CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

EN ELECTROQUÍMICA

"INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN MATRICES COMPLEJAS"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

EN INGENIERÍA AMBIENTAL

PRESENTA

M.C ALEJANDRO MEDEL REYES

Santiago de Querétaro, Qro., México, 2013

Prefacio

Éste proyecto de tesis es enmarcado dentro del programa de *Doctorado en Ingeniería Ambiental* correspondiente al Posgrado Interinstitucional de Ciencia y Tecnología (PICyT) y enfocado al estudio del proceso de Incineración Electroquímica (IE) de Compuestos Fenólicos, utilizando Diamante Dopado con Boro (*BDD*, *Boron Doped Diamond*). Los resultados obtenidos permitieron contribuir al entendimiento de aspectos fundamentales involucrados en la electroquímica del BDD y que pueden ser aprovechados para aumentar su potencial de oxidación, haciendo uso de la reacción de reducción electroquímica. El proyecto fue realizado en colaboración con el **Dr. Luis Miguel Apátiga Castro** del Centro de Física Aplicada (*CFATA*), UNAM, campus Juriquilla y la Universidad de Barcelona (*UB*), Departamento de Química-Física-laboratorio de Electroquímica de Materiales, dirigido por el **Dr. Enric Brillas e Ignacio Sirés**. El trabajo fue dirigido por el **Dr. Yunny Meas Vong** y co-dirigido por la **Dra. Erika Bustos**, del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (*CIDETEQ*).

Abstract

The main problem in waste water decontamination is the varied chemical composition of the effluent to be treated. If it includes organic compounds that are toxic and of a bio-refractory nature (*phenolic compounds*, among others), only two types of processes can be applied: *destructive and non-destructive*. Within the first category, the *Electrochemical Incineration* (EI), using Boron Doped Diamond (BDD) as anode, is applied having as the main objective the mineralization of any toxic contaminant up to CO_2 and water. To prevent the environmental impact, as well as the risk to human health, derived from the inadequate disposal of liquid residues proceeding from the hydrocarbon industry containing phenol, in this thesis the EI using Ti/BDD is evaluated in highly complex aqueous matrices: W*ater Produced* and *Spent Caustic* Mixtures. *Considering* that the electrochemical performance of a BDD anode can be affected by different operation variables (pH, J/E and supporting electrolyte), and especially, given the history of the electrode, in this thesis, we demonstrate that: *i*) the surface of C-sp^3 in BDD is successfully activated applying an anodic current density corresponding to a sufficient and high interfacial potential where the $^{\bullet}$OHs are electro-generated. *Considering* that during the Electrochemical Oxidation (EO) of the water over a BDD anode, different oxygen reactive species are formed, in this thesis we demonstrate that: *ii*) O_2 and H_2O_2, are reduced electrochemically to $^{\bullet}\mathbf{OH_c}$, proving the special role of counter-electrode material: Pt>C-sp^2> SS-304>Ti. *Considering* that the EI with BDD has not been applied in the treatment of highly complex matrices, in this thesis we demonstrate: *iii*) the technical viability of using a BDD anode in the treatment of spent caustic, developing a new electrochemical process for its treatment.

Resumen

El principal problema en la descontaminación de aguas residuales, es la variada composición química del efluente a tratar. Si ésta incluye compuestos orgánicos de carácter tóxico y naturaleza biorefractaria (*compuestos fenólicos*, entre otros), tan solo dos tipos de procesos pueden ser aplicados: *Destructivos y No destructivos*. Dentro de la primera categoría, la *Incineración Electroquímica* (IE), utilizando BDD (Diamante Dopado con Boro) como ánodo, es aplicada teniendo como objetivo principal la mineralización de cualquier contaminante tóxico hasta CO_2 y agua. Para prevenir el impacto ambiental ocasionado al medio ambiente, así como el riesgo a la salud humana, derivado de la inadecuada disposición de residuos líquidos de tipo fenólico procedentes de la industria de los hidrocarburos, en ésta tesis la IE utilizando Ti/BDD es evaluada en matrices acuosas altamente complejas: agua residual (*water produced*) y sosa gastada (*spent caustic*). *Considerando* que el desempeño electroquímico de un ánodo de BDD, puede ser afectado por diferentes variables de operación (pH, J/E y electrolito soporte), y de forma especial, por la historia del electrodo, en ésta tesis, demostramos que: *i*) la superficie de C-sp^3 en BDD es activada exitosamente aplicando una densidad de corriente anódica correspondiente a un suficiente y alto potencial interfacial donde los $^{\bullet}$OHs son electrogenerados. *Considerando* que durante la OE (Oxidación Electroquímica) del agua sobre un ánodo de BDD, diferentes especies reactivas de oxígeno, son formadas, en ésta tesis demostramos que: *ii*) O_2 y H_2O_2, son reducidos electroquímicamente a $^{\bullet}\mathbf{OH_c}$, evidenciando el especial papel del material de contra-electrodo: Pt>C-sp^2> SS-304>Ti. Considerando que la OE con BDD, no ha sido aplicada en el tratamiento de matrices altamente complejas, en esta tesis, iii) demostramos la factibilidad técnica del uso de un ánodo de BDD en el tratamiento de sosa gastada, desarrollando un *nuevo proceso* electroquimico para su tratamiento.

