 | 800 | 5 | 70.973 | 2.6986 | 1.0991 | 235.2 |
| 12 | 800 | 10 | 75.093 | 2.3156 | 6.8691 | 239.6 |
| 13 | 600 | 7.5 | 73.326 | 2.4799 | 0.3127 | 357.2 |
| 14 | 900 | 7.5 | 71.241 | 2.6737 | 2.1754 | 361.8 |
| 15 | 600 | 10 | 73.458 | 2.4676 | 0.6454 | 324.6 |

4. ANÁLISIS ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSADA DE RAYOS X (EDS).

TABLA A 3. Porcentaje elemental de fieltro de carbono.

| El AN | Series | unn.C [wt.%] | norm.C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|--------|----------|-----------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| C 6 | K-series | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |
| Total: | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |

TABLA A 4. Porcentaje elemental de fieltro de carbono polimerizado con PPy

| | | [wt.%] | [wt.%] | [at.%] | [wt.%] |
|--------|----------|--------|--------|--------|--------|
| I 53 | L-series | 51.65 | 66.10 | 15.97 | 1.54 |
| C 6 | K-series | 21.10 | 27.01 | 68.95 | 2.49 |
| N 7 | K-series | 5.38 | 6.89 | 15.08 | 0.85 |
| Total: | | 78.14 | 100.00 | 100.00 | |

TABLA A 5. Porcentaje elemental híbrido Ppy/ Fe₃O₄ sobre fieltro de carbono.

| El AN | Series | unn.C [wt.%] | norm.C [wt.%] | Atom.C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|--------|----------|-----------------|------------------|------------------|---------------------------|
| I 53 | L-series | 59.26 | 72.98 | 22.38 | 1.76 |
| C 6 | K-series | 16.95 | 20.87 | 67.62 | 2.10 |
| Fe 26 | K-series | 2.76 | 3.40 | 2.37 | 0.13 |
| N 7 | K-series | 2.23 | 2.75 | 7.63 | 0.45 |
| Total: | | 81.20 | 100.00 | 100.00 | |

5. ÁREA ELECTROACTIVA DE FIELTRO DE CARBONO.

TABLA A 6. Valores de Área electroactiva de fieltro de carbono usado como electrodo reproducidas 7 veces. Promedio de área electroactiva $481,9 \pm 14 \text{ cm}^2$ con límite de confianza del 95%.

| Scan rate (mV.s ⁻¹) | Scan rate ^{1/2} | Rep 1 Ip (mA) | Rep 2 Ip (mA) | Rep 3 Ip (mA) | Rep 4 Ip (mA) | Rep 5 Ip (mA) | Rep 6 Ip (mA) | Rep 7 Ip (mA) | Promedio | DS |
|--|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------|-------|
| 10 | 3.162 | 3.263 | 3.252 | 3.276 | 3.286 | 3.301 | 3.364 | 3.654 | 3.342 | 0.132 |
| 20 | 4.472 | 5.549 | 5.621 | 5.505 | 5.585 | 5.537 | 5.5 | 6.069 | 5.624 | 0.186 |
| 25 | 5.000 | 6.538 | 6.587 | 6.43 | 6.572 | 6.483 | 6.377 | 7.075 | 6.580 | 0.214 |
| 30 | 5.477 | 7.431 | 7.471 | 7.266 | 7.469 | 7.366 | 7.179 | 7.987 | 7.453 | 0.240 |
| 35 | 5.916 | 8.247 | 8.29 | 8.032 | 8.302 | 8.168 | 7.907 | 8.819 | 8.252 | 0.267 |
| 40 | 6.325 | 9.003 | 9.045 | 8.862 | 9.076 | 8.915 | 8.586 | 9.591 | 9.011 | 0.281 |
| 45 | 6.708 | 9.704 | 9.752 | 9.525 | 9.798 | 9.598 | 9.214 | 10.31 | 9.700 | 0.307 |
| 50 | 7.071 | 10.36 | 10.43 | 10.14 | 10.49 | 10.23 | 9.806 | 10.99 | 10.349 | 0.336 |
| 60 | 7.746 | 11.54 | 11.62 | 11.27 | 11.68 | 11.36 | 10.88 | 12.2 | 11.507 | 0.377 |
| 70 | 8.367 | 12.58 | 12.68 | 12.27 | 12.75 | 12.37 | 11.83 | 13.29 | 12.539 | 0.420 |
| m | | 1.8084 | 1.8236 | 1.7481 | 1.8392 | 1.7619 | 1.6359 | 1.8631 | 1.783 | 0.071 |
| R² | | 0.9998 | 0.9999 | 0.9996 | 0.9998 | 0.9997 | 0.9999 | 0.9998 | 0.9998 | |
| Área electroactiva (cm²) | | 488.8 | 492.9 | 472.5 | 497.1 | 476.2 | 442.1 | 503.5 | 481.9 | 20.69 |

