CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

EN ELECTROQUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE TITANIO MODIFICADOS A BASE DE IrO_2 Y Ta_2O_5 CONSTRUIDOS POR DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO PARA LA GENERACIÓN DE RADICALES HIDROXILO”

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. Rosa Alhelí Herrada García

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

FEBRERO, 2018

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. Rosa Alhelí Herrada García

DIRIGIDA POR

Dra. Erika Bustos Bustos

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar. _____

Presidente Firma

Dr. Juan Manríquez Rocha. _____

Secretario Firma

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán. _____

Vocal Firma

Dra. Julieta Torres González. _____

Vocal Firma

Dr. René Antaño López. _____

Suplente Firma

2.5 cm.

c i d e t e q

M. en EQ. ROSA ALHELÍ HERRADA GARCÍA

Dr. en EQ.

2017

2.5 cm.

R E S U M E N

En la actualidad existe un creciente interés en los procesos de oxidación avanzada, los cuales tienen por objetivo degradar contaminantes a través de procesos electroquímicos. Un gran número de investigaciones se encuentran enfocadas en mejorar diversos aspectos relacionados con el desempeño de dicho tratamiento electroquímico, tales como los electrodos, el campo eléctrico, pH, entre otros.

El objetivo de mejorar los electrodos utilizados se debe a que tienen un papel fundamental en la generación electroquímica de especies oxidantes como el radial hidroxilo, el cual es ampliamente conocido por su capacidad para oxidar compuestos orgánicos.

En esta investigación se elaboraron y caracterizaron electrodos modificados, constituidos por una placa de titanio recubierta con una combinación de óxidos de iridio y tantalio (IrO_2-Ta_2O_5|Ti), obteniendo estas superficies a través de un depósito electroquímico. En este tipo de electrodos, el IrO_2 es utilizado debido a su alta resistencia a la corrosión y su conocida actividad electro-catalítica, mientras que el Ta_2O_5 destaca por ser electroquímicamente estable y suele utilizarse como un agente estabilizante que ayuda a mejorar el tiempo de vida útil del recubrimiento.

El objetivo de esta investigación fue encontrar la relación optima de iridio y tantalio (Ir:Ta) en el recubrimiento del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti. Buscando mejorar la generación electroquímica de radicales hidroxilo y a su vez el tiempo de vida útil del electrodo. Una vez encontrada la relación de Ir:Ta que mejor resultado ofreció, se estudió la superficie de dicho electrodo durante todas las etapas de síntesis, lo anterior para conocer a profundidad los cambios ocurridos en el mismo y así proporcionar un mejor entendimiento del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti.

A B S T R A C T

Currently there is a growing interest in advanced oxidation processes, which aim to degrade pollutants through electrochemical processes. A large number of investigations are focused on improving various aspects related to the performance of this electrochemical treatment, such as electrodes, electric field, pH, among others.

The objective of improving the electrodes used is that they have a fundamental role in the electrochemical generation of oxidizing species such as the hydroxyl radial, which is widely known for its ability to oxidize organic compounds.

In this investigation modified electrodes were constituted by a titanium plate covered with a combination of iridium and tantalum oxides (IrO_2-Ta_2O_5|Ti) which were obtained through an electrochemical deposit. In this type of electrodes, IrO_2 is used due to its high resistance to corrosion and its known electro-catalytic activity, while Ta_2O_5 stands out for being electrochemically stable and is usually used as a stabilizing agent that helps to improve the electrode life time.

The objective of this investigation was to find the optimal ratio of iridium and tantalum (Ir:Ta) in the coating of the IrO_2-Ta_2O_5|Ti, improve the electrochemical generation of hydroxyl radicals as well as the electrode's lifetime. Once the appropriate ratio of Ir: Ta was found, the surface of said electrode was studied during all the stages of synthesis, the foregoing to know in depth the changes occurred in it and thus provide a better understanding of the IrO_2-Ta_2O_5|Ti electrode.

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dra. Erika Bustos Bustos.

AGRADECIMIENTOS

Se dedica este trabajo tanto a personas como instituciones sin las cuales no habría sido posible su realización.

A CONACyT y a CONCyTEQ por las becas otorgadas para la realización y difusión de este trabajo de investigación.

A CIDETEQ por aceptarme como alumna de posgrado. Particularmente agradezco a la Dra. Erika Bustos Bustos por su asesoría, paciencia y confianza durante la realización de esta tesis. Además al comité tutorial por todos los comentarios que enriquecieron al proyecto, Dra. Julieta Torres González, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, Dr. Juan Manríquez Rocha, Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar y Dr. René Antaño López.

Al Dr. Ignacio Sirés Sadornil por su contribución y asesoría durante la estancia de investigación realizada en la Universidad de Barcelona.

A María de Montserrat Chávez Espinoza, Daniela Ramírez Padilla, Maribel Romero García y Edgar Salvador Fuentes Encinas, por su colaboración durante estadías y veranos de investigación.

A mis padres María del Rosario García Castruita y Lázaro Herrada González y a mis hermanos José Manuel Herrada García y Carolina Herrada García, gracias por creer siempre en mí, por su amor y apoyo incondicional. A mi gran familia, siempre los he sentido a mi lado a pesar de la distancia.

A Jorge Alberto Banda Alemán, mi compañero y mejor amigo.

A los buenos amigos encontrados dentro y fuera de CIDETEQ que hicieron de esta experiencia algo inolvidable.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL 1
2. MARCO TEÓRICO 3
2.1. Electrodos modificados 3
2.2. Depósito electroquímico 6
2.2.1. Generalidades y antecedentes del depósito electroquímico 6
2.2.2. Definición y clasificación del depósito electroquímico 8
2.2.3. Parámetros que influyen el depósito electroquímico 10
2.3. Electrodos DSA® 11
2.3.1. Antecedentes e invención de los DSA® 12
2.3.2. Definición y características de un DSA® 13
2.3.3. Aplicación de los DSA® en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos 16
3. ANTECEDENTES 24
4. JUSTIFICACIÓN 28
5. HIPÓTESIS GENERAL 31
6. OBJETIVOS 32
6.1. Objetivo General 32
6.2. Objetivos Específicos. 32
CAPITULO 1. EVALUACIÓN DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA COMPARANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE IRIDIO:TANTALIO 34
1.1. Introducción 35
1.2. Desarrollo experimental 36
1.2.1. Elaboración de las soluciones precursoras 36
1.2.2. Caracterización de las soluciones precursoras 36
1.3. Resultados y discusión 37
1.4. Conclusión parcial 39
CAPITULO 2. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS IrO_2-Ta_2O_5|TI COMPARANDO DIFERENTES RELACIONES DE Ir:Ta EN EL RECUBRIMIENTO 40
2.1. Introducción 41
2.2. Desarrollo experimental 42
2.2.1. Construcción de electrodos modificados 42
2.2.2. Caracterización de electrodos modificados 44
2.2.2.1. Caracterización morfológica 45
2.2.2.2. Propiedades físico-químicas 46

2.2.2.3. Evaluación de la generación de $^{\bullet}OH$ 49
2.3. Resultados y discusión 50
2.3.1. Caracterización morfológica 50
2.3.1.1. Microscopia de barrido electrónico acoplada con espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X 51
2.3.1.2. Difracción de rayos X 53
2.3.1.3. Rugosidad y perfilometría 56
2.3.2. Caracterización físico-química 57
2.3.2.1. Voltamperometría cíclica 57
2.3.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica 59
2.3.2.3. Tiempo de vida útil 68
2.3.3. Evaluación de la generación de $^{\bullet}OH$ 69
2.3.3.1. Análisis de coumarina por espectrofotometría de UV-Vis 70
2.3.3.2. Análisis de 7-hidroxicoumarin por fluorescencia 71
2.4. Conclusión parcial 73
CAPITULO 3. ESTUDIO DEL DEPÓSITO PARA EL ELECTRODO IrO_2-Ta_2O_5|Ti RECUBIERTO CON LA PROPORCION Ir:Ta 70:30 75
3.1. Introducción 76
3.2. Desarrollo experimental 76
3.2.1. Construcción de electrodos modificados 78
3.2.2. Caracterización de electrodos modificados 80
3.2.2.1. Caracterización morfológica 80
3.2.2.2. Propiedades físico-químicas 80
3.2.2.3. Evaluación de la generación de $^{\bullet}OH$ 80
3.3. Resultados y discusión 81
3.3.1. Caracterización morfológica 81
3.3.1.1. Microscopia de barrido electrónico acoplada con espectroscopia de emisión dispersiva de rayos X 81
3.3.1.2. Difracción de rayos X 84
3.3.1.3. Rugosidad y perfilometría 86
3.3.2. Caracterización físico-química 88
3.3.2.1. Voltamperometría cíclica 88
3.3.3. Evaluación de la generación de $^{\bullet}OH$ 90
3.3.3.1. Análisis de coumarina por espectrofotometría de UV-Vis 90
3.4. Conclusión parcial 92

