

**“CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE
ELECTRODOS MODIFICADOS DE IrO₂-Ta₂O₅|Ti
PARA LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
HIDROCARBUROS”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. Rosa Alhelí Herrada García

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. 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

M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos.

Suplente

Firma



ING. ROSA ALHELÍ HERRADA GARCÍA

M. en EQ.

2015



2.5 cm.



2.5 cm.

RESUMEN

Actualmente el problema de la contaminación de suelos ha adquirido mayor relevancia por tres razones importantes: la primera es el crecimiento en la generación de contaminantes, la segunda es que ha aumentado el conocimiento del riesgo que representan hacia el medio ambiente y la tercera ha surgido por el alto costo que implica la remediación.

Por el motivo anterior, son muy importantes las tecnologías de remediación que ayuden a recuperar espacios contaminados. Dentro de las tecnologías de remediación, destaca la electro-remediación, por muchos factores, como su eficiencia, corto tiempo de operación y gran capacidad para trabajar con una amplia gama de contaminantes.

Debido al gran potencial y a su amplio campo de aplicación, la electro-remediación de suelos ha sido investigada con anterioridad por el grupo de tratamiento electroquímico de suelos del CIDETEQ. Actualmente existen factores que pueden estudiarse y ponerse a prueba para mejorar esta tecnología. Un factor trascendental, es el recubrimiento de los electrodos empleados durante el tratamiento del suelo contaminado, el cual juega un papel fundamental en la eficiencia del proceso de remediación. La capacidad de modificar electrodos proporciona una ruta de gran importancia para mejorar el rendimiento de los mismos en el proceso de la electro-remediación.

Es por ello que esta investigación permite identificar la técnica de síntesis (inmersión, pintado o electroforesis) que funciona mejor para recubrir los electrodos con óxidos de Iridio y Tantalio, y así lograr una buena remoción de hidrocarburos en el suelo contaminado.

ABSTRACT

Nowadays the problem of soil pollution has become more relevant for three main reasons: the first one is the increase in the generation of pollutants, the second one is that has increased awareness of the risk posed to the environment and the third one has arisen by the high cost of remediation.

For the previous reason, remediation technologies that help to restore contaminated areas are very important. Within remediation technologies highlights the electro-remediation due to many factors, such as its efficiency, its short operation time and a great ability to work with a wide range of contaminants.

Due to the high potential and its extensive scope, the electro-remediation of soils has been investigated previously by the group of electrochemical treatment of soils of CIDETEQ. Currently there are factors that can be studied and tested to improve this technology. A key factor is the coating of the electrodes used for the treatment of contaminated soil, which plays a key role in the efficiency of the remediation process. The ability to modify electrodes provides a path of great importance to improve the performance thereof in the process of electro-remediation.

That is why this research identifies the synthesis technique (immersion, painting or electrophoresis) that works best for coating the electrodes with iridium oxide and tantalum oxide, and thus achieve a good removal of hydrocarbons in contaminated soil.



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

Dra. Erika Bustos Bustos.

AGRADECIMIENTOS

A continuación los nombres de algunas personas e instituciones que contribuyeron y enriquecieron este proyecto de investigación:



Agradezco a CONACyT y CONCyTEQ por los apoyos económicos brindados para la realización y difusión de esta investigación.

A CIDETEQ, por aceptarme como alumna de posgrado y permitirme hacer uso de sus instalaciones. Particularmente me gustaría agradecer a la Dra. Erika Bustos Bustos por su asesoría y confianza durante el desarrollo de las actividades de investigación. Además al comité tutorial por sus aportes a este proyecto, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, Dr. Juan Manríquez Rocha, M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos.

Al Dr. Ignacio Sirés Sadornil y al Dr. Alejandro Medel Reyes por su contribución y asesoría durante mi estancia de investigación en la Universidad de Barcelona.

Al Dr. Alberto Herrera Gómez y Gustavo Gómez Sosa, pertenecientes a Cinvestav por su apoyo con pruebas de laboratorio.

Mi más profundo agradecimiento a mis padres Rosario y Lázaro, mis hermanos Carolina y Manuel y a mi enorme familia, gracias por su amor y apoyo incondicional en esta y todas las etapas de mi vida.

A Jorge por tu amor y compañía.

A los buenos amigos encontrados en CIDETEQ, gracias por las risas y por hacer más divertidos los días.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
2. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Contaminación del suelo.....	3
2.1.1. Suelos contaminados con hidrocarburos.....	4
2.2. Tratamiento de suelo contaminado con compuestos orgánicos	6
2.2.1. Tratamiento biológico	6
2.2.2. Tratamiento térmico.....	8
2.2.3. Tratamiento fisicoquímico.....	9
2.2.3.1. Tratamiento electroquímico.....	9
2.3. Electroodos modificados	10
2.3.1. Deposito electroforético	12
2.3.2. Deposito por pintado.....	13
2.3.3. Deposito por inmersión.....	14
2.4. Electroodos DSA.....	15
2.4.1. Caracterización de electroodos DSA.....	17
2.4.1.1. Determinación de la ventana de potencial	17
2.4.1.2. Microscopía de barrido electrónico y Microanálisis con espectroscopia de emisión dispersiva de rayos X	18
2.4.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	19
2.4.1.4. Caracterización de la generación de radicales hidroxilo	20
2.4.1.5. Medición de la degradación de hidrocarburos.....	23
3. ANTECEDENTES	26
4. JUSTIFICACIÓN	29
5. HIPÓTESIS GENERAL	30
6. OBJETIVOS	30
6.1. Objetivo General	30

6.2. Objetivos Específicos.....	30
CAPITULO 1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO.....	31
1.1. Introducción	32
1.2. Desarrollo experimental	33
1.2.1. Pre-tratamiento de las placas de titanio.....	33
1.2.2. Metodología para la modificación de los electrodos	34
1.2.3. Construcción de los electrodos modificados.....	35
1.3. Resultados y discusión	36
1.3.1. Evaluación de seis soluciones con diferentes concentraciones de Iridio, Tantalio y/o Rutenio.....	36
1.3.2. Determinación de la mejor relación de Iridio-Tantalio en solución.....	39
1.3.3. Determinación del número adecuado de películas a depositar	40
1.4. Conclusión Parcial	42
CAPITULO 2. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO	43
2.1. Introducción	44
2.2. Desarrollo experimental	44
2.3. Resultados y discusión	44
2.3.1. Caracterización Electroquímica	44
2.3.2. Caracterización Morfológica	47
2.3.3. Caracterización de la Generación de Radicales Hidroxilo	52
2.4. Conclusión Parcial	58

CAPITULO 3. APLICACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO	59
3.1. Introducción	60
3.2. Desarrollo experimental	60
3.3. Resultados y discusión	60
3.3.1. Selección del mejor electrodo en la degradación de fenantreno	60
3.3.2. Degradación de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en presencia de sulfatos	62
3.3.3. Medición de Carbono Orgánico Total	63
3.3.4. Degradación de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en presencia de cloro activo	64
3.3.5. Medición de Cloro Activo por el método Colorimétrico	65
3.4. Conclusión Parcial	67
CAPITULO 4. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	68
4.1. Conclusiones Generales	69
4.2. Perspectivas	71
ANEXOS	72
ANEXO 1. Determinación del área geométrica electro-activa.....	73
ANEXO 2. Selección del mejor aislante para los electrodos.....	75
ANEXO 3. Determinación de la absorbancia de RNO por UV-vis.....	76
ANEXO 4. Determinación de la ventana de potencial.....	77
ANEXO 5. Medición de H ₂ O ₂	78
ANEXO 6. Medición de Coumarina.....	81
ANEXO 7. Análisis de 7-Hidroxycoumarina	82
ANEXO 8. Análisis de DMPO por EPR	83

ANEXO 9. Condiciones de HPLC en medio de sulfatos y curvas de calibración para los hidrocarburos	85
ANEXO 10. Medición de Carbono Orgánico Total (TOC)	86
ANEXO 11. Condiciones de HPLC en medio cloruros	87
ANEXO 12. Cloro activo.....	88
ANEXO 13. Calculo del costo aproximado de fabricación para cada electrodo	89
BIBLIOGRAFÍA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sustancias involucradas en emergencias ambientales (PROFEPA, 2002).	1
Figura 2. Diferentes perfiles de suelo presentes en México: Cambisol eútrico (A), Gleysol mólico (B) y Arenosol háplico (C) [20].	3
Figura 3. Área afectada y volumen derramado de hidrocarburo reportado por PEMEX en el 2013 [21].	4
Figura 4. Imagen fotográfica de un derrame que sucedió cerca de las instalaciones de PEMEX en Poza Rica, Veracruz (Archivo EL UNIVERSAL).	5
Figura 5. Imagen fotográfica de las actividades que se desarrollan durante el acondicionamiento del sitio contaminando para desarrollar un tratamiento biológico de suelos [23].	7
Figura 6. Imagen fotográfica de un equipo de desorción térmica de contaminantes presentes en suelo [27].	8
Figura 7. Imágenes fotográficas de una prueba piloto del tratamiento electroquímico <i>in situ</i> de suelo contaminado con hidrocarburos de fracción media y pesada: montaje (A) y puesta en marcha (B) del arreglo de electrodos circular, el cual consta de un cátodo central y seis ánodos acomodados a su alrededor [3].	10
Figura 8. Representación esquemática del depósito electroforético, integrado por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión coloidal, en donde se observa la migración hacia el ánodo (+) y depósito de los compuestos sobre el mismo [37].	12
Figura 9. Representación esquemática del depósito por pintado.	13
Figura 10. Representación esquemática del depósito por inmersión [43].	14

Figura 11. Imagen fotográfica de ejemplos de electrodos dimensionalmente estables [45].	15
Figura 12. (A) Imagen fotográfica de un potenciostato marca EPSILON. (B) Grafico de voltamperometría cíclica, muestra la respuesta de potencial contra corriente [74, 75].	18
Figura 13. (A) Imagen fotográfica de un equipo SEM-EDX modelo Jeol JSM-7000F. (B) Espectro obtenido por EDX, muestra valores de energía contra las cuentas o intensidad obtenidas [61, 76].	19
Figura 14. (A) Imagen fotográfica de un equipo XPS. (B) Espectro obtenido por XPS que muestra los valores de energía de enlace contra la intensidad de la señal [77, 78].	19
Figura 15. (A) Imagen fotográfica de un equipo EPR, modelo Bruker EMX Plus. (B) Espectro reportado por EPR, muestra las respuestas obtenidas con respecto al campo magnético [52, 63, 73].	20
Figura 16. Reacción de formación del aducto de DMPO al atrapar el radical hidroxilo [52].	21
Figura 17. (A) Imagen fotográfica de un equipo HPLC acoplado con un detector de fluorescencia, modelo Agilent 1100 HPLC/UV-vis/Fluorescence. (B) Espectro de Fluorescencia, muestra el valor de longitud de onda contra la intensidad [13, 66].	21
Figura 18. Imagen fotográfica de un espectrofotómetro de Uv-Vis, modelo LAMBDA Bio de 190 a 1100nm [68].	22
Figura 19. Mecanismo propuesto para la oxidación del RNO por el $\cdot\text{OH}$: (a) oxidación inicial del RNO por el $\cdot\text{OH}$, (b) dismutación del intermediario oxidado [69].	23
Figura 20. Espectro de UV-Vis, donde se observa la reacción de dismutación del intermediario oxidado indirectamente por la absorbancia con respecto al tiempo [69].	23

Figura 21. (A) Imagen fotográfica de un equipo HPLC, modelo 465 Waters. (B) Espectro obtenido por HPLC muestra las señales obtenidas a diferentes tiempos de retención y con diferentes intensidades [70, 79].	24
Figura 22. Imagen fotográfica de un equipo TOC, modelo Shimatzu TOC-V CSN [82].	25
Figura 23. Imagen representativa de la conexión de seis ánodos (+) alrededor de un cátodo (-) en un arreglo circular de electrodos 2D, además de dos contenedores, uno para suministrar el electrolito soporte y otro para extraer el electrolito soporte conteniente del hidrocarburo (A) y una fuente de poder (B) [3]......	28
Figura 24. Diseño de los electrodos modificados.	32
Figura 25. Representación de la metodología utilizada para el diseño de los electrodos.	33
Figura 26. Representación esquemática del pretratamiento utilizado para aumentar el área electroactiva de las placas de titanio antes de realizar el depósito de Ir y Ta.	34
Figura 27. Representación de la metodología utilizada para la construcción de los electrodos de Iridio, Tantalio y/o Rutenio sobre Titanio.....	36
Figura 28. Representación de la constitución de las soluciones M1, M2, M3, M4, M5 y M6 comparadas con combinaciones diferentes de metales de Ir, Ta y/o Ru.	37
Figura 29. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - \cdot OH (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con las diferentes soluciones de M1 = Ir-Ta, M2 = Ir-Ta-Ti, M3 = Ir-Ru-Ti, M4 = Ir-Ru-Ta-Ti, M5 = Ta-Ti \rightarrow Ir-Ta y M6 = Ir-Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado.....	38
Figura 30. Representación de la constitución de las soluciones con las seis diferentes concentraciones de Iridio y Tantalio: C1, C2, C3, C4, C5 y C6.	39

Figura 31. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - $\cdot\text{OH}$ (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con las diferentes soluciones modificadoras de C1 = 100%Ir / 0%Ta, C2 = 80%Ir / 20%Ta, C3 = 60%Ir / 40%Ta, C4 = 40%Ir / 60%Ta, C5 = 20%Ir / 80%Ta y C6 = 0%Ir / 100%Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado. 40

Figura 32. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - $\cdot\text{OH}$ (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con diferente número de películas conteniendo 20% de Ir y 80% de Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado..... 41

Figura 33. Voltamperogramas cíclicos para verificar la ventana de potencial para cada electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 | \text{Ti}$ modificado por depósito electroforético, inmersión y pintado con una película de 20% Ir – 80 % Ta en H_2SO_4 0.5 M con $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ a 25 °C, así como una placa desnuda de titanio..... 45

Figura 34. Grafica comparativa de la rugosidad obtenida para cada superficie modificada, comparando con una placa de Titanio después de haberle realizado el pre-tratamiento. 46

Figura 35. Micrografías de barrido electrónico de las superficies de los electrodos a 2 000 x (A) y 5 000 x (B) donde EQ = Electroquímico, P = Pintado e I = Inmersión. 48

Figura 36. Microanálisis por EDX de los electrodos modificados (A) Electroquímico (B) Pintado (C) Inmersión. 49

Figura 37. Microanálisis por EDX de los electrodos modificados con una película de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 | \text{Ti}$ con depósito electroquímico (EQ) y pintado (P)..... 49

Figura 38. Mapeo obtenido del microanálisis por EDX de los electrodos modificados (A) Electroquímico, (B) Pintado. Se muestran los lugares donde fueron encontrados Ti = Titanio, Ir =Iridio y Ta = Tantalio a 100 x. 50

Figura 39. Ancho del recubrimiento en nanómetros, obtenido por SEM, para cada los electrodos modificados por el deposito electroforético y por pintado.	51
Figura 40. Espectro XPS de los electrodos modificados con una película de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti.	51
Figura 41. Mecanismo de formación de la 7-hidroxycoumarina en presencia de la coumarina con radicales hidroxilo [57].	52
Figura 42. (A) Espectros de UV-vis para el mejor electrodo de cada técnica de síntesis después de 120 min comparados contra el blanco (inicial). (B) Valores de la diferencia entre la absorbancia inicial y la final (Δ Absorbancia) para los tres electrodos después de 120 minutos de prueba.	53
Figura 43. Gráfico de la concentración de 7-hidroxycoumarina con respecto al tiempo comparando los electrodos sintetizados con técnicas de depósito diferentes:	54
Figura 44. Gráfico del aumento en la concentración de 7-hidroxycoumarina con respecto a los diferentes potenciales probados V vs. Ag/AgCl.	55
Figura 45. Espectros de UV-Vis que muestran la disminución en la respuesta de DMPO entre 200 y 300 nm a 2.2 V para cada electrodo modificado de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti.	56
Figura 46. (A) Espectro reportado para el aducto formado por el DMPO [52, 73] (B) Espectro del DMPO obtenido con el electrodo modificado de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti por depósito electroforético.	57
Figura 47. Curva de calibración para fenantreno, fluoranteno y naftaleno Na ₂ SO ₄ 50 mM pH 3 empleando como fase móvil 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua a 25 °C. ...	61
Figura 48. (A) Gráfico de la concentración de Fenantreno [Fenantreno] vs. tiempo (B) Disminución de la concentración de Fenantreno [Fenantreno] después de 180 min en Na ₂ SO ₄ 50 mM con pH = 3 en presencia de cada electrodo modificado de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti empleando.	62

Figura 49. (A) Gráfico de la concentración de contaminante [contaminante] vs. Tiempo (B) Disminución de la concentración de contaminante [contaminante] después de 180 min en Na ₂ SO ₄ 50 mM con pH = 3 en presencia de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti modificado con el depósito electroforético.	63
Figura 50. Gráfico de la disminución de TOC con respecto al tiempo en presencia de Na ₂ SO ₄ 50 mM y pH = 3 en presencia de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti modificado con el depósito electroforético.....	64
Figura 51. (A) Gráfico de la concentración de contaminante [contaminante] vs. tiempo (B) Disminución de la concentración de contaminante [contaminante] después de 120 min en NaCl 10 mM con pH = 3 en presencia de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti modificado con el depósito electroforético.	65
Figura 52. Gráfico del aumento en la concentración de cloro activo con respecto al tiempo para cada electrodo de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti modificado con el depósito electroquímico (EQ), inmersión (I) y pintado (P).	66
Figura 53. Esquema propuesto para representar las superficies de los electrodos modificados (A) Pintado (B) Electroforético, en ambos casos se muestra la reacción de oxidación de hidrocarburos (R, representa el hidrocarburo) y la evolución de oxígeno. En azul se representa el Ta ₂ O ₅ y el IrO ₂ en verde.	70
Figura 54. Voltamperogramas cíclicos aumentando de 20 mVs ⁻¹ a 200 mVs ⁻¹ , donde puede observarse el aumento de la capacitancia de forma proporcional a la velocidad de barrido.	73
Figura 55. Imagen fotográfica de la prueba de la estabilidad mecánica y química del aislante en presencia de soluciones con diferentes valores de pH: 1, 7 y 13.	75
Figura 56. Imagen fotográfica del montaje de la celda electroquímica para la determinación de la ventana de potencial constituida por un electrodo de trabajo de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti (previamente activado), alambre de Pt como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.....	77

Figura 57. (A) Valores de absorbancia para cada electrodo a las distintas densidades de corriente (donde P=Pintado, E=Electroforético e I=Inmersión), (B) Espectros de UV-vis para los tres electrodos después de 60 minutos aplicando una densidad de corriente de 30 mA/cm²..... 79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo.	5
Tabla 2. Compilación de algunos materiales de electrodos empleados en la electroremediación de suelos contaminados.	11
Tabla 3. Condiciones de trabajo del tratamiento electroquímico de suelos del CIDETEQ.	27
Tabla 4. Valores de Área Electroactiva y Rugosidad obtenidos para cada electrodo, incluyendo una placa de Titanio evaluada después del pre-tratamiento.	46
Tabla 5. Valores de absorbancia a 277 nm para los distintos electrodos a los cuatro tiempos de muestreo (EQ = Electroforético, I = Inmersión, P = Pintado, 1 y 2 representan las pruebas realizadas por duplicado).	53
Tabla 6. Concentración de 7-hidroxycoumarin para cada electrodo a los cuatro tiempos de muestreo (EQ = Electroforético, I = Inmersión, P = Pintado).	54
Tabla 7. Análisis cualitativo de la formación de H ₂ O ₂ ($\lambda=408\text{nm}$) en función de i, utilizando electrodos de IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ Ti obtenidos mediante diferentes métodos de síntesis.	79

ABREVIATURAS EMPLEADAS

PROFEPA	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente
INEGI	Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática
CIDETEQ	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica
PEMEX	Petróleos Mexicanos
CENAPRED	Centro Nacional de Prevención de Desastres
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
ER	Electro-remediación
E.U.A.	Estados Unidos de América
DSA	Dimensionally Stable Anodes o Ánodos Dimensionalmente Estables
SEM	Scanning Electron Microscopy o Microscopía de barrido electrónico
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy o Microanálisis con espectroscopia de emisión dispersiva de rayos X
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy o Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
EPR	Electron Paramagnetic Resonance o Resonancia paramagnética electrónica
HPLC	High Performance Liquid Chromatography o Cromatografía de líquidos de alta resolución
TOC	Total Organic Carbon o Carbono Orgánico Total
EPA	Environmental Protection Agency o Agencia de Protección del Medio Ambiente

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El aumento en la generación, disposición inadecuada y accidentes como fugas, derrames e incendios de residuos peligrosos ha ocasionado un grave problema de contaminación que trae como consecuencia el deterioro de cuerpos de agua, aire y suelo [1]. En la Figura 1 se indican las principales sustancias presentes en emergencias ambientales, según datos de la PROFEPA.

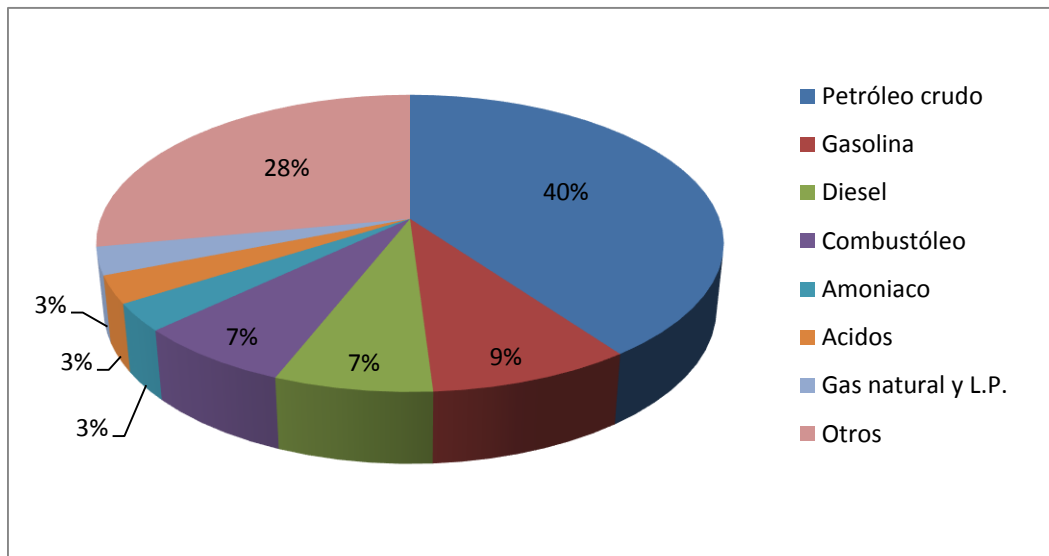


Figura 1. Sustancias involucradas en emergencias ambientales (PROFEPA, 2002).

De acuerdo con datos publicados por el INEGI (2000), la superficie de suelo degradada debido a su contaminación en 1999 fue de 25,967 km².

Los problemas de contaminación del suelo en su mayoría ocurren por descuido, negligencia o falta de conciencia, y el problema aumenta debido a la creciente industrialización y al uso de sustancias químicas y materiales cuya estructura química es cada vez más compleja.

El interés en el problema que representa la contaminación de suelos ha aumentado debido a que en todo el país existen lugares con algún tipo de contaminación que representan un riesgo potencial para la salud pública y el medio ambiente [1].

La contaminación del suelo debe evitarse, pero si esta ya ocurrió existen diversos métodos para su remediación. Entre los tratamientos principales se encuentran los

métodos físicos, químicos y biológicos, y dentro de los físico-químicos se encuentran los métodos electroquímicos.

Con base en lo antes expuesto, en CIDETEQ desde hace cinco años se está desarrollando el tratamiento electroquímico de suelos contaminados con compuestos orgánicos como los hidrocarburos [2, 3] y bifenilos policlorados [4], e inorgánicos como el mercurio [5] y arsénico [6]; con este tratamiento se han obtenido eficiencias de remoción superiores al 80 % en menos de 8 horas desarrollando el tratamiento fuera del sitio y en el sitio contaminado. Sin embargo, a pesar de la eficiencia del tratamiento electroquímico, se presentan altos costos de inversión por el tipo de electrodos empleados que son a base de óxidos de metales de transición como el IrO_2 , SnO_2 y Ta_2O_5 , estos son empleados debido a que generan radicales hidroxilo a nivel de interfase, los cuales favorecen la transformación o degradación de compuestos orgánicos.

Por lo anterior, en esta tesis se muestran los resultados obtenidos de la construcción, caracterización y aplicación de los electrodos modificados con óxidos de metales de transición para la transformación electroquímica de hidrocarburos en el tratamiento electroquímico de suelos contaminados.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Contaminación del suelo

El suelo es el lugar donde se llevan a cabo la gran mayoría de las actividades humanas y está compuesto por partículas inorgánicas, materia orgánica, agua, aire y organismos, por lo que se estructura en diferentes niveles generando perfiles [7].

Además, el suelo es un recurso natural básico para tareas tan importantes como la regulación del ciclo del agua, la filtración de la misma para la recarga de mantos acuíferos, alojamiento de organismos, por lo que es el lugar de donde se obtienen alimentos para criar animales y asentamientos humanos, Figura 2 [7].

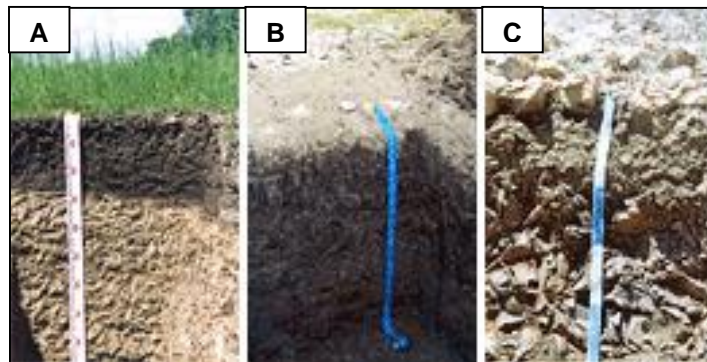


Figura 2. Diferentes perfiles de suelo presentes en México: Cambisol eútrico (A), Gleysol mólico (B) y Arenosol háplico (C) [20].

A pesar de su importancia, el estado actual de los suelos se ha visto afectado debido a actividades humanas que generan contaminantes. La contaminación de suelos puede definirse, según la Guía Práctica sobre Riesgos Químicos publicada por la Secretaría de Gobernación, como “un cambio indeseable en las características físicas, químicas o biológicas del ambiente natural, producido sobre todo por la actividad humana”. De ahí que, la contaminación del suelo puede representar un riesgo para el ambiente y la salud de los organismos que se encuentran relacionados con él [8].

La generación de contaminantes aumenta con el crecimiento industrial, debido a que la gran mayoría de sus procesos presentan cierto grado de ineficiencia, por tal razón la generación de productos para satisfacer las necesidades actuales de la sociedad

conlleva la creación de residuos, ya que, en muchas ocasiones los residuos no tienen una disposición final adecuada, o bien, llegan a presentarse accidentes como fugas, derrames e incendios, lo cual representa un grave problema de contaminación ambiental [1]. Además de la industrialización existen otras fuentes de contaminación como la sobreexplotación agropecuaria, el uso extremo de pesticidas y fertilizantes, entre otras [1].

2.1.1. Suelos contaminados con hidrocarburos

El gran crecimiento urbano y el deseo de llevar una vida más cómoda han dado origen a que industrias como la petrolera crezcan. Este tipo de industria es la principal fuente de contaminación por hidrocarburos, los cuales además de contaminar el suelo, lo penetran y llegan a afectar también a mantos acuíferos. La expansión de esta industria además de generar ingresos al país también es la fuente de problemas ambientales graves ocasionados por desechos o emergencias ambientales que tienen un gran impacto en el medio ambiente y por lo tanto en los organismos que lo habitan; la Figura 3 muestra el incremento de las hectáreas afectadas y barriles de hidrocarburo reportados por PEMEX en el año 2013 comparado con el 2012 [1, 8].

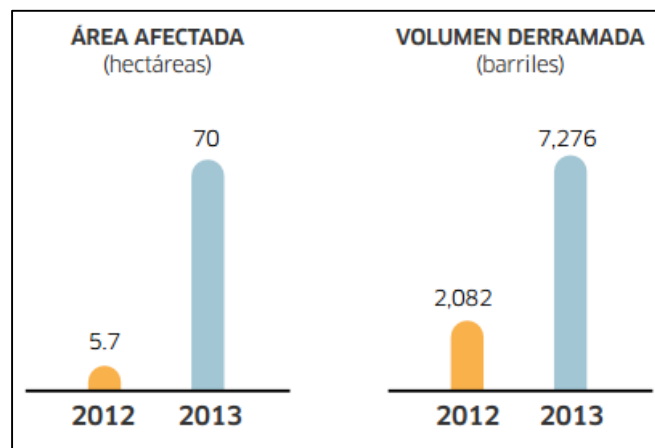


Figura 3. Área afectada y volumen derramado de hidrocarburo reportado por PEMEX en el 2013 [21].

