



(11) **MX 2015013863 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación:	23/03/2017	(51) Int. Cl:	C25C 7/02 (2006.01)
(22) Fecha de presentación:	24/09/2015		C25D 3/56 (2006.01)
(21) Número de solicitud:	2015013863		C25C 1/00 (2006.01)
			C25C 7/00 (2006.01)

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO
ESCOBEDO Querétaro MX**

(72) Inventor(es):
**ERIKA BUSTOS BUSTOS
Parque Tecnológico Querétaro PEDRO ESCOBEDO
Querétaro 76703 MX
FEDERICO MANRIQUEZ GUERRERO
ROSA ALHELÍ HERRADA GARCIA**

(74) Representante:
**CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ
Camino a los Olvera No.44 Corregidora Querétaro
76904 MX**

(54) Título: **METODO DE FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PARA ELECTRODOS DE TITANIO A PARTIR DE ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO.**

(54) Title: **METHOD FOR THE MANUFACTURING OF COATINGS FOR TITANIUM ELECTRODES FROM IRIIDIUM AND TANTALUM OXIDES.**

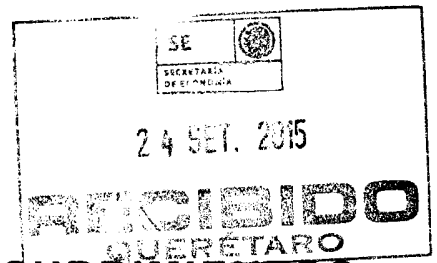
(57) Resumen

La presente invención se refiere a la modificación electroquímica de sustratos de Titanio con óxidos de iridio y tantalio para construir superficies mesoporosas para la generación de radicales hidroxilo en interfase y la consiguiente degradación de contaminantes orgánicos en solución. La presente invención se refiere a la modificación electroquímica de sustratos de Titanio pretratados con sandblasting y Ácido Oxálico. Posteriormente, el Ti con sandblasting se modifica por electroforesis en una celda electroquímica constituida por una solución acuosa en presencia de las sales, un proceso de electroforesis y finalmente un tratamiento térmico. Con la metodología descrita, se obtienen los electrodos modificados electroquímicamente de IrO₂-Ta₂O₅ / Ti con un grosor de película entre 400 y 500nm, los cuales presentan una ventana de potencial de 0.75 V en condiciones ácidas, un área electroactiva de 31.67 cm² y un factor de rugosidad de 42.22, que favorecen la generación de *OH a nivel de interfase comprobado por espectrofotometría de UV-Visible y resonancia paramagnética electrónica. De esta manera, los electrodos de IrO₂ - Ta₂O₅/Ti modificados electroquímicamente generan un porcentaje de degradación superior al 80% en menos de 200 min de contaminantes orgánicos en solución como Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno, además de la remoción de carbono orgánico total en más del 65% en menos de 1h y generación de cloro activo en solución en más de 50mg/L en menos de 120 min.

(57) Abstract

The present invention relates to an electrochemical modification of titanium substrates with iridium and tantalum oxides to construct mesoporous surfaces for the generation of hydroxyl radicals at the interface, and the consequent degradation of organic contaminants in solution. The present invention relates to the electrochemical modification of titanium substrates which are pretreated by sandblasting and Oxalic Acid. Subsequently, Ti treated by sandblasting is modified by electrophoresis in an electrochemical cell, constituted by an aqueous solution in the presence of salts, an electrophoresis process and finally a heat treatment. With the aforementioned methodology, electrochemically modified electrodes of IrO₂-Ta₂O₅ / Ti with a film thickness between 400nm and 500nm are obtained, which show a potential window of 0.75 V in acidic conditions, an electroactive area of 31.67 cm² and a roughness factor of 42.22, allowing the generation

of $\cdot\text{OH}$ at an interface verified by UV-Visible spectrophotometry and electronic paramagnetic resonance. In this way, the electrochemically modified IrO₂ - Ta₂O₅ / Ti electrodes generate a degradation of organic carbon solution pollutants, such as phenanthrene, naphthalene and fluororan at a rate higher than 80%, in a period of time lower than 200 minutes in addition to the total removal of organic carbon in an amount higher than 65% in a period of time lower than 1h, and the generation of active chlorine solution in an amount higher than 50mg / L in a period of time lower than 120 min.



MÉTODO DE FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS PARA ELECTRODOS DE TITANIO A PARTIR DE ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO.

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la modificación electroquímica de sustratos de Titanio con Óxidos de Iridio y Tantalio para construir superficies mesoporosas que se utilizan en la generación de radicales hidroxilo en interfase para la consiguiente degradación de contaminantes orgánicos en solución.

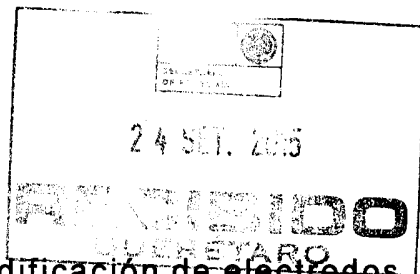
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 De acuerdo a las afirmaciones de Besra L y Liu M., en Electrophoretic Deposition International Network del año 2007, la modificación electroquímica de sustratos de Titanio (Ti) con Óxidos de Iridio (Ir) y Tantalio (Ta) se basa en el depósito electroquímico que puede describirse como aquel proceso electroquímico que funciona al hacer

20 pasar una corriente eléctrica a través de una suspensión coloidal que contenga en este caso las sales de Ir y Ta, con el fin de obtener recubrimientos sobre materiales conductores como el Ti, tal como se describe en el vínculo <http://www.electrophoretic-deposition.com/>

Por lo antes mencionado, y con base en Gurrappa, I. y Binder, L. en el año 2008, la deposición por electroforesis presenta las siguientes

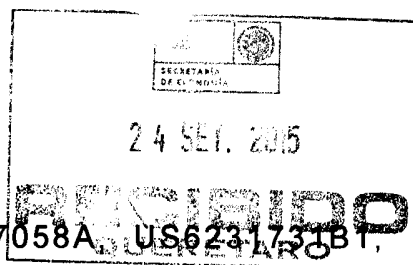
25 ventajas: rapidez, posible automatización, recubrimientos uniformes



y reproducibles además de que permite la modificación de electrodos con formas complejas.

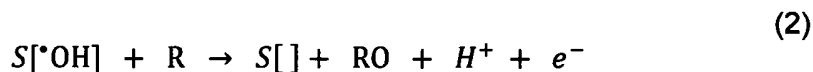
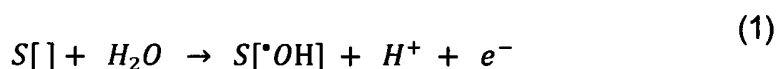
Con base en lo descrito por J. Rolewic y colaboradores, 1988; y en los documentos de patente CA1327339C, MX2013013412A, 5 US3878083A, US5098546A, US5156726A, US5294317A; los óxidos activos funcionan como electrocatalizadores empleados en la evolución de oxígeno, tal es el caso del el Dióxido de Iridio (IrO_2). De igual manera ocurre con el cloro, según se describe en los documentos patente MX2013005809A, MX/a/2011/004039, 10 US4213843A, WO2010/055065A1. Además favorecen la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos, debido a la generación de especies oxidantes como el radical Hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este comportamiento se debe a tres características importantes: bajo sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, alta 15 conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, como se describe en el documento de patente US4253933A.

Por otra parte, los óxidos inertes como el Pentóxido de Tantalio (Ta_2O_5) proporcionan una estabilidad química y electroquímica al electrodo modificado, impidiendo la separación entre el sustrato y la 20 capa catalítica superior al obstaculizar la pasivación del sustrato metálico y aumentando el tiempo de vida útil del electrodo modificado, como lo afirma Lee J-Y, (2011); Fierro S, et. al., (2010); J Rolewic y colaboradores, (1988). Con frecuencia esta combinación da como resultado el aumento de la actividad catalítica del ánodo, 25 refuerza la estabilidad electroquímica del recubrimiento catalítico e incrementa el tiempo de vida, lo cual los hace una opción viable para la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas, como describe Comninellis, C. y Vercesi, G.P., (1991); Beer, H.B., (1980); Lee, J-Y., (2011) y los documentos de

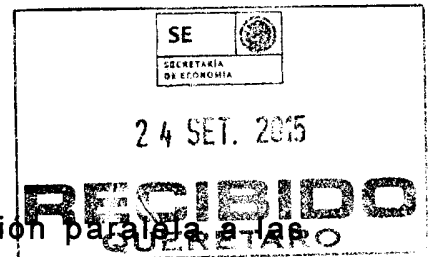


patente GB1438462A, US5290415A, US5587058A, US6231731B1, US6479304B1 y US2001042682A1.

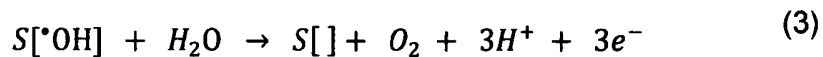
La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas se lleva a cabo realizando la electrólisis del medio a altos potenciales anódicos en la región de evolución del agua, lo anterior debido a la participación de los intermedios involucrados en la evolución de oxígeno, lo cual se afirma por Panizza, M. y Cerisola, G., (2009). Dichos autores también afirman que la oxidación electroquímica 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, esto último también lo refiere Comninellis, C. y Chen, G., (2010). 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. Las reacciones de transferencia de oxígeno que se presentan a altos potenciales anódicos implica la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ adsorbidos en la superficie del electrodo y generados a partir de la descomposición del agua como se observa en las ecuaciones 1 y 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 las reacciones 1 y 2, se presenta la reacción de evolución de oxígeno descrita en la ecuación 3. Esta evolución es un proceso indeseable ya que implica una menor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos.



Comninellis, C., (1994) reportó que las características del material empleado como ánodo tienen una fuerte influencia tanto en la producción de radicales adsorbidos así como en la evolución de oxígeno.

En cuanto a la fabricación de recubrimientos para electrodos de Ti a partir de Óxidos de Ir y Ta, realizando el pretratamiento como lo sugiere Beer, H.B., (1980) mediante el proceso de arenado, mejor conocido y referido en lo sucesivo como sandblasting, en dicho artículo se sugiere el empleo del sandblasting y Ácido Oxálico, pero no especifica condiciones de pre-tratamiento adicionales como el tiempo y concentración. Asimismo, el empleo de sandblasting ha sido reportado también por Lee, J.Y. y colaboradores (2011), Fierro y colaboradores (2010), así como Bao-song y colaboradores (2006). De esta manera, es evidente que con la información reportada es necesario tener un ácido que permita activar la superficie para prepararla para la aplicación de un recubrimiento con sales de Ir y Ta, para el caso de la presente invención es Ácido Oxálico al 10% durante 2h, como lo señala Bao-song y colaboradores (2006), Chen, Y. y colaboradores (2008), Xu LK y colaboradores (2003)

24 SET. 2015

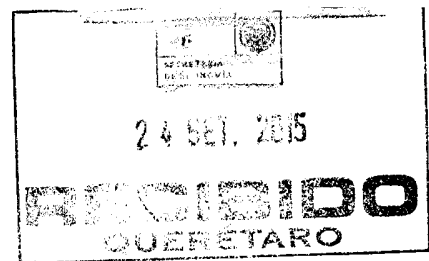
RECIBIDO

Posteriormente, la superficie del electrodo se modificó por

electroforesis en una celda electroquímica constituida por una solución acuosa en presencia de las sales de Ir y Ta, las cuales se encuentran en una concentración entre 0.1M y 1M de Ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6), según refieren los siguientes autores y sus colaboradores: Lee, J.Y. (2011), Fierro, S. (2010), Bao-song, L.I. (2006), Krysa, J. (1996), Chen, Y. (2008). Asimismo, el método modificado de electroforesis, utilizando Ácido Clorhídrico (HCl), ha sido estudiado por los siguientes autores y colaboradores: Xu, L.K. (2003), Bao-song, L.I. (2006); Xu, L.K. (2003). Otra modificación incluye el uso de de Pentacloruro de Tantalio ($TaCl_5$) como lo reportado por los siguientes autores y sus colaboradores: Bao-song, L.I. (2006), Krysa, J., Chen, Y. (2008) y Xu, L.K. (2003). Por último, se conoce otra modificación empleando Alcohol isopropílico como lo mostró Lee, J.Y. y colaboradores (2011), empleando como ánodo una placa de Ti y como cátodo una placa de Platino (Pt).

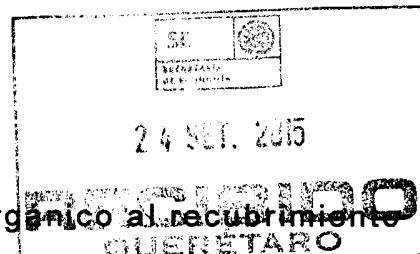
Una vez dispuesto este arreglo de electrodos se aplican 20 mA/cm^2 como lo reportado por Yousefpour, M. y colaboradores (2012), y el más recomendable es de 14 mA/cm^2 de densidad de corriente por 20 min, con agitación constante y su posterior calentamiento como lo sugiere Beer, H.B. (1980) en dos rampas de temperatura sin especificar el valor. De esta manera, posteriormente Lee, J.Y. y colaboradores (2011), Krysa, J. y colaboradores (1996), así como Yousefpour, M. y colaboradores (2012); reportan la primera rampa de temperatura a 250°C por 10min, y la segunda rampa de temperatura a 450°C por diferentes tiempos.