CAPITULO 4. APLICACIONES DEL ELECTRODO IrO_2-Ta_2O_5|Ti RECUBIERTO CON LA PROPORCION Ir:Ta 70:30 94
4.1. Introducción 95
4.2. Desarrollo experimental 95
4.3. Resultados y discusión 97
4.4. Conclusión parcial 100
CAPITULO 5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS 102
5.1. Conclusiones Generales 103
ANEXOS 106
ANEXO 1. Espectros experimentales obtenidos por EIS 107
ANEXO 2. Curva de calibración de 7-Hidroxicoumarina 111
ANEXO 3. Curvas de calibración realizadas para fenantreno y naftaleno 112
ANEXO 4. Caracterización de electrodos DSA 114
BIBLIOGRAFÍA 125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imagen representativa de diferentes electrodos comúnmente utilizados en pruebas electroquímicas (A) electrodos cilíndricos de grafito, (B) malla cilíndrica de platino y (C) alambre de platino [24, 25]. 3

Figura 2. Imagen representativa de diferentes electrodos y su modificación, ejemplificando tres técnicas de depósito: (A) pintado, (B) goteo e (C) inmersión [28, 29]. 4

Figura 3. Imagen representativa de la aplicación del electro-depósito de oro en tecnologías MEMS [36]. 7

Figura 4. Imagen representativa de recubrimientos multicapa Co-Ni-Cu/Cu obtenidos vía electro-depósito [37]. 7

Figura 5. Micrografía SEM a 2000 aumentos de una superficie de titanio recubierta con óxidos de metales de transición por medio de un electro-depósito [5]. 7

Figura 6. Micrografía SEM a 50000 aumentos de una superficie de ZnS obtenida por electro-depósito [41]. 8

Figura 7. Representación esquemática del electro-depósito, integrado por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión, en donde se observa la migración y posterior depósito de los compuestos sobre el ánodo (+). 8

Figura 8. Representación esquemática de los dos tipos de electro-depósito, donde (A) depósito catódico y (B) depósito anódico. 9

Figura 9. Imagen ilustrativa de celdas de mercurio para la generación industrial de cloro [44]. 12

Figura 10. Imagen fotográfica de electrodos DSA® de diversas geometrías [47]. 13

Figura 11. Estructura de un electrodo DSA®, donde (A) soporte de titanio, (B) titanio pre-tratado, (C) titanio pre-tratado y recubierto con una mezcla de óxidos. 16

Figura 12. Publicaciones anuales registradas en la base de datos Scopus relacionadas con AOP para el tratamiento de aguas [53]. 18

Figura 13. Ejemplo de celda electroquímica reportada en literatura para la oxidación de compuestos orgánicos. (A) Arreglo de equipo: 1, depósito termorregulador; ,2 celda electroquímica; 3, fuente de poder; 4, bomba. (B) Celda electroquímica: 5, salida; 6, ánodo; 7, cátodo; 8, compartimiento para electrolisis; 9 y 10, contactos eléctricos; 11, entrada [2]. 19

Figura 14. Clasificación del poder oxidativo de diferentes ánodos comúnmente utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos [23]. 22

Figura 15. Documentos publicados en el buscador Scopus clasificados por país del año 1974 al 2016 relacionados con ánodos dimensionalmente estables [53]. 24

Figura 16. Mecanismo propuesto para la generación de radicales hidroxilo y cloro activo así como la degradación de hidrocarburos en electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos vía electro-depósito con la relación Ir:Ta 80:20 [5]. 26

Figura 17. Morfología propuesta en trabajos de investigación previos para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti, partiendo de una placa de titanio desnuda y finalizando con el electrodo de titanio recubierto con óxidos de iridio y tantalio, donde (A) Placa de titanio comercial, (B) Placa de titanio atacada con sandblasting, (C) Placa de titanio pre-tratada y (D) electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti al finalizar el electro-depósito y el tratamiento térmico [5]. 29

Figura 18. Representación de la celda electroquímica utilizada para la caracterización por voltamperometría cíclica de las diferentes soluciones precursoras, donde (A) electrodo de referencia de Ag|AgCl, (B) titanio como electrodo de trabajo y (C) platino como contra electrodo. 37

Figura 19. Voltamperometría cíclica para las diferentes soluciones precursoras realizadas a 50mV/s y 25°C. 38

Figura 20. Densidades de corriente obtenidas para los dominios observados a 2.4 V y 2.8 V en las voltamperometrías cíclicas realizadas para las once diferentes soluciones precursoras. 38

Figura 21. Representación esquemática del pretratamiento utilizado para aumentar el área electro-activa de las placas de titanio antes de realizar el depósito de Ir y Ta. 42

Figura 22. Representación de la celda electroquímica para la modificación de electrodos donde, (A) electrodo de titanio pre-tratado y (B) contra electrodo de platino [70]. 44

Figura 23. Representación de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro relaciones diferentes de Ir:Ta 100:0, 70:30, 30:70 y 0:100. 45

Figura 24. Representación de la celda electroquímica utilizada para la caracterización por voltamperometría cíclica los cuatro diferentes electrodos modificados IrO_2-Ta_2O_5|Ti (recubiertos con cada relación de iridio y tantalio), donde (A) electrodo de referencia de Ag|AgCl, (B) IrO_2-Ta_2O_5|Ti como electrodo de trabajo y (C) platino como contra electrodo. 46

Figura 25. Representación de la celda electroquímica donde: (A) electrodo de trabajo de IrO_2-Ta_2O_5|Ti, (B) electrodo de pseudo-referencia de Ag y (C) contra electrodo de platino. 47

Figura 26. Representación de la celda electroquímica utilizada para la prueba de tiempo de vida útil de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti donde: (A) electrodo de trabajo, y (B) contra electrodo de titanio. 48

Figura 27. Mecanismo de formación de 7-hidroxicoumarina como producto de la reacción de coumarina con $^{\bullet}OH$ [72–76]. 49

Figura 28. Micrografías obtenidas por SEM para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta a (A) 2000x y (B) 5000x. 52

Figura 29. Microanálisis obtenido por EDX de los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. 53

Figura 30. Difractogramas de rayos X obtenidos para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. 54

Figura 31. Representación del arreglo superficial de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. El sustrato de titanio es representado en color azul (●), el oxígeno en rojo (●), el iridio en rosa (●) y el tantalio en gris (●). 55

Figura 32. Análisis perfilométrico en un área de 250 × 250 µm en la superficie de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. 56

Figura 33. Rugosidad obtenida por perfilometría en la superficie de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. 57

Figura 34. (A) Voltamperogramas cíclicos y (B) densidad de corriente a 1.2 V vs Ag|AgCl, obtenidos para cada uno de los electrodos modificados con diferentes relaciones de Ir:Ta en H_2SO_4 0.5 M. 58

Figura 35. Voltamperometría cíclica para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti, modificados con las diferentes proporciones de iridio y tantalio, realizada a 50mV s-1 y ~25 °C en $LiClO_4$ 0.1 M en H_2O. 59

Figura 36. Circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los espectros de EIS obtenidos para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti, modificados con las diferentes proporciones Ir:Ta. 61

Figura 37. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 100:0, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 61

Figura 38. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 62

Figura 39. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 30:70, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 62

Figura 40. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 0:100, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 63

Figura 41. Valores de las resistencias y capacitancias calculadas con los espectros de EIS obtenidos para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti, modificados con las diferentes proporciones Ir:Ta. Donde (A) $r_{d\ sol}$ es la

resistencia a la difusión de las especies redox en el electrolito, (B) r_d es la resistencia a la difusión en el poro, (C) r_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga en la interfase recubrimiento (D) c_{dl} es la capacitancia de la doble capa, (E) r_{tr} es la resistencia al transporte electrónico en el recubrimiento (F) c_{ss} es la capacitancia asociada a los estados superficiales, (G) c_{back} es la capacitancia asociada a un proceso de adsorción dentro del poro y (H) R_s es la resistencia eléctrica del sustrato de titanio. 64