Según la CENAPRED (Centro Nacional de Prevención de Desastres) y PROFEPA (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente), las principales causas de accidentes ambientales relacionados con la industria petroquímica en México, son el manejo

inadecuado o abandono de materiales y residuos peligrosos, el mantenimiento inadecuado o la falta del mismo en instalaciones petroleras, explosiones en instalaciones que son de alto riesgo, fugas en las líneas de distribución y derrames de hidrocarburos. Según datos de PEMEX, en el año 2001 hubo un total de 8,031 toneladas de hidrocarburos derramados principalmente en tierra [1]. En la Figura 4 se muestra un derrame ocasionado por el rompimiento de una válvula de Petróleos Mexicanos en el municipio de Poza Rica, Veracruz. Dentro de su territorio los lugares más contaminados son la refinería “Lázaro Cárdenas” y el pantano de “Santa Alejandrina” [1].



Figura 4. Imagen fotográfica de un derrame que sucedió cerca de las instalaciones de PEMEX en Poza Rica, Veracruz (Archivo EL UNIVERSAL).

En cuanto a los límites permisibles de hidrocarburos de acuerdo con la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 se muestra en la Tabla 1 para cada fracción de hidrocarburo y uso de suelo [22].

Tabla 1. Límites máximos permisibles para hidrocarburos específicos en suelo.

Fracción de Hidrocarburos	Uso de suelo predominante [mg/Kg base seca]		
	Agrícola, forestal, recreativo y de conservación	Residencial	Industrial y comercial
Ligera	200	200	500
Media	1200	1200	5000
Pesada	3000	3000	6000

2.2. Tratamiento de suelo contaminado con compuestos orgánicos

Existen diferentes tratamientos para la remediación del suelo, los cuales pueden clasificarse en:

- Biológicos (uso de organismos para lograr la transformación o remoción de contaminantes).
- Térmicos (utiliza el calor para volatilizar, quemar o descomponer los contaminantes).
- Físicoquímicos (utiliza las propiedades físicas o químicas de los contaminantes para así lograr separarlos, destruirlos o confinarlos).

Además de la clasificación anterior, los tratamientos pueden ordenarse de acuerdo al lugar donde se llevan a cabo:

- *In situ* (el suelo contaminado es tratado en el lugar donde se encuentra).
- *Ex situ* (los tratamientos requieren la excavación o algún proceso para remover el medio contaminado y remediarlo) [1].

2.2.1. Tratamiento biológico

La biodegradación o biorremediación es una técnica de tratamiento de suelos contaminados muy utilizada. Su principio de funcionamiento radica en el uso de organismos como plantas, levaduras, hongos o bacterias para lograr así neutralizar los contaminantes o transformarlos en sustancias menos tóxicas. Para alcanzar buenos resultados, los organismos descontaminantes deben estar presentes en suficiente cantidad además de diversidad [1, 7].

El tratamiento biológico es un proceso natural, pero para que ocurra deben cuidarse ciertas condiciones como una concentración adecuada de oxígeno, presencia de

nutrientes inorgánicos, además de otros factores; la Figura 5 ilustra un tratamiento biológico de suelos contaminados con hidrocarburos [23].



Figura 5. Imagen fotográfica de las actividades que se desarrollan durante el acondicionamiento del sitio contaminando para desarrollar un tratamiento biológico de suelos [23].

La biorremediación se puede clasificar de forma general en dos técnicas:

- Biorremediación *in situ*, esta se lleva a cabo en el lugar donde se encuentra la contaminación. Este tipo de remediación a su vez se puede clasificar en:
 - Bioaumentación: Se lleva a cabo mediante la adición de organismos al medio.
 - Bioestimulación: Se realiza modificando el entorno para así favorecer el crecimiento de los organismos utilizados. La modificación puede llevarse a cabo por medio de la adición de oxígeno, nutrientes, etc.
- Biorremediación *ex situ*, en la cual se utilizan los llamados biorreactores, a los cuales se agregan nutrientes, agua y los cultivos microbianos que se encargaran de tratar a los contaminantes [24].

Para los suelos, es común el uso de microorganismos que se encargan de consumir las sustancias orgánicas contaminantes. La degradación microbiana puede aplicarse después o de forma complementaria a otros procesos de descontaminación. Algunas

de las ventajas que presenta este método es que el tratamiento no requiere de gran inversión estructural además de ser un proceso natural. Como desventajas, es importante destacar que es difícil poder predecir o calcular el tiempo requerido para lograr la remoción de los contaminantes empleando microorganismos [25].

2.2.2. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de suelos tiene como principio básico de operación la destrucción de los contaminantes presentes por medio del suministro de calor, es decir, su objetivo principal es lograr la desorción de los contaminantes transformándolos o destruyéndolos en fase gaseosa; en la Figura 6 se muestra uno de los equipos empleados para la desorción térmica de contaminantes presentes en suelo [26, 27].



Figura 6. Imagen fotográfica de un equipo de desorción térmica de contaminantes presentes en suelo [27].

Para lograr la combustión de los contaminantes es necesario someter al suelo a temperaturas elevadas superiores a los 600 °C, de esta forma se logra la volatilización y oxidación de la gran mayoría de los contaminantes sobre todo que contienen compuestos orgánicos, si la temperatura se mantiene durante el tiempo necesario se puede alcanzar la destrucción prácticamente total de los contaminantes [26].

Existen factores que deben tomarse en cuenta, un ejemplo es el contenido de agua en la materia a tratar, debido a que esta puede afectar los costos del proceso. Otro punto a considerar es cuando los gases producto de la combustión dan origen a más

contaminación, es necesario cubrir el terreno y capturar los gases para así poder tratarlos y evitar la generación de más contaminantes, como las dioxinas [28].

El tratamiento térmico tiene como inconveniente un gran impacto en el área tratada, es decir, provoca grandes cambios en el suelo, elimina la materia orgánica y los microorganismos que en ella existían. Además de la generación de contaminantes hacia el aire y agua [26].

2.2.3. Tratamiento fisicoquímico

Las tecnologías de remediación fisicoquímicas se basan en las propiedades físicas y químicas de los contaminantes o del medio contaminado para así transformarlos, separarlos o contenerlos [7].

El tratamiento fisicoquímico es efectivo y puede realizarse *in situ* o *ex situ*, siendo *in situ* la técnica más común. Otra de sus ventajas es que su tiempo de operación es corto en comparación con tecnologías como la biorremediación. Como desventaja, puede mencionarse que los costos pueden llegar a incrementarse con respecto a otras técnicas debido a que los contaminantes pueden requerir disposición o un tratamiento posterior [7].

Dentro de las tecnologías fisicoquímicas se encuentran las siguientes remediaciones: electroquímica, lavado de suelos, extracción por solventes, entre otras [7].

2.2.3.1. Tratamiento electroquímico

El tratamiento electroquímico o electro-remediación (ER), como se mencionó anteriormente, pertenece a los tratamientos fisicoquímicos. El objetivo del tratamiento electroquímico es extraer los contaminantes del suelo aprovechando las propiedades conductivas del mismo. Por medio de esta técnica pueden tratarse contaminantes orgánicos polares, metales pesados, entre otros compuestos [7].

El tratamiento funciona aplicando corriente directa entre electrodos (ánodo y cátodo) colocados en el suelo a tratar (Figura 7), el cual puede ser humectado previamente

con un electrolito para mejorar la conducción del campo eléctrico, al hacer pasar corriente entre los electrodos, los iones y compuestos con carga positiva migran al cátodo y, por el contrario los cargados negativamente lo hacen hacia el ánodo [2, 3, 7].

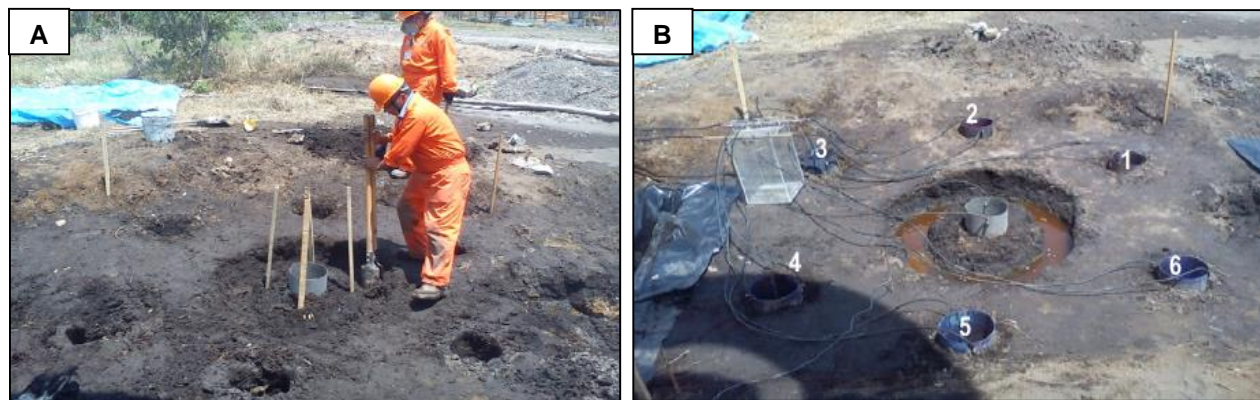


Figura 7. Imágenes fotográficas de una prueba piloto del tratamiento electroquímico *in situ* de suelo contaminado con hidrocarburos de fracción media y pesada: montaje (A) y puesta en marcha (B) del arreglo de electrodos circular, el cual consta de un cátodo central y seis ánodos acomodados a su alrededor [3].

Actualmente, la electro-remediación es una técnica con muchas ventajas: tiene un alto grado de eficiencia, el tiempo necesario para llevar a cabo la remediación es menor en comparación con otras técnicas, se puede emplear en diferentes tipos de suelos, y se puede llevar a cabo *in situ* sin tener que hacer grandes modificaciones al medio [7].

El tratamiento electroquímico tiene un futuro prometedor pues cuenta con áreas de mejora que podrían permitir disminuir el costo total del tratamiento para hacerlo competitivo comercialmente. Una de las áreas de mejora y de la cual trata este proyecto de investigación es el material del electrodo empleado como ánodo durante la electro-remediación, este tema será tratado a continuación.

2.3. Electroodos modificados

Los electrodos empleados durante el tratamiento electroquímico de suelos pueden estar constituidos solamente por un material (carbón, acero, titanio, entre otros) o este material puede encontrarse recubierto con una gran diversidad de compuestos que

proveen propiedades diferentes al electrodo, como se muestra en la Tabla 2 algunos ejemplos de electrodos utilizados en la electro-remediación.

Tabla 2. Compilación de algunos materiales de electrodos empleados en la electro-remediación de suelos contaminados.

Material del electrodo	Material del recubrimiento	Contaminante	Ref.
Grafito	Ninguno	Cromo	[31]
Ti/Ru (malla)	Ninguno	Cadmio	[32]
Ti	Óxidos de Ir	Metales pesados	[33]
Ti	Pt		
Acero inoxidable	Ninguno	Hidrocarburos	[15]
Carbón (tela)	Ninguno		
Ti	Óxidos de Ir y Ta		
Ti	Óxidos de Sn y Sb		
Grafito	Ninguno		[34]
Hierro	Ninguno	Fosfatos	[35]

En general el objetivo de modificar un electrodo es aumentar el control cinético y termodinámico a nivel interfacial, mejorando el rendimiento de los mismos ya que les permite tener selectividad, aumentar su resistencia mecánica, incrementar sus propiedades electro-catalíticas, brindarles protección contra la corrosión, entre muchos otros beneficios [29].

Lo anterior debido a que la nueva película colocada en la superficie del electrodo le confiere nuevas propiedades electroquímicas, ópticas, eléctricas, de transporte, entre otras propiedades deseables [30].

Actualmente, existen técnicas diversas para modificar los electrodos empleados durante el tratamiento electroquímico y así lograr crear recubrimientos que podrían ayudar a mejorar la eficiencia con la que trabajan dichos electrodos, entre ellas se encuentran el depósito electroforético, pintado o inmersión.

2.3.1. Deposito electroforético

El depósito electroforético o electroquímico, es conocido desde 1808 cuando el científico ruso Ruess observó que un campo eléctrico inducía el movimiento de partículas de arcilla en agua. Pero hasta 1933 ocurrió el primer uso práctico de esta técnica, cuando se depositaron partículas de torio sobre un cátodo de platino y fue patentado en E.U.A. [36].

El depósito electroforético puede describirse como aquel proceso electroquímico que funciona al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una suspensión (que contiene aquello que desea depositarse sobre el electrodo), con ello se obtienen recubrimientos sobre materiales conductores. Pueden ser utilizadas una amplia gama de partículas coloidales (polímeros, pigmentos, colorantes, cerámica y metales), estas partículas deben migrar bajo la influencia de un campo eléctrico y deben depositarse sobre la superficie del electrodo.

Existen dos tipos de depósito electroforético dependiendo del electrodo de depósito (Figura 8). Cuando las partículas están cargadas positivamente, el depósito ocurre en el cátodo y el proceso se denomina depósito electroforético catódico, por otro lado, el depósito de partículas cargadas negativamente sobre el electrodo positivo (ánodo) se denomina depósito electroforético anódico [36, 37].

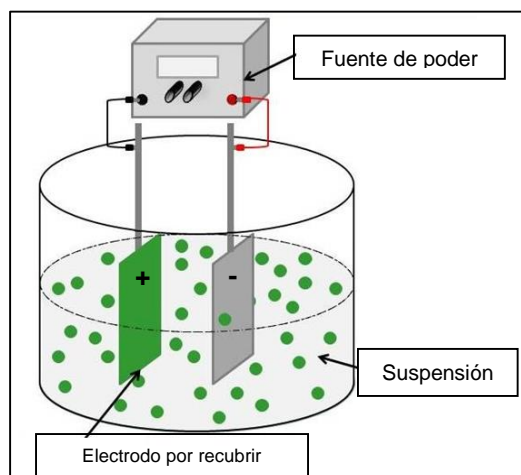


Figura 8. Representación esquemática del depósito electroforético, integrado por un ánodo (+) y un cátodo (-) sumergidos en una suspensión coloidal, en donde se observa la migración hacia el ánodo (+) y depósito de los compuestos sobre el mismo [37].

Por lo antes mencionado, la deposición por electroforesis presenta las siguientes ventajas [38]:

- ✓ Rapidez.
- ✓ El depósito puede ser automatizado y realizado por una sola persona.
- ✓ Recubrimientos uniformes y reproducibles sin cambios representativos en función de la persona que lo realice.
- ✓ Permite la modificación de electrodos con formas complejas.

La mayor limitación de esta tecnología recae en la naturaleza misma de la partícula a depositar. El rango limitado de tamaños de partículas que pueden ser dispersadas sin presencia de sedimentación podría limitar sus aplicaciones también. A pesar del creciente interés en esta técnica, los mecanismos de depósito no están completamente claros, por lo tanto se requieren investigaciones en ciencia básica que propongan modelos del mismo [36].

2.3.2. Deposito por pintado

El depósito por pintado consiste en aplicar por medio de una brocha una o más películas de la solución (que contiene aquello que se desea depositar) sobre el electrodo que se desea modificar, Figura 9 [39, 40].

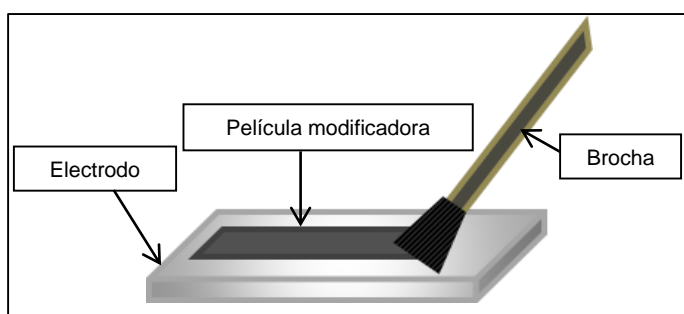


Figura 9. Representación esquemática del depósito por pintado.

Esta técnica además de ser práctica presenta las siguientes ventajas:

- ✓ Sencillez.

- ✓ Bajo costo de capital.
- ✓ No necesita fuentes de poder o mayor infraestructura.
- ✓ Corto tiempo de aplicación.

Como desventajas puede mencionarse que los resultados pueden no tener buena reproducibilidad debido a que el factor humano juega un papel importante. Factores como el grosor de la película obtenida pueden estar fuera de control. Por el motivo anterior obtener buenos resultados depende en gran medida de la técnica y experiencia que se tenga al aplicar la película sobre el electrodo [39, 40].

2.3.3. Deposito por inmersión

Esta técnica también es conocida como depósito por desplazamiento y consiste en la deposición de un metal más noble sobre un sustrato menos noble, con ella una sal del metal a depositar, y que se encuentra presente en la solución acuosa, se deposita sobre el metal por medio de un remplazo químico (Figura 10). Este método se basa en la habilidad de un metal para desplazar otro metal desde la solución y terminar así como depósito [41, 42].

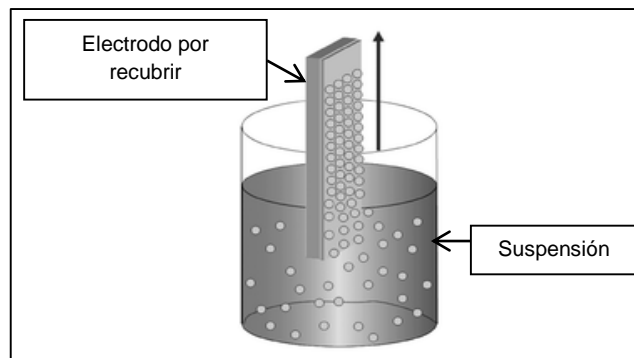


Figura 10. Representación esquemática del depósito por inmersión [43].

Este tipo de depósito se ve limitado por el contacto de la solución con la superficie sustrato y tiene como ventaja que el equipo necesario para llevarla a cabo es muy básico [41, 42].

De esta manera, los depósitos electroforéticos, por pintado o inmersión pueden ser empleados en la construcción de los ánodos dimensionalmente estables para favorecer

las propiedades electrocatalíticas a nivel interfacial en la transformación o eliminación de los hidrocarburos presentes en el suelo contaminado.

2.4. Electrodo DSA

Los electrodos DSA (Dimensionally Stable Anodes o Ánodos Dimensionalmente Estables) se definen como aquellos electrodos para los cuales los procesos de degradación son mucho más lentos y limitados a la capa superficial que cuenta con propiedades electro-activas (Figura 11). Dado que la forma y la integridad estructural de los electrodos se preservan, la capa superficial, por lo general un recubrimiento con propiedades catalíticas apropiadas, se puede regenerar [44].

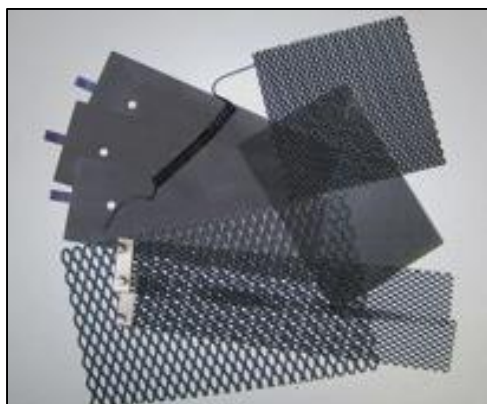


Figura 11. Imagen fotográfica de ejemplos de electrodos dimensionalmente estables [45].

Los DSA comenzaron a fabricarse desde la década de los cincuentas, pero no fue hasta los sesentas que alcanzaron la utilización a gran escala, esto cuando Henri Beer inventó el electrodo de titanio recubierto con óxidos de metales preciosos, el cual fue patentado en 1965 bajo la marca DSA[®]. El objetivo de la creación de los DSA era encontrar un electro-catalizador adecuado y aplicarlo sobre un electrodo para utilizarlo en la producción de cloro, este debía ser capaz de transportar altas densidades de corriente durante largos períodos de tiempo sin consumirse o cambiar de dimensiones. El recubrimiento de los DSA permite el transporte de carga eléctrica entre el metal base y la interfase electrodo-electrolito, y es elegido por su alta estabilidad química y electroquímica además de su capacidad para catalizar la reacción electroquímica deseada [44, 46, 47, 48].

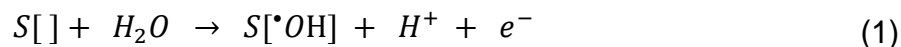
El creciente interés en este tipo de electrodos dio origen a investigaciones enfocadas en comparar los óxidos empleados como recubrimientos, y a su vez, en mejorar las propiedades electro-catalíticas y el tiempo de vida de los mismos [44].

En un inicio, cuando los electrodos DSA (generalmente soportados en Titanio y recubiertos con óxidos como IrO_2 y RuO_2) fueron expuestos a condiciones de trabajo extremas, las pérdidas de material activo, es decir, recubrimiento, causadas por la corrosión química o electroquímica, hicieron que el electrodo fuera demasiado caro y poco viable para aplicaciones tecnológicas. Por lo anterior los óxidos “activos” fueron mezclados con óxidos “estabilizantes”. Los óxidos activos como el IrO_2 funcionan como electro-catalizadores y los óxidos inertes como el Ta_2O_5 proporcionan estabilidad y aumentan el tiempo de vida, se ha reportado el hecho de que un metal noble tiende a aumentar la actividad catalítica del ánodo, mientras que un metal extra se añade con el objetivo de reforzar la estabilidad electroquímica del recubrimiento catalítico. Con frecuencia esta combinación da como resultado una actividad electro-catalítica inferior, pero trae como beneficio mayores tiempos de vida, lo cual hace de los electrodos DSA una opción viable para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en soluciones acuosas [46, 48,49].

La oxidación electroquímica de compuestos 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 [51].

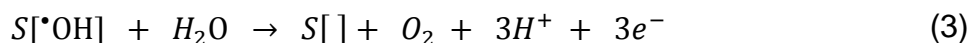
La oxidación electroquímica tiene como ventaja que no es necesario añadir catalizadores a la solución en cuestión, sin embargo, presenta el inconveniente de que la eficiencia en corriente suele disminuir por la reacción secundaria de evolución de oxígeno que se produce durante la oxidación [51, 52]. 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 [51].

Las reacciones de transferencia de oxígeno que se presenta 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 (ecuaciones 1 ,2) [51, 52]:



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 oxígeno (ecuación 3) [51, 52], esta evolución es un proceso indeseable ya que implica una menor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos.



Comninellis reporto que las características del material empleado como ánodo tenía una fuerte influencia tanto en la producción de radicales adsorbidos así como en la evolución de oxígeno [53], como sucede en los DSA.

2.4.1. Caracterización de electrodos DSA

Ya que los electrodos DSA se distinguen por su resistencia estructural y propiedades electro-catalizadoras es necesario llevar a cabo técnicas específicas que permitan evaluar su desempeño, como las que se muestran enseguida.

2.4.1.1. Determinación de la ventana de potencial

La ventana de potencial de un electrodo puede determinarse a través de una voltamperometría cíclica, esta técnica además permite identificar reacciones de oxidación y reducción que suceden en la superficie del electrodo. La voltamperometría

cíclica consiste en variar de forma cíclica el potencial de un electrodo colocado en una solución y medir la corriente resultante. Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo [58] como se muestra en la figura 12.

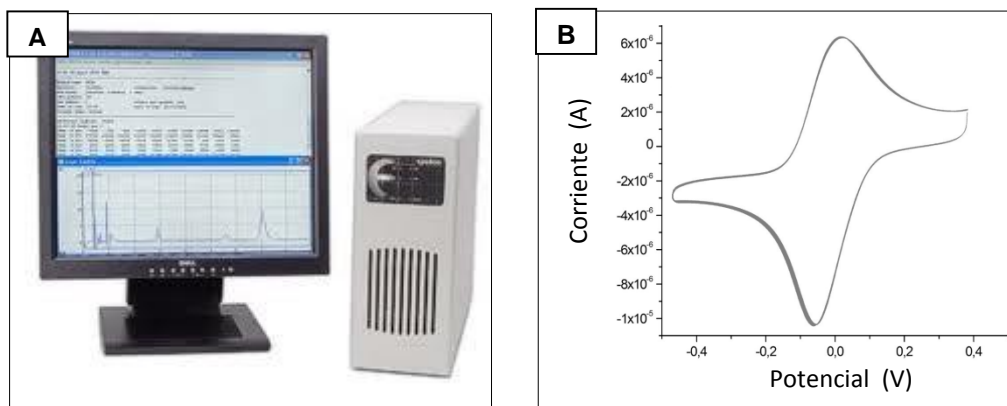


Figura 12. (A) Imagen fotográfica de un potenciostato marca EPSILON. (B) Grafico de voltamperometría cíclica, muestra la respuesta de potencial contra corriente [74, 75].

2.4.1.2. Microscopía de barrido electrónico y Microanálisis con espectroscopia de emisión dispersiva de rayos X

La microscopia de barrido electrónico es conocida comúnmente como SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy). Esta técnica de caracterización consiste en un escaneo de la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones. Como resultado se obtiene una imagen producida debido a electrones secundarios emitidos por la muestra como consecuencia de la excitación generada en la superficie de la misma por el haz de electrones primario. Comúnmente SEM se encuentra acoplado con un equipo de espectroscopia de emisión dispersiva de rayos X, mejor conocido como EDX por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) lo anterior con el objetivo de llevar a cabo el análisis químico cualitativo o cuantitativo en un área seleccionada. En EDX los electrones secundarios generados durante el análisis SEM son examinados basándose en que cada elemento produce energías de rayos X característicos, esto genera información sobre la composición elemental de la muestra, es decir un análisis cualitativo. Además, la cantidad de cada

elemento (análisis cuantitativo) se puede determinar a partir del conteo de los rayos X detectados [59, 60] como se muestra en la figura 13.

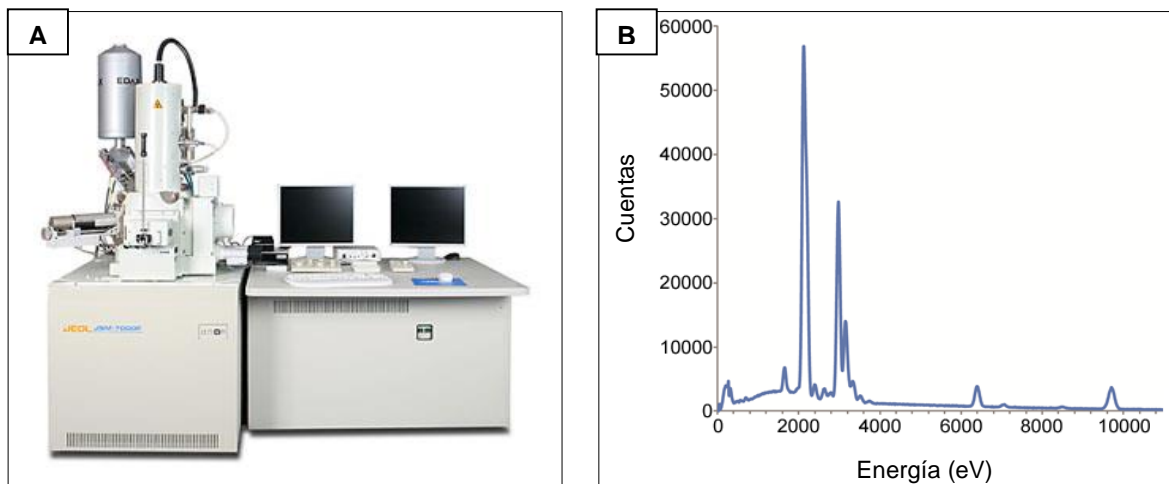


Figura 13. (A) Imagen fotográfica de un equipo SEM-EDX modelo Jeol JSM-7000F. (B) Espectro obtenido por EDX, muestra valores de energía contra las cuentas o intensidad obtenidas [61, 76].

2.4.1.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o XPS por sus siglas en inglés (X-ray Photoelectron Spectroscopy) consiste en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos de la muestra, esta excitación provoca la emisión de fotoelectrones de la misma, los cuales proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor. Para realizar la prueba es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío [77].