Por las características antes mencionadas, los electrodos que tienen recubrimiento compuesto por IrO_2 y Ta_2O_5 sobre un sustrato de Ti, y que se referirán en lo sucesivo como electrodos de $IrO_2-Ta_2O_5|Ti$



modificados electroquímicamente, han sido modificados por pintado y han probado su funcionamiento en el Tratamiento Electrocinético (TEC) *in situ* y *on site* a un suelo contaminado con contaminantes orgánicos tales como los hidrocarburos (HC's) de fracción intermedia y pesada previamente humectado por 18 horas con Hidróxido de Sodio (NaOH) en un rango de concentración entre 0.01M y 1M aplicando una corriente entre 0.2A y 10A por al menos 8 horas, con una separación entre electrodos entre 0.5 m y 2 m por cada superficie de suelo comprendida aproximadamente de 1 m x 1 m a 5 m x 5 m, como se describe en la solicitud de patente MX/a/2014/000833. Estos mismos electrodos se emplearon en el TEC *on site* de suelo contaminado con HC's empleando un reactor electroquímico tubular en flujo con dos electrodos sólidos entre 0.5 m y 1.0 m de diámetro en sus extremos, separados entre 0.5 m y 1.0 m entre ellos; ambos electrodos con perforaciones homogéneas y radiales en toda su superficie para permitir el paso del flujo hidráulico del electrolito soporte que se adicione, que este caso se refiere a NaOH con una concentración entre 0.05M y 1.0M para remover HC's, teniendo como ánodo un electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado electroquímicamente, y el cátodo es de Ti aplicando un campo eléctrico entre 1 V/cm y 3 V/cm por un periodo de 8 horas a 10 horas, como se señala en la solicitud de patente MX/a/2014/008261.

Sin embargo, de acuerdo con el documento de patente US2009120801A1, se pueden construir electrodos de Platino con recubrimiento de Titanio, Neodimio, Tantalio, Rutenio, Rodio, Iridio, Paladio, Platino y Oro; así como sus correspondientes combinaciones bimetálicas electroquímicamente, lo que genera un incremento en el área superficial y rugosidad para transferir carga, así como resistencia mecánica. La modificación se efectúa empleando una película delgada de polimida sobre el Platino,



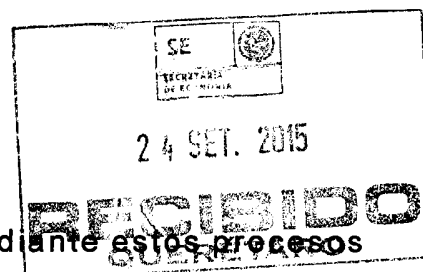
adicionando de esta manera un compuesto orgánico al recubrimiento formado, lo que implica un cambio en la distribución del material electrocatalítico.

Asimismo, el documento de patente WO2009146269A1 indica la modificación electroquímica de un electrodo conductor de Cobre con una película delgada de la mezcla IrO_2 en una fase cristalina y Ta_2O_5 en una fase amorfa en una primera película, y en la segunda película una mezcla de IrO_2 en fase amorfa y Ta_2O_5 también en una fase amorfa en la superficie de la primera película, considerando una temperatura de síntesis entre 340°C y 430°C , lo cual conlleva a un mayor gasto energético durante su preparación.

Finalmente, en la revisión del estado del arte, se revisó el artículo denominado Caracterisation des electrodes de type DSA pour le degagement de O_2 -I. L'electrode Ti/ IrO_2 - Ta_2O_5 , en Electrochimica Acta, vol. 33, num 4, p 573-580, 1998; el cual describe un proceso de modificación de sustratos de Ti. Sin embargo, el método para la aplicación de la solución de Ir y Ta no es un método electroquímico sino que se trata de una aplicación física por pintado, a lo que se atribuye que la apariencia de dicho recubrimiento presenta aún aglomeración de cristales de IrO_2 a diferencia de la apariencia homogénea obtenida mediante el método propuesto en la presente invención.

25 PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

Los métodos actualmente conocidos para la modificación o recubrimiento de sustratos de Ti aún no resuelven el problema de lograr una distribución homogénea del Ir y Ta en los recubrimientos.



Por esta razón los recubrimientos obtenidos mediante estos procesos cuentan con depósitos de Ir y Ta, que al presentar aglomeraciones de estos materiales, muestran pérdidas de material activo en los sitios con menor concentración de óxidos.

5

OBJETIVO DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto fabricar electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente para construir superficies mesoporosas que presenten un recubrimiento homogéneo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$, y que se usa para la generación de Radicales Hidroxilo en interfase y la consiguiente degradación de contaminantes orgánicos en solución como Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno, además de la remoción de carbono orgánico total y generación de cloro activo en solución.

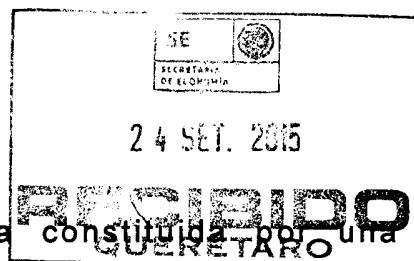
15

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al método de fabricación de recubrimientos para electrodos de Ti a partir de Óxidos de Ir y Ta, realizando el pretratamiento mediante el proceso de arenado, mejor conocido y referido en lo sucesivo como sandblasting; y un ácido que permite activar la superficie para prepararla para la aplicación de un recubrimiento de sales de Ir y Ta, para el caso de la presente invención es Ácido Oxálico entre el 10% y 50% siendo el mejor 40%, el cual se pone en contacto con el sustrato de Ti por 20min. Posteriormente, la superficie del electrodo se modifica por

20

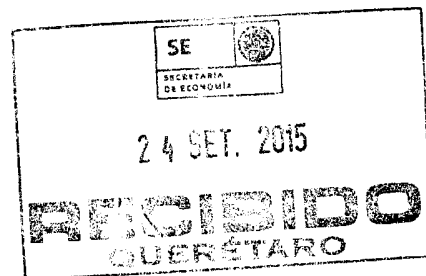
25



electroforesis en una celda electroquímica constituida por una solución acuosa en presencia de las sales de Ir y Ta, las cuales se encuentran en una concentración de 0.1M de Ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6) en Ácido Clorhídrico (HCl) y de 1M de Pentacloruro de Tantalio (TaCl_5) en Alcohol, empleando como ánodo una placa de Ti y como cátodo una placa de Platino (Pt). Una vez dispuesto este arreglo de electrodos se aplican entre 10 mA/cm^2 y 50 mA/cm^2 , siendo el valor más recomendable de 14 mA/cm^2 de densidad de corriente por 20 min con agitación constante de 250 rpm y su posterior calentamiento en dos rampas de temperatura, la primera a 250°C por 10 min, y la segunda a 450°C por 1h.

Con la metodología antes mencionada se obtienen electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente con un grosor de película entre 400 nm y 500 nm, los cuales presentan una ventana de potencial de 0.75 V en condiciones ácidas, un área electroactiva de 31.67 cm^2 y un factor de rugosidad de 42.22; estas condiciones favorecen la generación de $\cdot\text{OH}$ a nivel de interfase, comprobado por espectrofotometría de UV-Visible y fluorescencia, así como resonancia paramagnética electrónica.

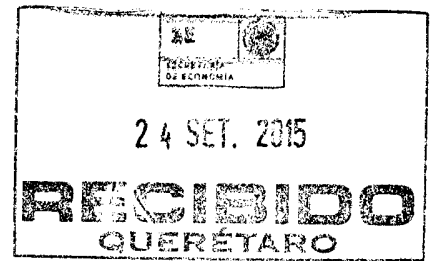
De esta manera, los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente con una película entre 20% de Ir y 80% de Ta sobre sustratos de Ti con un grosor de película entre 400 nm y 500 nm, generan un porcentaje de degradación de contaminantes orgánicos en solución como Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno, superior al 80% en un periodo de 180 min; además de la remoción de más del 60% de Carbón Orgánico Total (COT) en menos de 1 h y generación de cloro activo en solución en más de 50 mg/L en 120 min.



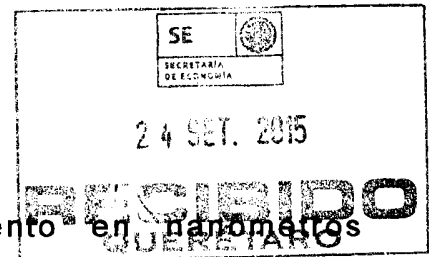
BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Las figuras que se anexan se describen de la siguiente manera:

- 5 Figura 1. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mV/s con una ventana de potencial de ± 10 mV/s alrededor de potencial de equilibrio, en donde se observa el aumento de la capacitancia de forma proporcional a la velocidad de barrido para una superficie de Ti pre-tratada con sandblasting y ácido oxálico.
- 10 Figura 2. Área geométrica electroactiva determinada por capacitancia de los dos pre-tratamientos de sustratos de Ti: (A) Ácido Oxálico, y (B) sandblasting y Ácido Oxálico.
- 15 Figura 3. Imágenes obtenidas de un microscopio óptico para verificar la rugosidad de una superficie de Ti (A), Ti pre-tratado con sandblasting (B) y Ti pre-tratado con sandblasting y Ácido Oxálico (C).
- 20 Figura 4. Mecanismo de la oxidación de N,N-dimetil-p-nitroso-anilina (RNO) que consta de dos pasos: (a) oxidación de RNO por la interacción con el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), y (b) dismutación del intermediario oxidado, así como la disminución de absorbancia del RNO que reacciona con los $\cdot\text{OH}$ generados en interfase (c).
- 25 Figura 5. Disminución de la absorbancia a 254 nm de RNO en presencia de los $\cdot\text{OH}$ empleando los diferentes electrodos de Ti modificados electroquímicamente con diferentes soluciones modificadoras de Ir y Ta: 100% Ir/0% Ta, 80% Ir / 20% Ta, 60% Ir / 40% Ta, 40% Ir / 60% Ta, 20% Ir / 80% Ta, 0% Ir / 100% Ta.



- 5 **Figura 6** Voltamperogramas cíclicos para verificar la ventana de sobrepotencial (η) para cada electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado por método de inmersión (I), pintado (P) y electroquímico (EQ) con una película de 20% Ir – 80% Ta en H_2SO_4 0.5 M con una velocidad de barrido de 100 mV/s a 25°C, así como una placa desnuda de Ti.
- 10 **Figura 7.** Micrografías de barrido electrónico de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ), por pintado (P) e inmersión (I) a 2000x (A) y 5000 x (B) con 15 kV de energía de aceleración de electrones.
- 15 **Figura 8.** Microanálisis obtenido por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ), por pintado (P) e inmersión (I) a 100x con 15 kV de energía de aceleración de electrones.
- 20 **Figura 9.** Microanálisis obtenido por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ) y por pintado (P) a 100x con 15 kV de energía de aceleración de electrones.
- 25 **Figura 10.** Mapeo obtenido del microanálisis por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ) y por pintado (P) a 100x con 15 kV de energía de aceleración de electrones.



- Figura 11. Gráfico del ancho de recubrimiento en nanómetros obtenido por microscopía de barrido electrónico para los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ) y por pintado (P) a 100x con 15 kV de energía de aceleración de electrones.
- Figura 12. Micrografía de barrido electrónico de perfil del electrodo montado en baquelita a 15 kV de energía de aceleración de electrones y con 100 x.
- Figura 13. Espectros por espectroscopía foto-electrónica de rayos X de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con el tratamiento electroquímico (EQ) y por pintado (P).
- Figura 14. Reacción de formación del aducto DMPO-radical (A), así como el espectro de resonancia paramagnética electrónica de este aducto formado por los radicales hidroxilo generados con el electrodo modificado electroquímicamente de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (B).
- Figura 15. Gráfica de la concentración de Fenantreno con respecto al tiempo de degradación en Sulfato de Sodio (Na_2SO_4) 50 mM con pH 3 empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.
- Figura 16. Gráfica de la concentración de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno removida con respecto al tiempo, en presencia de los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.
- Figura 17. Gráfico de la concentración de COT con respecto al tiempo empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

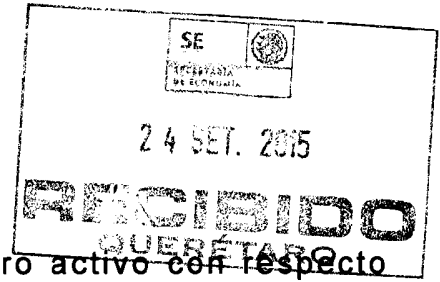


Figura 18. Gráfico de la concentración de cloro activo con respecto al tiempo empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

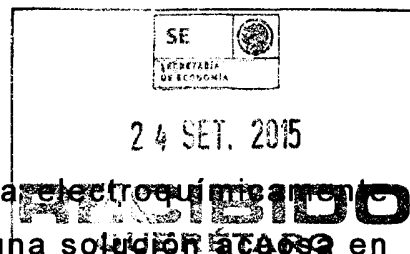
5

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al método de fabricación de recubrimientos para electrodos de Ti a partir de óxidos de Ir y Ta, para obtener electrodos modificados electroquímicamente que puedan utilizarse para la degradación de contaminantes orgánicos en solución.

Como se utiliza aquí, el término aproximadamente se refiere a una variación de $\pm 20\%$ cuando se refiere a tiempos, de $\pm 5\%$ cuando se refiere a porcentajes y de $\pm 10\%$ cuando se refiere a temperaturas y velocidades.

De esta manera, se comienza la modificación de sustratos de Ti, pretratados con sandblasting para generar mayor rugosidad en la superficie, posteriormente se lavó la superficie rugosa con agua y jabón para eliminar el residuo de arena en la superficie y finalmente hacer el tratamiento químico con Ácido Oxálico al 40% por aproximadamente 15 min, con la finalidad de incrementar el área geométrica electroactiva como se muestra en la Figura 2, y una mayor rugosidad como se muestra en la Figura 3. De esta manera se genera un mejor anclaje del depósito, para que los Óxidos de Ir y Ta tengan buena adherencia a la superficie.