6. ÁREA GEOMÉTRICA DE FIELTRO DE CARBONO.

TABLA A 7. Valores de área geométrica del fieltro de carbono. Área promedio $7.7 \pm 0.2 \text{ cm}^2$ con límite de confianza del 95%.

| ÁREA GEOMÉTRICA | |
|-----------------|-------------|
| 1 | 7.8 |
| 2 | 7.7 |
| 3 | 7.5 |
| promedio | 7.7 |
| DS | 0.15 |

7. ÁREA ELECTROACTIVA DE FIELTRO MODIFICADO PPy/Fe₃O₄.

TABLA A 8. Área electroactiva de fieltro modificado PPy/Fe₃O₄ a rango de velocidades de 2-4 mV.s^{-1} . Área promedio $347.05 \pm 50 \text{ cm}^2$ con límite de confianza del 95%.

| Scan rate (mV.s^{-1}) | Scan rate ^{1/2} | Ip (mA) | Ip (mA) | Promedio | DS |
|--|--------------------------|---------|---------|----------|--------|
| 2 | 1.414 | 1.030 | 1.047 | 1.038 | 0.0116 |
| 2,5 | 1.581 | 1.241 | 1.227 | 1.234 | 0.0103 |
| 3 | 1.732 | 1.525 | 1.426 | 1.476 | 0.0700 |
| 3,5 | 1.871 | 1.652 | 1.551 | 1.602 | 0.0714 |
| 4 | 2.000 | 1.855 | 1.729 | 1.792 | 0.0887 |
| m | | 1.412 | 1.156 | 1.284 | 0.181 |
| R² | | 0.9924 | 0.9971 | 0.99475 | |
| Área electroactiva cm² | | 381.600 | 312.49 | 347.045 | 24.4 |

8. DATOS DE CURVA DE CALIBRACIÓN DE ROJO REACTIVO 195.

TABLA A 9. Curva de calibración de colorante Rojo reactivo 195, tres repeticiones.

| Concentración / mg.L ⁻¹ | Abs. 1 | Abs. 2 | Abs. 3 |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|
| 5 | 0.105 | 0.1026 | 0.1081 |
| 10 | 0.2045 | 0.2144 | 0.2156 |
| 20 | 0.4022 | 0.4364 | 0.4262 |
| 40 | 0.8068 | 0.8746 | 0.8841 |
| 50 | 1.0156 | 1.1036 | 1.0968 |

9. MATRIZ DE ENSAYOS PARA LA REMOCIÓN DE UN EFLUENTE TEXTIL

TABLA A 10. Matriz de ensayos para remoción de un efluente textil, factores evaluados Concentración de Na_2SO_4 , pH y Voltaje.

| Ensayo | Na_2SO_4 (mg.L^{-1}) | pH | Voltaje (V) | % Remoción |
|--------|--|----|----------------|------------|
| 1 | 0.02 | 2 | 3 | 94 |
| 2 | 0.1 | 2 | 3 | 93 |
| 3 | 0.02 | 10 | 3 | 76 |
| 4 | 0.1 | 10 | 3 | 91 |
| 5 | 0.02 | 2 | 11 | 95 |
| 6 | 0.1 | 2 | 11 | 97 |
| 7 | 0.02 | 10 | 11 | 87 |
| 8 | 0.1 | 10 | 11 | 97 |
| 9 | 0.06 | 6 | 7 | 96 |
| 10 | 0.06 | 6 | 7 | 96 |
| 11 | 0.06 | 6 | 7 | 96 |