Figura 42. Representación del arreglo superficial de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti con diferentes proporciones de Ir:Ta así como el posible dopaje entre el IrO_2 y el Ta_2O_5. El sustrato de titanio es representado en color azul (●), el oxígeno en rojo (●), el iridio en rosa (●) y el tantalio en gris (●). 65

Figura 43. Curvas de Mott-Schottky para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con diferentes relaciones de iridio y tantalio, donde (A) Ir:Ta 70:30 y (B) Ir:Ta 30:70. 66

Figura 44. Posiciones de la banda de valencia y conducción para Ta_2O_5 comparadas con e nivel de Fermi obtenido para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con Ir:Ta 70:30 (línea roja) y Ir:Ta 30:70 (línea verde). 67

Figura 45. Tiempo de vita útil evaluado para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con las relaciones Ir:Ta 100:0, 70:30, 30:70 y 0:100 de acuerdo a lo especificado en el estándar internacional NACE TM0108. 68

Figura 46. Espectros de UV-vis para los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificados con diferentes proporciones de iridio y tantalio después de 180 min de electrolisis comparados contra el espectro de coumarina al inicio de la prueba. 70

Figura 47. Curva de calibración para 7-hidroxicoumarina empleando como fase móvil 60 % de acetonitrilo y 40 % agua desionizada a ~25 ºC. 71

Figura 48. (A) Gráfico de la concentración de 7-hidroxicoumarina con respecto al tiempo para cada electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti, la electrolisis fue realizada a 50 mA y a ~25 ºC. (B) Grafico comparativo de la concentración final de 7-hidroxicoumarina después de 180 minutos de electrolisis para cada electrodo evaluado. 72

Figura 49. Etapas de modificación para la síntesis de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti. 77

Figura 50. Micrografías obtenidas por SEM para los electrodos en cada etapa de la síntesis de ánodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con la relación Ir:Ta 70:30 a 2000x. Donde (1) Titanio desnudo, (2) Titanio después del sandblasting, (3) Titanio al terminar el pre-tratamiento, (4) Electrodo después del depósito electroquímico, (5) Electrodo después del calentamiento y (6) Electrodo empleado en la generación de $^{\bullet}OH$. 82

Figura 51. Microanálisis obtenido por EDX de los electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con cuatro diferentes proporciones de Ir:Ta. 83

Figura 52. Representación del arreglo superficial del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubierto con la proporción Ir:Ta 70:30 durante cada etapa de modificación, donde (1) Titanio desnudo, (2) Titanio

después del sandblasting, (3) Titanio al terminar el pre-tratamiento, (4) Electrodo después del depósito electroquímico, (5) Electrodo después del calentamiento, (6) Aplicación del electrodo. El sustrato de titanio es representado en color azul (●), el oxígeno en rojo (●), el iridio en rosa (●), el tantalio en gris (●), el silicio en anaranjado (●) y el cloro en verde (●). 85

Figura 53. Rugosidad obtenida por perfilometría en la superficie de titanio desnudo (etapa 1), titanio al terminar el pre-tratamiento (etapa 3) y un electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti al finalizar el tratamiento térmico, el cual fue recubierto con una relación Ir:Ta 70:30. 87

Figura 54. Análisis perfilométrico en un área de 250 × 250 µm en la superficie de electrodos involucrados en diferentes etapas de la síntesis de IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubierto con la relación Ir:Ta 70:30, donde (1) Titanio desnudo, (3) Titanio al terminar el pre-tratamiento y (5) Electrodo después del calentamiento. 88

Figura 55. (A) Voltamperogramas cíclicos y (B) Densidad de corriente a 1.2 V para los electrodos durante cada etapa de modificación a 50 mV/s en H_2SO_4 0.5 M a 50mV s^{-1}. Donde (1) Titanio desnudo, (2) Titanio después del sandblasting, (3) Titanio al terminar el pre-tratamiento, (4) Electrodo después del depósito electroquímico, (5) Electrodo después del calentamiento y (6) Electrodo empleado en la generación de ●OH. 89

Figura 56. Espectros de UV-vis para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la relación Ir:Ta después de 180 min de electrolisis comparados contra el espectro de coumarina al inicio de la prueba. 91

Figura 57. Representación del arreglo superficial de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubiertos con la relación Ir:Ta 70:30 (en marca de agua) así como la descomposición electroquímica de H_2O para la generación de $^{\bullet}OH$ en la superficie del electrodo, donde el oxígeno es representado en rojo (●) y el hidrogeno en gris (●). 92

Figura 58. Representación de la celda electroquímica utilizada para la degradación de hidrocarburos, donde: (A) electrodo de trabajo IrO_2-Ta_2O_5|Ti recubierto con la relación Ir:Ta 70:30 y (B) contra electrodo de platino [86]. 96

Figura 59. Curva de calibración para fenantreno obtenida en Na2SO4 50 mM pH 3 empleando como fase móvil 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua a 25 ºC. 97

Figura 60. Curva de calibración para naftaleno obtenida en Na2SO4 50 mM pH 3 empleando como fase móvil 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua a 25 ºC. 98

Figura 61. Gráfico de la concentración de fenantreno y naftaleno al inicio de la prueba y después de 30, 60, 90 y 120 min en Na_2SO_4 50 mM en presencia del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30. 98

Figura 62. Gráfico del porcentaje de degradación de fenantreno y naftaleno después de 120 min de prueba en Na_2SO_4 50 mM en presencia del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30. 99

Figura 63. Gráfico comparativo de la concentración de TOC (mg L^{-1}) vs tiempo en Na2SO4 50 mM utilizando el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la relación Ir:Ta 70:30. 100

Figura 64. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al E_{oc} para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 107

Figura 65. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al 800 mV para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 108

Figura 66. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al 1000 mV para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 70:30, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 108

Figura 67. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al E_{oc} para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 30:70, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 109

Figura 68. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al 800 mV para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 30:70, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 109

Figura 69. Diagrama Bode-fase obtenido por EIS al 1000 mV para el electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti modificado con la proporción Ir:Ta 30:70, donde las líneas punteadas representan los datos experimentales, mientras que las continuas representan el ajuste del circuito equivalente. 110

Figura 70. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [90]. 115

Figura 71. Imagen fotográfica de un equipo DRX [91]. 116

Figura 72. Imagen fotográfica de un perfilómetro [92]. 117

Figura 73. Gráfico obtenido por voltamperometría cíclica, muestra la respuesta de potencial contra corriente [93]. 118

Figura 74. Gráfico obtenido por voltamperometría cíclica, muestra la respuesta de potencial contra corriente [93]. 119

Figura 75. Esquema de un espectrofotómetro de UV-vis [96]. 120

Figura 76. Esquema de un espectro-fluorímetro [90]. 121

Figura 77. Esquema de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución [90]. 123

Figura 78. Esquema de un equipo medidor de carbono orgánico total [98]. 124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes técnicas de depósito. 5

Tabla 2. Electrodos recubiertos con óxidos metálicos y ejemplos de contaminantes tratados mediante técnicas electroquímicas..... 25

Tabla 3. Porcentajes empleados en la comparación y evaluación de once diferentes soluciones precursoras. 35

Tabla 4. Valores de tiempo de retención y área obtenidos para cada concentración evaluada de 7-hidroxicoumarina, los cuales fueron utilizados para la construcción de la curva de calibración..... 111

Tabla 5. Valores de tiempo de retención y área obtenidos para cada concentración evaluada de fenantreno, los cuales fueron utilizados para la construcción de la curva de calibración. 112

Tabla 6. Valores de tiempo de retención y área obtenidos para cada concentración evaluada de naftaleno, los cuales fueron utilizados para la construcción de la curva de calibración..... 113

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$) es una especie química de interés para un gran número de aplicaciones, debido a su reportada capacidad para oxidar compuestos orgánicos, por lo cual su generación y cuantificación se encuentran bajo constante investigación y desarrollo [1–5]. Dentro de las principales aplicaciones para este radical se puede mencionar el tratamiento de aguas y suelos contaminados con hidrocarburos mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada [1–8].

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés, Advanced Oxidation Processes) consisten en la producción *in situ* de compuestos que podrían favorecer la degradación de los contaminantes, uno de dichos agentes altamente oxidantes es, como se mencionó anteriormente, el radical hidroxilo [3, 9]. Estas tecnologías, se enfocan actualmente en mejorar la eficiencia de conversión de los contaminantes, para lo cual se evalúan las variables que se encuentran involucradas en dichos procesos, entre las cuales se encuentra el material empleado como ánodo, el cual juega un papel fundamental en la generación de especies oxidantes [3].