Posteriormente, el sustrato de Ti se modifica electroquímicamente en una celda electroquímica constituida por una solución acuosa en presencia de las sales de 20% Ir y 80% Ta, las cuales se encuentran en una concentración 0.1M H_2IrCl_6 en HCl y 1M TaCl_5 en Alcohol Isopropílico, empleando como ánodo la placa de Ti y como cátodo una placa de Pt, relación de Ir y Ta elegida entre varias relaciones porcentuales por la mayor generación de radicales hidroxilo atrapados por el RNO y observados por espectrofotometría de UV-Vis como se muestra en la Figura 4 y 5. Una vez dispuesto este arreglo de electrodos se aplicó densidad de corriente de 14 mA/cm^2 por aproximadamente 20 min con agitación constante de aproximadamente 250 rpm. Después de que las placa de Ti modificados electroforéticamente con las sales de Ir y Ta, se calentó en dos rampas de temperatura, la primera a aproximadamente 250°C por 10 min, y la segunda a aproximadamente 450°C por 1h. Con la metodología antes mencionada, se obtuvieron electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente con morfología mesoporosa.

Para conocer la capacidad catalítica del recubrimiento, se realizó una Voltamperometría Cíclica (VC) con una ventana de sobrepotencial como se muestra en la Figura 6. Este electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado electroquímicamente presenta una ventana de potencial de 0.75 V empleando VC en H_2SO_4 0.5 M a 100 mV/s y 25°C , un área electroactiva de 31.67 cm^2 que se obtuvo por el método de capacitancia empleando condiciones experimentales similares a la VC como se muestra en la Figura 1, así como un factor de rugosidad de 42.22 determinado con los resultados obtenidos del área geométrica electroactiva entre el área geométrica de cada electrodo como se muestra en la Tabla 1.

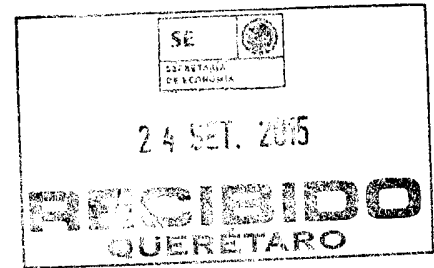


Tabla 1.

Valores de área geométrica electroactiva y factor de rugosidad del IrO₂-Ta₂O₅|Ti modificado por método electroquímico, inmersión y pintado.

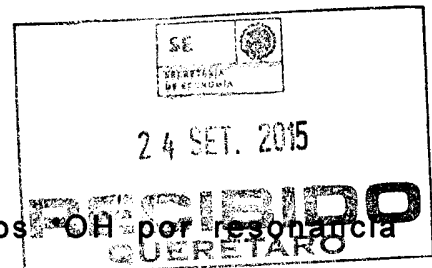
Método	A _{ea} (cm ²)	Factor de rugosidad
Electroquímico	31.67	42.22
Inmersión	11.67	15.56
Pintado	16.67	22.22

5

La caracterización de los electrodos de IrO₂-Ta₂O₅|Ti modificados electroquímicamente, incluye la obtención de una mayor agregación y agrietamiento de los óxidos de Ir y Ta como se muestra en las micrografías por barrido electrónico de la Figura 7 y 10, así como la mayor contenido de Ir y Ta con una distribución homogénea de dichos metales como se muestra en el microanálisis por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X de la Figura 8 y 9, y en las micrografías de barrido electrónico como se muestra en la Figura 10. Esta modificación electroquímica de óxidos de Ir y Ta generó un ancho de recubrimiento de 450 nm comprobado con microscopía de barrido electrónico como se muestra en las Figuras 11 y 12, así como con los espectros obtenidos por espectroscopía foto-electrónica de rayos X como se muestra en la Figura 13.

Las características mostradas por los electrodos de IrO₂-Ta₂O₅|Ti fabricados por el método descrito en la presente invención, favorecen la generación de •OH a nivel de interfase, lo cual fue verificado por diversas técnicas analíticas como espectrofotometría de UV-Visible en presencia de N,N-dimetil-p-nitroso-anilina (RNO) siguiendo la absorbancia a 254 nm como se muestra en la Figura 4.

20



Adicionalmente se midió la presencia de los -OH por resonancia paramagnética electrónica en un campo magnético entre 3300 y 3500 G, empleando el óxido de 5,5-dimetil-1-N-pirrolina (DMPO) que forma un aducto DMPO-radical como se muestra en la Figura 14.

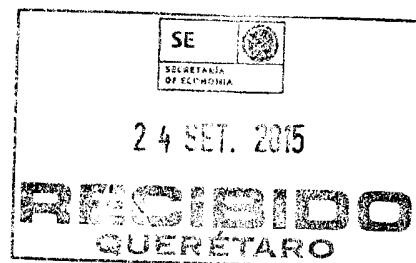
- 5 De esta manera, los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente generan un porcentaje de degradación de contaminantes orgánicos superior al 80% en menos de 200 min en solución como Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno como se muestra en las Figuras 15 y 16, los cuales se analizaron por Cromatografía
- 10 de Líquidos con Detección UV-Visible (CLAR-UV-Vis) con una fase móvil de 60% de Acetonitrilo y 40% de agua en presencia de Na_2SO_4 50 mM a pH 3. Además se midió la remoción de COT con estos electrodos mediante un equipo de COT, la cual fue superior al 65% después de 4 h con un descenso de 25.30 a 8.45 mg/L como se
- 15 muestra en la Figura 17. Asimismo se midió la generación de cloro activo en solución que fue mayor de 50 mg/L en 120 min como se muestra en la Figura 18, el cual fue cuantificado en las mismas condiciones antes descritas de CLAR-UV-Vis en presencia de Cloruro de Sodio (NaCl) 10 mM.

20

MEJOR MANERA DE REALIZAR LA INVENCION

Con el propósito de ilustrar en la presente invención el método de fabricación para obtener recubrimientos para electrodos de Ti a partir

25 de óxidos de Ir y Ta, se muestran los siguientes ejemplos. Los ejemplos son propuestos para ilustrar el método y no son las condiciones límite de la invención.

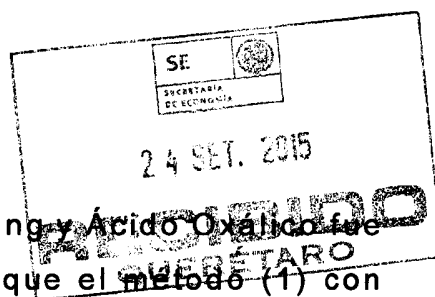


EJEMPLOS

Ejemplo 1.

Pre-tratamiento de sustratos de Ti para el incremento de área geométrica electroactiva expuesta.

- 5 Sustratos de Ti fueron pre-tratadas considerando dos opciones: (1) hacer el pre-tratamiento solo con Ácido Oxálico al 40% por aproximadamente 15min, o (2) hacer el pre-tratamiento de sandblasting para generar mayor rugosidad en la superficie, posteriormente lavar la superficie rugosa con agua y jabón para
- 10 eliminar el residuo de arena en la superficie, y finalmente hacer el tratamiento químico con Ácido Oxálico al 40% por aproximadamente 15min. Con ambas metodologías, los electrodos de Ti pre-tratados fueron evaluados por voltamperometría cíclica para obtener el área geométrica electroactiva como se muestra en la Figura 1. Para el
- 15 cálculo del área geométrica electro-activa (A_{ge}) se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mV/s. Con estos voltamperogramas cíclicos se evaluó el área electroactiva de los electrodos modificados empleando el método de capacitancia. De
- 20 esta manera, se emplearon ventanas de potencial de 50 mV alrededor del potencial de equilibrio; para obtener estos datos, la capacitancia normal (C_{st}) se consideró como 60 F/cm² para electrodos rugosos de acuerdo con Trasatti y Petrii (1992), Xu y Scantlebury (2003). De esta manera, la corriente capacitiva (i_{cap}) se calculó y presentó un
- 25 comportamiento lineal respecto a la velocidad de barrido (v), en donde la pendiente genera la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Entonces el área geométrica electro-activa (A_{ge}) se calculó dividiendo la C_{dl} entre C_{st} , en donde C_{dl} (F), C_{st} (F/cm²), A (cm²). De estos resultados, se observó que al determinar el A_{ge} y el método (2)

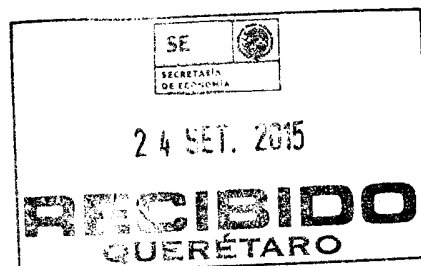


pre-tratando las sustratos de Ti con sandblasting y Ácido Oxálico fue el que mostró mayor área ($A_{geo} = 46.67 \text{ cm}^2$) que el método (1) con solo un tratamiento químico con Ácido Oxálico ($A_{geo} = 3.33 \text{ cm}^2$) como se muestra en la Figura 2. Además, se observó ese incremento de rugosidad a través de imágenes obtenidas de un microscopio óptico entre una superficie de Ti sin y con pre-tratamiento con sandblasting y Ácido Oxálico como se muestra en la Figura 3.

Ejemplo 2.

10 ***Determinación de la relación Ir – Ta para la construcción electroquímica de superficies de IrO₂-Ta₂O₅/Ti pre-tratadas con sandblasting y Ácido Oxálico.***

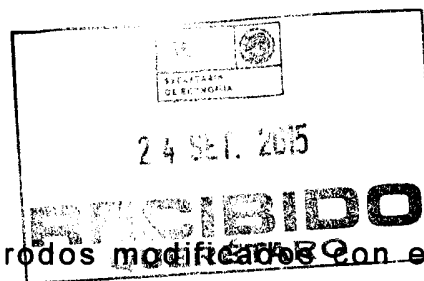
Sustratos de Ti fueron pre-tratados con sandblasting para generar mayor rugosidad en la superficie, posteriormente se lavó la superficie rugosa con agua y jabón para eliminar el residuo de arena en la superficie, y finalmente hacer el tratamiento químico con Ácido Oxálico al 40% por 15min. Una vez que las sustratos de Ti se pre-trataron, se construyeron electrodos con óxidos de Ir y Ta (IrO₂ y Ta₂O₅) empleando diferentes proporciones de los mismos: 100% Ir – 0% Ta, 80% Ir – 20% Ta, 60% Ir – 40% Ta, 40% Ir – 60% Ta, 20% Ir – 80% Ta, 0% Ir – 100% Ta. Para cada electrodo modificado con esta relación de sales de Ir – Ta se evaluó la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con N,N-dimetil-p-nitroso-anilina (RNO) por medio de espectrofotometría de UV-Vis siguiendo la disminución de absorbancia del RNO en presencia de los $\cdot\text{OH}$ como se muestra en la Figura 4 y se ha reportado por Muff y Søggaard (2011). De esta manera, fue evaluada la generación de $\cdot\text{OH}$ en las diferentes proporciones de Ir-Ta, resultado la mejor con 20% Ir y 80% Ta con 45% de generación de $\cdot\text{OH}$ como se puede ver en la Figura 5.



Ejemplo 3.

Comparación de la construcción electroquímica de IrO₂-Ta₂O₅/Ti con la construcción por inmersión y pintado.

Sustratos de Ti fueron pre-tratadas con sandblasting para generar mayor rugosidad en la superficie, posteriormente se lavó la superficie rugosa con agua y jabón para eliminar el residuo de arena en la superficie, y finalmente hacer el tratamiento químico con Ácido Oxálico al 40% por 15 min. Una vez que las sustratos de Ti se pre-trataron, se construyeron electrodos con una película que contenía 20% Ir y 80% Ta por inmersión dejando las sustratos de Ti en la solución de Ir-Ta durante aproximadamente 20 min con agitación constante de aproximadamente 250 rpm; por pintado incorporando con un pincel la solución de Ir-Ta a los sustratos de Ti; y por depósito electroquímico se contaba con dos electrodos, el de trabajo era la placa de Ti a modificar, y como contra-electrodo un electrodo de Pt manteniendo la solución con agitación constante de 250 rpm y aplicando 14 mA/cm² durante aproximadamente 20 min. Una vez terminada la modificación del electrodo, el exceso de solución de Ir-Ta fue removido utilizando papel absorbente, y la superficie fue calentada a aproximadamente 250°C por 10 min, y después a aproximadamente 450°C durante 1 hora. De esta manera, los electrodos de IrO₂-Ta₂O₅/Ti modificados por inmersión, pintado y electroquímicamente se compararon en función de su sobrepotencial generado por voltamperometría cíclica en H₂SO₄ 0.5M, en donde el electrodo modificado electroquímicamente presentó una mayor ventana de oxidación (0.75 V vs. Ag/AgCl) que el mostrado con el depósito por inmersión (0.65 V vs. Ag/AgCl) y con el depósito por pintado (0.23 V vs. Ag/AgCl) como se muestra en la Figura 6.