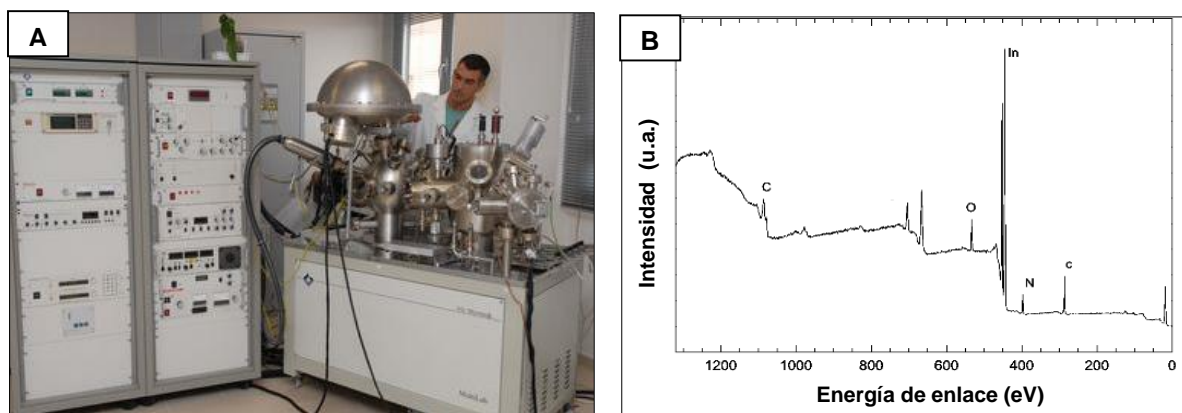


Figura 14. (A) Imagen fotográfica de un equipo XPS. (B) Espectro obtenido por XPS que muestra los valores de energía de enlace contra la intensidad de la señal [77, 78].

2.4.1.4. Caracterización de la generación de radicales hidroxilo

Existen diferentes técnicas para caracterizar cualitativa y cuantitativamente los radicales hidroxilo generados por un electrodo DSA, estas técnicas se dividen en directas e indirectas. La resonancia paramagnética electrónica es un ejemplo de técnica directa, mientras que la espectrofotometría de fluorescencia y la espectrofotometría de UV-Vis pertenecen a las técnicas indirectas. La detección del radical hidroxilo es complicada ya que la vida media del radical está alrededor de 10^{-9} s.

- Resonancia paramagnética electrónica o EPR por sus siglas en inglés (Electron Paramagnetic Resonance)

EPR es una técnica de resonancia magnética que detecta las transiciones de electrones desapareados en un campo magnético aplicado. Cuando se suministra un campo magnético externo, los electrones paramagnéticos pueden orientarse y esto permite medirlos. Si el sistema solo contiene electrones apareados no habrá absorción resonante de energía y será imposible observar señal alguna. (Figura 15) [62].

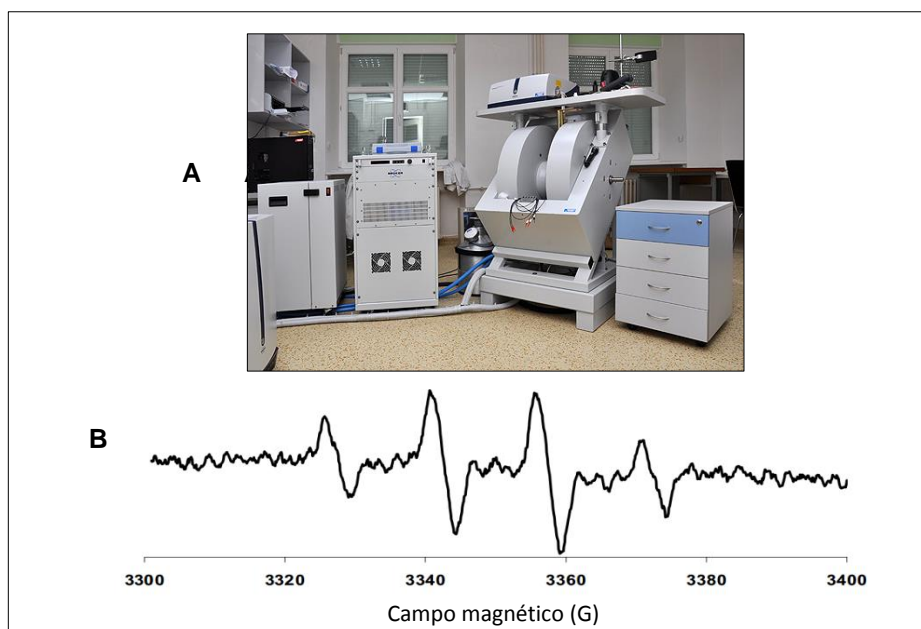


Figura 15. (A) Imagen fotográfica de un equipo EPR, modelo Bruker EMX Plus. (B) Espectro reportado por EPR, muestra las respuestas obtenidas con respecto al campo magnético [52, 63, 73].

Para la detección particular del radical hidroxilo suele utilizarse DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) como agente atrapante (Figura 16). Utilizando DMPO es posible detectar bajas concentraciones de $\cdot\text{OH}$ debido a que forman un aducto que tiene un mayor tiempo de vida que el propio radical hidroxilo, de esta forma es posible detectarlo por medio de EPR [64].

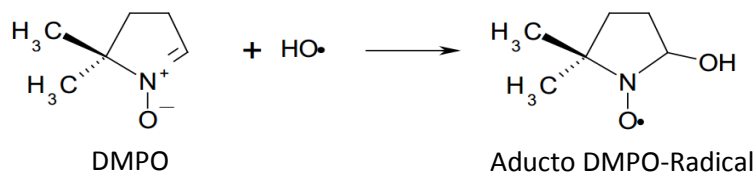


Figura 16. Reacción de formación del aducto de DMPO al atrapar el radical hidroxilo [52].

- Medición de 7-Hidroxicoumarin por Fluorescencia

El 7-hidroxicoumarin es un producto generado de la interacción del radical hidroxilo con el Coumarin, y al ser fluorescente es posible cuantificarlo por medio de esta técnica [57].

La espectrometría de fluorescencia es una técnica analítica que utiliza la habilidad de algunos compuestos de presentar luminiscencia. Luminiscencia es un fenómeno por el cual una sustancia al ser excitada con luz la emite con una longitud de onda diferente a la de incidencia inicial. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, la cual a su vez produce una luz que pasa a través de un segundo filtro y llega a un detector (Figura 17) [65].

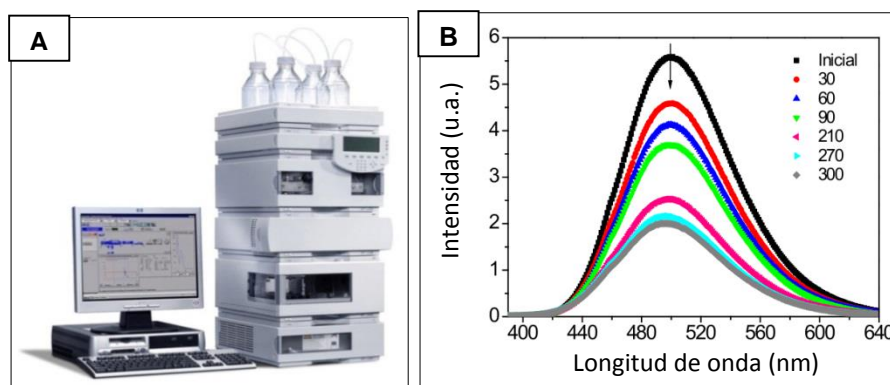


Figura 17. (A) Imagen fotográfica de un equipo HPLC acoplado con un detector de fluorescencia, modelo Agilent 1100 HPLC/UV-vis/Fluorescence. (B) Espectro de Fluorescencia, muestra el valor de longitud de onda contra la intensidad [13, 66].

- Medición de RNO por espectrofotometría de UV-Vis (Ultravioleta visible).

El equipo utilizado en esta técnica es conocido como espectrofotómetro de UV-Vis y mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra y después la compara con la intensidad de la luz incidente inicial. La relación entre la luz que pasa a través de la muestra y la que incide se conoce como transmitancia. Los espectros generados por UV-vis suelen mostrar valores de absorbancia de luz (obtenida por medio de los valores de transmitancia determinados) contra la longitud de onda en el rango de ultravioleta o luz visible [67].



Figura 18. Imagen fotográfica de un espectrofotómetro de Uv-Vis, modelo LAMBDA Bio de 190 a 1100nm [68].

La detección de radicales hidroxilo por esta técnica se lleva a cabo empleando RNO (N,N-dimetil-p-nitroso-anilina), este procedimiento fue adaptado de medicina, química médica y biología como una herramienta para la evaluación de procesos de oxidación. El mecanismo del RNO consta de dos pasos (Figura 19), el primero de ellos involucra la oxidación de RNO por la interacción con el radical hidroxilo (Figura 19-a) y posteriormente, el intermediario oxidado de reacción dismuta (Figura 19-b). Debido a que el RNO es un colorante, es posible seguir el mecanismo anterior por medio de UV-Vis y observar la disminución de absorbancia del sistema conforme el RNO reacciona con los radicales hidroxilos generados tal como muestra la Figura 20 [69].

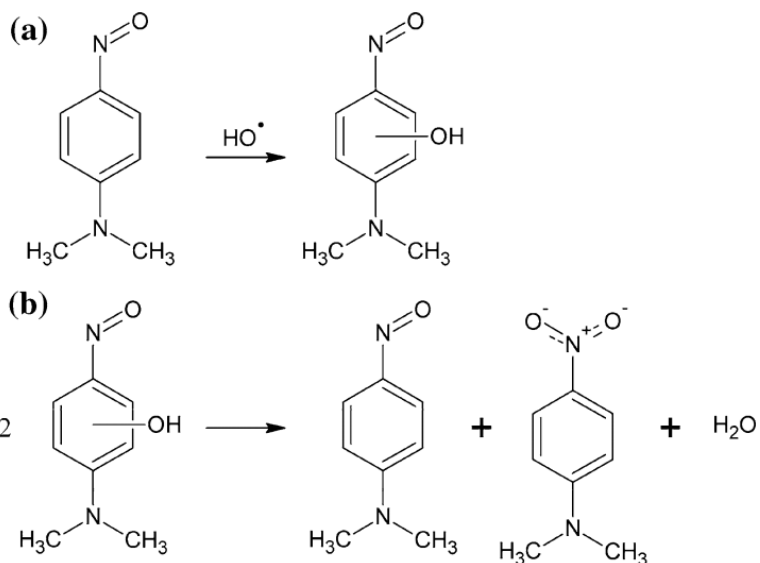


Figura 19. Mecanismo propuesto para la oxidación del RNO por el $\cdot\text{OH}$: (a) oxidación inicial del RNO por el $\cdot\text{OH}$, (b) dismutación del intermediario oxidado [69].

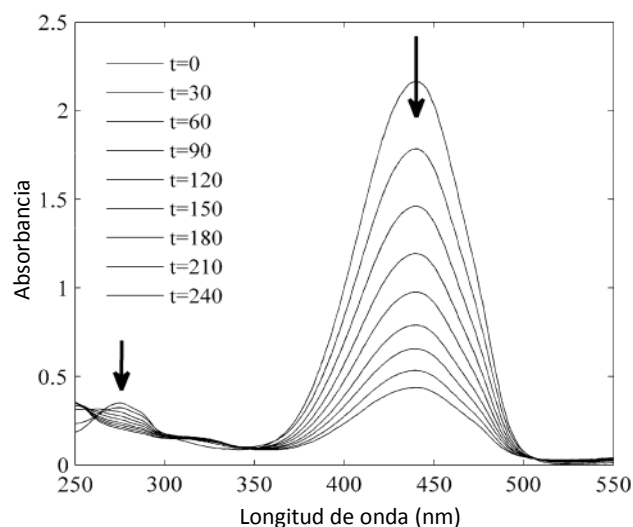


Figura 20. Espectro de UV-Vis, donde se observa la reacción de dismutación del intermediario oxidado indirectamente por la absorbancia con respecto al tiempo [69].

2.4.1.5. Medición de la degradación de hidrocarburos

- Cromatografía de líquidos de alta resolución

La cromatografía de líquidos de alta resolución o HPLC por sus siglas en inglés (High Performance Liquid Chromatography) es una técnica analítica de

separación en la que la muestra se desplaza en una fase móvil a través de una fase estacionaria, la cual esta fija y compacta en una columna. Los componentes de la muestra que se retienen más fuertemente en la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, por el otro lado los componentes unidos débilmente a la fase estacionaria se arrastran con rapidez por la fase móvil. Debido a las distintas movilidades, los componentes de la muestra se separan y pueden ser analizados cualitativa o cuantitativamente por detectores de UV-Vis (Figura 21) [67].

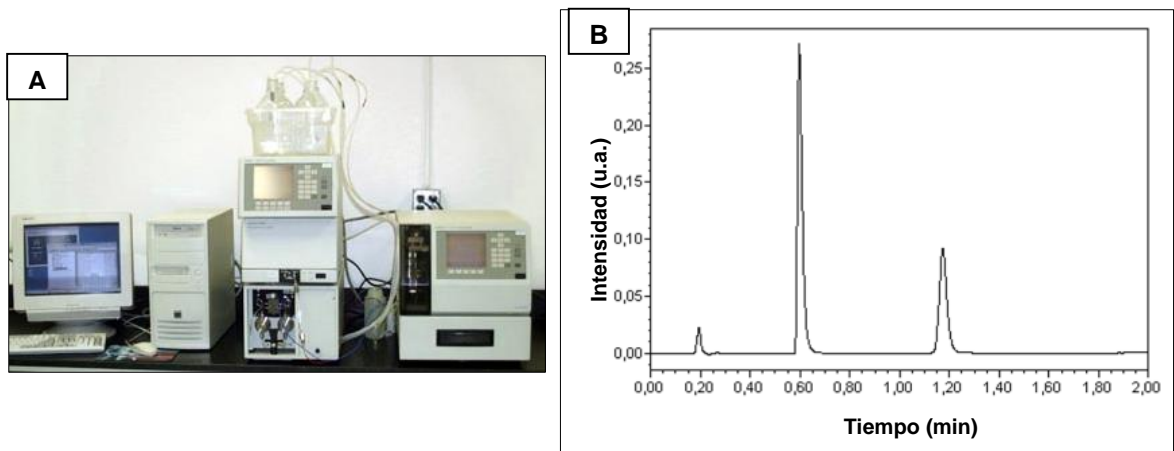


Figura 21. (A) Imagen fotográfica de un equipo HPLC, modelo 465 Waters. (B) Espectro obtenido por HPLC muestra las señales obtenidas a diferentes tiempos de retención y con diferentes intensidades [70, 79].

- Carbono Orgánico Total

El carbono orgánico total o TOC por sus siglas en inglés (Total Organic Carbon) es la suma del carbono orgánico disuelto y el carbono orgánico en partículas presente en la muestra [80].

Los equipos analizadores de carbono como el mostrado en la Figura 22, funcionan llevando la muestra a combustión, los gases producto se hacen pasar a través de un analizador infrarrojo sensibilizado para el dióxido de carbono, las respuestas posteriormente son analizadas y comparadas con una curva de

calibración, el valor de TOC obtenido se muestra en la pantalla del equipo generalmente en partes por millón [81].



Figura 22. Imagen fotográfica de un equipo TOC, modelo Schimadzu TOC-V CSN [82].

3. ANTECEDENTES

Actualmente el problema de la contaminación de suelos ha adquirido mayor relevancia por tres razones importantes: la primera es el crecimiento en la generación de contaminantes, la segunda es que ha aumentado el conocimiento del riesgo que representan hacia el medio ambiente, y la tercera ha surgido por el alto costo que implica la remediación. La contaminación de los suelos ocasiona grandes problemas ambientales, según la Guía de Riesgos Químicos de la CENAPRED concentraciones altas de contaminantes en suelos terminan con los microorganismos del suelo volviéndolo estéril, lo cual impide que crezca vegetación [7, 8].

El término “Tecnologías de Remediación” se refiere a cualquier técnica u operación que altere la composición de una o más sustancias peligrosas y contaminantes, esto a través de acciones químicas, físicas o biológicas con el fin de reducir la toxicidad o grado de contaminación del suelo, lo anterior según la EPA (Environmental Protection Agency: Agencia de Protección del Medio Ambiente).

En este trabajo de investigación se aborda específicamente el diseño, construcción y caracterización de electrodos modificados que se emplean en el tratamiento electroquímico *in situ* de suelos contaminados con hidrocarburos. Debido al gran potencial y a su amplio campo de aplicación, la electro-remediación de suelos ha sido investigada con anterioridad, por tal razón se presenta la Tabla 3 con las características, condiciones y resultados obtenidos en trabajos de investigación previamente realizados por el grupo de tratamiento electroquímico de suelos del CIDETEQ. De la Tabla 3, se puede concluir que en CIDETEQ se han realizado investigaciones con diferentes tipos de suelos, destacando los tipos Vertisol y Gleysol [3,12], en donde se han probado una gran variedad de electrodos, de los cuales el titanio ha sido hasta ahora el más utilizado, recubierto con $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ y $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [2].

Tabla 3. Condiciones de trabajo del tratamiento electroquímico de suelos del CIDETEQ.

Contaminante	Tipo de Suelo	Condiciones de Trabajo	Electrodos		Eficiencia [%]	Tiempo [h]	Sistema	Ref
		Electrolito Soporte	Ánodo	Cátodo				
Hidrocarburos	Vertisol pélico	NaOH 0.1 M pH 12	IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ Ti	Ti	64	4	Bach	[2,3, 9,11]
					40	24	En flujo	[10,11]
	35				6	Bach	[12,13, 14,15]	
	Gleysol			SnO ₂ - Sb Ti	50			4
					Fe(SO ₄)7H ₂ O en HClO ₄ pH 4	Ti	84	4
Bifenilos Policlorados	Vertisol	Na ₂ S ₂ O ₈ 0.1 M pH 12	IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ Ti	SnO ₂ - Sb Ti	60	4	Batch	[4]
Mercurio	Luvisol crómico	EDTA 0.1 M pH 8	Ti	Ti	75	6	Flujo	[5,18]
Arsénico	Franco arenoso	Agua pH7			94	7		[6]

Asimismo, se ha probado la configuración del arreglo de electrodos, y el acomodo de los electrodos que mayor eficiencia del proceso de electro-remediación ha mostrado es un sistema circular 2D (Patente MX/a/2014/000833), el cual consiste en seis ánodos cilíndricos de IrO₂-Ta₂O₅|Ti que rodean a un cátodo central de Ti, los cuales son separados por un compartimento para la recolección del contaminante removido del suelo en solución y su consecuente tratamiento (Figura 23). Esta configuración de

electrodos ha mostrado eficiencias superiores al 80 % de remoción de hidrocarburos de fracción intermedia y pesada en menos de 8 h, a nivel laboratorio, piloto y en campo.

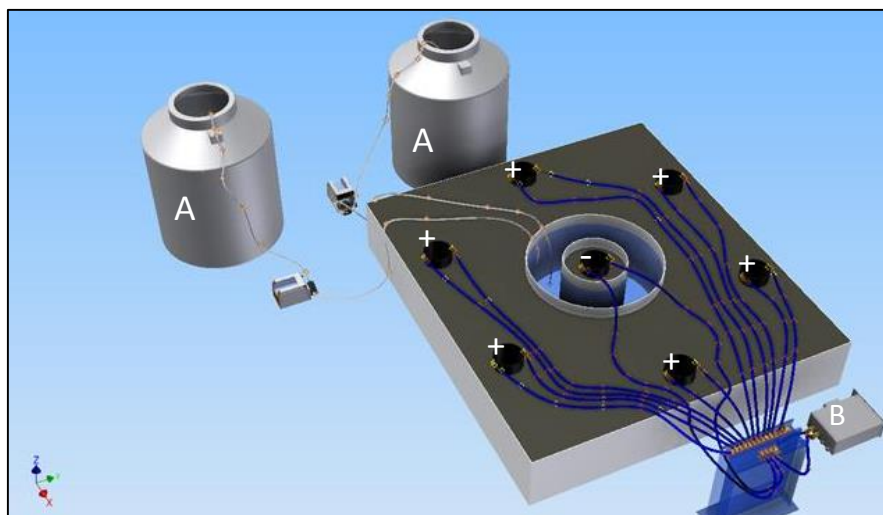


Figura 23. Imagen representativa de la conexión de seis ánodos (+) alrededor de un cátodo (-) en un arreglo circular de electrodos 2D, además de dos contenedores, uno para suministrar el electrolito soporte y otro para extraer el electrolito soporte conteniendo del hidrocarburo (A) y una fuente de poder (B) [3].

Es así como se puede observar con la información anterior, que el tipo de electrodos empleados durante el tratamiento electroquímico de suelo contaminado con compuestos orgánicos e inorgánicos juega un papel importante para el logro de las eficiencias de remoción de los contaminantes, de ahí la importancia de su diseño, construcción y caracterización para dicha aplicación.

4. JUSTIFICACIÓN

En la sociedad actual, el crecimiento industrial es una necesidad. Como consecuencia de este progreso existe un aumento en la generación de residuos peligrosos, además su mala disposición y los accidentes ambientales relacionados con ellos que están a la orden del día [8].

Por el motivo anterior, cada vez son más importantes las tecnologías de remediación que ayuden a recuperar espacios contaminados. Dentro de las tecnologías de remediación, destaca la electro-remediación, por muchos factores, como su eficiencia, su corto tiempo de operación y su gran capacidad para trabajar con una amplia gama de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos. Actualmente existen factores que pueden estudiarse y ponerse a prueba para mejorar esta tecnología. Un factor trascendental, es el recubrimiento de los electrodos empleados durante el tratamiento del suelo contaminado, el cual juega un papel fundamental en la eficiencia del proceso de remediación. Es así como, la capacidad de modificar químicamente electrodos proporciona una ruta de gran importancia para mejorar el rendimiento de los mismos en el proceso de la electro-remediación, ya que permite, entre muchos otros beneficios, tener selectividad en los procesos, mejorar las propiedades catalíticas, limitar el acceso de interferencias y proteger los electrodos contra la corrosión [19].

Es por ello que surge la necesidad de realizar una investigación que permita identificar la técnica de síntesis (inmersión, pintado o electroforesis) que funcione mejor para recubrir los electrodos con óxidos de Iridio y Tantalio, y así lograr una buena remoción de hidrocarburos en el suelo. Es importante mencionar que los óxidos de Iridio y Tantalio son utilizados, ya que el IrO_2 es conocido por ser un buen electro-catalizador empleado en la evolución de oxígeno y cloro, además de favorecer la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos. El comportamiento anterior se debe a tres características importantes: bajo sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, alta conductividad eléctrica, y resistencia a la corrosión. En cuanto al Ta_2O_5 , este es químicamente y electroquímicamente estable, y además, es conocido por impedir la separación entre el sustrato y la capa catalítica superior al obstaculizar la pasivación del sustrato metálico [49, 50].

5. HIPÓTESIS GENERAL

Los electrodos de titanio modificados electroforéticamente con óxidos de metales de transición podrían mejorar en tiempo y eficiencia la transformación electroquímica de hidrocarburos en comparación con superficies modificadas por inmersión o pintado.

6. OBJETIVOS

6.1. Objetivo General

Construir, caracterizar y evaluar electrodos de titanio modificados con óxidos de metales de transición por medio de tres técnicas diferentes de depósito: inmersión, pintado y electroforesis para mejorar la transformación electroquímica de hidrocarburos, durante el tratamiento electroquímico de suelos contaminados.

6.2. Objetivos Específicos

- 6.2.1. Diseñar electrodos de titanio modificados por inmersión, pintado y electroforéticamente con óxidos de metales de transición.
- 6.2.2. Construir electrodos de titanio modificados por inmersión, pintado y electroforéticamente con óxidos de metales de transición.
- 6.2.3. Caracterizar física y químicamente electrodos de titanio modificados por inmersión, pintado y electroforéticamente con óxidos de metales de transición.
- 6.2.4. Evaluar la degradación de contaminantes alcanzada con los electrodos modificados por inmersión, pintado y electroforéticamente con óxidos de metales de transición.
- 6.2.5. Evaluar la generación de radicales hidroxilo con los electrodos de titanio modificados por inmersión, pintado y electroforéticamente con óxidos de metales de transición.

**CAPITULO 1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON
ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO**

1.1. Introducción

La primera etapa de este proyecto se enfocó en el diseño y construcción de los electrodos modificados, los cuales están formados por un soporte de titanio, modificado con óxidos de Iridio y Tantalio. Es importante mencionar que el titanio es utilizado como soporte debido a que es resistente a la corrosión, ligero y dúctil, además las modificaciones en su superficie podrían mejorar su desempeño como ánodo.

Como parte inicial se elaboró el diseño de los electrodos, el cual está dividido en cuatro etapas principales ilustradas en la Figura 24. Como primera etapa (A) se planteó partir de una placa de titanio, la cual sería atacada con sandblasting (B) y posteriormente limpiada (C) con el objetivo de aumentar la rugosidad de la superficie y por ultimo (D) modificación de los electrodos con óxidos de Iridio y Tantalio. Los pasos seguidos para alcanzar los objetivos planteados en el diseño de los electrodos se muestran en este capítulo.

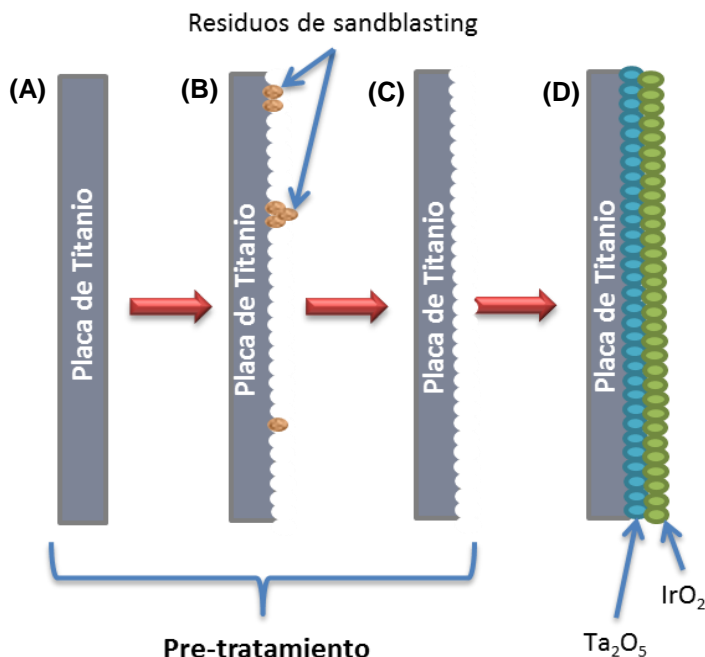


Figura 24. Diseño de los electrodos modificados.

El estudio de la construcción de los electrodos contempló tres etapas, la primera fue la evaluación del mejor pretratamiento para las placas de titanio, este debía preparar la superficie antes de la modificación. La segunda parte se enfocó al establecimiento de la metodología a utilizar para la modificación de los electrodos por medio de tres técnicas

de depósito (inmersión, pintado y el depósito electroforético) y para finalizar se evaluó y selecciono el mejor aislante, lo anterior se ilustra en la Figura 25.

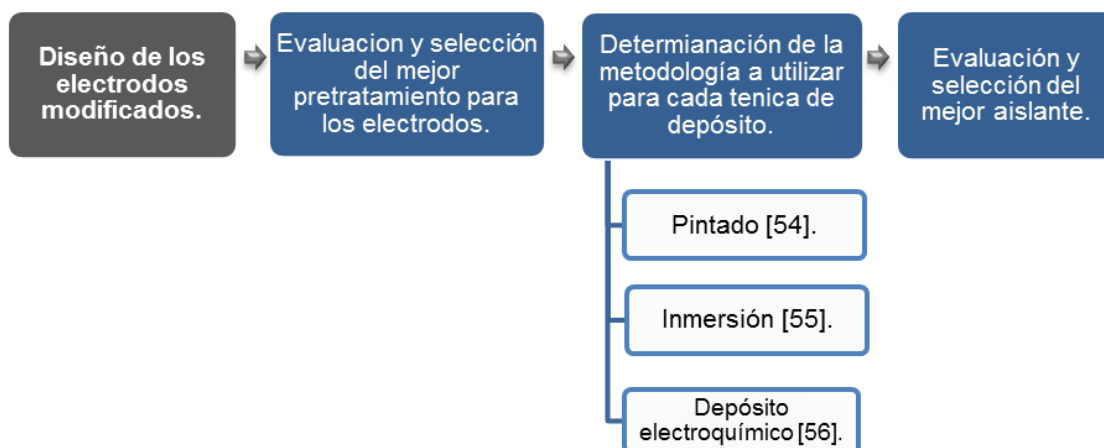


Figura 25. Representación de la metodología utilizada para el diseño de los electrodos.

1.2. Desarrollo experimental

1.2.1. Pre-tratamiento de las placas de titanio

La importancia del pre-tratamiento de las placas de titanio antes de realizar un depósito fue recalcada por Henri Bernard Beer en 1980. Beer señaló que este tratamiento previo es fundamental si se desea lograr un recubrimiento activo con buena adherencia [48]. En este trabajo de tesis las placas de titanio antes de ser modificadas con los óxidos IrO_2 y Ta_2O_5 se sometieron a un tratamiento previo. El objetivo principal de dicho pretratamiento es aumentar el área superficial del electrodo y generar un mejor anclaje del depósito, de tal forma que al ser modificado con los óxidos mencionados, estos cuenten con una mayor área de electrodo con la cual interactuar. Es así como se llevaron a cabo pruebas comparando los resultados obtenidos con un pre-tratamiento con sandblastig y ataques con diferentes ácidos (ácido fluorhídrico, clorhídrico, nítrico y oxálico) a distintas concentraciones y diversos tiempos de contacto con la placa de titanio con base en lo reportado en la literatura [54, 71].