En el tratamiento de aguas y suelos contaminados, han sido ampliamente utilizados los electrodos conocidos como ánodos dimensionalmente estables (DSA®, por sus siglas en inglés, Dimensionally Stable Anodes). Este tipo de electrodos se encuentran constituidos por un sustrato, que puede ser titanio, tantalio, grafito, aluminio, entre otros, el cual es recubierto con óxidos de metales de transición como IrO_2, RuO_2, TiO_2, PtO_2, Ta_2O_5 [10–21].

En CIDETEQ, actualmente se desarrolla la construcción y caracterización de este tipo de electrodos, los cuales constan de una placa de titanio recubierta con una combinación de óxidos de iridio y tantalio (IrO_2-Ta_2O_5|Ti). Este tipo de superficies se obtienen a través de diferentes técnicas de síntesis, dentro de las que destaca el depósito electroquímico [5]. En estos recubrimientos, el IrO_2 es utilizado debido a su alta resistencia a la corrosión y su conocida actividad electro-catalítica, mientras que el Ta_2O_5 destaca por ser electroquímicamente estable y suele utilizarse como un agente estabilizante que ayuda a mejorar el tiempo de vida útil del recubrimiento [10–15]. La

mejora en el desempeño del electrodo IrO_2-Ta_2O_5|Ti, en la generación de $^{\bullet}OH$ depende de un gran número de factores, siendo la composición del recubrimiento uno de ellos.

Por lo antes mencionado, para este proyecto de investigación se analizaron variables relacionadas con la obtención de electrodos IrO_2-Ta_2O_5|Ti, tales como la concentración de iridio y/o tantalio en la solución precursora utilizada para el depósito electroquímico y la relación de IrO_2 y/o Ta_2O_5 al terminar el proceso de obtención del recubrimiento, con el fin de mejorar el proceso de depósito y consecuentemente las características del electrodo, así como alargar su tiempo de vida útil e incrementar la generación de radicales hidroxilo en la superficie del mismo.

Además, con los resultados obtenidos en la etapa anterior, se propuso el mecanismo de electro-depósito del iridio y tantalio considerando las diferentes etapas de preparación, depósito y su empleo como superficie electro-catalítica debido a la generación de especies oxidantes.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Electrodos modificados

Por definición, un electrodo es una fase o material por el cual es transportada la carga a través del movimiento de electrones [22]. Por lo anterior, la selección de un material como electrodo para un proceso electroquímico es de gran importancia, aunque cabe mencionar que el desempeño global de cualquier proceso electroquímico está en función de otros factores también trascendentales, tales como el diseño de la celda electroquímica, electrolito soporte, potencial de electrodo, densidad de corriente, entre otros [23].

Para el gran número de investigaciones que se realizan actualmente alrededor del mundo, existen también una variedad considerable de materiales empleados como electrodos, con tamaños y arreglos geométricos variados, su selección para un proceso específico, está en función de la aplicación deseada y el beneficio buscado, ya que cada material posee características particulares, que podrían favorecer o no un proceso electroquímico. Entre los materiales más comúnmente utilizados se pueden mencionar el carbón, grafito, titanio, acero inoxidable, platino, plata, oro, entre otros (Figura 1) [23].

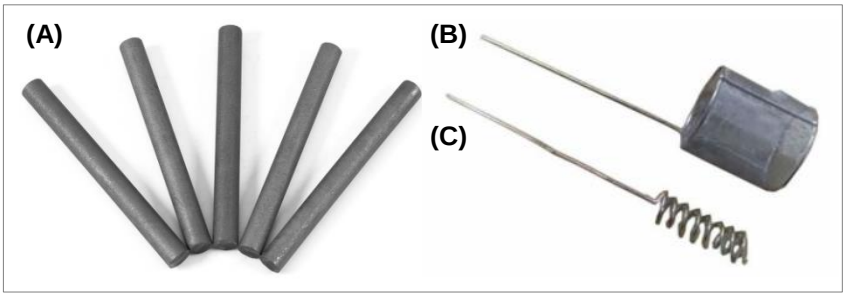

Figura 1. Imagen representativa de diferentes electrodos comúnmente utilizados en pruebas electroquímicas (A) electrodos cilíndricos de grafito, (B) malla cilíndrica de platino y (C) alambre de platino [24, 25].

Con el objetivo de mejorar aún más el desempeño de un electrodo, existen materiales combinados que modifican un soporte (carbón, grafito, titanio, acero inoxidable, platino, plata, oro, etc) ya sea recubriéndolo o dopando su estructura con un

elemento que altere sus características. Al modificar así un electrodo, es posible aumentar el control termodinámico y cinético a nivel interfacial en una reacción electroquímica, mejorar la selectividad en el proceso de interés, aumentar la resistencia mecánica del material, incrementar sus propiedades electro-catalíticas, mejorar la protección contra la corrosión, entre muchos otros beneficios. Lo anterior, debido a que la nueva película colocada en la superficie del electrodo utilizado como soporte, otorga nuevas propiedades electroquímicas, ópticas, eléctricas, mecánicas, de transporte, entre otras características deseables [26, 27].

Para el recubrimiento de electrodos, existen actualmente una gran variedad de técnicas de depósito, cada una con beneficios particulares y con resultados de modificación específicos, dentro de las cuales pueden mencionarse el electro-depósito, pintado, inmersión, sputtering, goteo, entre muchas otras (Figura 2) [5, 13, 17, 19, 21].

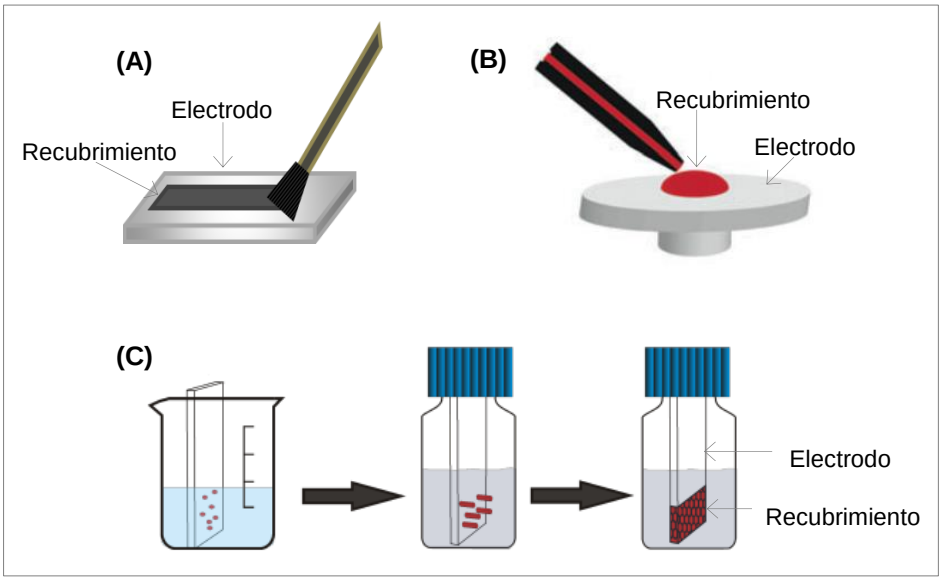

Figura 2. Imagen representativa de diferentes electrodos y su modificación, ejemplificando tres técnicas de depósito: (A) pintado, (B) goteo e (C) inmersión [28, 29].

La selección de la técnica de depósito adecuada para el recubrimiento de un electrodo radica en el análisis de las características del mismo así como de las cualidades e inconvenientes que cada técnica puede ofrecer. La Tabla 1, muestra un comparativo de las ventajas y desventajas para las técnicas de depósito mencionadas anteriormente.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes técnicas de depósito.

Técnica de depósito	Ventajas	Desventajas	Ref.
Electro-depósito	- Posible automatización - Recubrimiento uniforme y reproducible - Posible modificación de superficies de geometría compleja	- Se requiere de una suspensión estable sin sedimentos	[30–32]
Pintado	- Sencillo - Bajo costo de inversión - Corto tiempo de aplicación	- Reproducibilidad en función del operador - Control deficiente de factores como el grosor del recubrimiento	[13, 17]
Inmersión	- Bajo costo de inversión - Posible modificación de superficies de geometría compleja	- Se requiere de una suspensión estable sin sedimentos	[19]
Sputtering	- Posible automatización - Recubrimiento uniforme y reproducible	- Se requiere equipo especializado	[33]
Goteo	- Bajo costo de inversión - Sencillo	- No es posible modificar superficies de geometría compleja	[28]

Para este proyecto de investigación se decidió trabajar con electrodos recubiertos a través de un electro-depósito o depósito electroquímico, lo anterior debido a resultados obtenidos a través de estudios comparativos realizados en trabajos anteriores y considerando además las ventajas que esta técnica ofrece [5].