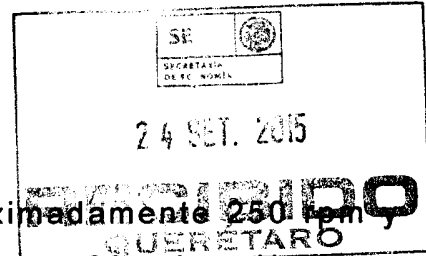


Asimismo, se evaluó el A_{ge} de estos electrodos modificados con el método de capacitancia anteriormente mostrado en la Figura 1, así como el factor de rugosidad que consiste en dividir el área geométrica con el área geométrica electroactiva, de los cuales se observa en la Tabla 1, que el electrodo modificado electroquímicamente presenta una mayor A_{ge} de 31.67 cm^2 comparado con el de inmersión ($A_{ge} = 11.67 \text{ cm}^2$) y pintado ($A_{ge} = 16.67 \text{ cm}^2$), y por lo tanto un mayor factor de rugosidad (42.22) que los otros dos (15.56 y 22.22 para el de inmersión y pintado respectivamente) como se muestra en la Figura 7. Las micrografías de barrido electrónico obtenidas de estas superficies con el agrietamiento característico formado por la película constituida con el 20% de Ir y 80% de Ta, sobre todo con el depósito electroquímico por la mayor agregación de Ir y Ta como se comprobó con el microanálisis obtenido por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X que se muestra en la Figura 8.

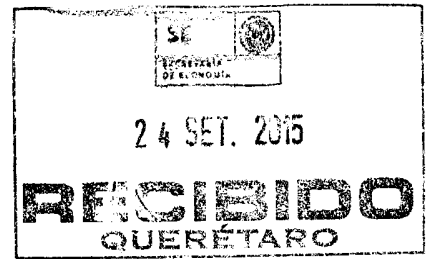
Ejemplo 4.

Comparación de la construcción electroquímica de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ con la construcción por pintado.

Sustratos de Ti fueron pre-tratados con sandblasting para generar mayor rugosidad en la superficie, posteriormente se lavó la superficie rugosa con agua y jabón para eliminar el residuo de arena en la superficie, y finalmente hacer el tratamiento químico con Ácido Oxálico al 40% por 15 min. Una vez que las sustratos de Ti se pre-trataron, se construyeron electrodos con una película que contenía 20% Ir y 80% Ta por pintado incorporando con un pincel la solución de Ir-Ta a los sustratos de Ti; y por depósito electroquímico se contaba con dos electrodos, el de trabajo era la placa de Ti a modificar, y como contra-electrodo un electrodo de Pt manteniendo



la solución con agitación constante de aproximadamente 250 rpm y aplicando 14 mA/cm² durante aproximadamente 20 min. Una vez terminada la modificación del electrodo, el exceso de solución de Ir-Ta fue removido utilizando papel absorbente, y la superficie fue calentada a aproximadamente 250°C por una hora, y después a aproximadamente 450°C durante 1 hora. De esta manera, los electrodos de IrO₂-Ta₂O₅|Ti modificados por pintado y electroquímicamente se compararon mediante el microanálisis obtenido por espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X como se muestra en la Figura 9, en donde el tratamiento electroquímico (EQ) muestra mayor intensidad de Ir y Ta que el electrodo modificado por pintado (P) por la mayor agregación de estos elementos en la superficies, como se muestra en la Figura 10. Mediante el mapeo obtenido del microanálisis, así como la determinación del ancho de recubrimiento obtenido por microscopía de barrido electrónico, en donde el tratamiento electroquímico muestra un ancho de 450 nm y el de pintado 250 nm, como se muestra en las Figuras 11 y 12. Además, se evidenció la presencia de los óxidos de Ir y Ta en mayor concentración en el tratamiento electroquímico que en el de pintado, como se muestra en la Figura 13 los espectros por espectroscopía foto-electrónica de rayos X, electrodo que generó mayor cantidad de radicales hidroxilo como se demostró con el decaimiento en la concentración de 10 mM de 5,5-dimetil-1-n-óxido-pirrolina (DMPO) como agente atrapante de los radicales hidroxilo (*OH) formando el aducto (aducto DMPO-radical) que tiene mayor tiempo de vida que el propio *OH mediante EPR como se muestra en la Figura 14.



Ejemplo 5.

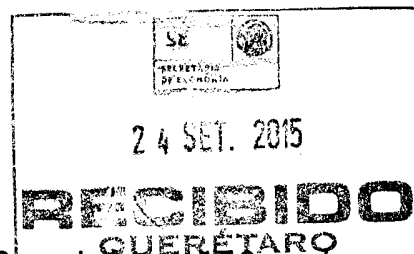
Tratamiento electroquímico de una solución contaminada con Fenantreno en Na_2SO_4 empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

5 Una vez que se tenían los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente se expusieron a $0.5 \mu\text{M}$ de Fenantreno en Na_2SO_4 50 mM a pH 3 y se les aplicó una densidad de corriente entre 10 mA/cm^2 y 50 mA/cm^2 para generar los radicales hidroxilo que los destruirán durante más de 150 min. Después de esta prueba fue
10 posible observar el decremento de la concentración de Fenantreno hasta un 85.19% a los 180 min mediante la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución con un detector de espectrofotometría de UV-Vis (CLAR-UV-Vis), como se puede mostrar en la Figura 15.

15 Ejemplo 6.

Tratamiento electroquímico de una solución contaminada con Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en Na_2SO_4 empleando los Electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

Una vez que se tenían los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados
20 electroquímicamente se expusieron a $0.5 \mu\text{M}$ de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en Na_2SO_4 50 mM a pH 3 y se les aplicó una densidad de corriente entre 10 mA/cm^2 y 50 mA/cm^2 para generar los radicales hidroxilo que los destruirán durante más de 150 min. Después de esta prueba fue posible degradar los contaminantes
25 presentes en solución en menos de 3 h, con porcentajes superiores al 60% para los tres compuestos. Específicamente la degradación del Fluoranteno fue del 67.75%, para el Naftaleno de 79.75% y para el Fenantreno de 85.19%. En la Figura 16 el Naftaleno y Fluoranteno



no presentan valores después de los 60 min y 150 min, respectivamente ya que se encontraban por debajo de los límites de detección del equipo de CLAR-UV-Vis.

5 Ejemplo 7.

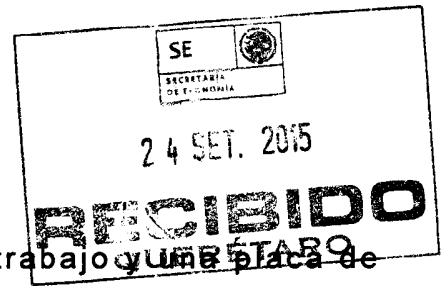
Remoción de carbón orgánico total electroquímicamente en Na_2SO_4 empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

Se llevó a cabo electrolisis en una celda convencional de tres
10 electrodos, empleando el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificado electroquímicamente con depósito electroquímico como electrodo de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo. Se utilizó una solución con 40 mg/L de Naftaleno en Na_2SO_4 50 mM a pH 3 durante las electrólisis, y se tomaron muestras después de 1, 2, 4 y 7 horas.
15 Como lo muestra la Figura 10, después de 7 horas de electrolisis se logró una disminución exponencial del 66.66% disminuyendo el COT inicial de 25.30 mg/L hasta un COT final de 8.45 mg/L, pues a partir de las 2 h los valores de COT comenzaron a tener una disminución más lenta, de 10.97 mg/L a 8.72 mg/L, y a partir de las 4 h
20 prácticamente permaneció constante el valor de COT de 8 mg/L.

Ejemplo 8.

Generación de cloro activo electroquímicamente en NaCl empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados electroquímicamente.

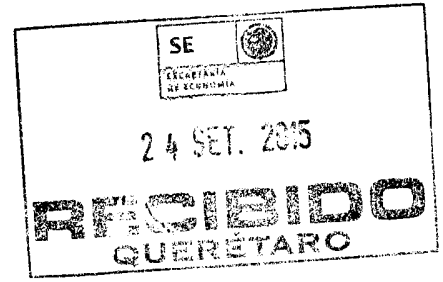
Las electrolisis se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos, empleando los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificados



electroquímicamente IrO_2 como electrodo de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo en presencia de NaCl 10 mM a pH de 3. Se tomaron muestras después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Como resultado de esta prueba, se observó la presencia de cloro activo en concentraciones superiores a 40 ppm después de 120 min de análisis, con una concentración de cloro activo de 53 mg/L como se muestra en la Figura 11. Esta prueba se contrastó con una que utilizó un sustrato de titanio sin recubrimiento y no se encontró presencia de cloro activo, lo que implica que la generación de cloro activo se debe al efecto catalítico del recubrimiento del electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti modificado electroquímicamente.

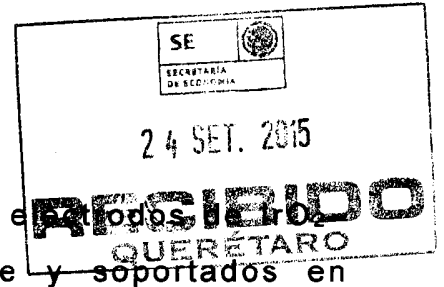
El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en composición o proceso de manufactura del mismo, se requiere la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dichas composiciones o procesos deberán ser comprendidos dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

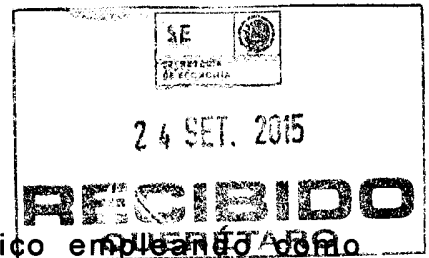


5 La descripción de la invención se considera como una novedad y por lo tanto se reclaman como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

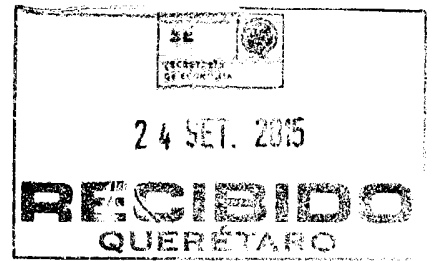
1. Composición de una solución para obtener electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente y soportados en sustratos de Titanio **caracterizada** porque la fuente de Iridio es H_2IrCl_6 en HCl y la de Tantalio es TaCl_5 en Alcohol Isopropílico.
10
2. Composición de una solución para obtener electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente y soportados en sustratos de Titanio tal y como se reclama en la reivindicación 1, **caracterizada** porque la concentración de H_2IrCl_6 en HCl es de 0.1 M a 1 M.
15
3. Composición de una solución para obtener electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente y soportados en sustratos de Titanio tal y como se reclama en la reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la concentración preferente de H_2IrCl_6 en HCl es 0.1 M.
20
4. Composición de una solución para obtener electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente y soportados en sustratos de Titanio tal y como se reclama en la reivindicación 1, **caracterizada** porque la concentración de TaCl_5 en Alcohol Isopropílico es de 0.1 M a 1 M.
25



5. Composición de una solución para obtener electrodos IrO_2 - Ta_2O_5 |Ti modificados electroquímicamente y soportados en sustratos de Titanio tal y como se reclama en la reivindicación 1 y 4, **caracterizada** porque la concentración preferente de TaCl_5 en Alcohol Isopropílico es 1 M.
6. Método para preparar la Solución de Óxidos de Iridio y Tantalio para fabricar electrodos de IrO_2 - Ta_2O_5 |Ti modificados electroquímicamente, soportados en sustratos de Titanio, tal y como se reclama en la reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque consiste en:
- Preparar una solución de H_2IrCl_6 en HCl de concentración entre 0.1M.
 - Preparar una solución de TaCl_5 en Alcohol Isopropílico de concentración 1 M.
 - Mezclar las soluciones de H_2IrCl_6 y TaCl_5 previamente disueltas.
7. Método de fabricación de electrodos de IrO_2 - Ta_2O_5 |Ti modificados electroquímicamente, tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende las etapas de:
- Realizar el pretratamiento del sustrato de Titanio mediante el proceso de arenado, o sandblasting.
 - Lavar la superficie rugosa con agua y jabón hasta eliminar el residuo de arena en la superficie.
 - Sumergir el sustrato de Titanio en Ácido Oxálico al 40% por aproximadamente 15 min.



- d) Efectuar un tratamiento electroquímico en cuanto a como
Ánodo el sustrato de Titanio y como Cátodo una placa de
Platino en presencia de la solución de Óxidos de Iridio y
Tantalo para fabricar electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$
5 modificados electroquímicamente, aplicando una densidad
de corriente de 14 mA/cm^2 por aproximadamente 20 min con
agitación constante de aproximadamente 250 rpm.
- e) Enjuagar con agua desionizada.
- f) Efectuar un tratamiento térmico en una primera rampa de
10 aproximadamente 250°C por 10 min y una segunda rampa
de aproximadamente 450°C durante 1 hora.

RESUMEN

La presente invención se refiere a la modificación electroquímica de sustratos de Titanio con óxidos de iridio y tantalio para construir superficies mesoporosas para la generación de radicales hidroxilo en interfase y la consiguiente degradación de contaminantes orgánicos en solución.

La presente invención se refiere a la modificación electroquímica de sustratos de Titanio pretratados con sandblasting y Ácido Oxálico. Posteriormente, el Ti con sandblasting se modifica por electroforesis en una celda electroquímica constituida por una solución acuosa en presencia de las sales, un proceso de electroforesis y finalmente un tratamiento térmico.

Con la metodología descrita, se obtienen los electrodos modificados electroquímicamente de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con un grosor de película entre 400 y 500 nm, los cuales presentan una ventana de potencial de 0.75 V en condiciones ácidas, un área electroactiva de 31.67 cm^2 y un factor de rugosidad de 42.22, que favorecen la generación de $\cdot\text{OH}$ a nivel de interfase comprobado por espectrofotometría de UV-Visible y resonancia paramagnética electrónica.

De esta manera, los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificados electroquímicamente generan un porcentaje de degradación superior al 80% en menos de 200 min de contaminantes orgánicos en solución como Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno, además de la remoción de carbono orgánico total en más del 65% en menos de 1h y generación de cloro activo en solución en más de 50 mg/L en menos de 120 min.