Después de realizar las diversas pruebas se evaluó el área electroactiva “ A_{ea} ” (Anexo 1) de los electrodos resultantes y se llegó a la conclusión de que el mejor pretratamiento (generador de una mayor A_{ea}) involucra las siguientes etapas:

- 1) Ataque por medio de sandblasting, limpieza con agua y jabón.
- 2) Tratamiento con ácido oxálico, limpieza final con agua desionizada [54, 71].

El pre-tratamiento anterior tiene el objetivo de remover cualquier residuo de arena en la superficie del electrodo adquirido después de la etapa de sandblasting (Figura 26).

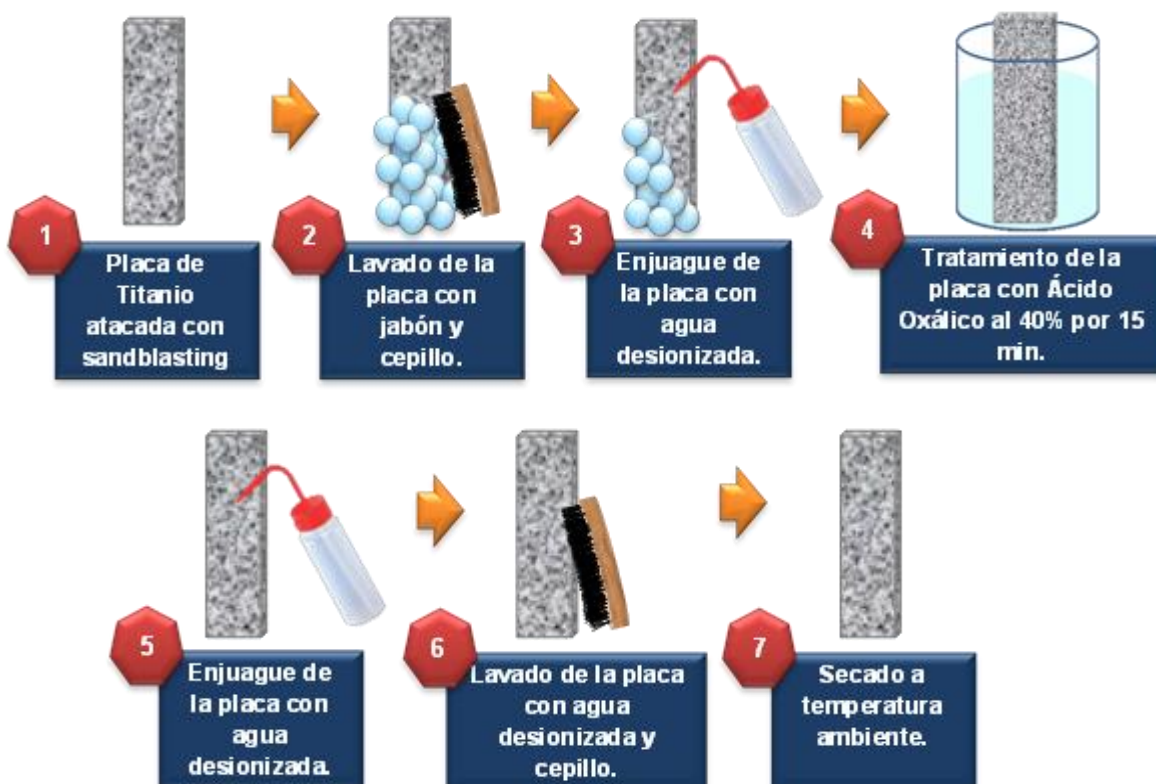


Figura 26. Representación esquemática del pretratamiento utilizado para aumentar el área electroactiva de las placas de titanio antes de realizar el depósito de Ir y Ta.

1.2.2. Metodología para la modificación de los electrodos

Para realizar la modificación de los electrodos existen una gran variedad de técnicas, las comparadas específicamente durante este estudio fueron las siguientes: inmersión, pintado y depósito electroforético. Las metodologías utilizadas para la modificación de los electrodos se muestran a continuación.

Pintado: El electrodo pre-tratado fue recubierto con una o más películas de la solución modificadora; el número de películas, los metales presentes y su

concentración están en función de las distintas etapas de la construcción de los electrodos, las cuales serán descritas en la sección de resultados. El exceso de solución fue retirado utilizando papel absorbente, y una vez modificada la superficie, el electrodo fue calentado a 250 °C por una hora, y después a 450 °C durante 1 hora [48, 54].

Inmersión: El electrodo pre-tratado fue sumergido en 8.5 mL de la solución modificadora durante 20 minutos con agitación constante (250 rpm); el número de películas, los metales presentes y su concentración están en función de las distintas etapas de la construcción de los electrodos, las cuales serán descritas en la sección de resultados. Una vez terminada la modificación del electrodo, el exceso de solución fue removido utilizando papel absorbente, y la superficie fue calentada a 250°C por una hora, y después a 450°C durante 1 hora [48, 55].

Deposito electroforético: El electrodo pre-tratado fue sumergido en 8.5 mL de solución modificadora; el número de películas, los metales presentes y su concentración están en función de las distintas etapas de la construcción de los electrodos, las cuales serán descritas en la sección de resultados. El sistema contaba con dos electrodos, el de trabajo era la placa de titanio a modificar, y como contra-electrodo un alambre de Pt. El arreglo se mantuvo en agitación (250 rpm), aplicando 20 mA cm⁻² durante 20 min. Una vez terminada la modificación del electrodo, el exceso de solución fue removido utilizando papel absorbente, y la superficie fue calentada a 250 °C por una hora, y después a 450 °C durante 1 hora [56].

1.2.3. Construcción de los electrodos modificados

La construcción de los electrodos se dividió en tres etapas (Figura 27):

- 1) Evaluación de seis soluciones modificadoras con diferentes concentraciones de Iridio, Tantalio y/o Rutenio.
- 2) Determinación de la mejor relación de concentración de Iridio y Tantalio.

3) Determinación del número adecuado de películas a depositar de Iridio y Tantalio.

Con el objetivo de identificar y seleccionar los mejores electrodos en cada una de las etapas anteriores, se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- Determinación de radicales hidroxilo monitoreando RNO por espectrofotometría de UV-Vis (los detalles de la técnica y equipos se encuentran en el Anexo 3).
- Determinación del costo de fabricación (detalles en el Anexo13).

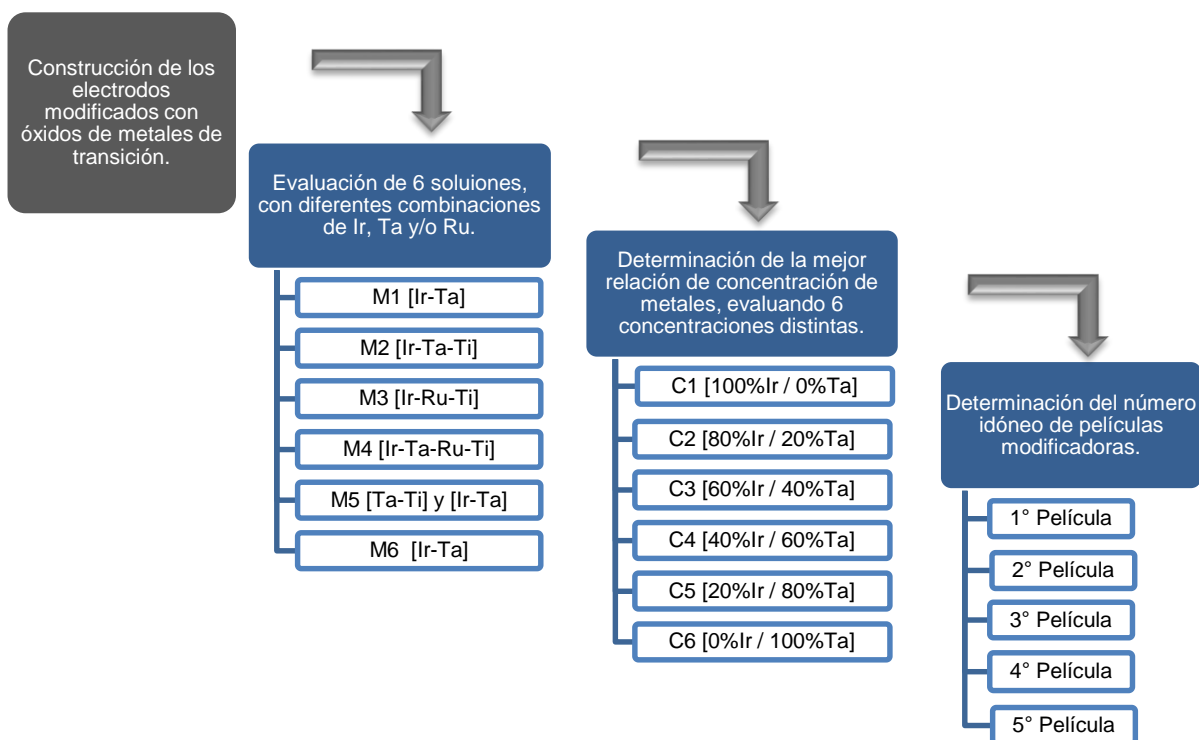


Figura 27. Representación de la metodología utilizada para la construcción de los electrodos de Iridio, Tantalio y/o Rutenio sobre Titanio.

1.3. Resultados y discusión

1.3.1. Evaluación de seis soluciones con diferentes concentraciones de Iridio, Tantalio y/o Rutenio

Con el objetivo de encontrar una formulación para la modificación de electrodos propia, que permitiera obtener una superficie modificada resistente a la pasivación, al daño

mecánico y que fuera generadora de radicales hidroxilo, se diseñó un plan de construcción de electrodos que involucra en primer paso la determinación de los mejores metales presentes en la solución modificadora, para lo cual se construyeron electrodos utilizando tres técnicas de depósito (inmersión, pintado y depósito electroforético) y para cada técnica seis soluciones modificadoras diferentes: M1 (solución con Ir y Ta), M2 (solución con Ir, Ta y Ti), M3 (solución con Ir, Ru y Ti), M4 (solución con Ir, Ru, Ta y Ti), M5 (en dos fases, la primera consta de una solución de Ta-Ti y la segunda una solución con Ir-Ta, ambas aplicadas por separado) y M6 (solución con Ir y Ta) (Figura 28).

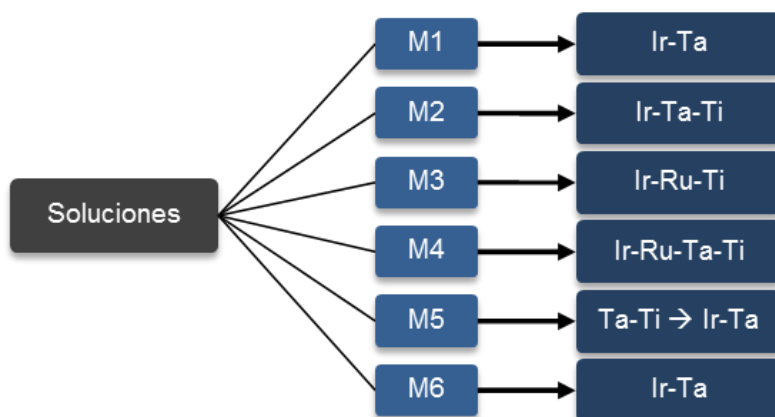


Figura 28. Representación de la constitución de las soluciones M1, M2, M3, M4, M5 y M6 comparadas con combinaciones diferentes de metales de Ir, Ta y/o Ru.

Una vez construidos los electrodos estos fueron aislados con esmalte (la técnica de aislado se detalla en el Anexo 2), es importante mencionar que el aislado se llevó a cabo en todos los electrodos de esta etapa de construcción y en las siguientes, lo anterior con el objetivo de facilitar su caracterización y los cálculos posteriores a la misma.

Se determinó la generación de radicales hidroxilo por medio de UV-vis monitoreando los cambios en la absorbancia del N,N-dimetil-p-nitroso-anilina (RNO, Anexo 3). Además del cálculo aproximado de fabricación para cada electrodo (Anexo 13).

A continuación la Figura 29 muestra los resultados obtenidos comparando el porcentaje de disminución de la absorbancia a 254 nm (disminución debida al atrapamiento de

radicales hidroxilo por el RNO) contra su costo de producción aproximado, lo anterior para cada solución modificadora y con cada técnica de depósito.

Puede observarse que las soluciones M1 y M6 (contenedoras únicamente de Iridio y Tantalio) presentan la mayor generación de radicales hidroxilo, ya que logran una mayor disminución de absorbancia a 254 nm al interactuar con el RNO presente en la interfase, y a su vez presentan un menor costo, comparando con la M2 (Ir-Ta-Ti), M3 (Ir-Ru-Ti), M4 (Ir-Ru-Ta-Ti) y M5 (Ta-Ti → Ir-Ta). De esta manera, se seleccionó la solución M1 (Ir-Ta) para continuar con las siguientes etapas de la construcción de electrodos debido a que esta solución muestra una mayor disminución en la absorbancia (entre el 10 y 20 %) relacionada con una mayor generación de radicales hidroxilo, esto en comparación con las demás soluciones (< 10 %), además tiene un costo inferior (\$ 2 000 MNX) para los tres métodos de depósito comparados. Aunque la solución M6 (Ir -Ta) también tuvo una buena disminución de absorbancia sus costos son superiores (\$3 000 MNX).

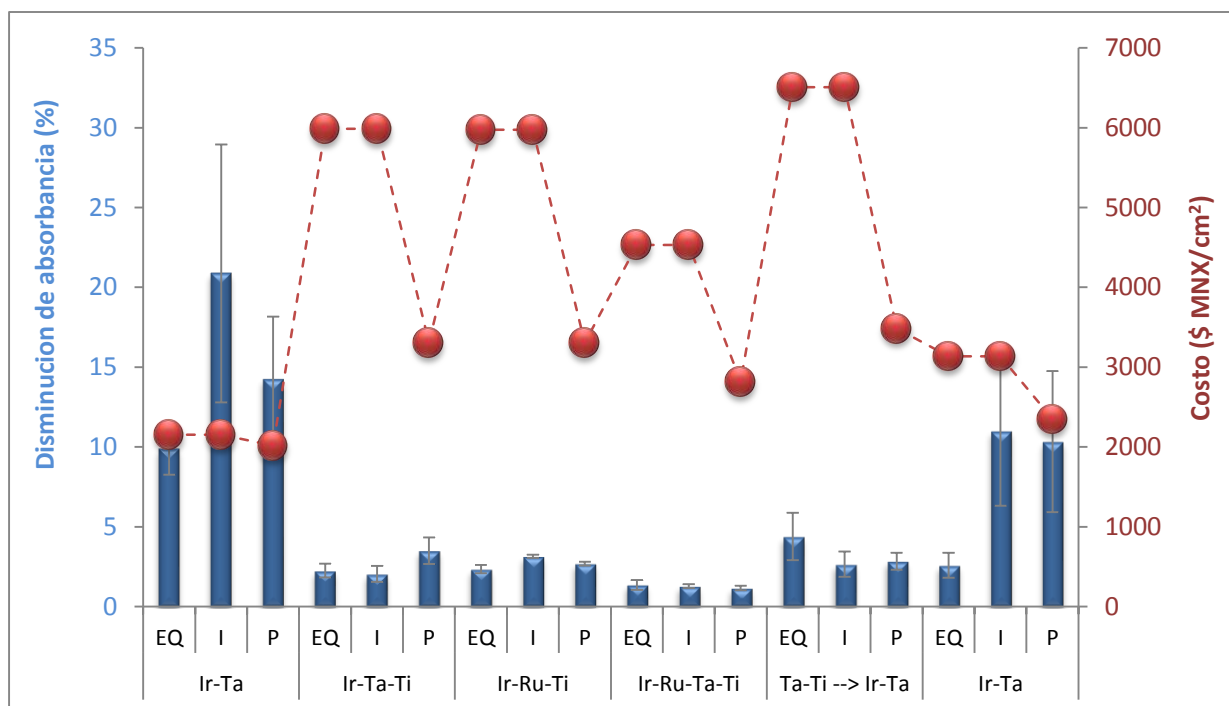


Figura 29. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - \cdot OH (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con las diferentes soluciones de M1 = Ir-Ta, M2 = Ir-Ta-Ti, M3 = Ir-Ru-Ti, M4 = Ir-Ru-Ta-Ti, M5 = Ta-Ti → Ir-Ta y M6 = Ir-Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado.

1.3.2. Determinación de la mejor relación de Iridio-Tantalio en solución

Esta etapa de estudio implicó la construcción de electrodos empleando la mejor solución resultante de la prueba anterior (M1 = Ir-Ta). Es así como en esta etapa se variaron las concentraciones de Iridio y Tantalio, empleando un total de seis concentraciones diferentes (Figura 30). Esta comparación se hizo modificando electrodos por inmersión, pintado y depósito electroforético, lo cual tuvo por objetivo encontrar la mejor concentración en solución de Iridio y Tantalio para cada técnica de depósito.

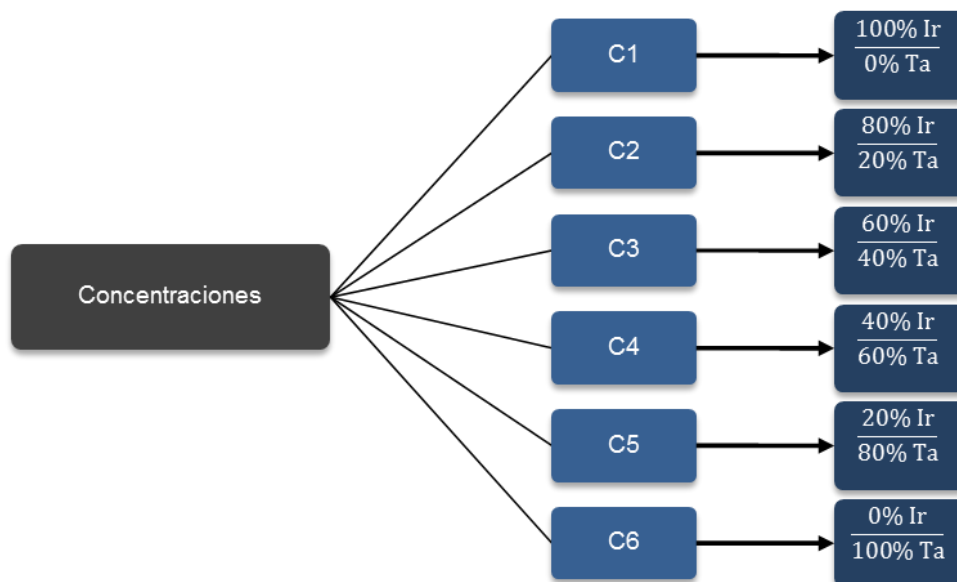


Figura 30. Representación de la constitución de las soluciones con las seis diferentes concentraciones de Iridio y Tantalio: C1, C2, C3, C4, C5 y C6.

La Figura 31 muestra los resultados obtenidos comparando el porcentaje de disminución de la absorbancia a 254 nm (disminución debida al atrapamiento de radicales hidroxilo por el RNO) contra su costo de producción aproximado, lo anterior para cada solución modificadora (con una relación diferente de Iridio y Tantalio cada una) y con cada técnica de depósito.

En la Figura 31 se puede observar que la solución C5 constituida por 20% Iridio y 80% Tantalio logro una mayor disminución de la absorbancia (EQ = 44%, I = 36 % y P = 53 %), en comparación con las demás relaciones de concentración que mostraron una

disminución de absorbancia del RNO – $\cdot\text{OH}$ menor del 20 %. Además de ser la segunda con un menor costo (\$ 2 014 MNX), que la C6 (\$ 1 977 MNX) y la C4, C3, C2 y C1 ($>$ \$ 2 014 MNX).

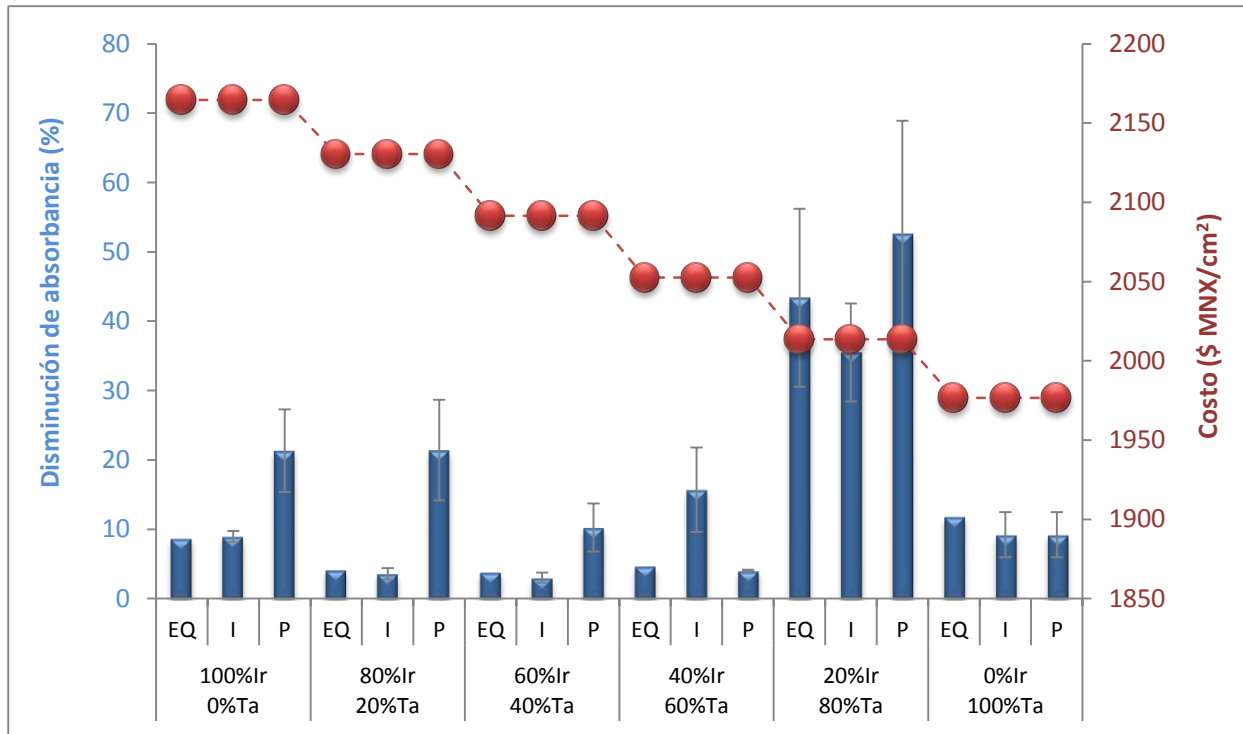


Figura 31. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - $\cdot\text{OH}$ (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con las diferentes soluciones modificadoras de C1 = 100%Ir / 0%Ta, C2 = 80%Ir / 20%Ta, C3 = 60%Ir / 40%Ta, C4 = 40%Ir / 60%Ta, C5 = 20%Ir / 80%Ta y C6 = 0%Ir / 100%Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado.

1.3.3. Determinación del número adecuado de películas a depositar

Para finalizar la etapa de construcción de electrodos se hizo un estudio del número adecuado de películas a depositar en el electrodo, para lo cual se compararon cinco películas las cuales se obtuvieron con cada técnica de depósito (inmersión, pintado y depósito electroforético). La figura 32 muestra los resultados obtenidos para cada película y para cada técnica de depósito en cuanto al porcentaje de generación de los radicales $\cdot\text{OH}$ en comparación con su costo.

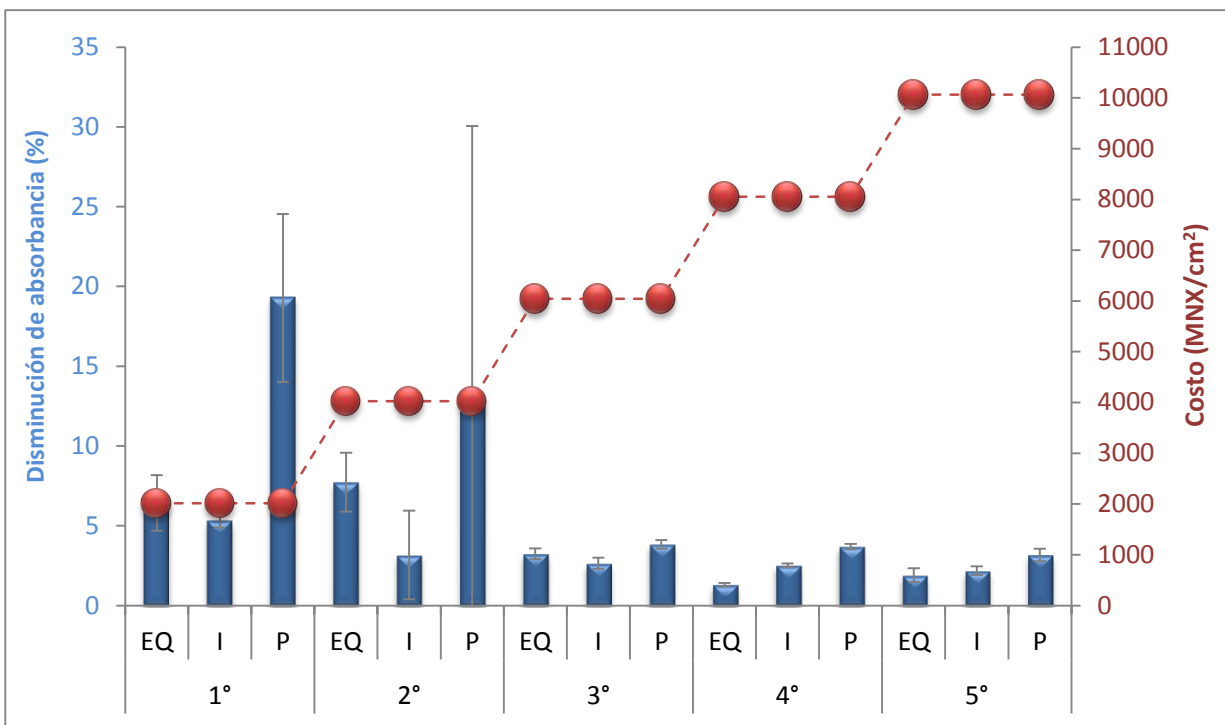


Figura 32. Representación gráfica de la disminución de la absorbancia a 254 nm del RNO - $\cdot\text{OH}$ (barras azules) y costo (círculos rojos) vs los electrodos construidos con diferente número de películas conteniendo 20% de Ir y 80% de Ta empleando los diferentes métodos de depósito en estudio, donde EQ = electroquímico, I = Inmersión y P = Pintado.

En la figura anterior se observa que la mayor generación de radicales hidroxilo desarrollando los tres diferentes depósitos se alcanza con solo una película con 20 % de Ir y 80 % de Ta, por presentar una disminución de la absorbancia a 254 nm del 7 % para el depósito electroforético, 6 % para el depósito por inmersión y 20 % para el depósito por pintado, con el menor costo de modificación (\$ 2 014 MNX). Al tener una segunda película de Ir – Ta, se observa una generación de radicales hidroxilo similar que con una película cuando se desarrolla el depósito electroforético, sin embargo se duplica su costo; y la técnica de depósito de inmersión y pintado disminuye aproximadamente un tercio de su valor (I = 4 % y P = 13 %) con esta segunda película. Al desarrollar la tercera, cuarta y quinta película, los costos fueron incrementando de manera proporcional al material depositado, y las eficiencias de generación de radicales hidroxilo fueron menores al 4 %. Es así como en esta etapa, se determinó que para fines de investigación una sola película de 20 % Ir y 80 % Ta es suficiente para la mayor generación de $\cdot\text{OH}$ (> 7 %) a menor costo (\$ 2 014 MNX).

1.4. Conclusión Parcial

Con los resultados obtenidos durante el diseño y construcción de los electrodos fue posible definir que la mejor modificación de superficies de titanio para tener la mayor producción de radicales hidroxilo a nivel de interfase ($> 7\%$) a menor costo (\$ 2 014 MNX) es empleando una película con 20 % de Iridio y 80 % de Tantalio por el método de depósito electroforético, inmersión y pintado. Estos electrodos se consideraron para ser caracterizados en cuanto a su efecto electrocatalítico para la transformación o destrucción de hidrocarburos en solución, así como su resistencia mecánica y química con el fin de definir la mejor técnica de depósito.