2.2. Depósito electroquímico

Dada la importancia del electro-depósito en este proyecto de investigación, en el siguiente apartado se pretende hacer una descripción de las características, ventajas, desventajas, aplicaciones así como áreas de oportunidad y mejora para el electro-depósito, el cual es una de las técnicas de síntesis más utilizadas y valoradas en los últimos años.

2.2.1. Generalidades y antecedentes del depósito electroquímico

El depósito electroquímico o electro-depósito, es un proceso complejo que involucra aportaciones de áreas de estudio diversas como la ciencia de los materiales, química, física, termodinámica, entre otras y ha ganado relevancia en los últimos años, tanto en el sector industrial como en el académico, debido a sus importantes ventajas y aportaciones [30, 31].

Aunque es definir una fecha exacta y hay diferentes datos en función de cada autor, los antecedentes del electro-depósito se remontan al año 1808 cuando el científico ruso Ruess observó que un campo eléctrico inducia el movimiento de partículas de arcilla presentes en agua. Pero no fue sino hasta el año 1933, es decir 185 años después, que ocurrió el primer uso práctico de esta técnica, cuando fueron depositadas partículas de torio sobre un cátodo de platino, proceso que fue patentado en E.U.A. [31].

Dentro de las aplicaciones iniciales para esta técnica de depósito se encuentran la fabricación de recubrimientos protectores contra la corrosión y decorativos. Sin embargo, debido al gran interés y desarrollo que ha tenido el electro-depósito en las últimas décadas, existen muchos recubrimientos que la destacan como una de las mejor alternativas de síntesis, a continuación se enlistan algunas de sus aplicaciones [30]:

- Microprocesadores y tecnologías MEMS [34–36].

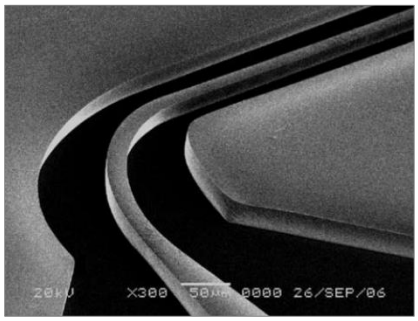

Figura 3. Imagen representativa de la aplicación del electro-depósito de oro en tecnologías MEMS [36].

- Recubrimientos metálicos multicapa y nano-estructuras [37, 38].

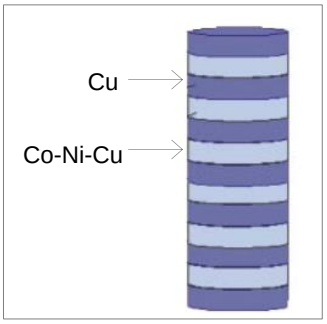

Figura 4. Imagen representativa de recubrimientos multicapa Co-Ni-Cu/Cu obtenidos vía electro-depósito [37].

- Películas delgadas de óxidos [5, 21, 39].

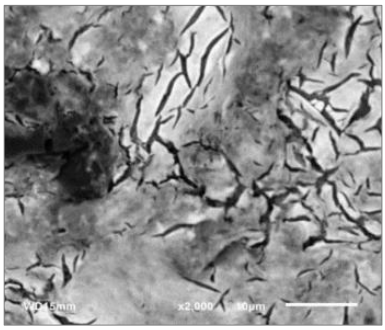

Figura 5. Micrografía SEM a 2000 aumentos de una superficie de titanio recubierta con óxidos de metales de transición por medio de un electro-depósito [5].

- Semiconductores [40–42].

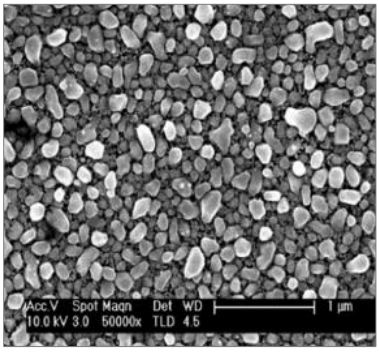

Figura 6. Micrografía SEM a 50000 aumentos de una superficie de ZnS obtenida por electro-depósito [41].

2.2.2. Definición y clasificación del depósito electroquímico

El electro-depósito puede definirse como un proceso electroquímico en el cual, se sumergen dos o más electrodos en una suspensión que contiene dispersas las partículas cargadas que se desean depositar y mediante la aplicación de un campo eléctrico, se logra la migración de dichas especies cargadas sobre el electrodo de carga opuesta (electrodo de interés), obteniendo así recubrimientos sobre materiales conductores (Figura 7) [31, 32].

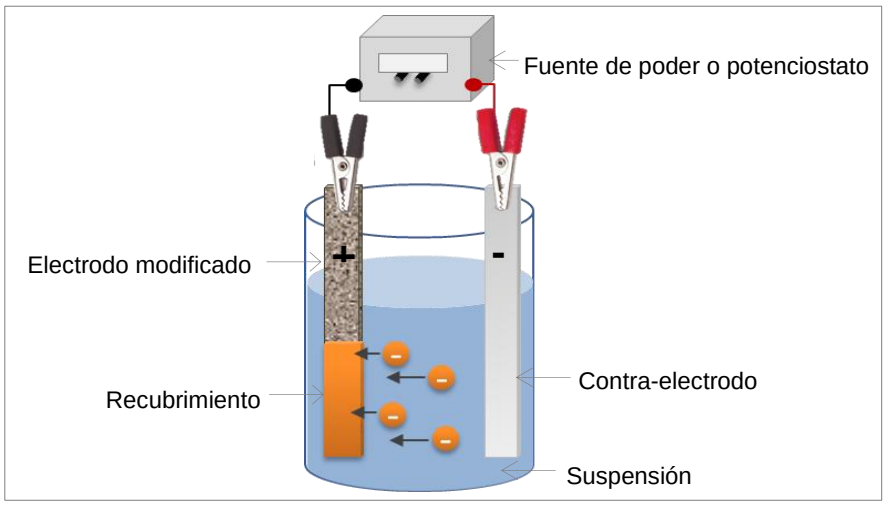

Figura 7. Representación esquemática del electro-depósito, integrado por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión, en donde se observa la migración y posterior depósito de los compuestos sobre el ánodo (+).

Esta técnica tiene como ventajas cortos tiempos de depósito, uso de equipo e infraestructura relativamente sencillos y fáciles de adquirir, la forma del electrodo por modificar (plano, cilíndrico o irregular) no es una limitante, puede ser realizado casi por cualquier operador capacitado, además de que el recubrimiento, su arreglo y grosor pueden ser fácilmente controlados al cambiar las variables de operación tales como el voltaje aplicado, tiempo de depósito, concentración de las partículas en solución, distancia entre los electrodos, etcétera [30–32].

Por otro lado, una de sus desventajas, se encuentra en la limitante de no utilizar (preferentemente) agua como principal medio disolvente, aunque es una limitante pequeña ya que actualmente existen una gran variedad de opciones de disolventes no acuosos. Lo anterior, debido a que la aplicación de un campo eléctrico en dicho medio favorece la evolución de oxígeno y por tanto la descomposición del agua, afectando así la calidad del depósito [31, 32].

De manera general, el depósito electroquímico puede clasificarse en depósito catódico o anódico, lo anterior en función del electrodo sobre el cual se realiza el depósito (Figura 8). Cuando las partículas presentes en la suspensión están cargadas positivamente (Figura 8-A), el depósito ocurre en el cátodo y el proceso se denomina depósito catódico, por otro lado, el depósito de partículas cargadas negativamente sobre el ánodo (cargado positivamente) se denomina depósito anódico (Figura 8-B) [31].