10. CICLOS DE DEGRADACIÓN DE ROJO REACTIVO 195 A 50 ppm.

TABLA A 11. Repeticiones de degradación de Rojo reactivo 195 a 50 mg.L⁻¹ y % de remoción a los 120 min y 180 min.

| TIEMPO /min | CICLOS | | | | | | |
|-------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0 | 50.1 | 50.7 | 50.4 | 51 | 50.1 | 50 | 50.2 |
| 5 | 39.4 | 38.2 | 42.6 | 39.7 | 37.3 | 41.4 | 40.5 |
| 15 | 26 | 27.5 | 28.2 | 25.7 | 21 | 24.7 | 23.1 |
| 30 | 12.7 | 15.3 | 13 | 12.3 | 9.8 | 11.2 | 10.5 |
| 45 | 7.2 | 8.4 | 7 | 6.8 | 6.1 | 5.3 | 5.6 |
| 60 | 3.8 | 4.6 | 4.1 | 3.8 | 4.1 | 3.3 | 3.9 |
| 80 | 1.9 | 2 | 1.9 | 1.3 | 2 | 1.9 | 1.9 |
| 100 | 0.8 | 1 | 1 | 1.1 | 1.4 | 1.6 | 1.7 |
| 120 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.9 | 1.3 | 1.6 |
| 140 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.8 | 1.1 | 1.2 |
| 180 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 1 | 0.9 |
| % Remoción 120 min | 98.80 | 98.62 | 98.61 | 98.82 | 98.20 | 97.40 | 96.81 |
| % Remoción 180 min | 99.00 | 99.01 | 99.01 | 99.02 | 98.80 | 98.00 | 98.21 |

11. CICLOS DE DEGRADACIÓN DE ROJO REACTIVO 195 A 100 ppm.

TABLA A 12. Repeticiones de degradación de Rojo reactivo 195 a 110 mg.L⁻¹ y % de remoción a los 120 min y 180 min.

| Tiempo/ min | Ciclo | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| 0 | 100.5 | 100.3 | 100.1 |
| 5 | 82.4 | 81.4 | 82 |
| 15 | 58.2 | 62.5 | 62.6 |
| 30 | 27.3 | 40.7 | 40.3 |
| 45 | 15.2 | 23.8 | 24.6 |
| 60 | 8.1 | 13.9 | 11.5 |
| 80 | 3.8 | 7 | 6.1 |
| 100 | 2.1 | 3.5 | 3 |
| 120 | 1.3 | 1.8 | 2 |
| 140 | 1 | 0.9 | 1.3 |
| 180 | 0.7 | 0.8 | 1.1 |
| % Remoción 120min | 98.71% | 98.21% | 98.00% |
| % Remoción 180min | 99.30% | 99.20% | 98.90% |

12. COMPARACIÓN DE REMOCIÓN DE COLORANTE EN DIFERENTES CONDICIONES.

TABLA A 13. Comparación de degradación de Rojo reactivo 195 a 50 mg.L^{-1} en diferentes condiciones.

| Tiempo/ min | Blanco | PPy/Fe ₃ O ₄ | Sistema sin O ₂ | PPy |
|--------------------------|--------|------------------------------------|----------------------------|---------|
| 0 | 50.1 | 50.7 | 50.2 | 50 |
| 5 | 49.8 | 38.2 | 48.1 | 48.9 |
| 15 | 49.7 | 27.5 | 44.3 | 47.5 |
| 30 | 49.7 | 15.3 | 39 | 45.6 |
| 45 | 49.6 | 8.4 | 35.1 | 43.7 |
| 60 | 49.5 | 4.6 | 31.5 | 42.1 |
| 80 | 49.5 | 2 | 28.4 | 40.6 |
| 100 | 49.3 | 1 | 25.6 | 39.5 |
| 120 | 49.3 | 0.7 | 24.7 | 38.9 |
| % Remoción 120min | 1.59 % | 98.62 % | 50.80 % | 22.20 % |