**CAPITULO 2. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON
ÓXIDOS DE IRIDIO Y TANTALIO**

2.1. Introducción

La segunda etapa de este proyecto se enfocó en la caracterización de los electrodos modificados, los cuales están formados por un soporte de titanio, modificado con una solución 20 % Iridio y 80 % Tantalio (porcentaje en peso) con una sola película de depósito. Esta etapa se enfocó en el estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos modificados con las tres técnicas de depósito así como su evaluación morfológica, lo anterior con el objetivo de establecer la técnica de síntesis que funcione mejor para la generación de radicales hidroxilo, los cuales como se mencionó anteriormente son de gran importancia en el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos.

2.2. Desarrollo experimental

Con el objetivo de caracterizar y comparar los electrodos sintetizados por tres técnicas diferentes (electroforesis, inmersión y pintado) se llevó a cabo:

- 1) Caracterización electroquímica: determinación de la ventana de potencial, cálculo del área electroactiva y rugosidad.
- 2) Caracterización morfológica: microscopía de barrido electrónico, microanálisis con espectroscopía de emisión dispersiva de rayos X y Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X.
- 3) Caracterización de la generación de radicales hidroxilo: medición de coumarin por ultravioleta visible, medición de 7-hidroxycoumarin por fluorencia, así como medición de 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide por resonancia paramagnética nuclear.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Caracterización Electroquímica

Cuando se tienen superficies modificadas, siempre es importante verificar la ventana de potencial en condiciones ácidas (H_2SO_4 0.5M) para emplear los electrodos en la

generación de agentes oxidantes como lo son los radicales hidroxilo, por lo que fue necesario determinar el potencial de evolución para cada electrodo empleando una celda de tres electrodos. Las condiciones de la prueba así como los reactivos empleados para esta prueba se encuentran en el Anexo 4.

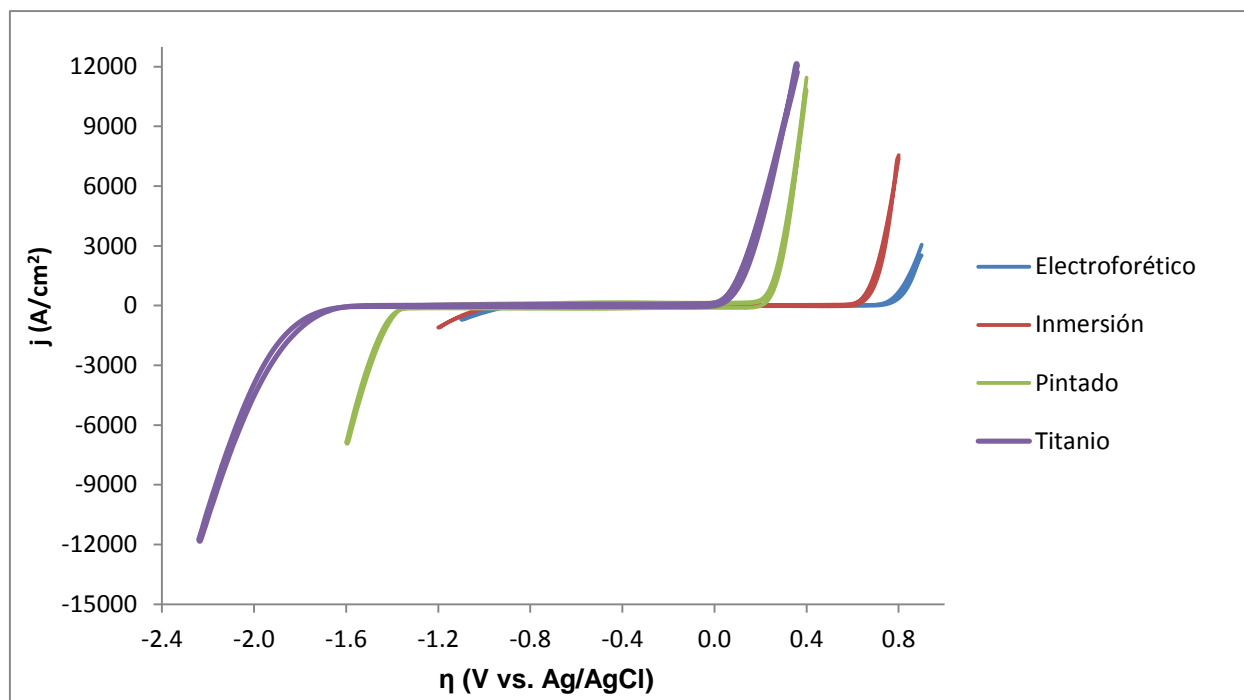


Figura 33. Voltamperogramas cíclicos para verificar la ventana de potencial para cada electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificado por depósito electroforético, inmersión y pintado con una película de 20% Ir – 80 % Ta en H_2SO_4 0.5 M con $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, así como una placa desnuda de titanio.

De acuerdo con las ventanas de potencial mostradas en la figura anterior, se observa que el electrodo modificado con depósito electroforético tiene 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), por lo que se sugiere que el modificado electroforéticamente tendrá mejores propiedades electrocatalíticas, así como mayor resistencia mecánica durante la generación de agentes oxidantes como los radicales hidroxilo, como se mostrará más adelante, y ha sido reportado en la literatura [47, 54].

Posteriormente, el área electroactiva (A_{ea}) de los electrodos fue determinada por el método de capacitancia, la cual se encuentra descrita en el Anexo 1 junto con el

procedimiento para el cálculo de la rugosidad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4 y Figuran 34 [72].

Tabla 4. Valores de Área Electroactiva y Rugosidad obtenidos para cada electrodo, incluyendo una placa de Titanio evaluada después del pre-tratamiento.

Electrodo o Método	A_{ea} [cm ²]	Factor de Rugosidad
Ti desnudo (sin recubrimiento)	46.67	62.22
Electroforético	31.67	42.22
Inmersión	11.67	15.56
Pintado	16.67	22.22

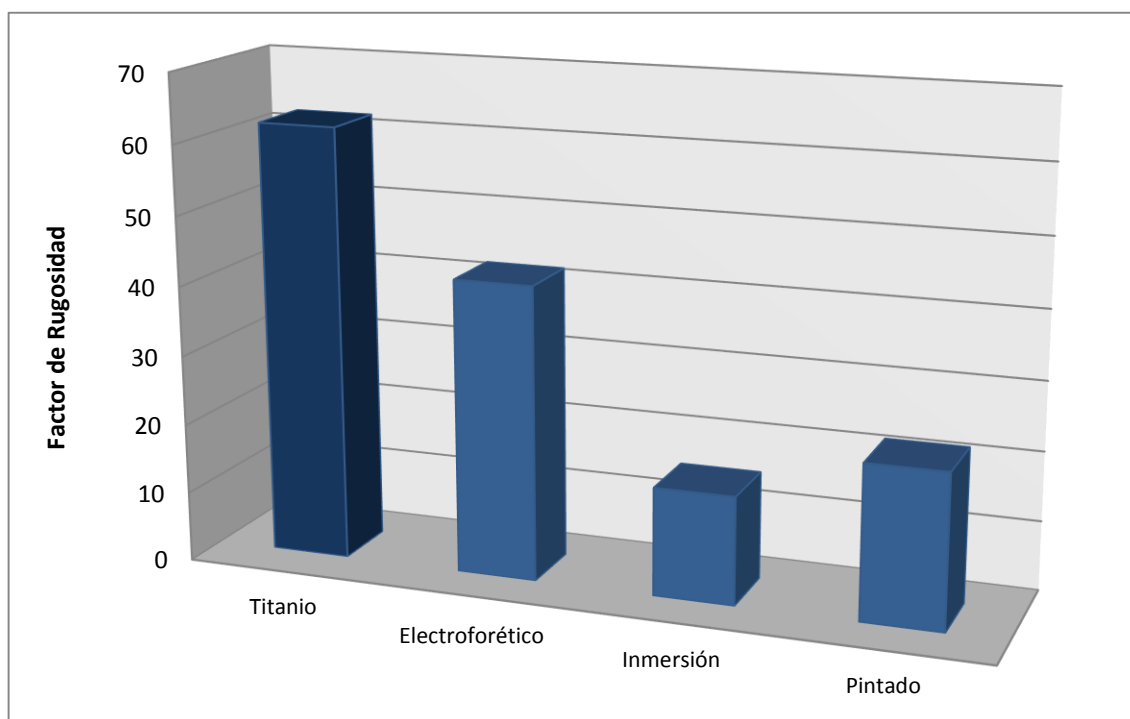


Figura 34. Grafica comparativa de la rugosidad obtenida para cada superficie modificada, comparando con una placa de Titanio después de haberle realizado el pre-tratamiento.

En los resultados obtenidos en la Figura 34 y Tabla 4 es posible comparar el área electro-activa y rugosidad de los electrodos modificados por el depósito electroforético, inmersión y pintado, y a su vez compararlos con un electrodo de Titanio sin recubrimiento, el cual había sido sometido al pre-tratamiento mencionado anteriormente. Como puede observarse, el electrodo con mayor rugosidad, es decir,

mayor cantidad de sitios electroactivos después de haber realizado la modificación es el electrodo obtenido por la técnica electroquímica. Es importante mencionar que la mayor disminución del área en los electrodos obtenidos por pintado e inmersión puede relacionarse con un acomodo menos eficiente del depósito en la superficie del electrodo, lo cual ocasiona una disminución en su rugosidad y por lo tanto en el área electroactiva.

2.3.2. Caracterización Morfológica

El objetivo principal de esta prueba fue observar las características morfológicas de los electrodos por medio de SEM, así como la distribución de Iridio y Tantalio en la superficie por medio de un mapeo por EDX, para lo cual se empleó un equipo SEM JSM6500F (15 kV) equipado con un analizador EDX Oxford Inca 300. Se analizó un electrodo por cada técnica de síntesis, sin embargo el mapeo por EDX se realizó solo para los electrodos modificados por el depósito electroforético y pintado debido a que eran los electrodos que mostraban un mejor comportamiento.

En la Figura 35 es posible observar el característico agrietamiento de los electrodos DSA [46, 54, 55, 56] lo que permite el mayor incremento de sitios activos como se demostró en el cálculo de las áreas electroactivas y rugosidad. Este agrietamiento es formado en la película constituida por el 20 % de Iridio y 80 % de Tantalio, sobre todo con el depósito electroforético.

Continuando con la caracterización se llevaron cabo mapeos por EDX para los tres electrodos (Figura 36) en los cuales es interesante observar que se presentan mayores agregados de Tantalio e Iridio con el depósito electroforético que en el depósito por pintado y por inmersión. Para corroborar la tendencia anterior se volvieron a realizar mapeos por esta técnica (Figura 37 y 38) pero descartando ya al electrodo obtenido por inmersión ya que presentaba características inferiores en comparación con los obtenido por pintado y electroforesis, esta decisión continuó durante el resto de la investigación y permitió disminuir el número de pruebas de caracterización. Además, se determinó por SEM el ancho del recubrimiento para los electrodos obtenidos por el depósito electroforético y por pintado, los resultados se muestran en la Figura 39.

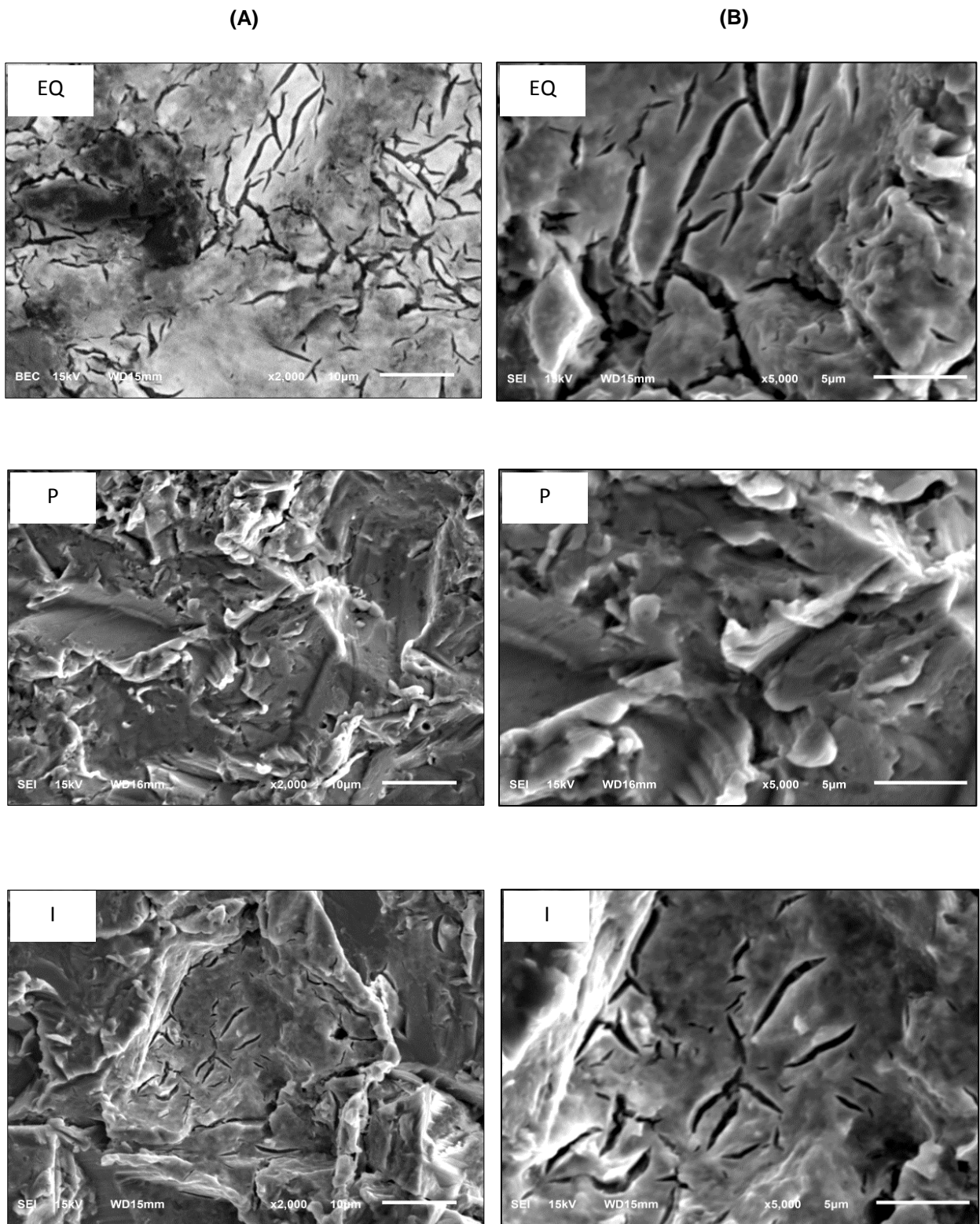


Figura 35. Micrografías de barrido electrónico de las superficies de los electrodos a 2 000 x (A) y 5 000 x (B) donde EQ = Electroquímico, P = Pintado e I = Inmersión.

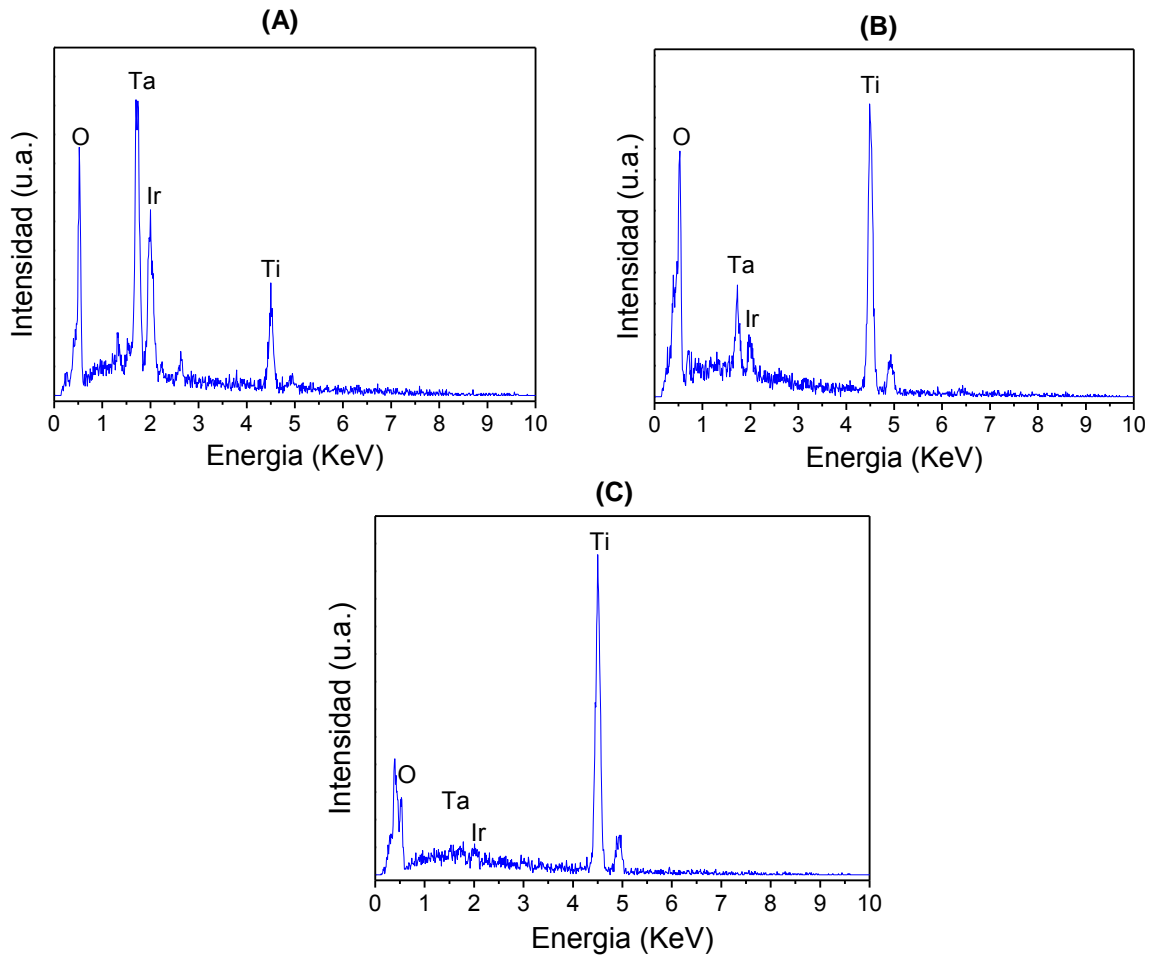


Figura 36. Microanálisis por EDX de los electrodos modificados (A) Electroquímico (B) Pintado (C) Inmersión.

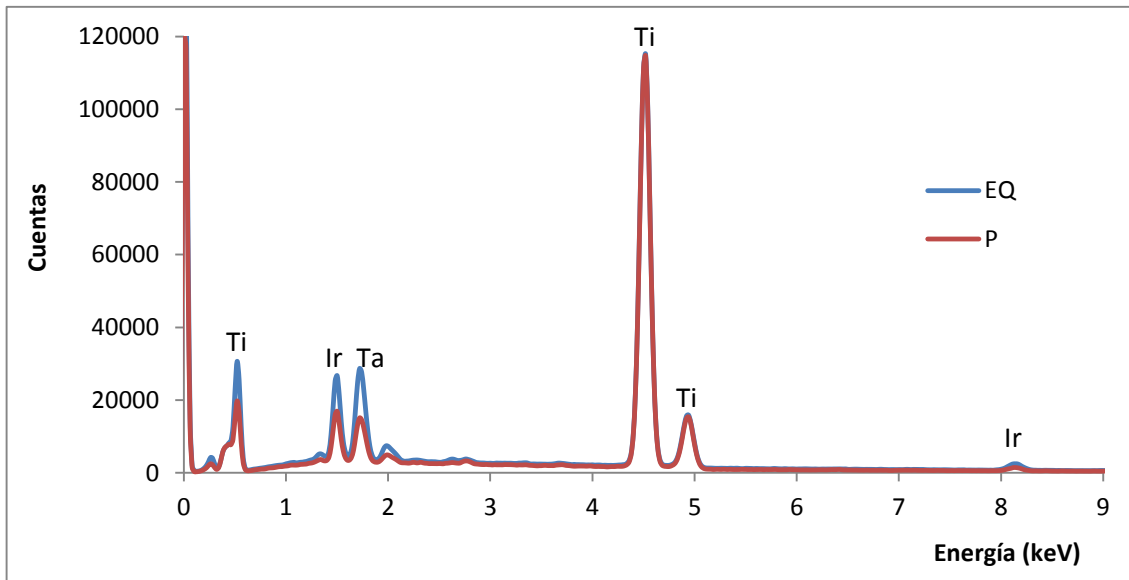


Figura 37. Microanálisis por EDX de los electrodos modificados con una película de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti con depósito electroquímico (EQ) y pintado (P).

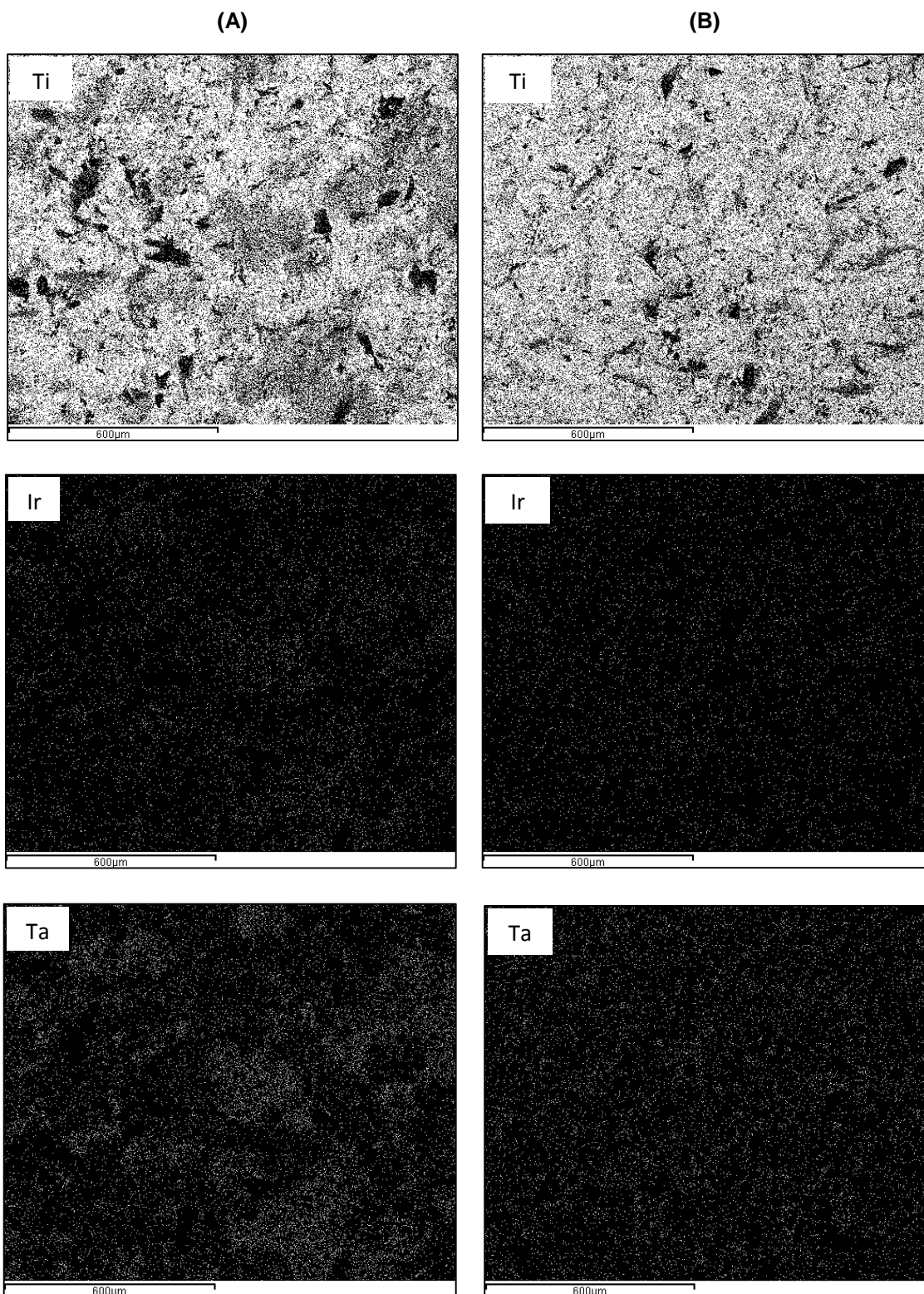


Figura 38. Mapeo obtenido del microanálisis por EDX de los electrodos modificados (A) Electroquímico, (B) Pintado. Se muestran los lugares donde fueron encontrados Ti = Titanio, Ir =Iridio y Ta = Tantalio a 100 x.

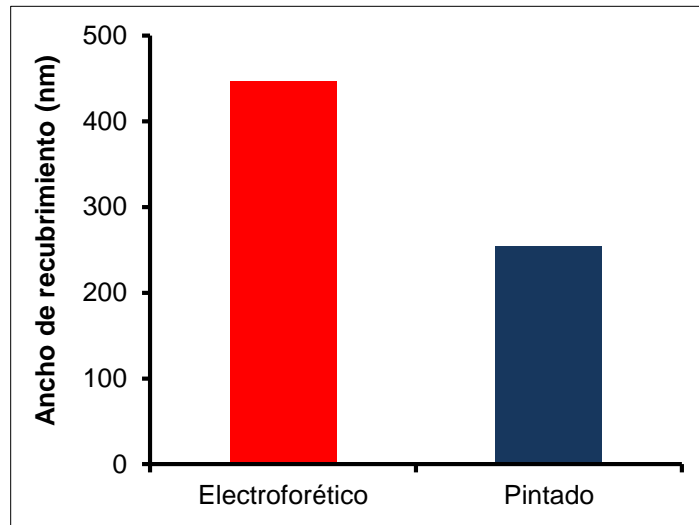


Figura 39. Ancho del recubrimiento en nanómetros, obtenido por SEM, para cada los electrodos modificados por el deposito electroforético y por pintado.

Continuando con la caracterización morfológica de los electrodos, se llevaron a cabo pruebas por Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X (XPS). En los resultados mostrados en la Figura 40 pueden observarse tendencias similares a las obtenidas por EDX (mayor presencia de Iridio y Tantalio en superficie en el electrodo obtenido por el depósito electroforético en comparación con el obtenido por pintado) y evidenciaron la presencia de IrO_2 y Ta_2O_5 en ambos electrodos.

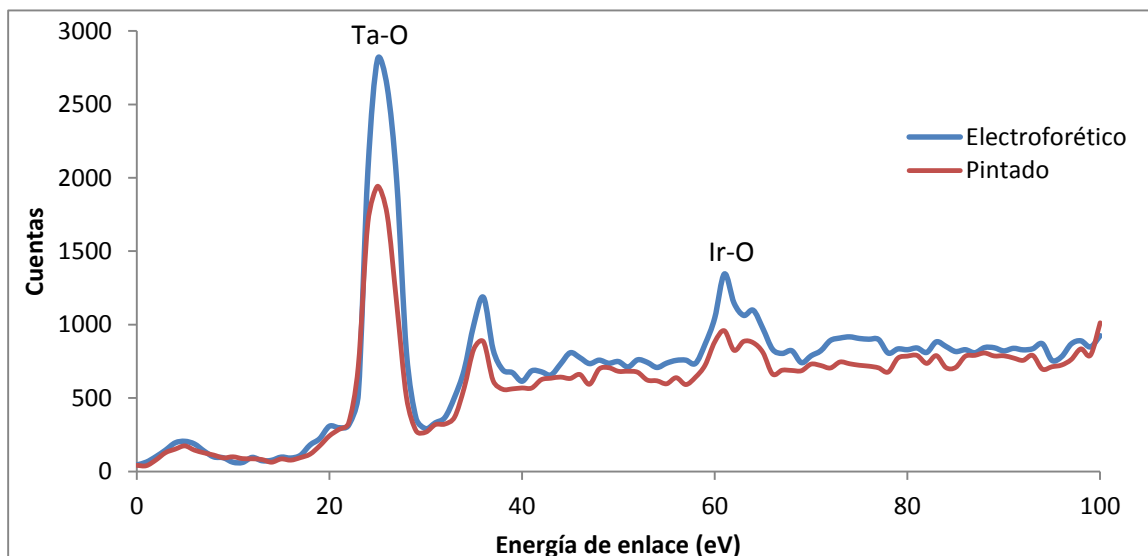


Figura 40. Espectro XPS de los electrodos modificados con una película de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti.

2.3.3. Caracterización de la Generación de Radicales Hidroxilo

Como primer prueba se monitoreo el cambio en la concentración de Coumarina por Espectroscopia de UV-Vis, el objetivo de esta medición fue observar cambios en la absorbancia del sistema asociados a la degradación de Coumarina por la presencia de radicales hidroxilo, este mecanismo se encuentra en la Figura 41.