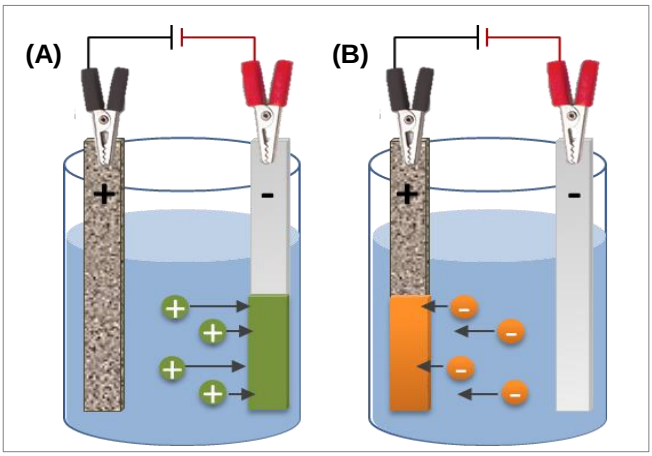

Figura 8. Representación esquemática de los dos tipos de electro-depósito, donde (A) depósito catódico y (B) depósito anódico.

Dado que el electro-depósito es un fenómeno complejo que se realiza en la interface electrodo-electrolito, existen muchos factores que pueden influenciar este tipo de procesos, a continuación una breve descripción de dichos parámetros.

2.2.3. Parámetros que influyen el depósito electroquímico

De manera general, los factores que afectan directamente este fenómeno pueden dividirse en tres categorías, clasificados en función de las variables involucradas en la interface, es decir, aquellos parámetros relacionados con el electrolito o suspensión, el cual contiene las partículas a depositar, los relativos a la superficie de electrodo que se desea recubrir y los concernientes al proceso de electro-depósito. A continuación se presenta una breve clasificación y listado de dichos factores [5, 31, 32].

- Parámetros del electrodo:

  Dado que el electro-depósito se realiza sobre la superficie del sustrato, las características iniciales del mismo repercuten directamente en el resultado final del recubrimiento. Dentro de los factores que pueden mencionarse en este apartado se encuentran el pre-tratamiento y la conductividad eléctrica del mismo [5, 11, 13, 31].

- Parámetros de la suspensión:

  Uno de los factores más importantes durante el depósito electroquímico es la suspensión y sus características, por lo cual, a continuación se describen algunas de ellas [30, 31]:

  - Concentración.
  - Tamaño de partícula.
  - Constante dieléctrica.
  - Conductividad eléctrica.

- Viscosidad.
- Potencial Zeta.
- Estabilidad química y física.

- Parámetros del proceso:

  Además del sustrato y la solución utilizados, las variables de operación son de vital importancia durante el depósito, dentro de ellas destacan las siguientes [30, 31]:

  - Tiempo de depósito.
  - Condiciones eléctricas.
  - Distancia entre los electrodos.

Debido a que existen muchas variables involucradas en el proceso y a que el electro-depósito es una técnica que tiene un apogeo relativamente reciente, existen muchas posibilidades de estudio y desarrollo para alcanzar un entendimiento completo de los mecanismos que existen en este proceso, buscando optimizar los parámetros relacionados con la técnica, logrando así mejorar sus resultados [30, 31].

Una de las aplicaciones para el electro-depósito se encuentra en la síntesis de electrodos de titanio recubiertos con óxidos de metales de transición, los cuales tienen un gran número de aplicaciones académicas e industriales. El siguiente apartado se encuentra enfocado en los mismos así como sus características y aplicaciones [5, 11, 13].

2.3. Electrodos DSA®

Los electrodos DSA® (Dimensionally Stable Anodes o Ánodos Dimensionalmente Estables) son descritos como uno de los mejores desarrollos tecnológicos en la electroquímica de los últimos años, sus antecedentes, descubrimiento, características estructurales, componentes, aportaciones industriales y académicas se describen a continuación [10, 13, 43].

2.3.1. Antecedentes e invención de los DSA®

Los DSA® son electrodos con un gran número de aplicaciones tanto académicas como industriales y de acuerdo a reportes realizados por Sergio Trasatti, pueden ser considerados como uno de los mejores desarrollos tecnológicos en la electroquímica de los últimos 50 años, con aportaciones especificas en la industria del cloro-álcali [43].

El desarrollo de éste tipo de electrodos surgió como una necesidad industrial alrededor del año 1950, ante el problema de encontrar un material electro-catalizador adecuado para ser utilizado en la producción industrial de cloro (Figura 9), el cual debía ser capaz de transportar altas densidades de corriente durante largos períodos de tiempo sin consumirse o cambiar de dimensiones. El objetivo principal era reemplazar los electrodos de grafito, los cuales habían sido comúnmente utilizados en ésta industria, pero que se consumían durante el proceso de generación de cloro a altos sobrepotenciales de O_2. Lo anterior, daba como resultado la generación de impurezas debido a la perdida de material, además de altos costos de mantenimiento, ya que era necesario detener el proceso para remover el electrodo dañado y reemplazarlo por uno nuevo [10, 43].

Figura 9. Imagen ilustrativa de celdas de mercurio para la generación industrial de cloro [44].

La divulgación del desarrollo de los DSA® se realizó 7 años después de su invención, cuando ya habían sido aplicados a nivel industrial, esto ocurrió alrededor del año 1968, momento en el cual ya se encontraba bajo constante evaluación y habían

sido registrados en la oficina de patentes de los E.U.A. por su creador y desarrollador Henri Bernard Beer [11, 13, 43].

Actualmente, hay disponibles comercialmente una gran variedad de electrodos DSA®. Debido a su constante desarrollo, estos se encuentran disponibles en diversas dimensiones y geometrías (Figura 10). Además, existe una gran diversidad de composiciones disponibles, tanto del sustrato como del recubrimiento, el cual, juega un papel fundamental en su desempeño. Otros factores que pueden influir en las características electroquímicas en este tipo de electrodos son el pre-tratamiento del sustrato, la composición de la solución precursora y el tratamiento térmico empleado para favorecer la formación de los óxidos superficiales, lo anterior, debido a que dichos factores tienen una estrecha relación con la densidad de sitios activos presentes en el recubrimiento [45, 46].

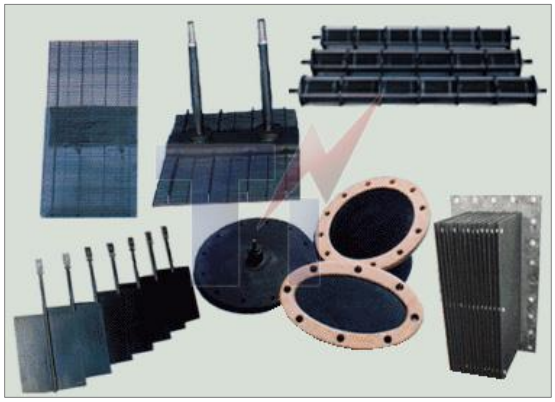

Figura 10. Imagen fotográfica de electrodos DSA® de diversas geometrías [47].

La definición así como las características y componentes principales de este tipo de electrodos se presentan en la siguiente sección.

2.3.2. Definición y características de un DSA®

Los DSA® se definen como aquellos electrodos recubiertos para los cuales los procesos de degradación y corrosión son mucho más lentos y/o limitados a la capa superficial, por lo anterior, la forma y la integridad estructural del electrodo se preservan, además el recubrimiento cuenta con propiedades catalíticas [10, 43].

La selección del material utilizado como sustrato, se remonta directamente al descubrimiento de los mismos, tiempo en el cual, como el mismo Henri Beer señaló, al intentar realizar una disolución anódica de una placa de titanio, observo que éste material no se disolvía (al contrario de otros metales como el hierro, níquel, cobalto, entre otros), por el contrario, se formaba en su superficie una capa de óxidos que impedía el paso de corriente entre el metal y el electrolito, pero que por el contrario, conducía electrones con otros materiales conductores. En base a dichas observaciones, Beer concluyó que el titanio era un material conveniente para ser usado como soporte en la construcción de nuevos ánodos que podrían recubrirse con metales del grupo del platino, lo anterior con el objetivo de que cualquier espacio del electrodo de titanio que no estuviera recubierto apropiadamente, debido a porosidades en el recubrimiento o a desprendimientos de material, se encontraría protegido contra procesos de corrosión debido a la formación de los óxidos de titanio en superficie [10, 13, 43].

El recubrimiento de sustratos de titanio, comenzó con metales del grupo del platino (debido a su reportado comportamiento catalítico) y la experimentación constante, condujo a su creador a la utilización de óxidos metálicos, donde el sustrato era recubierto con un óxido, siendo los más comunes RuO_2 o IrO_2 [11, 13, 43].

Los óxidos de metales de transición suelen ser considerados como materiales catalíticos debido a que en su superficie ocurren reacciones de oxidación y reducción, presentando así sitios activos, los cuales son considerados centros redox que pueden catalizar reacciones electroquímicas como la evolución de O_2 en potenciales cercanos al par redox. Además son materiales altamente estables y resistentes a la corrosión [10, 43, 48, 49].