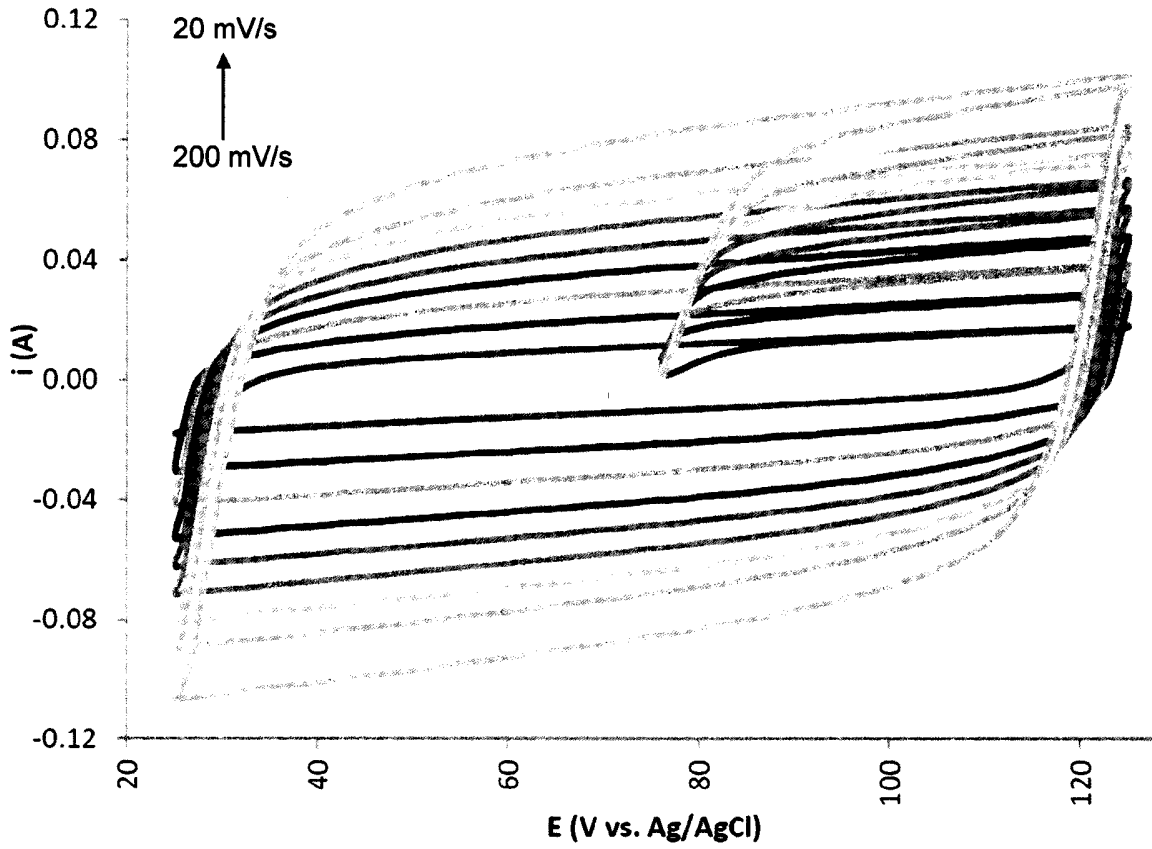
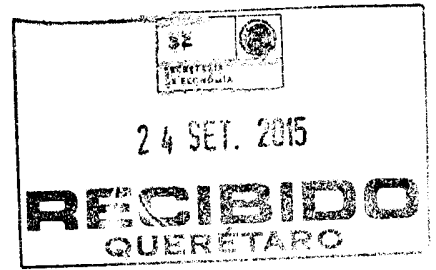


Figura 1

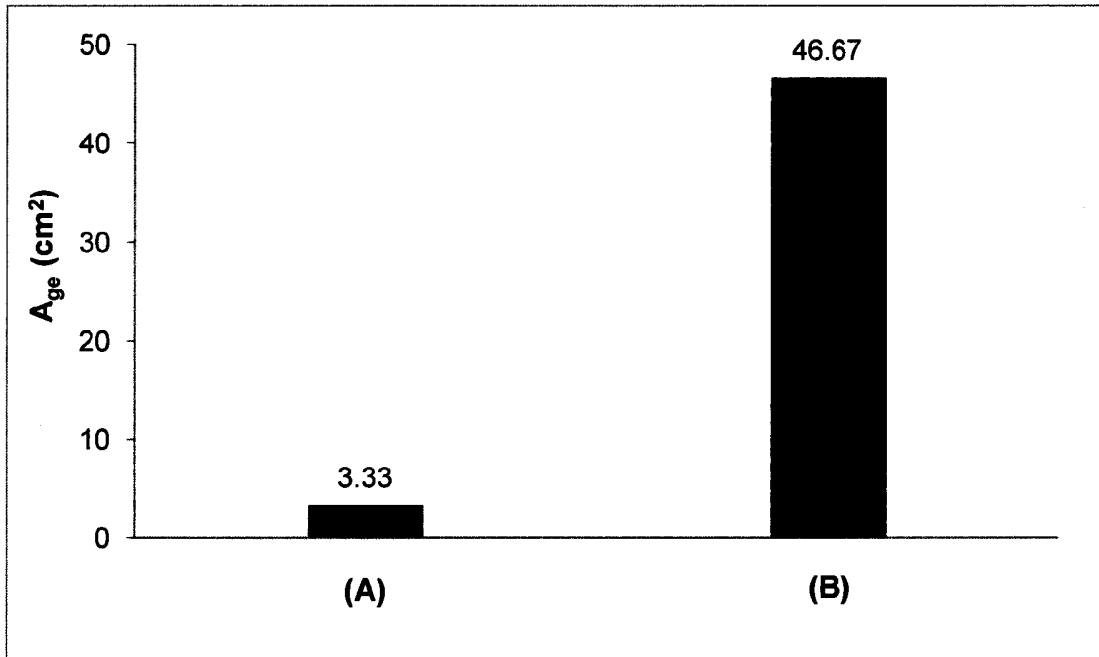
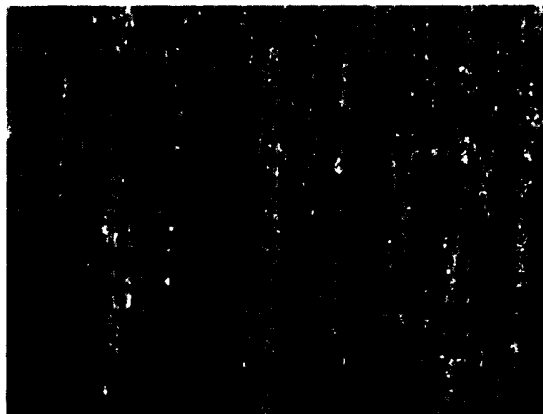
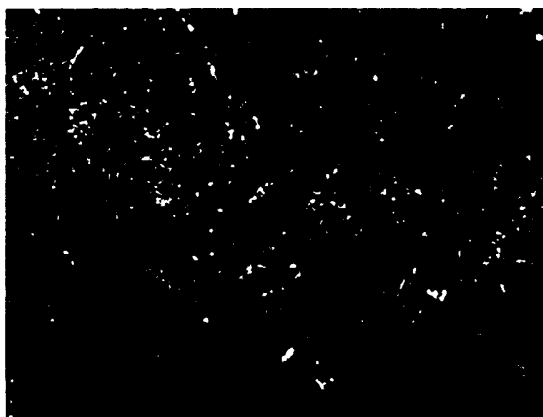


Figura 2

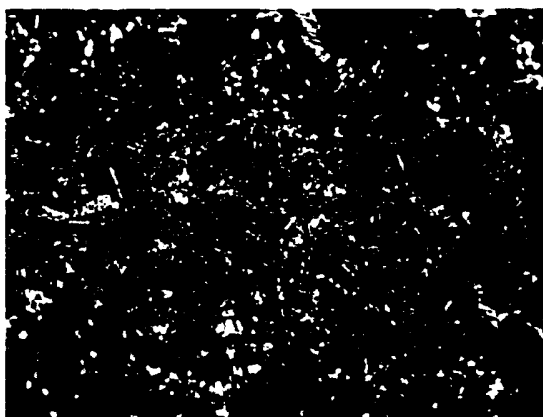
SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA
24 SET. 2015
RECIBIDO
QUERÉTARO



(A)



(B)



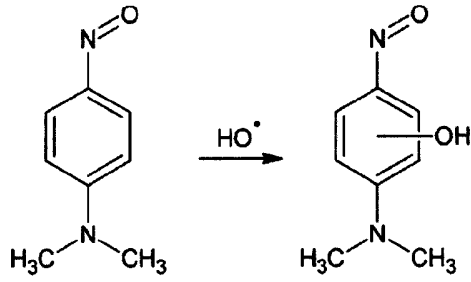
(C)

Figura 3

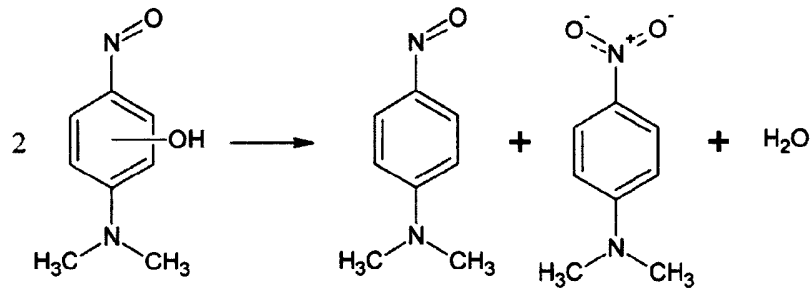
24 SET. 2015

RECIBIDO
 GUERÉTARO

(a)



(b)



(c)