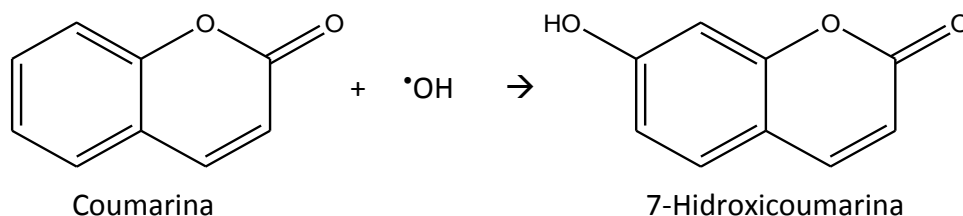


Figura 41. Mecanismo de formación de la 7-hidroxicoumarina en presencia de la coumarina con radicales hidroxilo [57].

Antes de comenzar las pruebas y con el objetivo de corroborar la corriente adecuada de trabajo (aquella donde se obtuviera una mayor generación de radicales hidroxilo) se llevaron a cabo pruebas de medición de H_2O_2 por Espectrofotometría de UV-Vis para cada uno de los electrodos (electroforético y pintado) las condiciones de la misma así como los resultados se muestran en el Anexo 5, al finalizarlas se corroboraron resultados con pruebas de coumarina y se decidió realizar las electrolisis en presencia de coumarina y a 30 mA cm^{-2} para cada electrodo (los detalles de la prueba como reactivos y equipos se encuentran en el Anexo 6).

La degradación de coumarina ayudo a comparar la eficiencia en la generación de radicales hidroxilo empleando los diferentes electrodos construidos por los dos métodos distintos de síntesis considerados como más competitivos hasta el momento (electroforesis y pintado). La Tabla 5 y Figura 42 muestran los resultados obtenidos de las pruebas llevadas a cabo por duplicado para cada tipo de electrodo y puede observarse que los electrodos sintetizados por la técnica electroforética y pintado muestran resultados similares en la degradación de coumarina, por lo tanto tienen una

generación similar de radicales hidroxilo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en pruebas como la medición del A_{ea} , Rugosidad, SEM, EDX y XPS.

Tabla 5. Valores de absorbancia a 277 nm para los distintos electrodos a los cuatro tiempos de muestreo (EQ = Electroforético, I = Inmersión, P = Pintado, 1 y 2 representan las pruebas realizadas por duplicado).

Tiempo (min)	Electrodo / Absorbancia				
	EQ1	EQ2	P1	P2	P3
30	0.404	0.408	0.41	0.417	0.394
60	0.383	0.395	0.377	0.395	0.376
90	0.378	0.378	0.357	0.391	0.362
120	0.362	0.361	0.329	0.379	0.348

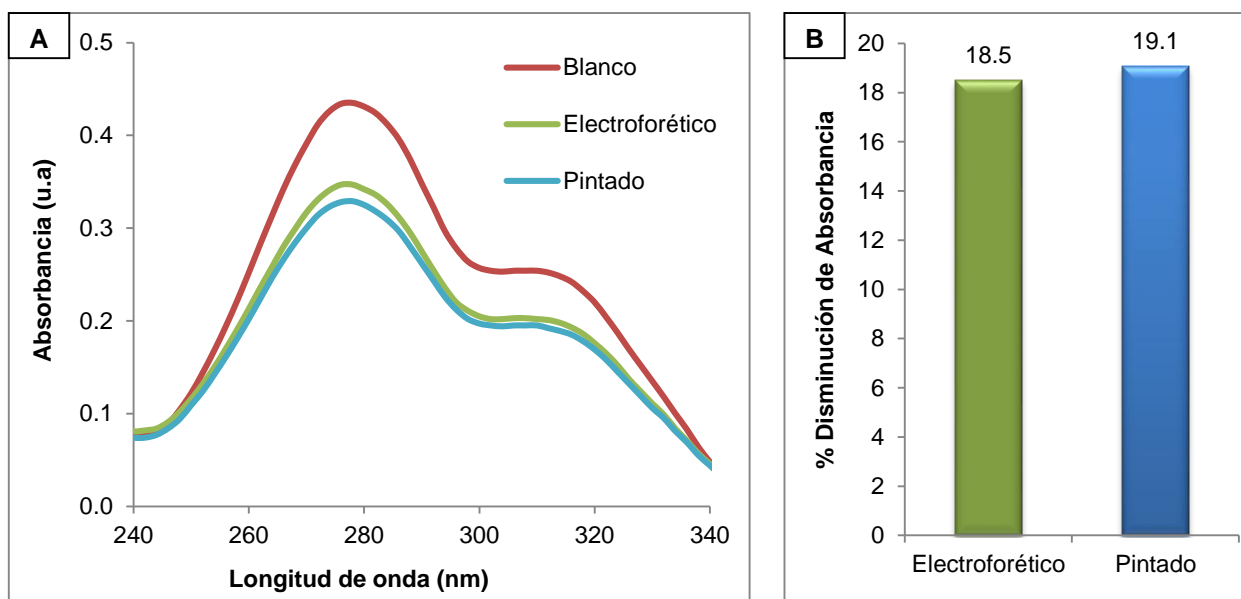


Figura 42. (A) Espectros de UV-vis para el mejor electrodo de cada técnica de síntesis después de 120 min comparados contra el blanco (inicial). (B) Valores de la diferencia entre la absorbancia inicial y la final (Δ Absorbancia) para los tres electrodos después de 120 minutos de prueba.

Continuando con la caracterización de radicales hidroxilo, se realizó un análisis por espectrofotometría de fluorescencia en presencia de 7-hidroxicoumarina. Para esta prueba se realizó una electrolisis con una solución de concentración conocida de coumarina (las especificaciones de la prueba así como reactivos y equipos se

encuentran en el Anexo 7) el objetivo de la misma era observar por fluorescencia la formación de 7-hidroxycumarina al reaccionar la coumarina presente en solución con los radicales hidroxilo formados a partir de la electrolisis como se muestra en el mecanismo mostrado en la Figura 41 [57].

A continuación, en la Tabla 6 y Figura 43, se muestran las concentraciones determinadas de 7-hidroxycumarina después de 30, 60, 90 y 120 minutos de electrolisis.

Tabla 6. Concentración de 7-hidroxycoumarin para cada electrodo a los cuatro tiempos de muestreo (EQ = Electroforético, I = Inmersión, P = Pintado).

Tiempo (min)	Electrodo / mg L ⁻¹ de 7-Hidroxycoumarina	
	Electroforético	Pintado
30	0.12	0.18
60	0.26	0.25
90	0.39	0.35
120	0.43	0.40

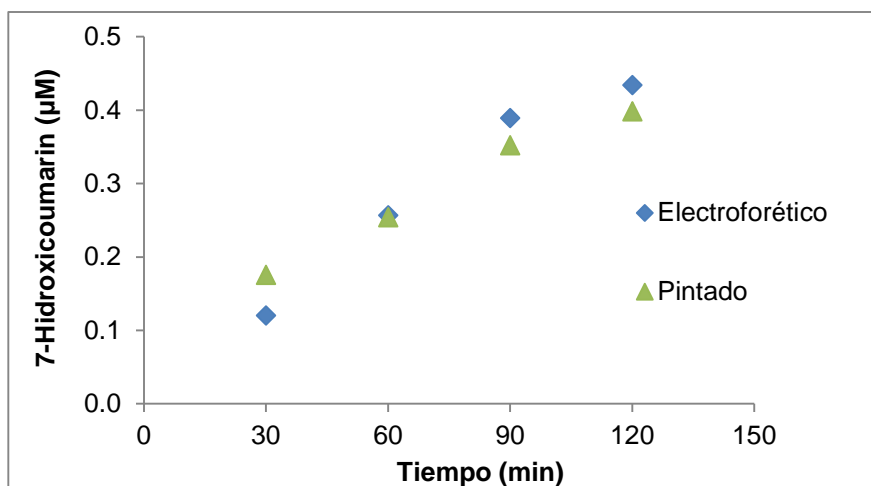


Figura 43. Gráfico de la concentración de 7-hidroxycoumarina con respecto al tiempo comparando los electrodos sintetizados con técnicas de depósito diferentes:

Los resultados mostrados en la Tabla 6 y Figura 43 muestran el aumento continuo de la concentración de 7-hidroxycoumarina, el cual se logra debido a la generación de radicales hidroxilo (de acuerdo con el mecanismo de la Figura 41). Puede observarse

que la concentración de 7-hidroxicoumarina es similar entre los electrodos sintetizados por la técnica electroquímica y la de pintado.

Los resultados mostrados anteriormente se obtuvieron mediante pruebas a corriente constante (bajo las mismas condiciones que se mencionaron en la prueba de degradación de coumarina), pero también se monitoreo la generación de 7-hidroxicoumarina a diferentes potenciales (los cuales fueron seleccionados según los resultados mostrados en la Figura 33, probando potenciales antes y después del correspondiente a la evolución del medio) empleando el depósito electroquímico, lo anterior con el objetivo de encontrar el mejor potencial el cual sería utilizado durante las pruebas posteriores de DMPO (siguiente apartado) los resultados se muestran a continuación en la Figura 44.

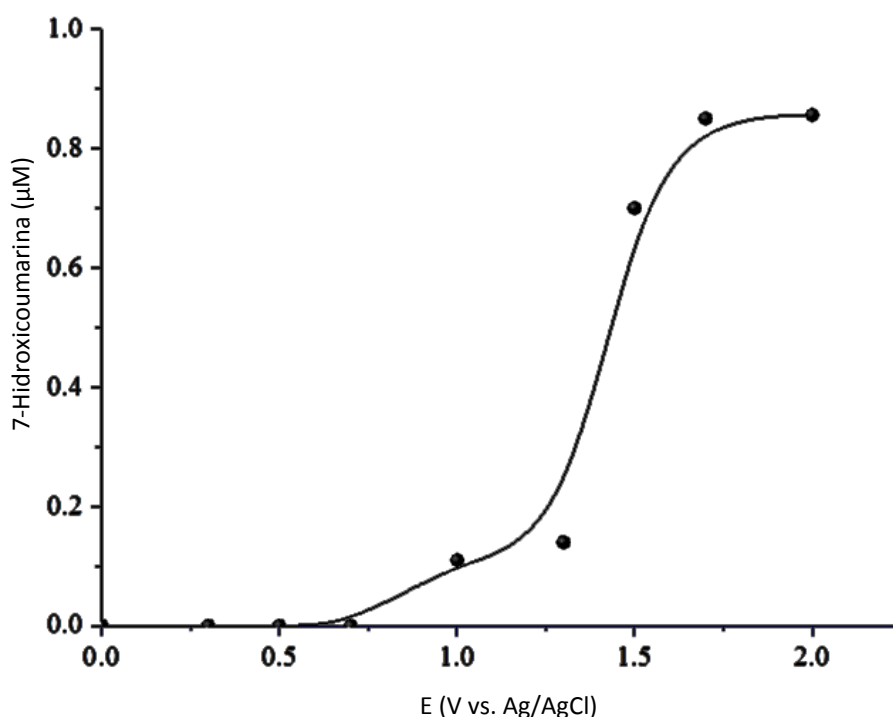


Figura 44. Gráfico del aumento en la concentración de 7-hidroxicoumarina con respecto a los diferentes potenciales probados V vs. Ag/AgCl.

Una vez terminada esta última prueba con 7-hidroxicoumarina se determinó que el potencial adecuado para trabajar la siguiente parte de la caracterización (medición de DMPO) es 2.2 V vs Ag/AgCl, a este potencial es posible observar una estabilización en

la generación de 7-hidroxycoumarina y por lo tanto en la producción de radicales hidroxilo.

Además, con el objetivo de verificar la generación de radicales hidroxilo en los electrodos DSA fabricados se monitorearon los cambios en la concentración de 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) (Figura 45) el cual al entrar en contacto con radicales hidroxilo forma un aducto (mecanismo mostrado en la Figura 16) que puede ser monitoreado por medio de EPR [52].

Antes de comenzar con la detección del aducto por EPR, se llevó a cabo un análisis de DMPO en una celda dividida con una concentración inicial 10 mM de DMPO (al potencial de 2.2 V vs. Ag/AgCl verificado en las pruebas anteriores y para los tres electrodos). Es así como el DMPO mostró su respuesta en UV-Vis entre 200 y 300 nm al comenzar la prueba y después de 3 horas continuas de electrolisis (Anexo 8), la Figura 45 muestra los espectros de UV-vis obtenidos.

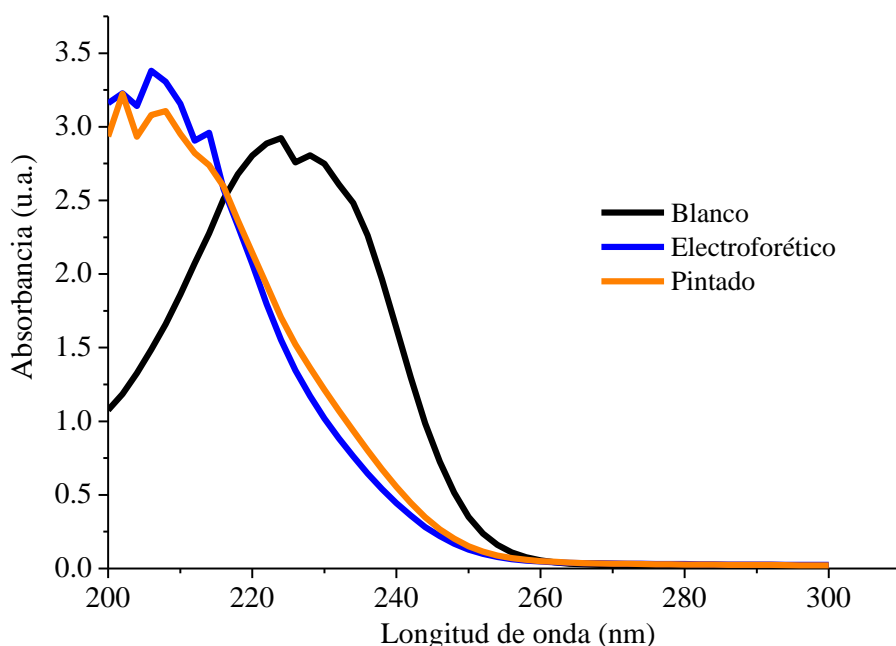


Figura 45. Espectros de UV-Vis que muestran la disminución en la respuesta de DMPO entre 200 y 300 nm a 2.2 V para cada electrodo modificado de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ | Ti.

Con el resultado anterior se corroboró el decaimiento en la concentración de DMPO, que de acuerdo con la Figura 16 sería indicativo de la generación de radicales hidroxilo

en los electrodos modificados por la técnica electroquímica y la de pintado. Para corroborar la tendencia anterior se llevaron a cabo pruebas en EPR (al potencial de 2.2 V verificado en las pruebas anteriores y que demuestra ser el ideal para la generación de radicales hidroxilo para el electrodo sintetizado con la técnica electroquímica y a una concentración 10 mM de DMPO). Es así como en la Figura 46 se muestra el espectro reportado en EPR para el aducto formado por el DMPO y el radical hidroxilo contra el resultado obtenido para el electrodo modificado de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con depósito electroforético [52].

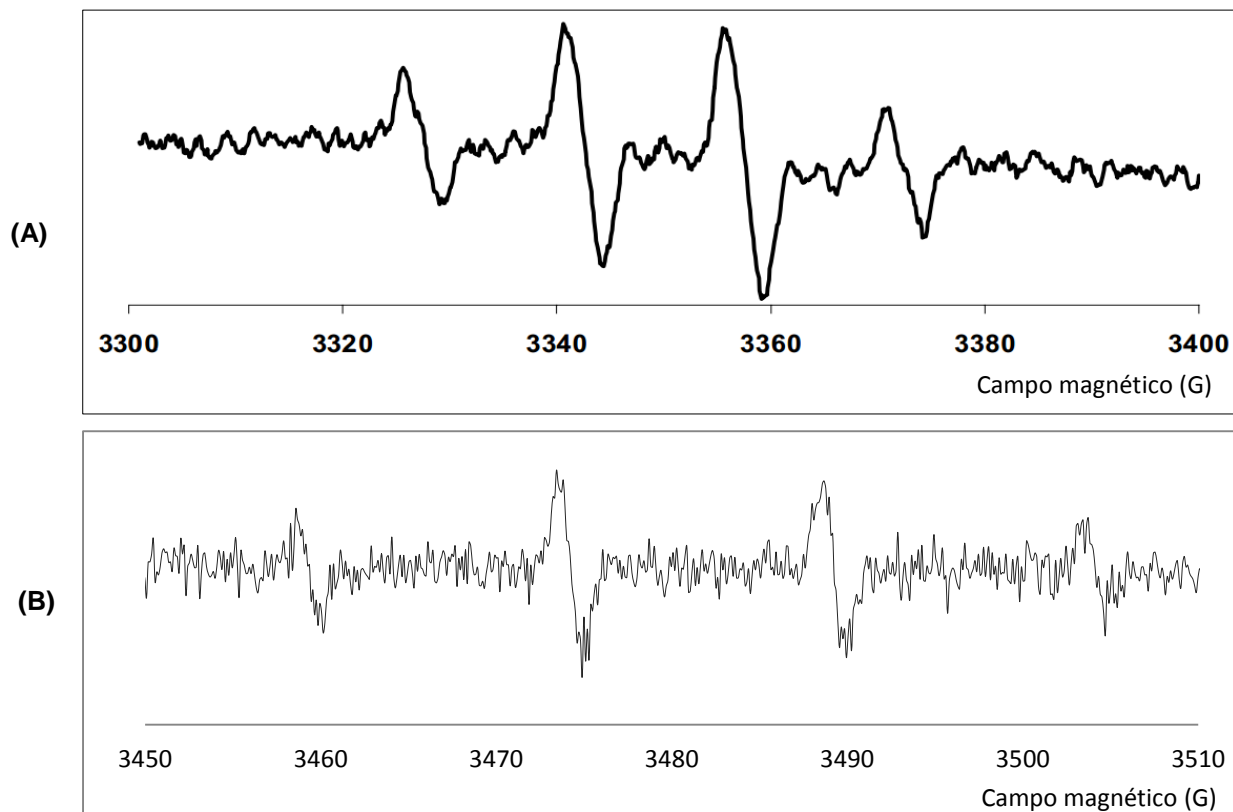


Figura 46. (A) Espectro reportado para el aducto formado por el DMPO [52, 73] (B) Espectro del DMPO obtenido con el electrodo modificado de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ por depósito electroforético.

Aunque los resultados tienen un ligero desfase en los valores de campo magnético es posible observar los cuatro picos de respuesta asociados al aducto formado con el DMPO y el radical hidroxilo [52, 73].

Con el resultado anterior se probó la generación de radicales hidroxilo en el electrodo modificado de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ por el depósito electroquímico, el cual ha sido el

electrodo que mayor área geométrica electroactiva, rugosidad, y mayor contenido de Ir y Ta ha mostrado hasta el momento.

2.4. Conclusión Parcial

Al terminar esta primera etapa de caracterización de los electrodos modificados con una película de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ con 20 % de Ir y 80 % de Ta fue posible identificar que los electrodos que muestran mejores resultados en la caracterización electroquímica en cuanto a la ventana de potencial, el área geométrica electroactiva y rugosidad, así como la caracterización morfológica con la el incremento de la presencia de Ir y Ta por medio de mayores agregados fueron los sintetizados por el depósito electroquímico, seguido por el depósito de pintado, quedando descartado el depósito por inmersión. Además, el depósito electroforético y por pintado tuvieron comportamientos similares en la degradación de Coumarina y generación de 7-hidroxicoumarina por la mayor presencia de los radicales hidroxilos, lo cual se confirmó con EPR para el depósito electroquímico que mostró buenos resultados en la caracterización electroquímica y morfológica.

**CAPITULO 3. APLICACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE
IRIDIO Y TANTALIO**

3.1. Introducción

La tercera etapa de este proyecto se enfocó en la aplicación de los electrodos modificados de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ con una película del 20 % de Ir y 80 % de Ta con el depósito por pintado y electroforético, que demostraron ser los mejores en la etapa de caracterización anterior. Para esta prueba se observó la capacidad de los electrodos para degradar compuestos contaminantes como fenantreno, naftaleno y fluoranteno, compuestos químicos orgánicos que generalmente se encuentran en suelos contaminados con hidrocarburos. Además, para comprobar su degradación se monitorearon valores de carbono orgánico total y la generación de cloro activo.

3.2. Desarrollo experimental

Durante estas pruebas se monitoreo la degradación de cuatro hidrocarburos por medio de HPLC comparando los electrodos construidos por dos técnicas distintas de depósito. Además de probar el efecto del medio en el cual se realiza la degradación comparando Na_2SO_4 50 mM y NaCl 10 mM (efecto del cloro activo).

Se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional de tres electrodos, utilizando los electrodos $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (previamente activados) como electrodos de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo y tomando muestras a distintos tiempos. Las condiciones de la prueba, reactivos y equipos empleados se presentan en el Anexo 9.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Selección del mejor electrodo en la degradación de fenantreno

Antes de comenzar con las pruebas de degradación de hidrocarburos se elaboraron curvas de calibración para cada uno de los contaminantes estudiados, tal como se muestra en la Figura 47. Las curvas fueron obtenidas empleando concentraciones conocidas de hidrocarburos y diluyendo en la fase móvil de 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua como se describe en el Anexo 9.

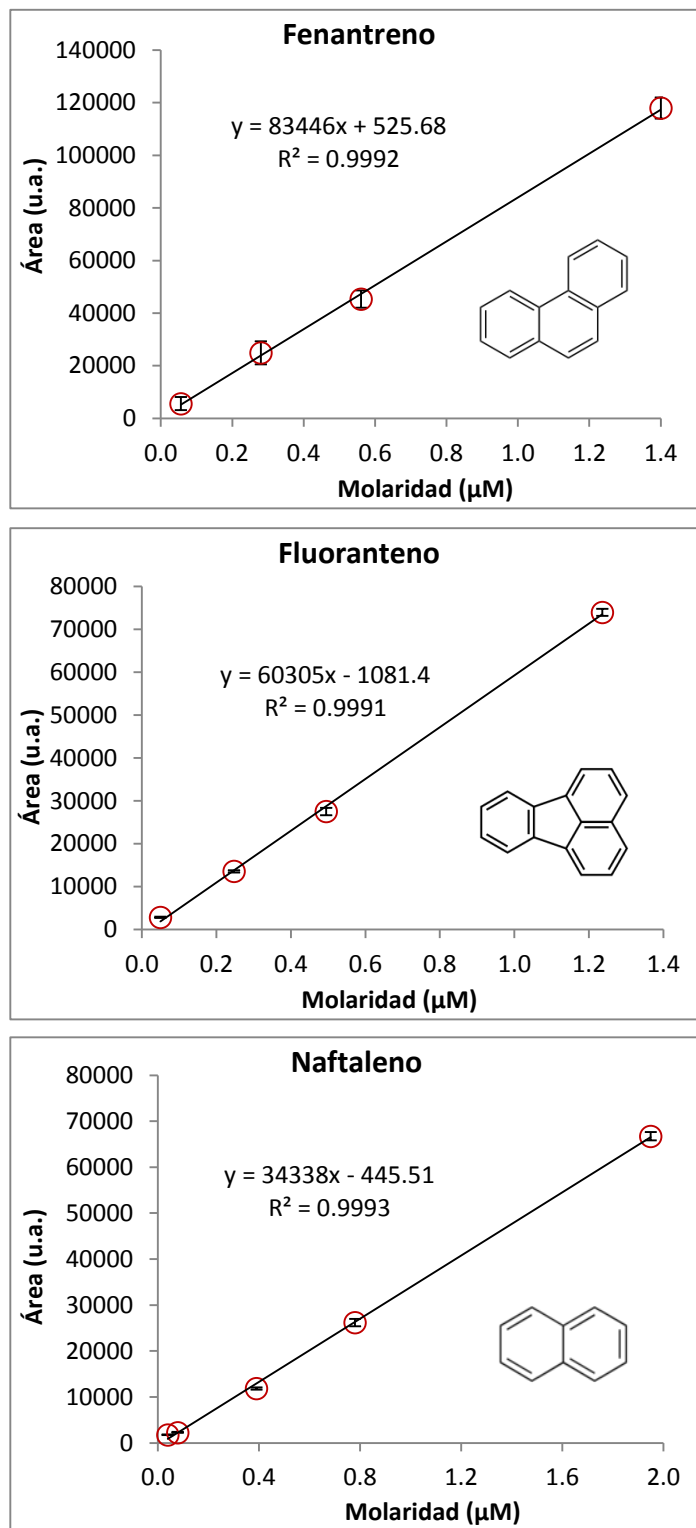


Figura 47. Curva de calibración para fenantreno, fluoranteno y naftaleno Na_2SO_4 50 mM pH 3 empleando como fase móvil 60 % de acetonitrilo y 40 % de agua a 25 °C.

Comenzando con la etapa de aplicación de los electrodos modificados de Ir y Ta, se procedió a encontrar el mejor electrodo (obtenido por depósito electroforético o pintado)

en la degradación de fenantreno, el cual sería empleado para el resto de las pruebas con los demás contaminantes. Para esta prueba de selección se degradó fenantreno en Na_2SO_4 50 mM con $\text{pH} = 3$.

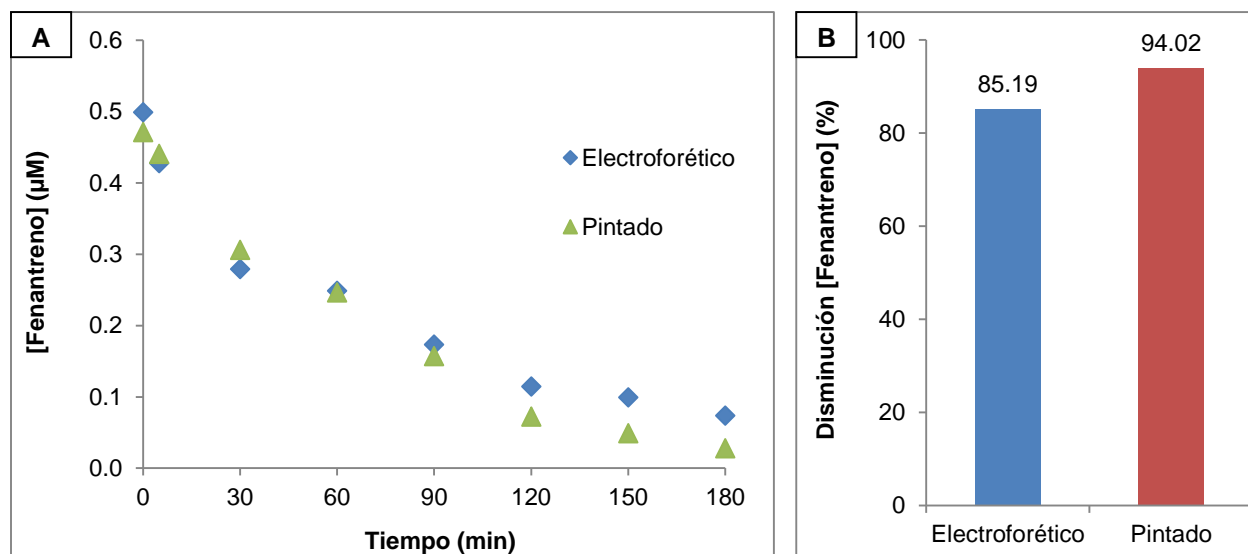


Figura 48. (A) Gráfico de la concentración de Fenantreno [Fenantreno] vs. tiempo (B) Disminución de la concentración de Fenantreno [Fenantreno] después de 180 min en Na_2SO_4 50 mM con $\text{pH} = 3$ en presencia de cada electrodo modificado de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ empleando.

Después de esta prueba fue posible observar que el comportamiento del decremento de la concentración de fenantreno hasta los 90 min de los dos electrodos era similar (Figura 48-A), pero después de este tiempo hasta los 180 min de prueba, el electrodo modificado por pintado alcanzo una mayor disminución en la concentración de fenantreno y por lo tanto una mayor degradación. Al calcular la disminución de la concentración de fenantreno, comparando la concentración inicial con la concentración observada al finalizar la prueba (Figura 48-B) la mayor disminución del contaminante ocurrió con el electrodo modificado por pintado, seguido por el electroquímico (94.02 y 85.19 % respectivamente).

3.3.2. Degradación de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en presencia de sulfatos

Continuando con la aplicación de los electrodos modificados, se utilizó el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado con el depósito electroforético, el cual fue expuesto a la

degradación de fenantreno, naftaleno y fluoranteno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 49 (las pruebas se realizaron en Na_2SO_4 50 mM pH = 3, para más detalles revisar el Anexo 9).

