

# ANÀLISIS PER MICROSCÒPIA ELECTROQUÍMICA D'ESCAINEIG DE SUPERFÍCIES ELECTROACTIVES I DESENVOLUPAMENT- CARACTERITZACIÓ D'ELÈCTRODES BASATS EN UN TEIXIT DE FIBRA DE CARBONI

Una part important del treball desenrotllat en la present tesi es basa en la posada al punt i aplicació de la tècnica de la microscòpia electroquímica d'escaneig (SECM). Amb esta tècnica es van a caracteritzar electroquímicament superfícies sobre les quals s'han sintetitzat una sèrie de materials electroactius desenrotllats pel nostre grup d'investigació. Els dits materials se sintetitzen sobre diferents substrats amb la finalitat de disposar d'elèctrodes de treball amb aplicació dins del context del tractament electroquímic de les aigües residuals contaminades amb colorants azoics provinents dels processos de tintura en indústries tèxtils. Entre les superfícies modificades amb estos materials electroactius s'inclouen:

- Ànodes dimensionalment estables (DSAs) fabricats a partir d'una superfície de Ti recoberta de SnO<sub>2</sub> (Ti/SnO<sub>2</sub>), dopat amb Sb (Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb) i estabilitzada amb Pt (Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb-Pt).
- Un teixit de polièster (PES) recobert amb polipirrol (PPy) dopat amb antraquinona sulfonat (PES/PPy-AQSA) o fosfotungstat (PES/PPy- PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>).
- Un teixit de PES recobert de polianilina (PANI) sintetitzada als migs sulfúric (PES/PANI-HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) i clorhídric (PES/PANI-Cl<sup>-</sup>).
- Un fil de Pt recobert de PANI amb Pt electrodispersat (Pt/PANI-Pt).
- Un teixit de fibra de carboni recobert de PANI (C/PANI) amb o sense Pt electrodispersat (C/PANI-Pt).
- Un teixit de PES recobert d'òxid de grafé (GO) o de la seua forma reduïda (RGO).

Les anàlisis locals efectuats sobre les superfícies anteriorment citades vam permetre la determinatzió de la seua electroactivitat en relació amb els parells redox Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> i Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> seleccionats com a mediadors.

Les corbes experimentals d'aproximació, obtingudes amb el sistema en mode *feedback*, van ser comparades amb les corbes teòriques establides per la teoria SECM per a un substrat conductor (*feedback* +) i un substrat aïllant (*feedback* -). Les imatges SECM en 2D i 3D van permetre observar la distribució de l'activitat electroquímica superficial per a les diferents mostres. Els resultats obtinguts amb la microscòpia SECM van permetre la validació dels procediments de síntesi del material electroactiu pel que fa a la seua electroactivitat i a la homogeneïtat de la seua distribució.

Les superfícies tèxtils presenten una topografia molt irregular en comparació amb la superfície metàl·lica d'un DSA. Aspecte especialment ressenyable en les mostres tèxtils va ser la influència de la topografia del substrat tèxtil en la imatge SECM de l'electroactivitat obtinguda amb l'elèctrode movent-se a altura constant sobre la superfície del substrat. Com es puc observar en les imatges SECM, l'electroactivitat superficial reproduïx el patró geomètric del teixit.

La influència en l'activitat electroquímica d'aspectes com ara temps de vida útil/corrosió en el cas dels DSAs, tipus de dopant/pH en el cas de la superfície PES/PPy, influència del pH en les mostres de PES/PANI, l'estat d'oxidació de l'espècie electroactiva i la influència del mediador (parell redox) en el cas del grafé, ha quedat posada clarament de manifest amb els anàlisis efectuats amb la microscòpia SECM.

Una segona part important del treball desenrotllat en la present tesi, apareix com una continuació dels treballs que vénen sent realitzats pel nostre grup d'investigació dins del context del tractament electroquímic de colorants azoics en dissolució aquosa. Així, en el capítol 2 de la present tesi s'estudia el desenrotllament, caracterització i aplicació d'una sèrie d'elèctrodes fabricats a partir d'un teixit actiu de fibra de carboni. L'objectiu del desenrotllament dels dits elèctrodes està en la seua aplicació a processos industrials com per exemple: l'electrooxidació de molècules relativament senzilles tipus metanol o, d'acord amb la nostra línia d'investigació, per al tractament electroquímic d'aigües contaminades amb colorants azoics provinents dels processos de tintura en indústries tèxtils.