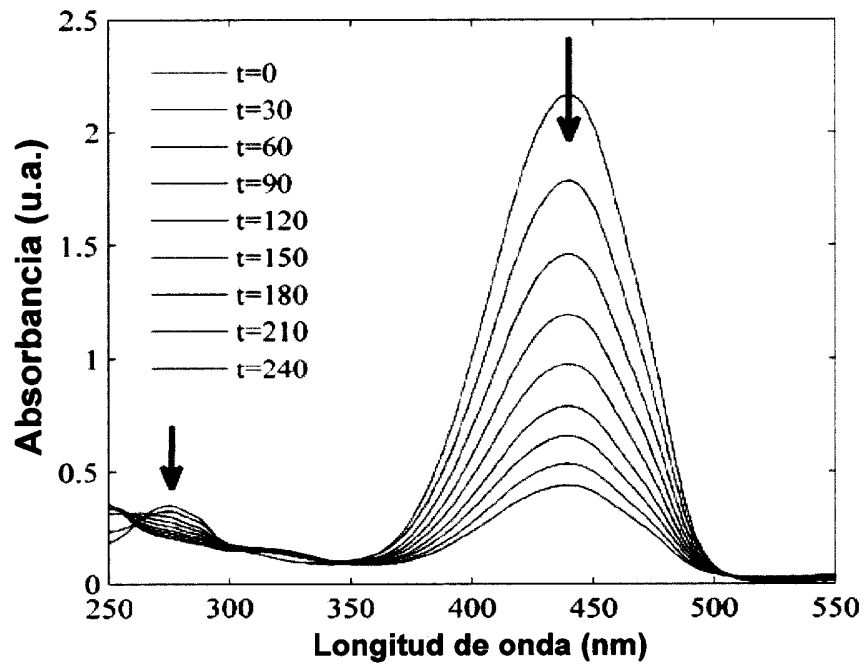


Figura 4

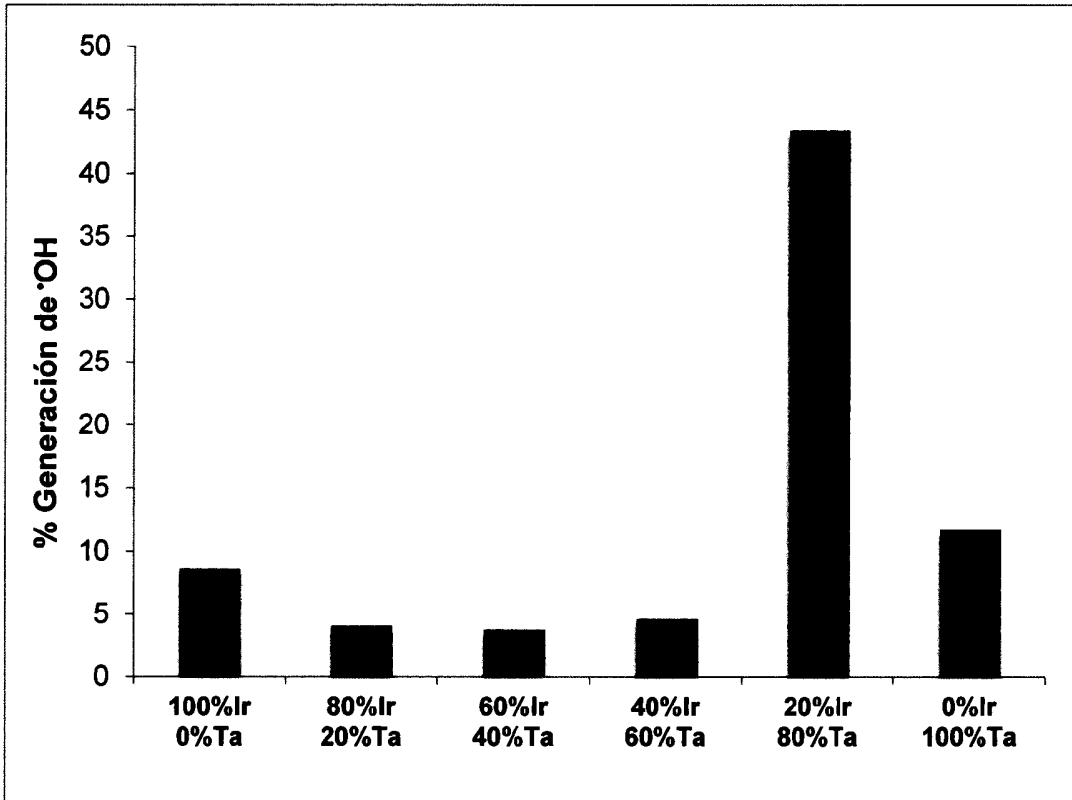


Figura 5

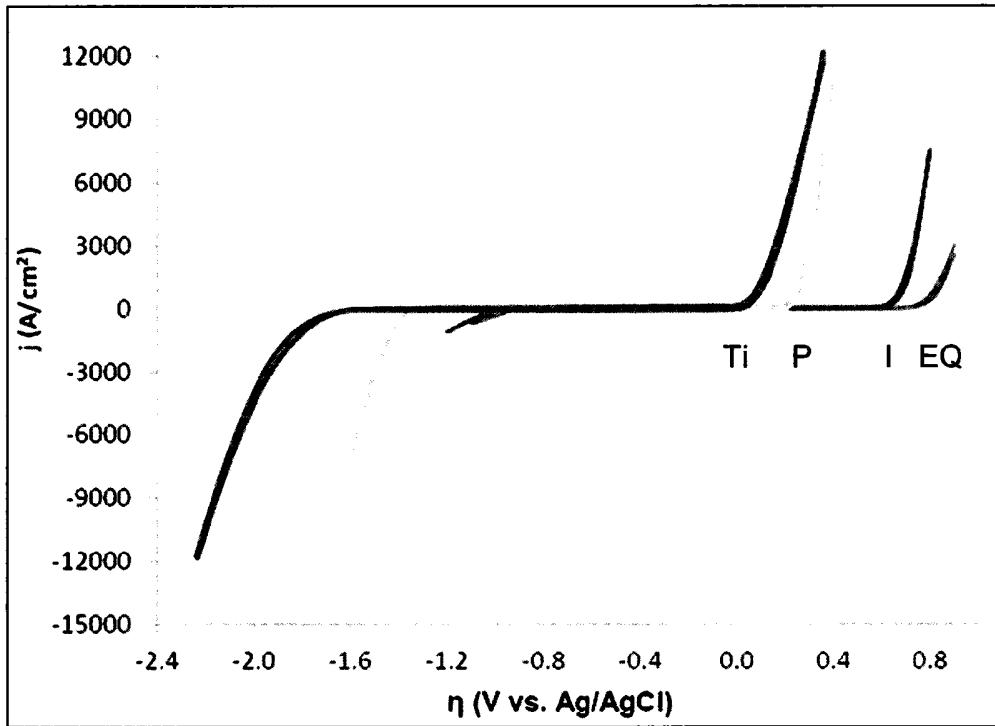
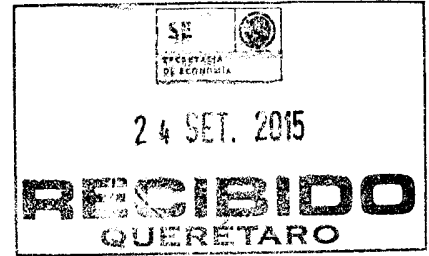


Figura 6

(A)

(B)

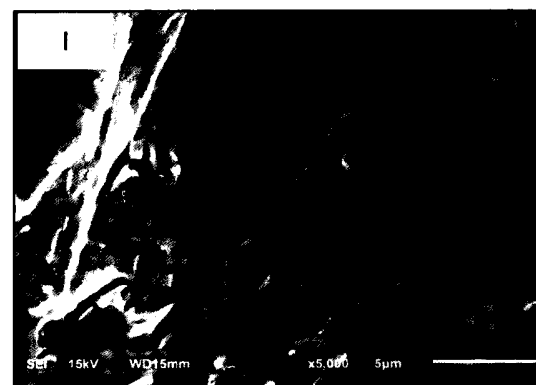
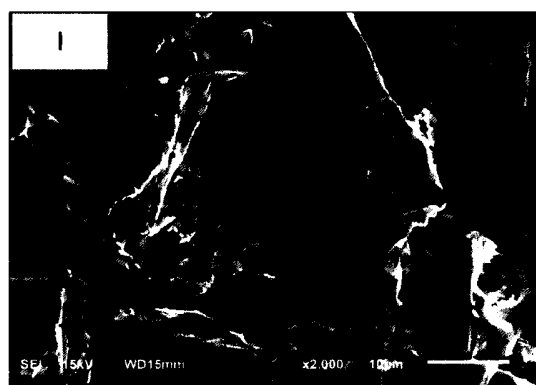
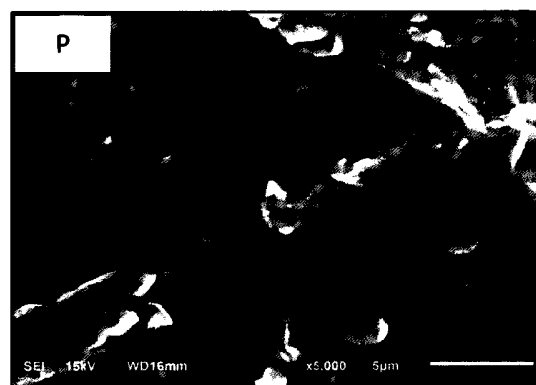
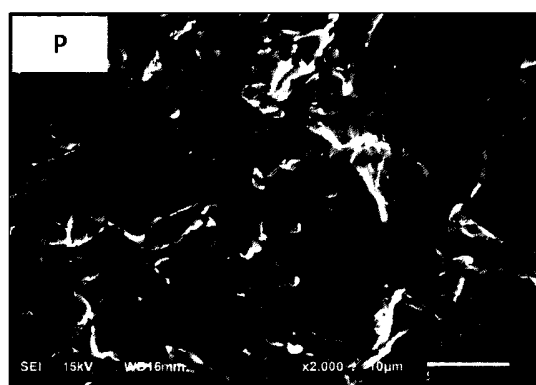
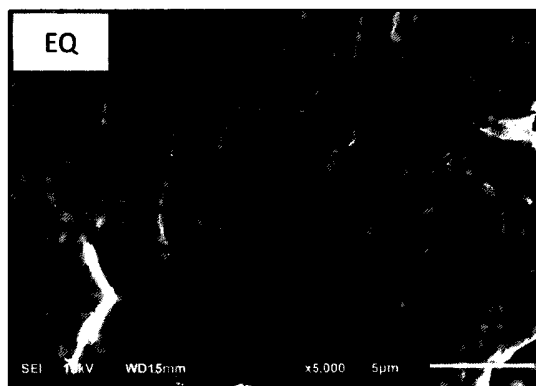


Figura 7

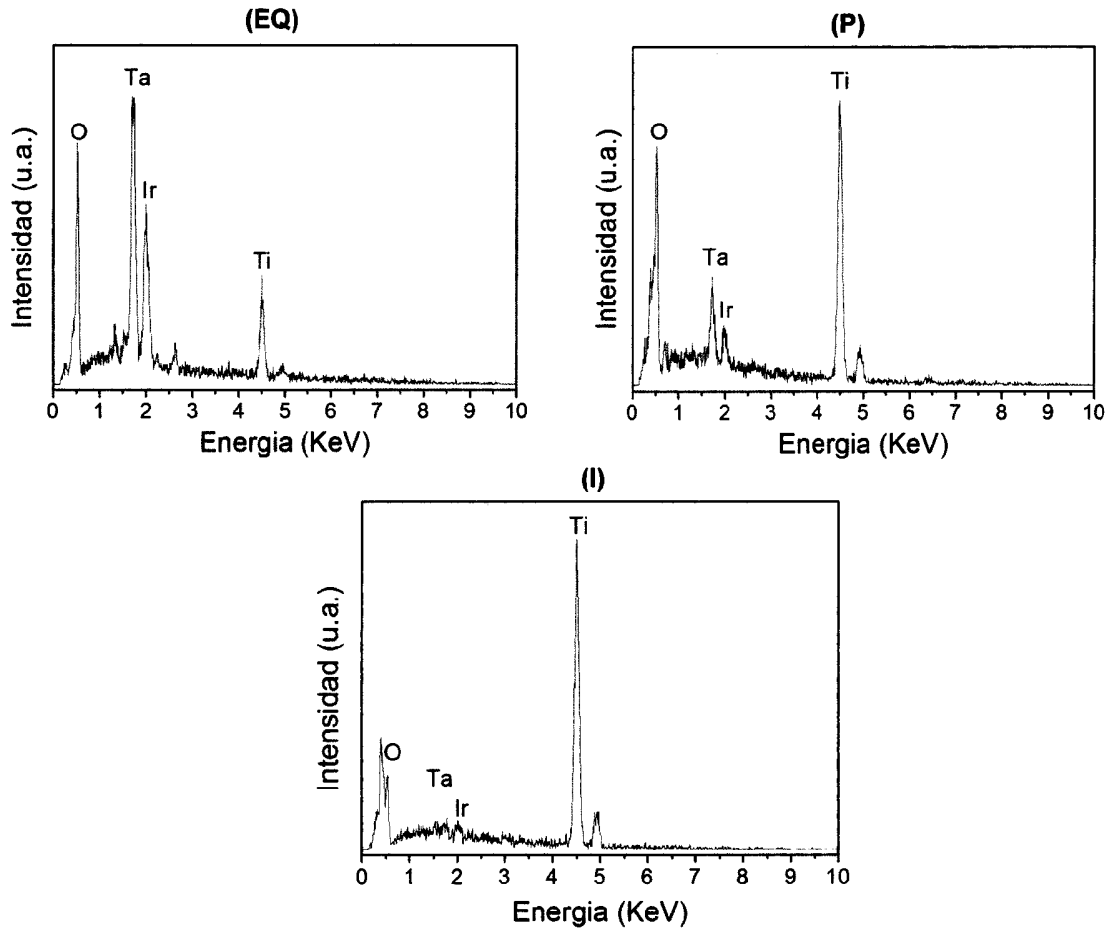
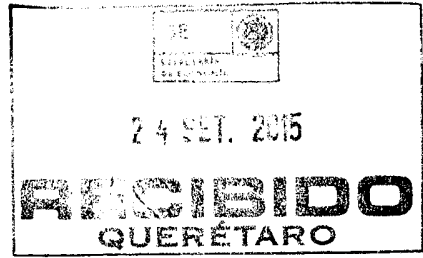


Figura 8

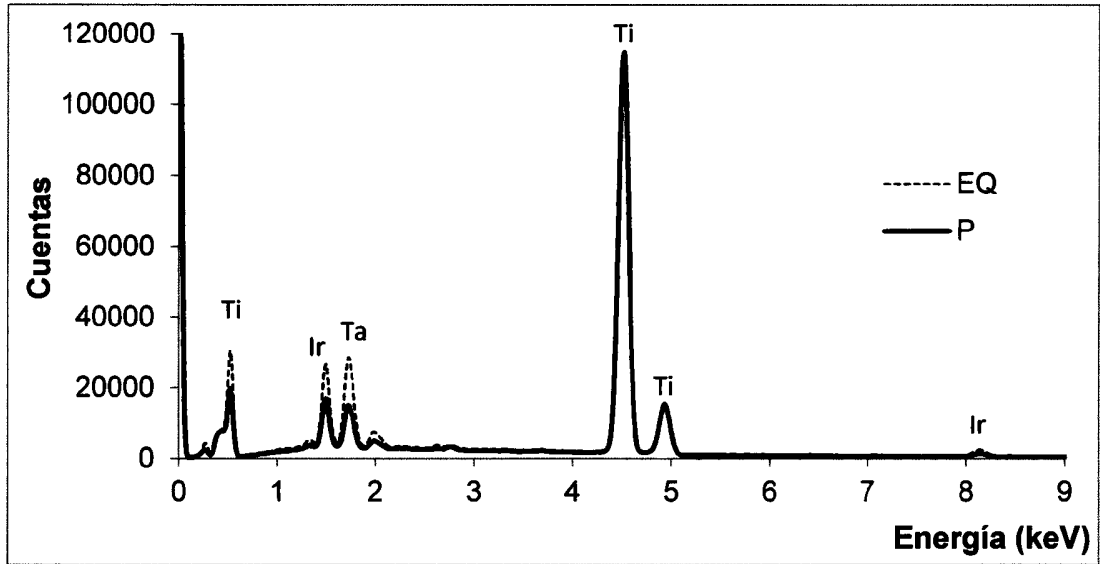
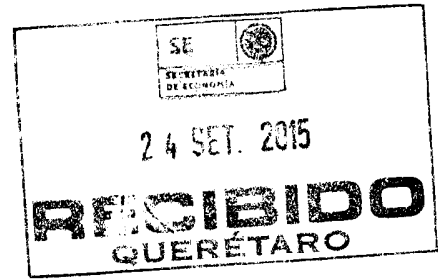


Figura 9

SE
SECRETARÍA
DE ECONOMÍA

24 SET. 2015

RECIBIDO
QUERÉTARO

(P)

(EQ)