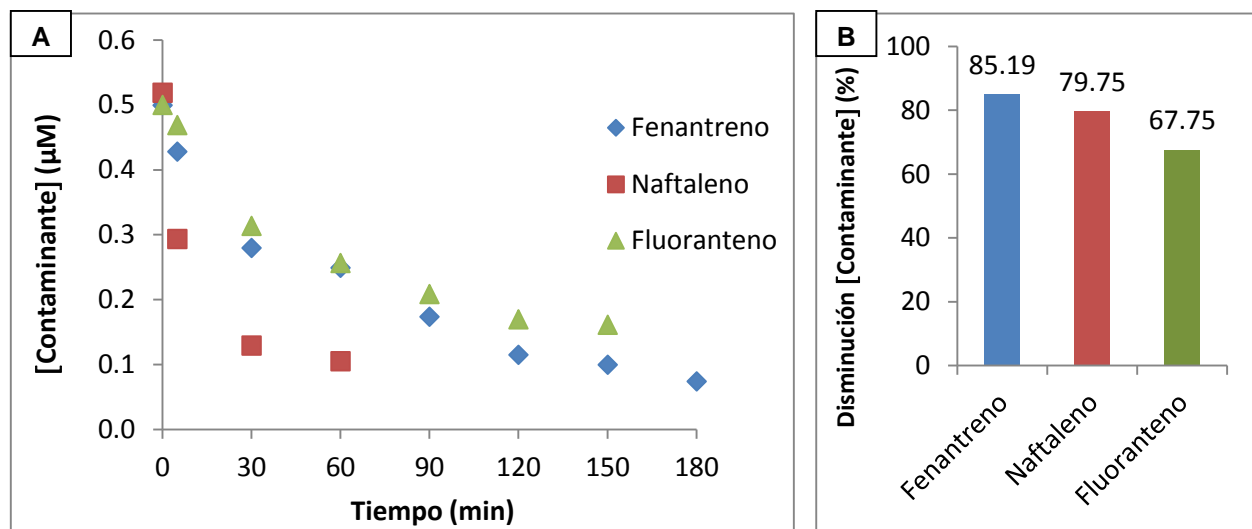


Figura 49. (A) Gráfico de la concentración de contaminante [contaminante] vs. Tiempo (B) Disminución de la concentración de contaminante [contaminante] después de 180 min en Na_2SO_4 50 mM con pH = 3 en presencia de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificado con el depósito electroforético.

Con los resultados mostrados en la Figura 49-A es posible demostrar que los electrodos DSA fabricados en este proyecto de investigación son capaces de degradar los contaminantes presentes en solución en menos de 3 h, con porcentajes superiores al 60 % (Figura 49-B) para fluoranteno (67.75 %), naftaleno (79.75 %) y fenantreno (85.19 %). En la Figura 49-A el naftaleno y fluoranteno no presentan valores después de los 60min y 150min, respectivamente ya que se encontraban por debajo de los límites de detección del equipo.

3.3.3. Medición de Carbono Orgánico Total

Esta prueba se llevó a cabo con el objetivo de verificar que los resultados obtenidos en HPLC para la degradación de hidrocarburos corresponden a disminuciones significativas en el valor del TOC en la solución. Para lo cual, se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional de tres electrodos, empleando el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificado con depósito electroforético como electrodo de trabajo y una

placa de Pt como contra-electrodo. Se utilizó una solución con 40 mg L⁻¹ de naftaleno en Na₂SO₄ 50 mM y pH = 3 durante las electrólisis, y se tomaron muestras después de 1, 2, 4 y 7 horas (Figura 50, las condiciones específicas de la prueba, reactivos y equipos empleados se encuentran en el Anexo 10).

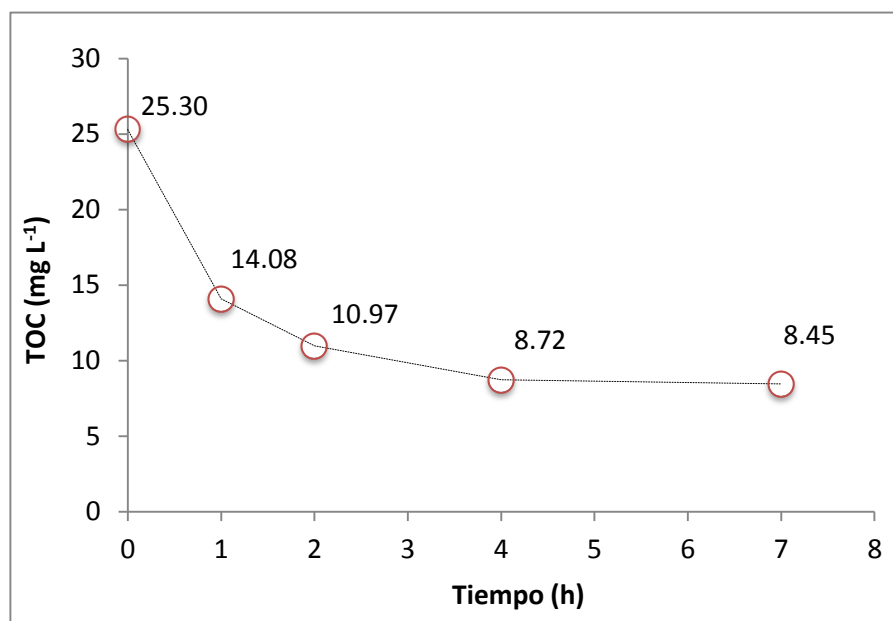


Figura 50. Gráfico de la disminución de TOC con respecto al tiempo en presencia de Na₂SO₄ 50 mM y pH = 3 en presencia de IrO₂-Ta₂O₅ | Ti modificado con el depósito electroforético.

Como lo muestra la Figura 50, después de 7 horas de electrólisis fue posible lograr una disminución exponencial del 66.66 % disminuyendo el TOC inicial de 25.30 mg L⁻¹ al TOC final de 8.45 mg L⁻¹, pues a partir de las 2 h los valores de TOC comienzan a tener una disminución más lenta, del 10.97 al 8.72 mg L⁻¹, y a partir de las 4 h prácticamente permanece constante el valor de TOC de 8 mg L⁻¹.

3.3.4. Degradación de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en presencia de cloro activo

Como prueba adicional a la degradación de hidrocarburos y con el objetivo de mostrar el efecto del cloro activo en la degradación de los mismos, se continuo con el electrodo modificado por la técnica electroforética y se realizó la degradación de una mezcla de Fenantreno, Naftaleno y Fluoranteno en NaCl 10 mM pH 3 (las condiciones detalladas de la prueba se encuentran en el Anexo 11).

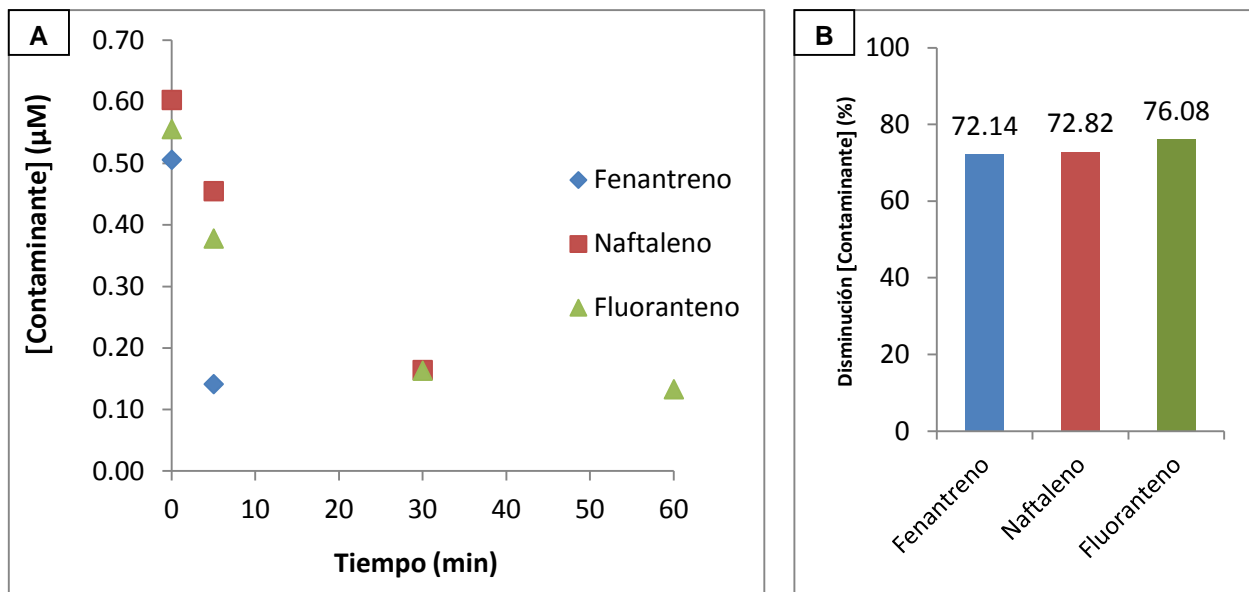


Figura 51. (A) Gráfico de la concentración de contaminante [contaminante] vs. tiempo (B) Disminución de la concentración de contaminante [contaminante] después de 120 min en NaCl 10 mM con pH = 3 en presencia de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ modificado con el depósito electroforético.

Comparando los resultados obtenidos en la Figura 49 (degradación en medio sulfatos) y la Figura 51 (degradación en medio cloruros) es posible observar que la presencia de cloro activo acelera de forma significativa la degradación de los contaminantes, ya que el tiempo necesario para alcanzar un porcentaje aproximado de 70 % (Figura 51-B) en la disminución de la concentración inicial del contaminante disminuye de 3 a 1 hora cuando se encuentra presente cloro activo en la solución (Figura 51-A). Además de que los porcentajes de degradación son prácticamente los mismos para las diferentes estructuras moleculares (Figura 51-B: 72.14, 72.82 y 76.08 % para fenantreno, naftaleno y fluoranteno respectivamente), a diferencia de lo que sucedía en presencia de los sulfatos (Figura 49-B: 85.19, 79.75 y 67.75 % para fenantreno, naftaleno y fluoranteno respectivamente). En la Figura 51-A el naftaleno y fluoranteno no presentan valores después de los 30 min y 5 min, respectivamente ya que se encontraban por debajo de los límites de detección del equipo.

3.3.5. Medición de Cloro Activo por el método Colorimétrico

Esta prueba fue llevada a cabo buscando comprobar la generación y determinar la concentración de cloro activo durante las pruebas de degradación de hidrocarburos en

medio de NaCl 10 mM y pH = 3. Las electrolisis se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, empleando $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado por depósito electroforético o pintado como electrodo de trabajo y una placa de Pt como contraelectrodo. Durante esta experimentación se tomaron muestras después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos (los detalles de la prueba, reactivos y equipos se encuentran en el Anexo 12).

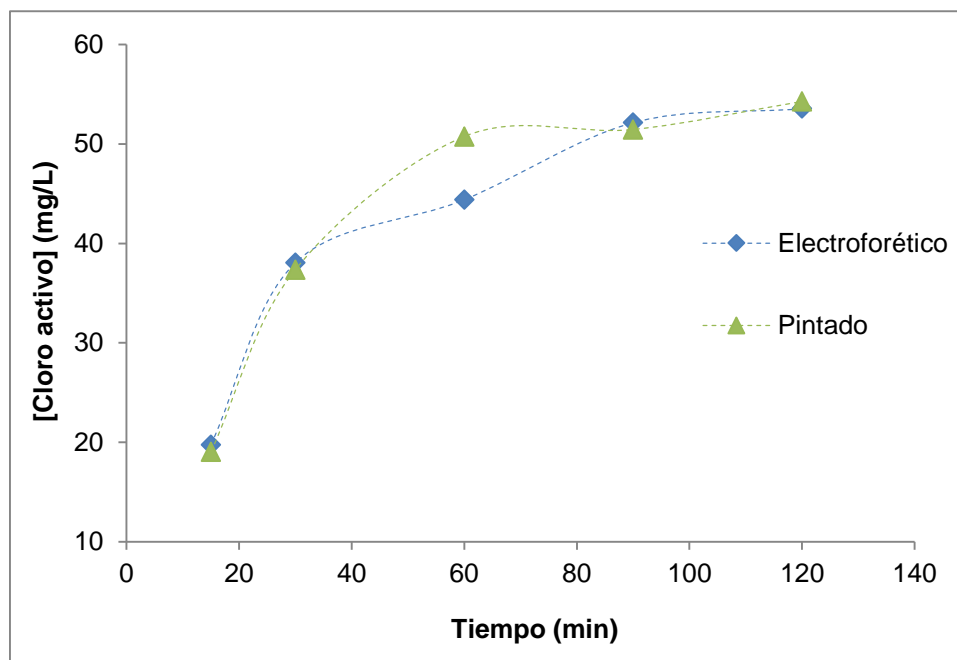


Figura 52. Gráfico del aumento en la concentración de cloro activo con respecto al tiempo para cada electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado con el depósito electroquímico (EQ), inmersión (I) y pintado (P).

Como resultado de esta prueba, fue posible observar la presencia de cloro activo en concentraciones superiores a 40 ppm después de 120 min de análisis, pues el electrodo modificado con el depósito por inmersión mostró 40 mg L⁻¹ de cloro activo, mientras que el electrodo modificado con el depósito por pintado y electroforético prácticamente presentó la misma concentración de cloro activo de 53 mg L⁻¹. Es importante mencionar que esta prueba fue llevada a cabo para una placa 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.

3.4. Conclusión Parcial

Al terminar la etapa de aplicación de los electrodos modificados de IrO₂-Ta₂O₅Ti con una película de 20 % Ir y 80 % Ta con depósito electroforético y pintado es posible concluir que sin importar el método de síntesis, los dos electrodos fueron capaces de degradar contaminantes orgánicos como fenantreno, naftaleno y fluoranteno, así como de generar más de 40 mg L⁻¹ de cloro activo en menos de 120 min, el cual demostró ser un excelente aliado en la degradación de los hidrocarburos. Asimismo, se concluyó que en presencia de sulfatos los electrodos modificados degradan más del 67 % los contaminantes orgánicos evaluados en 180 min (85.19, 79.75 y 67.75 % para fenantreno, naftaleno y fluoranteno respectivamente), mientras que en presencia de cloruros se degrada más del 72 % los contaminantes orgánicos evaluados en la mitad del tiempo, 60 min (72.14, 72.82 y 76.08 % para fenantreno, naftaleno y fluoranteno respectivamente).

CAPITULO 4. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

4.1. Conclusiones Generales

Los resultados mostrados en el Capítulo 1 relacionados con el diseño y la construcción de los electrodos demostraron que los mejores resultados se obtienen al modificarlos empleando una película con 20 % de Iridio y 80 % de Tantalio por el método de depósito electroforético, inmersión y pintado.

Continuando con la caracterización de los electrodos, los depósitos electroforéticos y por pintado mostraron generalmente resultados superiores a aquellos electrodos sintetizados con el depósito por inmersión cuando fueron evaluados con las técnicas electroquímicas y morfológicas (SEM y EDX), por ello, para efectos de este estudio la técnica de inmersión se descartó para ser aplicada en la degradación de hidrocarburos. Como resultado de la aplicación de los electrodos obtenidos por el depósito electroforético y pintado, se observó que ambos presentaron comportamientos similares en la degradación de coumarina y generación de 7-hidroxycoumarina debido a una mayor presencia de radicales hidroxilo, lo cual se confirmó con EPR para el depósito electroquímico que mostró mejores resultados en la caracterización electroquímica y morfológica.

Al final, este proyecto de investigación concluye que con una etapa de modificación y a nivel laboratorio el depósito electroforético y el de pintado son competitivos y dado que el depósito electroforético no presento mayores ventajas (dentro de las características evaluadas en este trabajo de investigación) la hipótesis del proyecto se refuta. Cabe destacar que existen aún muchas características del depósito electroforético que podrían estudiarse y evaluarse, para lograr así mejorar sus propiedades como ánodo dimensionalmente estable.

A pesar de que en ambos electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_4|\text{Ti}$ modificados por pintado y por electroforesis se llevó a cabo la oxidación de hidrocarburos por la presencia a nivel interfase de radicales hidroxilo al evolucionar el medio. En el esquema propuesto en la figura 53 se representa que el electrodo modificado por pintado mostró un recubrimiento menor que el modificado por electroforesis quedando el Ta_2O_5 como material de anclaje y soporte del IrO_2 que funciona como electrocatalizador para la

generación de radicales hidroxilo a nivel interfase, lo cual se comprobó por los estudios de SEM, EDX y XPS.

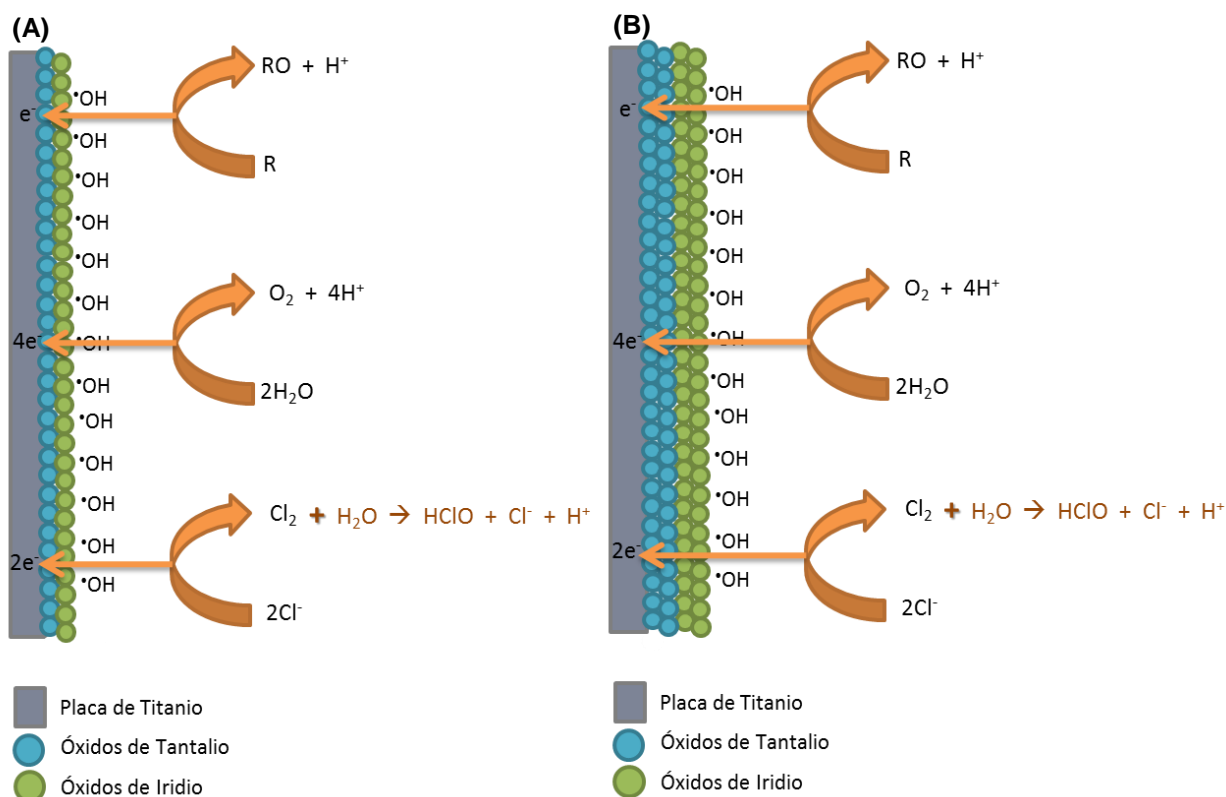


Figura 53. Esquema propuesto para representar las superficies de los electrodos modificados (A) Pintado (B) Electroforético, en ambos casos se muestra la reacción de oxidación de hidrocarburos (R, representa el hidrocarburo) y la evolución de oxígeno. En azul se representa el Ta_2O_5 y el IrO_2 en verde.

Por último, la etapa de aplicación de los electrodos modificados de $IrO_2-Ta_2O_5|Ti$ con una etapa de modificación de 20 % Ir y 80 % Ta con depósito electroforético y pintado se concluyó que sin importar el método de síntesis, los dos electrodos fueron capaces de degradar contaminantes orgánicos como fenantreno, naftaleno y fluoranteno, además todos generaron cloro activo, el cual demostró ser un excelente aliado en la degradación de los hidrocarburos en solución.

De este trabajo de investigación puede concluirse que los depósitos electroforéticos y por pintado muestran generalmente resultados superiores a aquellos electrodos sintetizados con el depósito por inmersión. Por lo anterior y para efectos de producción

masiva, así como reproducibilidad de la superficie, la técnica de inmersión podría quedar descartada.

4.2. Perspectivas

Con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación fue posible identificar las mejores técnicas de depósito para la fabricación de electrodos DSA modificados con Iridio y Tantalio, los cuales podrán ser fabricados según las necesidades y preferencias de los consumidores para destruir o transformar compuestos orgánicos como fenantreno, naftaleno y fluoranteno mediante la generación de radicales hidroxilo a nivel de interfase. En este sentido, investigaciones futuras podrán enfocarse en probar su uso en suelos contaminados con hidrocarburos, entre muchas otras posibles aplicaciones.

ANEXOS

ANEXO 1. Determinación del área geométrica electro-activa

El área geométrica se calcula con la medición geométrica de la superficie de trabajo, en este caso se trata de rectángulos así que el área geométrica se midió con la fórmula de base por altura.

Para el cálculo del área electro activa se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mV s⁻¹. Con estos voltamperogramas cíclicos se evaluó el área electro-activa de los electrodos modificados empleando el método de capacitancia de acuerdo a la ecuación 4.

$$i = \left(\frac{dq}{dt}\right) \left(\frac{dE}{dE}\right) = \left(\frac{dq}{dE}\right) \left(\frac{dE}{dt}\right) = C \quad (4)$$

Se emplearon ventanas de potencial de 50 mV alrededor del potencial de equilibrio (Figura 54). Para obtener estos datos, la capacitancia normal (C_{st}) se consideró como 60 F cm⁻² para electrodos rugosos de acuerdo a lo reportado en la literatura [72, 83, 84].

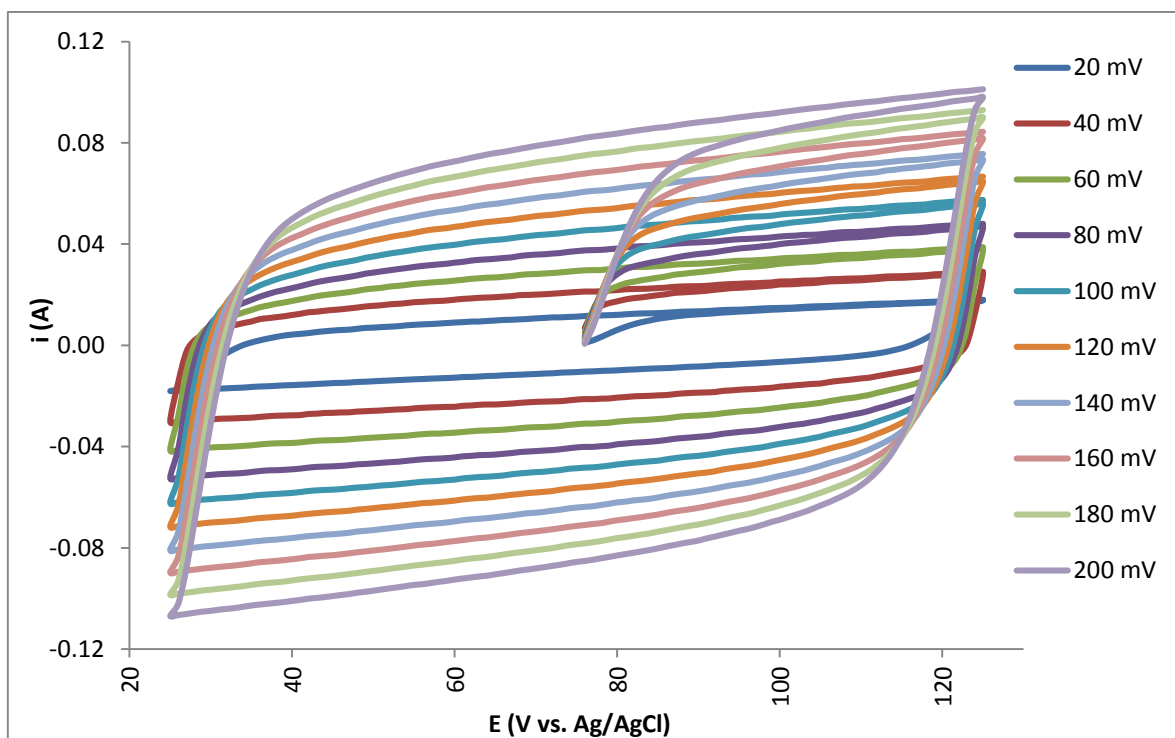


Figura 54. Voltamperogramas cíclicos aumentando de 20 mVs⁻¹ a 200 mVs⁻¹, donde puede observarse el aumento de la capacitancia de forma proporcional a la velocidad de barrido.

De esta manera, la corriente capacitiva (i_{cap}) se calcula de acuerdo a la ecuación 5,

$$i_{cap} = \frac{i_a + i_c}{2} \quad (5)$$

la cual presenta un 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 electro-activa se calcula con la ecuación 6,

$$A_{ea} = \frac{C_{dl}}{C_{st}} \quad (6)$$

Donde C_{dl} (F), C_{st} (F cm⁻²), A (cm²).

ANEXO 2. Selección del mejor aislante para los electrodos

Antes de comenzar con la modificación de los electrodos, fue necesario encontrar un aislante que una vez modificado el electrodo permitiera caracterizar solo una cara del mismo, simplificando así los cálculos. Para ello se llevaron a cabo pruebas para encontrar el mejor material y se sometieron a estudio los siguientes materiales: teflón, esmalte y acrílico, seleccionados de acuerdo a la experiencia del grupo de trabajo. De esta manera, se recubrieron un total de 9 placas de titanio, tres con cada aislante, y se dejaron sumergidas en soluciones a diferentes valores de pH ácido ($\text{pH} = 1$), neutro ($\text{pH} = 7$) y básico ($\text{pH} = 13$) por más de 48 horas (Figura 55), después de este tiempo se analizó su estado físico para evaluar su estabilidad mecánica y química. De esta manera, una vez terminadas las pruebas, se decidió que el aislante a utilizar sería el esmalte, debido a su resistencia a los diferentes valores de pH evaluados, lo cual se comprobó verificando que no existiera ningún compuesto cromóforo por espectroscopía de UV-vis y compuesto redox por voltamperometría cíclica.



Figura 55. Imagen fotográfica de la prueba de la estabilidad mecánica y química del aislante en presencia de soluciones con diferentes valores de pH: 1, 7 y 13.

ANEXO 3. Determinación de la absorbancia de RNO por UV-vis

La determinación de RNO se llevó a cabo por espectroscopia de UV-Vis, siguiendo la respuesta del mismo a 254 nm. Los resultados obtenidos fueron normalizados con respecto a la absorbancia cero (la cual representa la absorbancia inicial de la solución, sin haber recibido alteración o cambio alguno) y posteriormente con el área electroactiva.

Reactivos:

- N,N-Dimethyl-4-nitrosoaniline, con número CAS 38-89-6, de la marca SIGMA-ALDRICH, con 97% de pureza.
- H₂SO₄, con número CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics con 96% de pureza.

Equipos:

- Espectrómetro de absorción UV-visible 190-1100nm LAMBDA Bio-PerkinElmer.

ANEXO 4. Determinación de la ventana de potencial

La determinación de la ventana de potencial se llevó a cabo empleando como electrolito soporte H_2SO_4 0.5 M en una celda electroquímica de tres electrodos teniendo como electrodo de trabajo al $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (previamente activado), alambre de Pt como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las voltamperometrías cíclicas y lineales fueron realizadas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) considerando los siguientes reactivos:

- H_2SO_4 , con número CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics con 96 % de pureza.

A continuación se muestra la Figura 56 con el montaje de la celda para la determinación de la ventana de potencial, empleando el equipo Autolab PGSTAT100.



Figura 56. Imagen fotográfica del montaje de la celda electroquímica para la determinación de la ventana de potencial constituida por un electrodo de trabajo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (previamente activado), alambre de Pt como contra-electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

ANEXO 5. Medición de H₂O₂

Por medio de la generación de H₂O₂ se seleccionó la corriente a aplicar (i) en pruebas subsecuentes para la degradación de compuestos orgánicos con los electrodos modificados con IrO₂-Ta₂O₅ | Ti.

La determinación de H₂O₂ se llevó a cabo aplicando cinco diferentes valores de i y diferentes tiempos de reacción (10 y 60 min). Para la realización de éste análisis, se utilizó una celda convencional de tres electrodos, utilizando electrodos de IrO₂-Ta₂O₅ | Ti sintetizados por dos técnicas diferentes pintado, inmersión y depósito electroforético como electrodos de trabajo (los electrodos fueron activados antes de cada prueba) y alambre de Pt como contra-electrodo. H₂SO₄ 0.5 M fue empleado como electrolito soporte. Las electrolisis fueron realizadas a temperatura ambiente (~25°C), con agitación constante. La determinación del H₂O₂ se desarrolló empleando oxysulfato de Ti como compuesto cromóforo mediante espectroscopia de UV-vis ($\lambda = 408\text{nm}$).