Los recubrimientos de óxidos mixtos, pueden referirse a mezclas químicas o físicas, la diferencia principal entre ambos casos radica principalmente en la estructura final de dichos óxidos. En el caso de un recubrimiento con una mezcla a nivel químico, puede decirse que dichos óxidos se encuentran mezclados a nivel atómico, por otro lado, en las mezclas físicas, las partículas o aglomerados de ambos óxidos se

encuentran solamente mezclados. Propiamente, una mezcla de óxidos se alcanza cuando la estructura cristalina del recubrimiento se encuentra mezclada, debido a que se forma una estructura nueva, es posible observar cambios en la banda de valencia del material lo que implica un cambio en el nivel de Fermi. Lo anterior, es de gran importancia en electro-catálisis, pues cambios en el nivel de Fermi implican a su vez cambios en el desempeño electroquímico del recubrimiento [10, 43, 48].

Aunque el objetivo buscado era encontrar electrodos que soportaran condiciones de trabajo extremas, los electrodos recubiertos con un solo oxido tendían a presentar pérdidas de material activo, es decir, recubrimiento, causadas principalmente por corrosión química o electroquímica, lo cual ocasiono que el electrodo modificado fuera demasiado caro y por lo tanto poco viable para aplicaciones tecnológicas. Por lo anterior los óxidos catalíticos fueron mezclados con óxidos que les permitieran lograr un mejor anclaje y así optimizar su desempeño electroquímico, ya que la corrosión puede ser reducida al mezclar materiales y lograr así cambios en el potencial redox del par electroquímico, de esta forma la contribución de ambos materiales se obtiene debido a la interacción electrónica de sus estructuras [11, 13, 43, 48].

Los óxidos activos como el IrO_2 o RuO_2 funcionan para este tipo de electrodos como electro-catalizadores y los óxidos inertes electroquímicamente como TiO_2, Ta_2O_5, SnO_2 y ZrO_2 proporcionan estabilidad y aumentan el tiempo de vida del recubrimiento. La incorporación de óxidos estabilizantes ocasiona una disminución de la concentración de óxidos electro-catalizadores en el recubrimiento, lo que da como resultado una actividad electro-catalítica inferior, pero trae como beneficio mayores tiempos de vida útil [10, 43, 46, 50, 51].

Cabe mencionar que la selección del material empleado como óxido activo o estabilizante, está en función de las características del mismo, así como de la aplicación para la cual se desea utilizar. Por ejemplo, los electrodos recubiertos con RuO_2 son ampliamente utilizados en la industria del cloro-álcali, debido a su estabilidad en la reacción de evolución de cloro. Sin embargo, al buscar emplear dicho material en la reacción de evolución de oxígeno, este óxido suele corroerse. Por lo anterior, el IrO_2

es comúnmente utilizado en la reacción de evolución de oxígeno, la cual es favorecida al utilizar electrolitos soportes a pH ácidos [51, 52].

La estructura general de este tipo de electrodos, se muestra a continuación en la Figura 11.

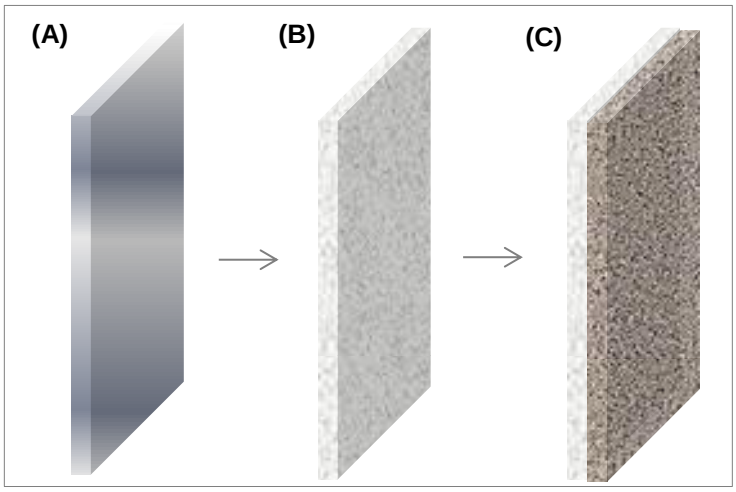

Figura 11. Estructura de un electrodo DSA®, donde (A) soporte de titanio, (B) titanio pre-tratado, (C) titanio pre-tratado y recubierto con una mezcla de óxidos.

Las características electro-catalíticas de los electrodos DSA® lo hacen una opción viable para un gran número de aplicaciones, dentro de las cuales destaca la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos [10, 43].

2.3.3. Aplicación de los DSA® en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos

Debido a los crecientes problemas ambientales, existen una gran variedad de tecnologías enfocadas en combatir y mitigar los daños a la naturaleza ocasionados por la contaminación. En la actualidad uno de los tratamientos más económicos para remediar aguas contaminadas son las técnicas biológicas, pero este tipo de remediación suele presentar inconvenientes cuando los contaminantes presentes en el medio son compuestos orgánicos sumamente tóxicos y refractarios. Por lo anterior, otras técnicas de remediación son empleados, como las físico-químicas, químicas y de oxidación avanzada. Aunque cabe mencionar que todas las técnicas tienen

inconvenientes, por ejemplo, la filtración podría no remover la cantidad de contaminantes necesarios, la coagulación suele generar una gran cantidad de desechos, mientras que técnicas químicas que emplean cloro o peróxido suelen requerir de gastos relacionados con la compra y almacenamiento de dichos compuestos químicos. A continuación un breve listado de dichas técnicas [2, 23]:

- Remoción físico-química.
    - Filtración.
    - Coagulación.
    - Floculación.
- Oxidación electroquímica.
    - Cloro.
    - Ozono.
    - Peróxido de hidrogeno.
- Oxidación avanzada.
    - Fenton.
    - Ozono y radicación UV.
    - Intermediarios de la evolución de O_2.

Las técnicas electroquímicas de oxidación avanzada o AOP (por sus siglas en inglés, advanced oxidation processes) destacan por su compatibilidad con el medio ambiente, eficiencia, relación costo-beneficio, versatilidad, selectividad, fácil automatización y en algunos casos, no necesitan la adición de sustancias químicas externas para favorecer la remediación, sino que los agentes degradantes se producen en el proceso, teniendo como único consumo los materiales de electrodo y el consumo energético [2, 23, 48].

Ésta tecnología cuenta con un desarrollo relativamente reciente pero se encuentra en constante desarrollo. Según la base de datos Scopus, del año 1988 al 2016, se realizaron 1126 publicaciones relacionadas con AOP para el tratamiento de aguas. De acuerdo a los documentos disponibles en dicha base de datos, en el año 1988 se publicó un solo archivo relacionado con el tema, mientras que en 2016 se

publicaron 130, en la Figura 12 puede observarse la clara tendencia en el interés y publicación de dicho tema de investigación [2, 23, 53].

Figura 12. Publicaciones anuales registradas en la base de datos Scopus relacionadas con AOP para el tratamiento de aguas [53]**.**

El tratamiento electroquímico o electro-oxidación de compuestos orgánicos en aguas contaminadas, tiene por objetivo degradar los contaminantes presentes en solución, aprovechando las propiedades conductoras del medio, así como la generación *in situ* de especies oxidantes [2, 5, 23, 54].

El tratamiento electroquímico de soluciones, se lleva comúnmente a cabo en una celda de dos electrodos, donde el arreglo de la misma puede ser de geometría variada. La celda suele contar con electrodos fabricados con materiales de propiedades electro-catalíticas y al aplicar una diferencia de potencial entre ambos (ánodo y cátodo), se pueden electro-generar especies oxidantes tanto en los electrodos como en solución, lo cual permite alcanzar la degradación de compuestos orgánicos (Figura 13). A través de la electro-oxidación, en algunos casos, es posible alcanzar la combustión electroquímica o incineración de los compuestos orgánicos, es decir, su total conversión a dióxido de carbono y agua, lo anterior mediante la generación electroquímica de compuestos altamente oxidantes como el radical hidroxilo, mediante el uso de electrodos que favorezcan su generación electroquímica [2, 5, 23, 54].