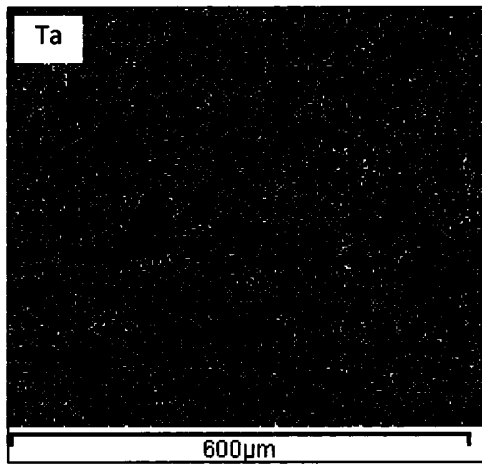
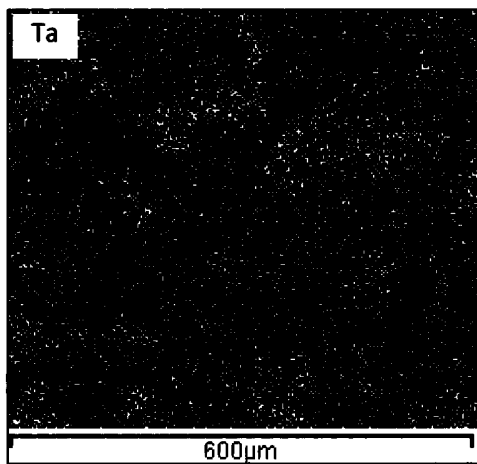
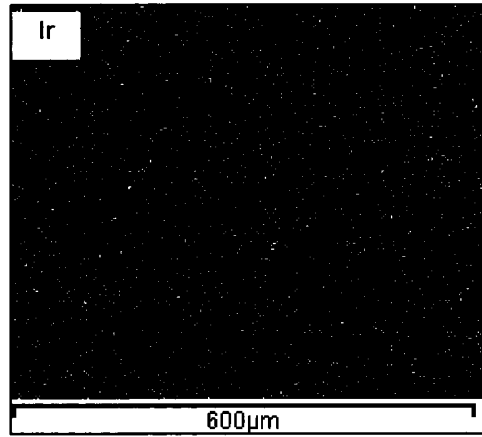
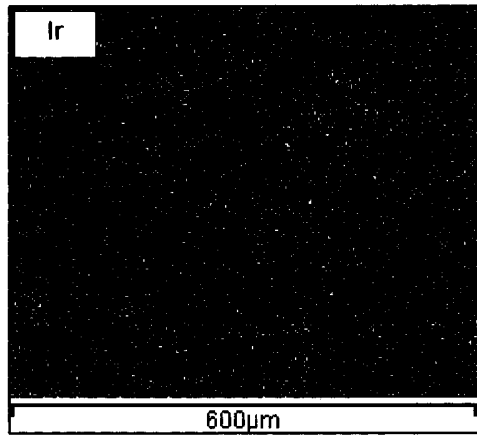
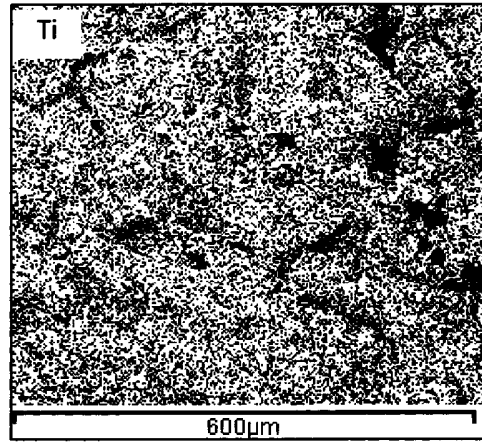
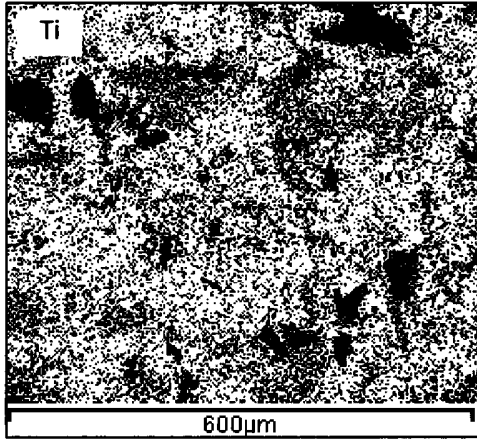


Figura 10

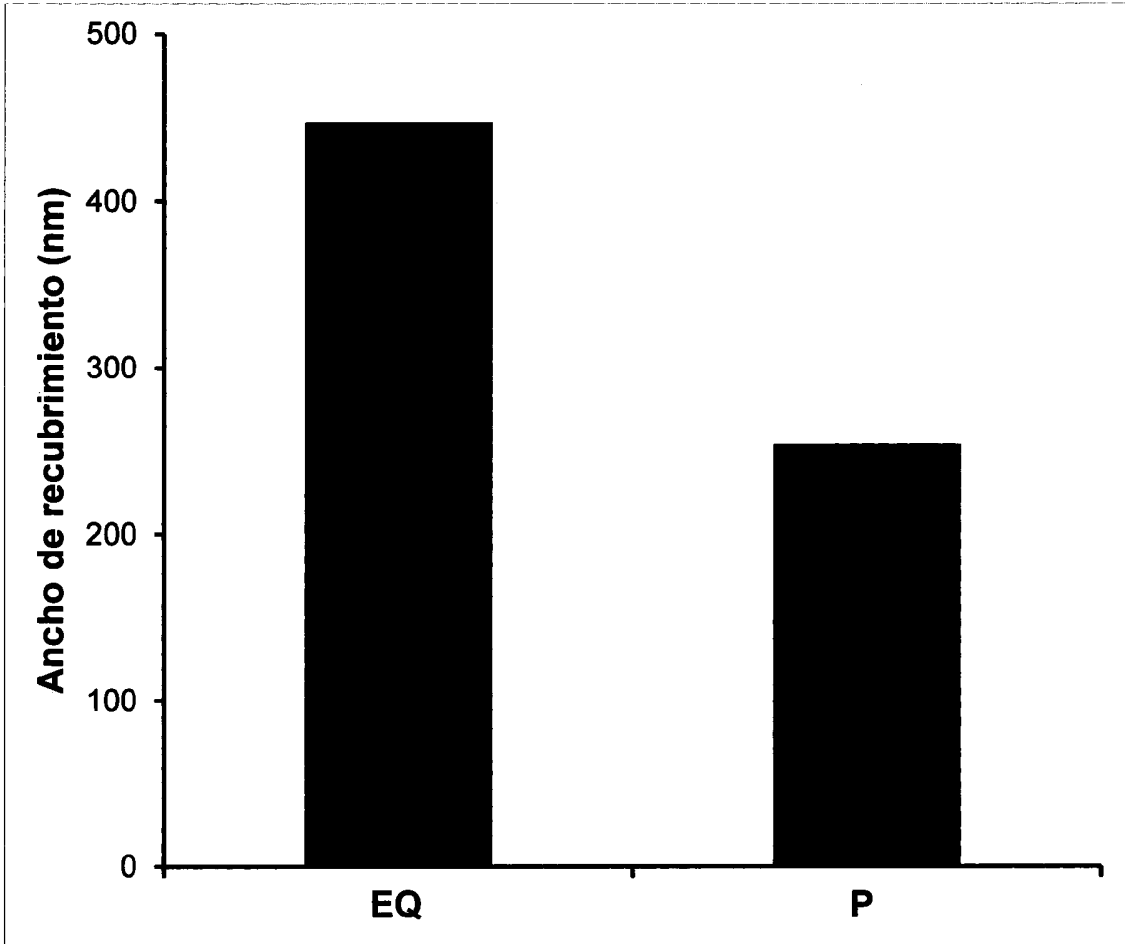
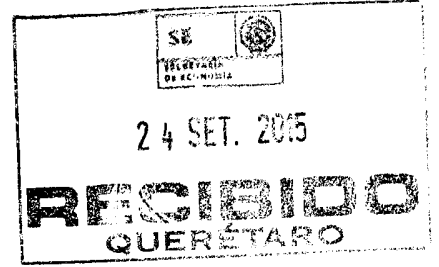


Figura 11

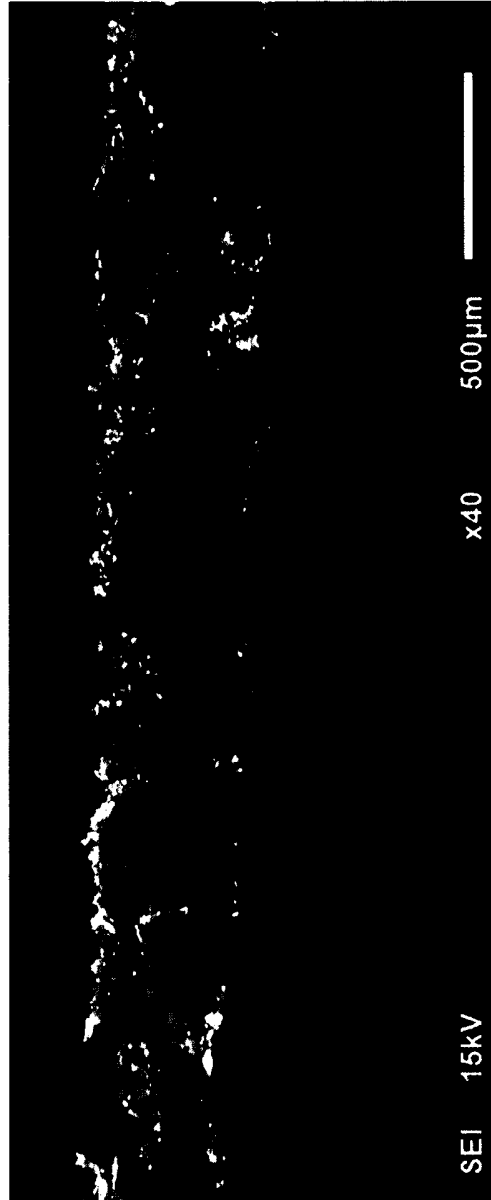
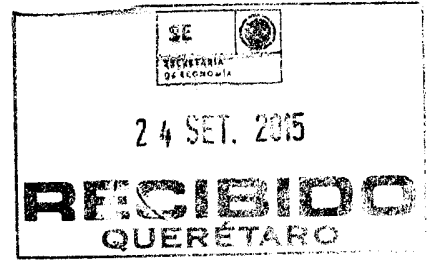


Figura 12

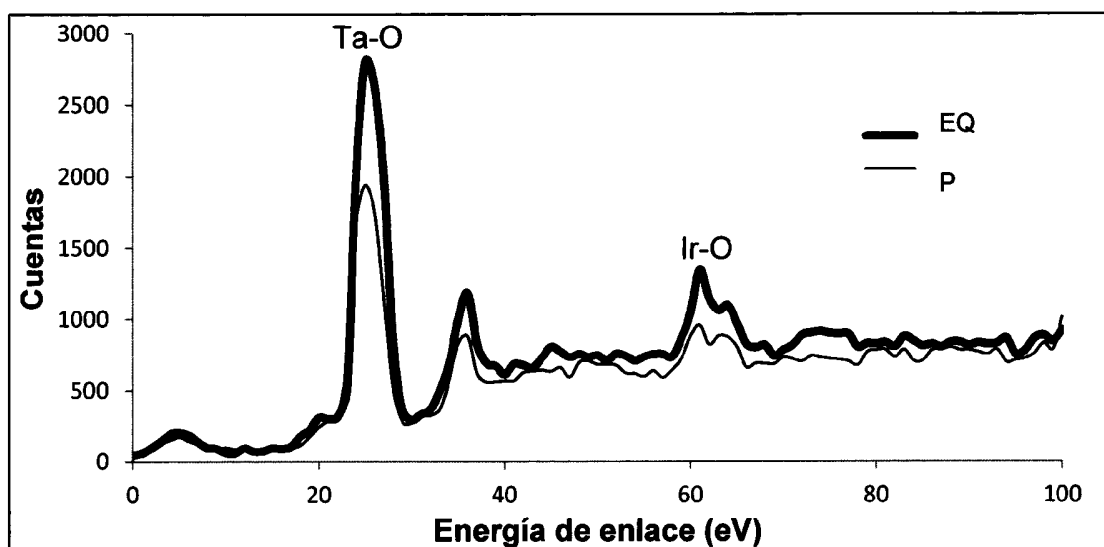
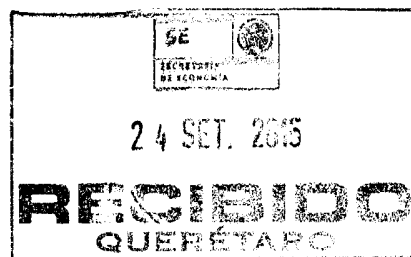
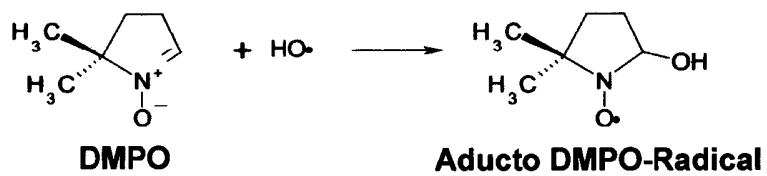
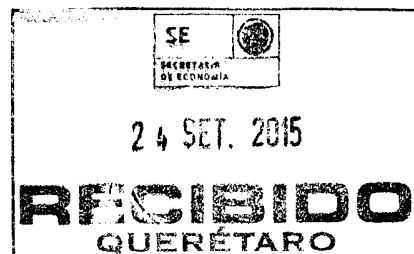
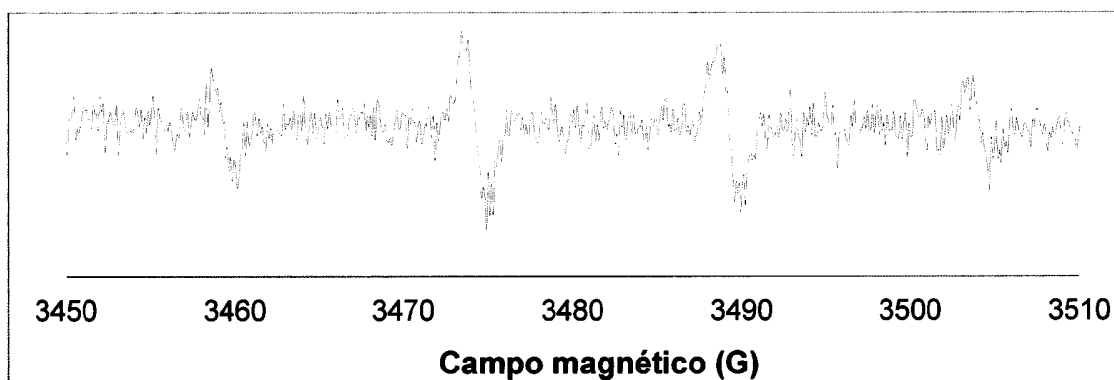