Después de probar la generación de H₂O₂ a 10, 20 y 30 mA cm⁻² para cada electrodo, se observó que el mejor comportamiento lo tenía el electrodo sintetizado por la técnica electroquímica, por tal razón y con el objetivo de reducir el número de pruebas se llevaron a cabo dos mediciones más a densidades de corriente mayores (50 y 100 mA cm⁻²) utilizando solamente dicho electrodo, los resultados se muestran a continuación. Los reactivos y equipos utilizados en esta determinación fueron:

- Titanium (IV) oxysulfate hydrate con número CAS 237-523-0 de la marca Riedel-deHaën.
- H₂SO₄ con número CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics. 96% de pureza.
- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- Espectrofotómetro de UV-vis ($\lambda = 408\text{nm}$) de la marca UNICAM UV/Vis Spectrometer UV4.
- Espectrofotómetro de UV-vis 1800 Shimadzu para la obtención de espectros de absorción de 250 a 600 nm.

Resultados.

A continuación la tabla y gráficos obtenidos al monitorear los valores de absorbancia ($\lambda=408\text{nm}$) a $t_r=10$ y 60 min así como los espectros de UV-vis:

Tabla 7. Análisis cualitativo de la formación de H_2O_2 ($\lambda=408\text{nm}$) en función de i , utilizando electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ obtenidos mediante diferentes métodos de síntesis.

		Absorbancia					
		$t_r = 10$ min			$t_r = 60$ min		
j [mA/cm^2]	i [mA]	Pintado	Electroquímico	Inmersión	Pintado	Electroquímico	Inmersión
10	7.5	0.007	0.008	0.007	0.010	0.008	0.011
20	15	0.003	0.008	0.005	0.009	0.021	0.009
30	22.5	0.003	0.010	0.007	0.010	0.032	0.020
50	37.5	-	0.012	-	-	0.021	-
100	75	-	0.012	-	-	0.024	-

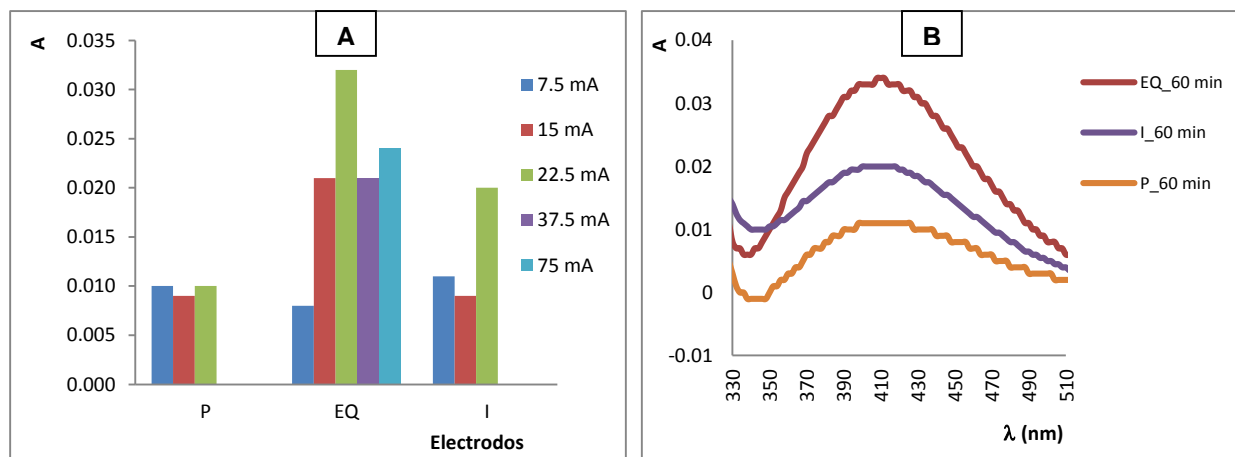


Figura 57. (A) Valores de absorbancia para cada electrodo a las distintas densidades de corriente (donde P=Pintado, E=Electroforético e I=Inmersión), (B) Espectros de UV-vis para los tres electrodos después de 60 minutos aplicando una densidad de corriente de $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Conclusión parcial.

En la Tabla 7 y Figura 57 puede observarse la tendencia de los electrodos al mostrar una mayor generación de H_2O_2 a $i=22.5 \text{ mA}$ ($30 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Para corroborar lo anterior se llevaron a cabo dos pruebas más a 37.7 y 75 mA (corrientes mayores) solo con el

electrodo electroquímico y se puede observar en la Figura 57 que no hubo un aumento en la generación de H_2O_2 . De acuerdo la anterior, las siguientes pruebas de detección de H_2O_2 se llevaron a cabo aplicando 30 mA cm^{-2} utilizando el electrodo sintetizado electroquímicamente.

ANEXO 6. Medición de Coumarina

Para la realización de éste análisis, se utilizó la celda electroquímica de tres electrodos como se muestra en el anexo anterior utilizando como electrodo de trabajo al $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (previamente activado) y un alambre de Pt como contra-electrodo. Se trabajó a una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} y como electrolito soporte se empleó H_2SO_4 0.5 M y como reactivo redox a la coumarina 0.3 mM. Las electrolisis fueron realizadas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) con agitación constante. De esta manera, se tomaron cuatro muestras después de 30, 60, 90 y 120 minutos para efectuar la determinación del cumarina mediante espectroscopia de UV-vis siguiendo la señal a 277 nm. Para esta determinación, los reactivos utilizados fueron:

- Coumarin (HPLC), con número CAS 91-64-5 de la marca SIGMA-ALDRICH, pureza superior al 99%.
- H_2SO_4 con número CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics, pureza del 96%.

Para esta determinación los equipos que se emplearon fueron:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- Espectrofotómetro de UV-vis 1800 Shimadzu obteniendo los espectros de absorción entre 400 y 600 nm.

ANEXO 7. Análisis de 7-Hidroxycoumarina

Para corroborar la tendencia en los resultados de coumarina se monitorea el 7-hidroxycoumarina formado al reaccionar coumarina con radicales hidroxilo.

La detección del 7-hidroxycoumarina se llevó a cabo por fluorescencia. Trabajando con una fase móvil de 40 % acetonitrilo y 60 % agua desionizada. La velocidad de flujo fue de 0.5 mL min^{-1} , la longitud de onda de excitación fue de 325 nm y de emisión de 400 nm. Los reactivos empleados fueron solamente acetonitrilo UHPLC-Supergradient PAI-ACS, con número CAS 75-05-8, Panreac, pureza superior al 99% y los equipos fueron:

- Fluorescence Detector RF-10AXL de la marca SHIMADZU.
- LIQUID CHROMATOGRAPH LC-10ADVP de la marca SHIMADZU.
- Columna Thermo Electron Corporation Hypersil ODS $5\mu\text{M}$, 150mm x 3mm.

ANEXO 8. Análisis de DMPO por EPR

La generación de radical hidroxilo se puede efectuar monitoreando los cambios en DMPO y la generación del radical por medio de EPR. En un principio se realizaron electrolisis a 30 mA cm^{-2} con los tres tipos de electrodos sintetizados a distintos tiempos y agregando DMPO 10 mM (5,5-Dimetil-1-Pirrolina-N-oxido empleado como agente atrapante de radicales hidroxilo) pero no se obtuvieron los resultados esperados, solo un electrodo mostro resultados positivos en EPR (electrodo modificado por inmersión) y no fue constante en todas sus lecturas, por el motivo anterior se llevaron a cabo las siguientes pruebas:

- Una vez verificada la disminución en la concentración de coumarina trabajando en celda dividida, se realizó un último estudio enfocado al seguimiento de DMPO (agente atrapante de radicales hidroxilo) por medio de UV-Vis. Al ser el encargado de atrapar al radical hidroxilo una vez que este se formara, la disminución en su concentración seria indicio de la generación de $\cdot\text{OH}$.
- Análisis de DMPO en celda dividida (al potencial verificado en las pruebas anteriores y para los tres electrodos). Se trabajó en una celda dividida con un puente salino KCl 1 M en agar-agar, utilizando $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (sintetizado por electroforesis y pintado) como electrodo de trabajo, una placa de Pt como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se trabajó a 2.2 V vs. Ag/AgCl, como catolito se empleó H_2SO_4 0.5 M y como anolito de DMPO 0.5 mM (en H_2SO_4 0.5 M). Las electrolisis fueron realizadas a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) con agitación constante durante tres horas. La determinación del DMPO se llevó cabo mediante espectroscopia de UV-Vis entre 200 y 300 nm.
- EPR (al potencial verificado en las pruebas anteriores y para los tres electrodos). Se trabajó en una celda dividida con un puente salino KCl 1 M en agar-agar, utilizando $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ (sintetizado por electroforesis, inmersión y pintado) como electrodo de trabajo, una placa de Pt como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se trabajó a 2.2 V vs.

Ag/AgCl, como catolito se empleó H₂SO₄ 0.5 M y como anolito DMPO 1 mM (en H₂SO₄ 0.5 M). Las electrolisis fueron realizadas a temperatura ambiente (~25 °C) con agitación constante durante tres horas. La determinación del DMPO se llevó cabo mediante espectroscopia de UV-vis entre 200 y 300 nm.

Los reactivos utilizados en esta determinación fueron:

- Coumarin ≥ 99% (HPLC) con número de CAS 91-64-5 de la marca SIGMA-ALDRICH.
- H₂SO₄ con número de CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics, pureza superior al 96%.
- Acetonitrile (UHPLC-Supergradient) PAI-ACS con número de CAS 75-05-8 de la marca Panreac, pureza superior al 99%.
- 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-oxido (DMPO), ≥ 99 % con número de CAS 3317-61-1 de la marca SIGMA-ALDRICH.
- KCl con número CAS 7447-40-7 de la marca Merck, pureza superior al 99%.
- Agar-agar.

Y los equipos empleados fueron:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- UV-1800 Shimadzu.
- Espectrofotómetro Bruker ESP 300E ESR con software Win-EPR 2.3 SimFonia.

ANEXO 9. Condiciones de HPLC en medio de sulfatos y curvas de calibración para los hidrocarburos

La degradación de hidrocarburos empleando los electrodos modificados de IrO₂-Ta₂O₅|Ti por depósito con pintado o electroforético empleando HPLC es una opción empleando Na₂SO₄ 50 mM. Para lo cual, se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional de tres electrodos utilizando los electrodos IrO₂-Ta₂O₅|Ti (previamente activados) como electrodos de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo. Se trabajó a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻² y como electrolito soporte Na₂SO₄ 50 mM pH 3 conteniendo el hidrocarburo correspondiente en cada prueba a 25 °C con agitación constante. Como fase móvil durante las mediciones cromatográficas con HPLC se utilizó 60 % acetonitrilo y 40 % agua.

Los reactivos utilizados en este procedimiento fueron:

- Na₂SO₄ anhydrous con número de CAS 7757-82-6 de la marca Merck KGaA, de pureza superior al 99%.
- H₂SO₄ con número de CAS 7664-93-9 de la marca AcrosVOrganics, de pureza superior al 96%.
- Fenantreno, 97% con número de CAS 85-01-8 de la marca ACROS ORGANICS.
- Pireno, 98 % con número de CAS 129-00-0 de la marca Alfa Aesar.
- Naftaleno, 99 % con número de CAS 91-20-3 de la marca Alfa Aesar.
- Fluoranteno, 98 % con número de CAS 206-44-0 de la marca ALDRICH.
- Acetonitrilo (UHPLC-Supergradient) PAI-ACS con número de CAS 75-05-8 de la marca Panreac, pureza superior al 99%.

Los equipos empleados en este procedimiento fueron:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- Kontron HPLC model 465 de la marca Waters 432 conductometric detector.
Columna Waters Spherisorb 5µm ODS2 4.6 mm × 150 mm a 35 °C.

ANEXO 10. Medición de Carbono Orgánico Total (TOC)

Los resultados obtenidos en HPLC para la degradación de hidrocarburos corresponden a disminuciones significativas en el valor de TOC de la solución. De esta manera, se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional de tres electrodos empleando el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ modificado con el depósito electroforético como electrodo de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo. Se trabajó a una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} y como electrolito soporte se empleó una solución de Na_2SO_4 50 mM y $\text{pH} = 3$ en presencia de 40 mg L^{-1} de naftaleno. Las electrolisis fueron realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante, y se tomaron muestras después de 1, 2, 4 y 7 horas.

Los reactivos utilizados en esta medición fueron:

- Na_2SO_4 anhydrous con número de CAS 7757-82-6 de la marca Merck KGaA, pureza superior al 99%.
- H_2SO_4 con número de CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics, pureza superior al 96%.
- Naftaleno, 99 % con número de CAS 91-20-3 de la marca Alfa Aesar.

Los equipos empleados en esta determinación son:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- Shimadzu VCSH TOC analyzer.

ANEXO 11. Condiciones de HPLC en medio cloruros

La degradación de hidrocarburos se monitorea por medio de HPLC, comparando los electrodos sintetizados por los tres depósitos en estudio en presencia de NaCl 10 mM para evaluar el efecto del cloro activo. Para lo cual, se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional de tres electrodos utilizando los electrodos IrO₂-Ta₂O₅|Ti (previamente activados) como electrodos de trabajo, y una placa de Pt como contra-electrodo. Se trabajó a una densidad de corriente de 30 mA cm⁻² y como electrolito soporte se emplearon soluciones de NaCl 10 mM y pH = 3 (dependiendo cual fuera el caso) conteniendo el hidrocarburo correspondiente a cada prueba. Las electrolisis fueron realizadas a 25 °C con agitación constante. Como fase móvil durante las mediciones en HPLC se utilizó 60 % acetonitrilo y 40 % agua.

Los reactivos utilizados en esta medición fueron:

- NaCl con número de CAS 7647-14-5 de la marca Panreac, pureza superior al 99%.
- H₂SO₄ con número de CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics, pureza superior al 96%.
- Fenantreno del 97 %, con número de CAS 85-01-8 de la marca ACROS ORGANICS.
- Pireno del 98 %, con número de CAS 129-00-0 de la marca Alfa Aesar.
- Naftaleno del 99 %, con número de CAS 91-20-3 de la marca Alfa Aesar.
- Fluoranteno del 98 %, con número de CAS 206-44-0 de la marca ALDRICH.
- Acetonitrilo (UHPLC-Supergradient) PAI-ACS con número de CAS 75-05-8 de la marca Panreac, pureza superior al 99%.

Los equipos empleados en esta determinación son:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- Kontron HPLC model 465 de la marca Waters 432 conductometric detector.
Columna Waters Spherisorb 5µm ODS2 4.6 mm × 150 mm a 35°C.

ANEXO 12. Cloro activo

Esta prueba se llevó a cabo con el objetivo de verificar la concentración de cloro activo durante las pruebas de degradación de hidrocarburos en medio NaCl 10 mM pH 3.

Se llevaron a cabo electrolisis en una celda convencional, empleando IrO₂-Ta₂O₅ |Ti (sintetizado con por la técnica electroforética o pintado) como electrodo de trabajo y una placa de Pt como contra-electrodo. Se trabajó a una densidad de corriente de 30 mA/cm² y como electrolito soporte se empleó una solución de NaCl 10 mM pH 3. Las electrolisis fueron realizadas a 25 °C, bajo agitación constante, se tomaron muestras después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos.

Los reactivos utilizados en esta medición fueron:

- H₂SO₄, con número de CAS 7664-93-9 de la marca AcrosvOrganics, pureza superior al 96%.
- Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dehydrate con número de CAS 6381-92-6 de la marca SIGMA-ALDRICH.
- N, N-Diethyl-p-phenylenediamine sulfate salt con número de CAS 6283-63-2 de la marca Fluka Analytical.
- di-Sodium Hydrogen Phosphate anhydrous de la marca Panreac.
- Potassium di-Hydrogen Phosphate de la marca Panreac.

Los equipos empleados en esta determinación son:

- Parrilla de agitación de la marca Bio Magnetic Stirrer MMS-3000 BIOSAN.
- Fuente de poder de la marca Agilent 6552A DC Power Supply.
- UV-1800 Shimadzu.

ANEXO 13. Calculo del costo aproximado de fabricación para cada electrodo

La determinación del costo aproximado de fabricación para cada electrodo IrO₂-Ta₂O₅|Ti obtenido por inmersión, pintado y deposito electroforético se llevó a cabo considerando costos de insumos comprados al menudeo y considerando la creación de 1 cm² de electrodo, a continuación los insumos considerados:

Reactivos.

- Sal de Iridio, H₂IrCl₆.
- Sal de Tantalio, TaCl₅.
- Ácido clorhídrico.
- Alcohol isopropílico.
- Ácido oxálico.
- Agua desionizada.

Titanio.

- Placa de titanio.
- Sandblasting.

Factores relacionados con la construcción del electrodo.

- Costo de la mano de obra (horas hombre).
- Consumo energético.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Volke Sepúlveda T, Velasco Trejo JA (2000) Tecnologías de remediación para suelos contaminados. SEMARNAP, Instituto Nacional de Ecología, México.
- [2]. Pérez-Corona M, Corona A, Beltrán ED, et al. (2013) Evaluation of IrO₂-Ta₂O₅|Ti electrodes employed during the electroremediation of hydrocarbon-contaminated soil. *Sustain Environ Res* 23:279–284.
- [3]. Pérez-Corona M (2012) Electro-remediación de suelo contaminado con hidrocarburo *in situ*. Tesis de maestría en ciencia y tecnología en la especialidad de ingeniería ambiental, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.
- [4]. Rodríguez Hernández GG (2012) Remoción electrocinética de compuestos orgánicos persistentes en la categoría de los PCB's (Polychlorinatebiphenyls) en suelo de la población de San Nicolás en Querétaro. Tesis de licenciatura en ingeniería ambiental, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.
- [5]. Robles I, García MG, Solís S, et al. (2012) Electroremediation of Mercury Polluted Soil Facilitated by Complexing Agents. *Int J Electrochem Sci* 7:2276 – 2287.
- [6]. Ruíz C, Anaya JM, Ramírez V, et al. (2011) Soil Arsenic Removal by a Permeable Reactive Barrier of Iron Coupled to an Electrochemical Process. *Int J Electrochem Sci* 6:548–560.
- [7]. Volke Sepúlveda T (2005) Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, 1. ed. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, México, D.F.

- [8]. Bernabé L, Izcapa C, Dario R, et al. (2008) Guía práctica sobre riesgos químicos. Secretaria de gobernación, CENAPRED.
- [9]. Pérez M, Cárdenas J, Bustos E (2012) La electro-remediación in situ: una alternativa más para el saneamiento de suelos contaminados. Nthe Publicación Cuatrimestral del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCyTEQ) 3:52–55.
- [10]. Ramírez V, Sánchez JA, Hernández G, et al. (2011) A promising Electrochemical Test for Evaluating the Hydrocarbon – Type Pollutants Contained in Industrial Waste Soils. Int J Electrochem Sci 6:1415–1437.
- [11]. Ramírez V (2010) Caracterización y posterior remediación electro-cinética de suelo tipo Vertisol pélico contaminado con hidrocarburo procedente de una zona industrial. Tesis para obtener el grado de Maestro en Electroquímica, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
- [12]. Méndez E, Castellanos D, Alba GI, et al. (2011) Effect in the Physical and Chemical Properties of Gleysol Soil after an Electro-kinetic Treatment in Presence of Surfactant Triton X - 114 to Remove Hydrocarbon. Int J Electrochem Sci 6:1250–1268.
- [13]. Méndez E (2012) Estudio de la interacción suelo – hidrocarburo durante un proceso de electroremediación. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Ambiental, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
- [14]. Méndez E, Bustos E (2011) Electro-remediación de suelos. Una alternativa más para recuperar sitios contaminados. Nthe Publicación Cuatrimestral del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCyTEQ) 4–7.

- [15]. Méndez E, Pérez M, Romero O, et al. (2012) Effects of electrode material on the efficiency of hydrocarbon removal by an electrokinetic remediation process. *Electrochimica Acta* 86:148–156.
- [16]. Romero O (2011) Estudio cinético y termodinámico de electrodos empleados en electroremediación de suelo contaminado con hidrocarburo. Tesis de Licenciatura en ingeniería ambiental con especialidad en Plantas de Tratamiento de Agua Residual y Rellenos Sanitarios, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
- [17]. Flores R (2011) Construcción de un Sensor Electroquímico para la Determinación de una Pluma de Contaminante en Suelo a Nivel Laboratorio. Tesis de Licenciatura en ingeniería ambiental con especialidad en Plantas de Tratamiento de Agua Residual y Rellenos Sanitarios, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
- [18]. Robles I (2011) Estudio Termodinámico y Cinético de la Remediación Electroquímica de un Suelo Contaminado con Mercurio en Presencia de Agentes Extractantes. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Ambiental, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
- [19]. Groover MP, Peña Gómez CM de la, Martínez Sarmiento MA, Sandoval Palafox FJ (1997) *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Prentice-Hall Hispanoamericana, México.
- [20]. Ciber-habitat, <http://www.ciberhabitat.gob.mx/default.aspx>
- [21]. (2013) Informe de sustentabilidad. Petroleos Mexicanos.
- [22]. SEMARNAT, Norma Oficial Mexicana, NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.

- [23]. Oil Integral Services, <http://www.iosgroupsas.com/servicios.html>
- [24]. Castillo F, Roldán MD (2005) *Biotecnología ambiental*. Editorial Tébar, Madrid, España.
- [25]. Castells XE (2009) *Reciclaje de residuos industriales: residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. Editorial Díaz de Santos, Madrid, España.
- [26]. Cabildo MP, Claramunt RM (2008) *Reciclado y tratamiento de residuos*. UNED, Madrid, España
- [27]. Astec, Inc., <http://es.astecinc.com/index.php>
- [28]. Castells XE (2012) *Nuevas tecnologías para el tratamiento y conversión energética de residuos: Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos.
- [29]. Alkire RC, Kolb DM, Lipkowski J, Ross PN (2009) *Front Matter. Chemically Modified Electrodes*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [30]. Durst RA (1997) *Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definitions*. *Pure & Appl Chem* 69:1317–1323
- [31]. Li G, Guo S, Li S, et al. (2012) *Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the “focusing” effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil*. *Chemical Engineering Journal* 203:231–238.
- [32]. Shen Z, Chen X, Jia J, et al. (2007) *Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes*. *Environmental Pollution* 150:193–199.

- [33]. Suzuki T, Niinae M, Koga T, et al. (2014) EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 440:145–150.
- [34]. Wan C, Du M, Lee D-J, et al. (2011) Electrokinetic remediation of β -cyclodextrin dissolved petroleum hydrocarbon-contaminated soil using multiple electrodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42:972–975.
- [35]. Choi J-H, Maruthamuthu S, Lee H-G, et al. (2010) Removal of phosphate from agricultural soil by electrokinetic remediation with iron electrode. *J Appl Electrochem* 40:1101–1111.
- [36]. Besra L, Liu M (2007) A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science* 52:1–61.
- [37]. Electrophoretic Deposition International Network, <http://www.electrophoretic-deposition.com/>
- [38]. Gurrappa I, Binder L (2008) Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—a review. *Science and Technology of Advanced Materials* 9:1-11.
- [39]. Qi Z, Zhang F, Di C, et al. (2013) All-brush-painted top-gate organic thin-film transistors. *J. Mater. Chem. C* 1:3072-3077.
- [40]. WattyI, INDUSTRIAL COATINGS, <http://www.wattyindustrial.com.au/>
- [41]. Mallory GO, Hajdu JB (1990) *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. William Andrew.
- [42]. Liu H, Li N, Bi S, Li D (2007) Gold Immersion Deposition on Electroless Nickel Substrates. *Journal of The Electrochemical Society* 154:662-668.

- [43]. Kishimoto S, Yamauchi Y (2009) The exploration of domain sizes and orientation directions in ordered assembled nanoparticles with electron Moiré fringes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11:5554-5557.
- [44]. DUBY P (1993) The history of progress in dimensionally stable anodes. *JOM* 45:41-43.
- [45]. Water Star Inc., <http://www.waterstarinc.com/index.php>
- [46]. Comninellis C, Vercesi GP (1991) Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. *J Appl Electrochem* 21:335-345.
- [47]. Trasatti S (2000) Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta* 45:2377-2385.
- [48]. Beer HB (1980) The Invention and Industrial Development of Metal Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* 127:303C-307C.
- [49]. Lee J-Y (2011) An Investigation on the Electrochemical Characteristics of Ta₂O₅-IrO₂ Anodes for the Application of Electrolysis Process. *Materials Sciences and Applications* 02:237-243.
- [50]. Fierro S, Kapałka A, Comninellis C (2010) Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution. *Electrochemistry Communications* 12:172-174.
- [51]. Panizza M, Cerisola G (2009) Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem Rev* 109:6541-6569.
- [52]. Comninellis C, Chen G (2010) *Electrochemistry for the environment*. Springer, New York ; London.

- [53]. Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39:1857–1862.
- [54]. Li B, Lin A, Gan F (2006) Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anodes for oxygen evolution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16:1193–1199.
- [55]. Krýsa J, Kule L, Mráz R, Roušar I (1996) Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO₂-Ta₂O₅ anodes. *J Appl Electrochem* 26:999–1005.
- [56]. Yousefpour M, Shokuhy A (2012) Electrodeposition of TiO₂-RuO₂-IrO₂ coating on titanium substrate. *Superlattices and Microstructures* 51:842–853.
- [57]. Sicard-Roselli C, Brun E, Gilles M, et al. (2014) A New Mechanism for Hydroxyl Radical Production in Irradiated Nanoparticle Solutions. *Small* 10:3338–3346.
- [58]. Ramos Castellanos P, Ramos Criado PA (2002) *Medio ambiente: calidad ambiental*, 1a. ed. Ediciones Universidad de Salamanca, Salamanca, España.
- [59]. Zhang J, Liu H (2009) *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications*. Wiley-VCH ; John Wiley, Weinheim, Germany.
- [60]. ASM International (1997) *Heat-resistant materials*. ASM International, Materials Park, Ohio.
- [61]. Central Facility for Electron Microscopy, <http://www.gfe.rwth-aachen.de/index.htm>
- [62]. Jackson SD, Hargreaves JSJ, Wiley InterScience (2009) *Metal oxide catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim.

- [63]. Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, v.v.i., <http://www.uochb.cz/web/structure/31.html>
- [64]. Borbón B, Oropeza-Guzman MT, Brillas E, Sirés I (2014) Sequential electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum and DSA-type anodes. *Environmental Science and Pollution Research* 21:8573–8584.
- [65]. Kenkel J (2003) *Analytical chemistry for technicians*. Lewis Publishers, Estados Unidos de América.
- [66]. Discovery Park at Purdue University, <http://www.purdue.edu/discoverypark/>
- [67]. Harris DC, Berenguer Navarro V (2007) *Análisis químico cuantitativo*, Tercera edición. Revert, Barcelona.
- [68]. PerkinElmer, <http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/default.xhtml>
- [69]. Muff J, Bennedsen LR, Søgaard EG (2011) Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *Journal of Applied Electrochemistry* 41:599–607.
- [70]. NDE Analytical, <http://www.ndeanalytical.com/index.html>
- [71]. Chen Y, Zhang T, Wang X, et al. (2008) Phase Structure and Microstructure of a Nanoscale TiO₂-RuO₂-IrO₂-Ta₂O₅ Anode Coating on Titanium. *Journal of the American Ceramic Society* 91:4154–4157.
- [72]. Trasatti S, Petrii OA (1992) Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327:353–376.
- [73]. Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P-A, et al. (2003) Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 150:D79.

- [74]. Basinc, <http://www.basinc.com/products/ec/e5.php>
- [75]. Feifel SC, Lisdat F (2011) Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *Journal of Nanobiotechnology* 9:59.
- [76]. MyScope training for advanced research, <http://li155-94.members.linode.com/myscope/>
- [77]. Universidad de Alicante, <http://www.ua.es/es/index.html>
- [78]. Universidad de Warwick, <http://www2.warwick.ac.uk/>
- [79]. Ortiz RS, Antunes MV, Linden R (2010) Determination of sildenafil citrate and tadalafil by ultra performance liquid chromatography with diode-array detection (UPLC-DAD). *Química Nova* 33:389–393.
- [80]. Eguía López E (1998) El problema del biofouling en intercambiadores de calor-condensadores refrigerados por agua de mar: lección de apertura del curso académico 1998-1999. Universidad de Cantabria, Santander.
- [81]. Ramalho RS, Jiménez Beltrán D, Lora F de (1996) Tratamiento de aguas residuales. Reverté, Barcelona.
- [82]. Universitat Politècnica de Catalunya, <http://www.upc.edu/>
- [83]. Xu LK, Scantlebury JD (2003) Electrochemical Surface Characterization of IrO₂-Ta₂O₅ Coated Titanium Electrodes in Na₂SO₄ Solution. *Journal of The Electrochemical Society* 150:B288.
- [84]. Xu LK, Scantlebury JD (2003) A study on the deactivation of an IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode. *Corrosion Science* 45:2729–2740.