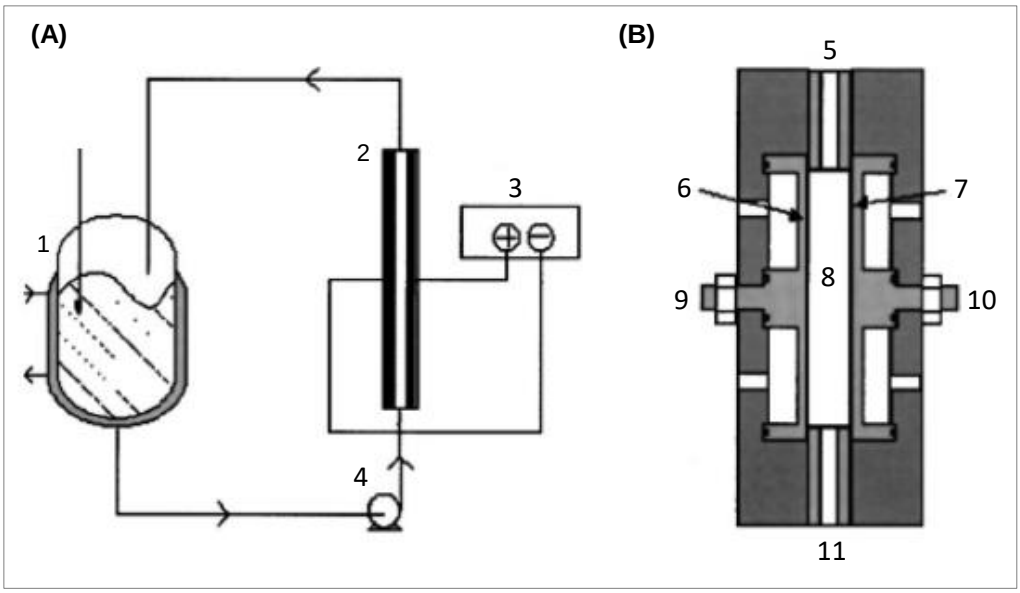

Figura 13. Ejemplo de celda electroquímica reportada en literatura para la oxidación de compuestos orgánicos. (A) Arreglo de equipo: 1, depósito termorregulador; ,2 celda electroquímica; 3, fuente de poder; 4, bomba. (B) Celda electroquímica: 5, salida; 6, ánodo; 7, cátodo; 8, compartimiento para electrolisis; 9 y 10, contactos eléctricos; 11, entrada [2].

De manera general, la electro-oxidación puede dividirse en dos categorías:

- Electrolisis directa

Se define como aquel proceso en el cual los contaminantes son oxidados después de haber sido adsorbidos en la superficie del ánodo. Este proceso es considerado como directo ya que no interviene algún otro factor, sólo la transferencia de electrones [2].

Éste tipo de electrolisis suele alcanzarse a bajos potenciales, generalmente antes de la evolución de oxígeno y depende directamente de las propiedades del electrodo utilizado como ánodo, la concentración del contaminante así como sus características [2].

Este fenómeno suele presentar un decaimiento progresivo en su eficiencia, debido al fenómeno de adsorción en el cual se basa, ya que el ánodo suele pasivarse [2].

– Vía intermediarios de la evolución de O_2

Esta oxidación ocurre a altos potenciales anódicos, en la región de descomposición del agua, donde se electro-generan compuestos altamente oxidantes como el radical hidroxilo. Tiene como ventaja que no es necesario añadir catalizadores a la solución en cuestión, sin embargo, presenta el inconveniente de que la eficiencia en corriente suele disminuir por la reacción secundaria de evolución de oxígeno que se produce durante la oxidación. Sin embargo, se ha observado que la eficiencia de remoción de contaminantes está estrechamente relacionada con las condiciones de operación y, sobre todo, con los materiales de electrodo seleccionados [2, 23].

La reacción mencionada de transferencia de oxígeno (ecuación 1), que se presenta a altos potenciales anódicos implica la producción de radicales $^{\bullet}$OH adsorbidos en la superficie del electrodo y generados a partir de la descomposición del agua, los cuales logran la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en solución [2, 23, 48]:

$$S[\,] + H_2O \rightarrow S[^{\bullet}O\mathrm{H}] + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$S[^{\bullet}\mathrm{OH}] + \mathrm{R} \rightarrow S[\,] + \mathrm{RO} + H^+ + e^- \quad (2)$$

En las ecuaciones anteriores S representa la superficie del electrodo y R simboliza un compuesto orgánico (que en teoría no se adsorbe en la superficie del ánodo).

Como reacción paralela a la 1 y 2 se presenta la reacción de evolución de oxigeno (ecuación 3), esta reacción es un proceso indeseable ya que implica una menor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos, pues el radical hidroxilo no degrada compuestos orgánicos sino que se recombina [2, 23]:

$$S[^{\bullet}\mathrm{OH}] + H_2\mathrm{O} \rightarrow S[\,] + O_2 + 3H^+ + 3e^- \quad (3)$$

Tal como ocurre en la electrolisis directa, las características del material empleado como ánodo es de gran importancia, tanto en la producción de radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie así como en la evolución de oxígeno [2, 23].

Las ecuaciones anteriores pueden ser representadas particularmente para el IrO_2 como se muestra [55]:

$$IrO_2 + H_2O \rightarrow IrO_2[^{\bullet}O\mathrm{H}] + H^+ + e^- \quad (4)$$

$$IrO_2[^{\bullet}\mathrm{OH}] \rightarrow IrO_3 + H^+ + e^- \quad (5)$$

$$IrO_3 + H_2O \rightarrow IrO_2 + O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

La reactividad de los radicales hidroxilo electro-generados, está altamente ligada con su interacción con la superficie del electrodo. De acuerdo a lo reportado por Comninellis y colaboradores, mientras más débil sea la interacción (físi-adsorción) de la superficie con el radical hidroxilo (ecuación 1), menor será la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (ecuación 3) y mayor será la actividad para degradar compuestos orgánicos del radical hidroxilo (ecuación 2). Por el contrario, cuando la interacción entre el radical hidroxilo y la superficie del electrodo (ecuación 1) es fuerte (químí-adsorción), mayor será la actividad para la reacción de evolución de oxígeno (ecuación 3) y menor la actividad del radical hidroxilo para degradar compuestos orgánicos (ecuación 2) [23].

Con lo anterior, Comninellis clasifica diferentes materiales, comúnmente utilizados para la degradación de compuestos orgánicos (Figura 14) de acuerdo a su poder oxidativo [23].

De acuerdo a dicha clasificación, los electrodos recubiertos con óxidos de metales de transición como el IrO_2, RuO_2 y Ta_2O_5, se encuentran dentro de los materiales que generan radicales hidroxilo con un menos poder oxidativo, pero cabe

mencionar que la selección de un material para su empleo en el tratamiento electroquímico de matrices contaminadas está en función de otras variables importantes, tales como la estabilidad del material en el pH deseado, el tiempo de vida del electrodo, la relación costo-beneficio, entre otras [46, 56].

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial para la evolución de O_2 (V)	Entalpia de adsorción M-OH	Poder de oxidación del electrodo
RuO_2–TiO_2 (DSA–Cl_2)	1.4–1.7	0.18	Quimiadsorción del OH	
IrO_2–Ta_2O_5 (DSA–O_2)	1.5–1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7–1.9	0.3		
Ti/PbO_2	1.8–2.0	0.5		
Ti/SnO_2–Sb_2O_5	1.9–2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2–2.6	1.3		

Figura 14. Clasificación del poder oxidativo de diferentes ánodos comúnmente utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos [23].

En la actualidad, el estudio del desempeño de los materiales utilizados como ánodos en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos, se enfoca también en la interacción de la superficie con los protones presentes. Investigaciones recientes enfocadas a la caracterización y análisis de electrodos recubiertos con IrO_2, proponen que, al difundir los protones en los poros del material catalizador, los electrones se desplazan en el recubrimiento, manteniendo así la electro-neutralidad del sistema. Por lo anterior, destaca aún más la interacción del recubrimiento con el agua presente en el medio, ya que cualquier deficiencia en ambos procesos puede representar una limitante en la eficiencia global del proceso. Aunque es importante destacar que los

materiales conductores de protones como el Ta_2O_5, son además ampliamente utilizados en aplicaciones como la fabricación de sensores, celdas de combustible y dispositivos electrónicos [46, 57].

Por lo anterior, existen en el mercado y a nivel de laboratorio un gran número de opciones de electrodos de titanio recubiertos con óxidos de metales de transición, con diferentes tamaños, morfologías, densidad de sitios activos, entre muchas otras características. Su constante investigación y desarrollo son trascendentales para lograr su mejora, y por consecuencia, alcanzar la optimización de los procesos en los cuales son empleados.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.