Entre els elèctrodes tèxtils de fibra de carboni desenrotllats en el capítol 2 de la present tesi, s'inclouen:

- Elèctrodes tèxtils de carboni sense modificar.
- Elèctrodes tèxtils de carboni amb Pt dispers.
- Elèctrodes tèxtils de carboni recoberts de PPy o PANI.
- Elèctrodes tèxtils de carboni recoberts de PPy o PANI amb Pt dispers.

Dos tipus de geometries es van triar per a desenrotllar els elèctrodes de fibra de carboni. Els elèctrodes monodimensionals (WE1D) van ser preparats a partir d'un bri presa del propi teixit. Els elèctrodes bidimensionals (WE2D) van ser preparats a partir d'una banda de (1 cm x 3 cm) tallada del propi teixit. Ambdós mostres s'uniren a fils de coure de diferent grossor per mitjà d'una resina conductora a base de plata.

Per mitjà de la voltametria cíclica (CV) i utilitzant els WE1D es van establir les condicions de síntesi per als elèctrodes WE2Ds modificats. També es va estudiar la resposta electroquímica dels WE1Ds en diferents sistemes electroquímics com: una dissolució de  $H_2SO_4$ , una dissolució de  $CH_3OH/H_2SO_4$  i una dissolució de amarant/ $H_2SO_4$ . Per a este últim sistema, a més, es va utilitzar un elèctrode de carboni vítri (GCE) ja que proporcionava una resposta voltamétrica més precisa a la obtinguda amb els WE1Ds.

En la caracterització electroquímica prèvia que es va realitzar als elèctrodes WE2D, la microscòpia SECM va jugar un paper rellevant. Com amb la configuració 2D no va ser possible obtindre una informació voltamétrica adequada per a la caracterització dels diferents WE2D modificats, la microscòpia SECM va permetre validar a *posteriori* les condicions de síntesi utilitzades algunes de les quals van ser, com amb el rang de potencials, prèviament establides per als WE1D. Així, la microscòpia SECM es mostra com una alternativa a la CV per a la mesura de l'electroactivitat superficial i de la distribució del material electrocatalític per a este tipus de mostres.

A part de la caracterització electroquímica, es va realitzar una caracterització morfològica de les superfícies electròdiques per mitjà de la presa d'imatges amb la microscòpia electrònica d'escaneig (SEM) i amb el microscopi estereoscòpic.

L'estudi voltamétric efectuat per al sistema amarant/ $H_2SO_4$  amb els electrodes tèxtils WE1D i el electrode GCE va permetre l'establiment dels potencials de treball als quals realitzar l'electròlisis d'oxidació i de reducció amb els elèctrodes WE2D, WE2D/Pt i WE2D/PANI-Pt.

Amb els elèctrodes de treball anteriors es duen a terme diferents electròlisis d'electroreducció i d'electrooxidació a una dissolució d'amarant en mig sulfúric utilitzant una cèl·lula en forma de "H" amb separació de compartiments.

El seguiment del procés de degradació de la molècula d'amarant i per tant de la decoloració de la dissolució, es va efectuar per mitjà de la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) i les espectroscòpies UV-visible, fluorescència d'emissió i infraroja per transformada de Fourier amb reflexió total atenuada (FTIR-ATR).

Els resultats d'eficiència obtinguts en les electròlisis confirmen l'elecció dels potencials. El percentatge de decoloració obtingut tant amb les electroreduccions com amb les electrooxidacions se situa per damunt del 90 %. També es va comprovar que la presència de Pt comporta una significativa reducció del temps d'electròlisi per a l'electrooxidació a 900 mV. Els anàlisis dels espectres UV, de fluorescència d'emissió i FTIR-ATR van permetre observar diferències significatives relatives al tipus de procés utilitzat (electroreducció/electrooxidació), tipus d'elèctrode (modificat/no modificat) i la presència/absència de clorurs en el mig de reacció.

Amb este estudi s'establix una metodologia de treball per a futures investigacions utilitzant elèctrodes basats en el teixit de fibra de carboni.