Figura 13



(A)



(B)

Figura 14

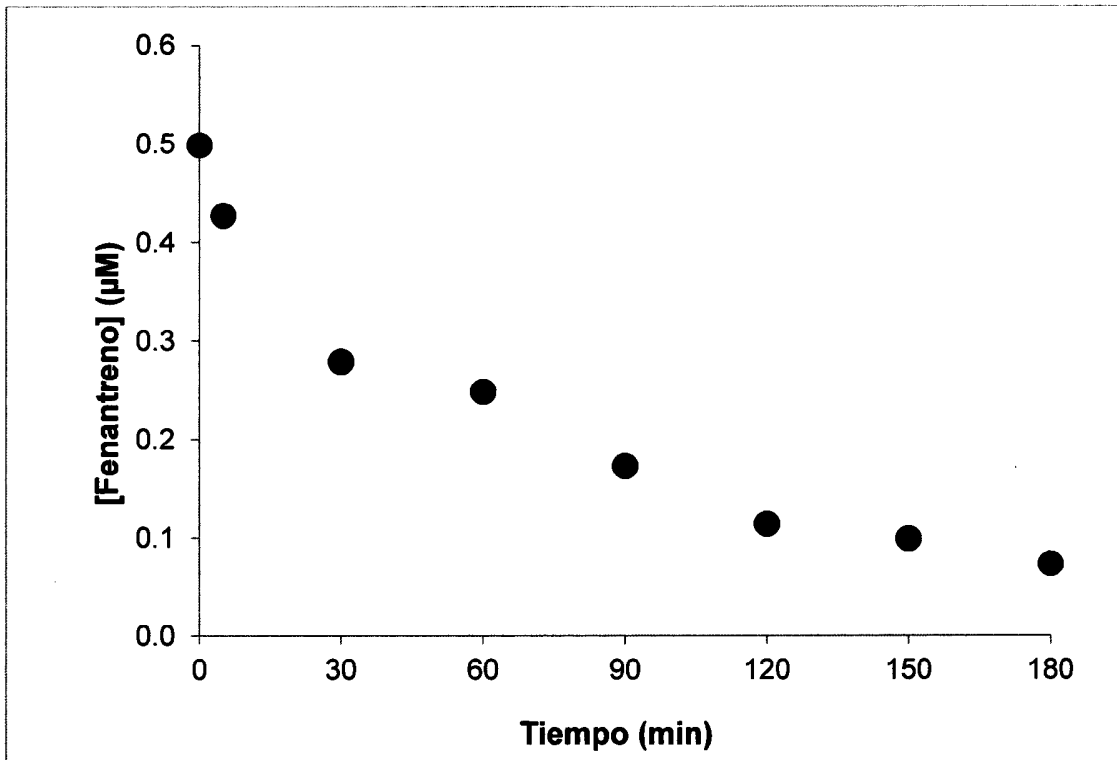
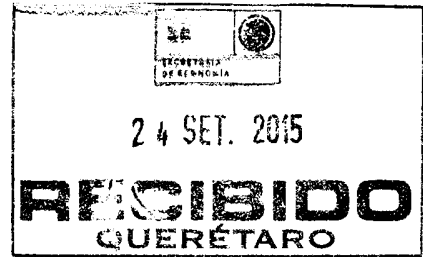


Figura 15

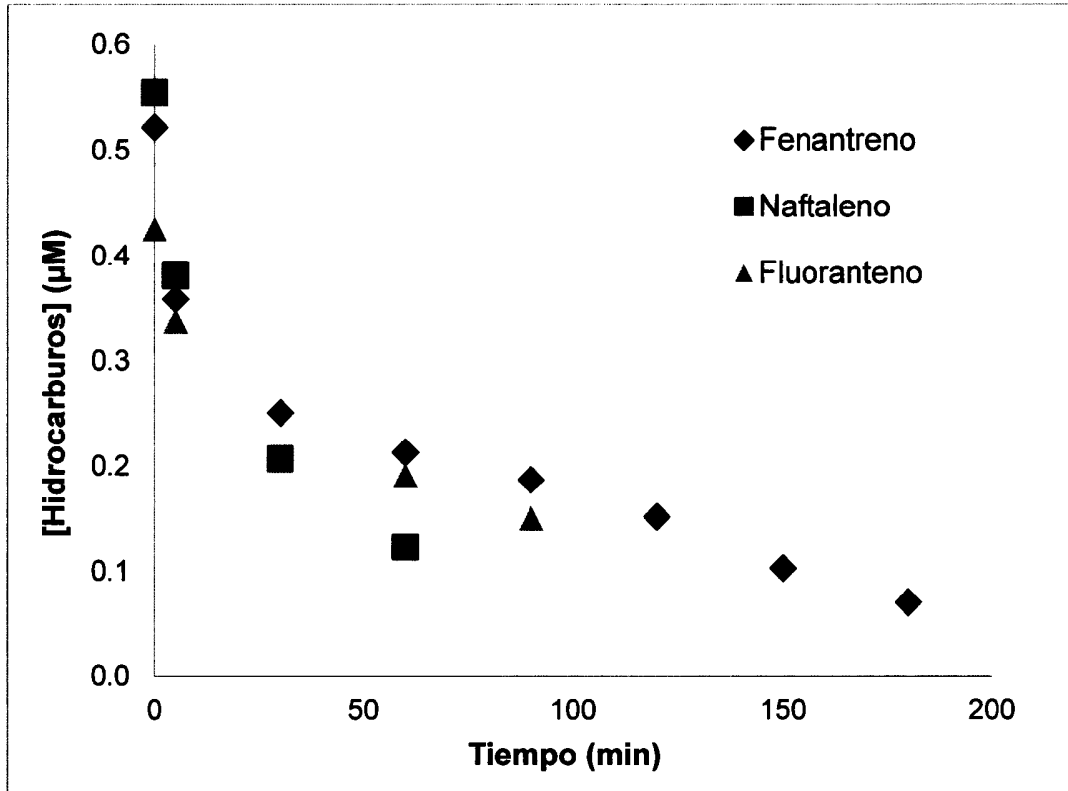
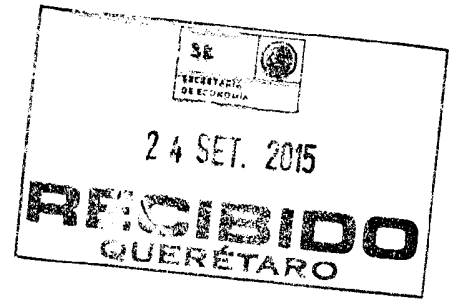


Figura 16

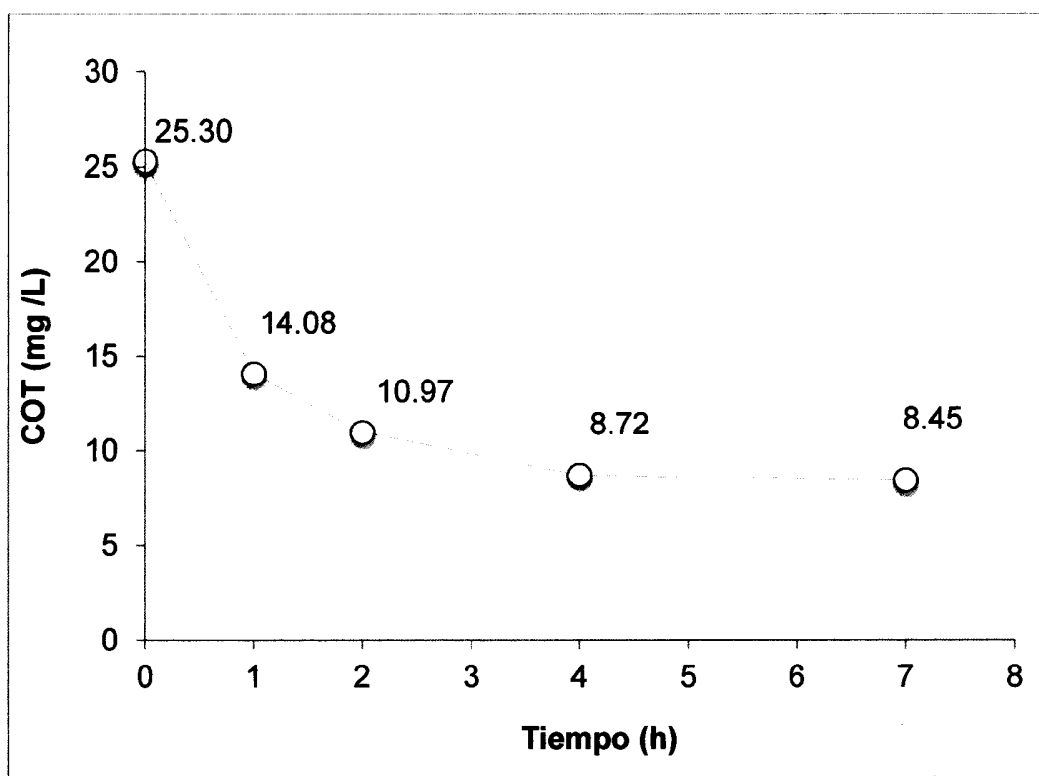
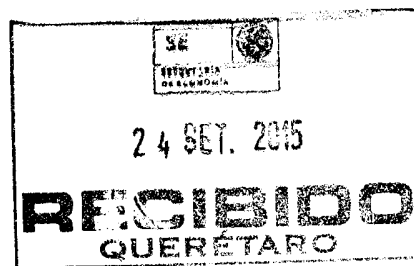


Figura 17

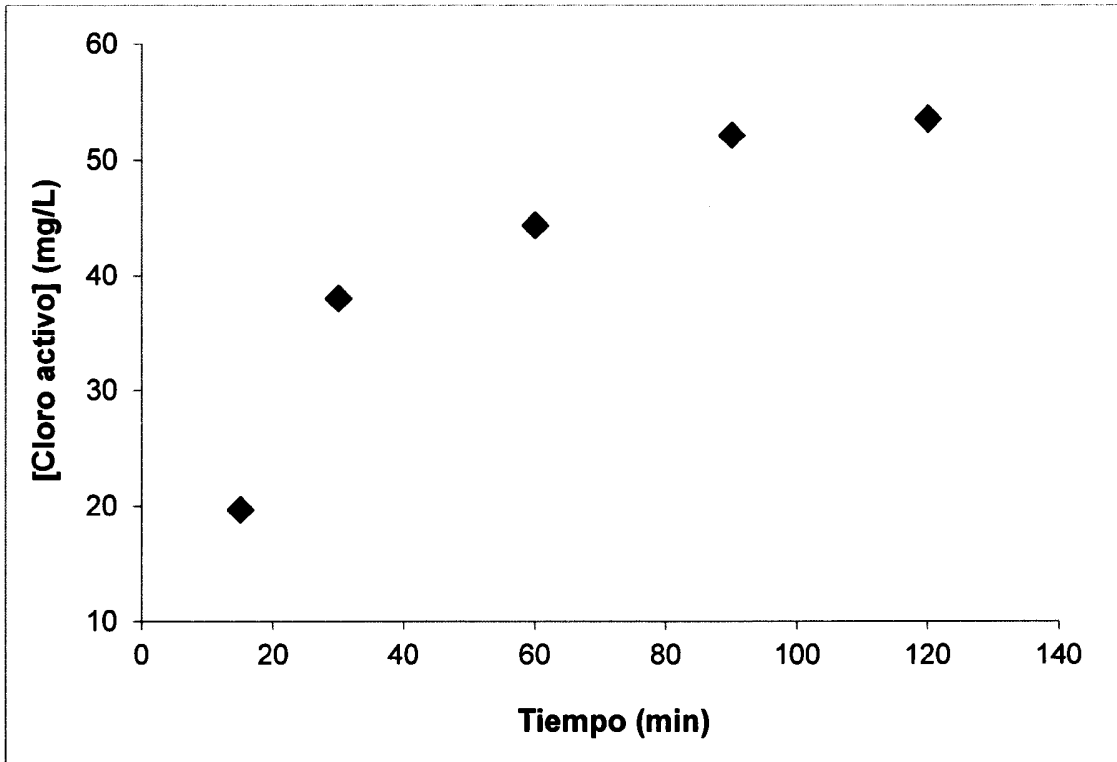
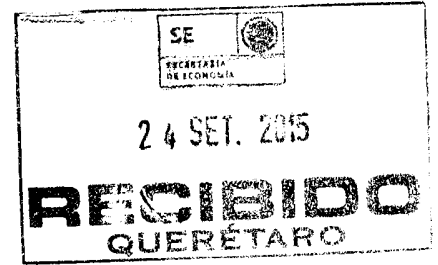


Figura 18