Éste trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ),

bajo la dirección de:

Asesor: Dr. Yunny Meas Vong

Co-Asesor: Dra. Erika Bustos

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Subdirector de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de Grado del alumno ALEJANDRO MEDEL REYES, una vez leída y revisada la Tesis **"INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN MATRICES COMPLEJAS"**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 22 del mes de Julio del año dos mil Trece

Dr. Marco Antonio Quiroz Alfaro
Presidente

Dr. Luis Miguel Apátiga Castro
Secretario

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
Vocal

Dra. Erika Bustos Bustos
Vocal

Dr. Yunny Meas Vong
Vocal

INDÍCE DE CONTENIDO

Página

1. INTRODUCCIÓN 10

2. MARCO TEÓRICO 11

2.1. Oxidación Avanzada Vía Electroquímica 11

2.2. Mecanismos de Oxidación Electroquímica en Electrodos Áctivos y No activos 13

Referencias 16

3. ANTECEDENTES 18

3.1. Oxidación Electroquímica de Fenol en Muestras Sintéticas 18

3.1.1. Conversión Electroquímica (Ánodos Activos) 18

3.1.2. Incineración Electroquímica (Ánodos No Activos) 20

3.1.2.1. Diamante Dopado con Boro 22

3.1.3. Análisis comparativo con Electrodos Activos y No Activos 23

3.2. Oxidación Electroquímica de Fenol en Matrices Complejas 26

3.3. Efecto del Cátodo en el Proceso de Oxidación Electroquímica 29

Referencias 32

4. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS 34

4.1. Justificación 34

4.2. Hipótesis 35

4.3. Objetivo General 35

4.4. Objetivos Específicos 35

5. CAPÍTULO I: ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE C-SP^3 EN DIAMANTE DOPADO CON BORO 36

5.1. Introducción 37

5.2. Metodología Experimental 38

5.2.1. Determinación de la Densidad de Corriente 38

5.2.2. Determinación del Tiempo de Polarización 40

5.3. Resultados y Discusiones 40

5.3.1. Determinación de la Densidad de Corriente 40

5.3.2. Determinación del Tiempo de Polarización 45

Conclusiones 47

Referencias 48

6. CAPÍTULO II: EFECTO DEL MATERIAL DE CÁTODO EN LA PRODUCCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO 50

6.1. Introducción *51*

6.2. Metodología Experimental *55*

6.2.1. Reactivos *55*

6.2.2. Materiales y Equipos *55*

6.2.3. Procedimiento *56*

6.3.3.1. Selección del Medio de Reacción. *56*

6.3.3.2. Selección de la Concentración de Fenol. *56*

6.3.3.3. Selección del Material de Contra-electrodo. *56*

6.3.3.4. Electrolisis de Fenol. *57*

6.3.3.5. Análisis del Radical $^{\bullet}OH_c$ por Reducción Electroquímica de O_2 y H_2O_2. *57*

6.3. Resultados y Discusión *58*

6.3.1. Selección del Medio de Reacción. *58*

6.3.2. Selección de la Concentración Fenol. *60*

6.3.3. Selección del Contra-electrodo. *62*

6.3.3.1. Análisis por Voltamperometría Lineal. *62*

6.3.3.2. Electrolisis de Fenol *62*

6.3.3.3. Efecto del Contra-electrodo en la Producción del Radical $^{\bullet}OH_c$. *63*

Conclusiones *71*

Referencias 71

7. CAPÍTULO III: INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADA AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERIA 74

7.1. Introducción 75

7.2. Metodología Experimental 76

7.2.1. Caracterización de la Muestra Inicial 76

7.2.2. Pretratamiento de la Muestra 76

7.2.3. Incineración Electroquímica con Diamante Dopado con Boro. 76

7.2.4. Electrolisis con Sistema Foto-Electro-Fenton. 77

7.3 Discusión de Resultados 77

7.3.1. Caracterización de la Muestra Inicial 77

7.3.2. Caracterización de la Muestra Pretratada 77

7.3.3. Electrolisis con Diamante Dopado con Boro 78

7.3.4. Electrolisis con el Sistema Foto-Electro-Fenton 80

Conclusiones 81

Referencias 81

8. CAPÍTULO IV: INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SOSAS GASTADAS 83

8.1 Introducción 84

8.2. Procedimiento Experimental 87

8.2.1. Reactivos 87

8.2.2. Equipos 88

8.2.3. Procedimientos Analíticos 88

8.2.3.1. Caracterización de las Sosas Gastadas. 88

8.2.3.2. Tratamiento Electroquímico. 89

8.3. Resultados 91

8.3.1. Caracterización de las Sosas Gastadas. 91

8.3.2. Tratamiento Electroquímico. 95

Conclusiones 101

Referencias 101

Capítulo V: CONCLUSIONES GENERALES 105

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

OE	Oxidación Electroquímica
IE	Incineración Electroquímica
CO2	Dióxido de Carbono
MOx	Electrodos de Óxidos Métalicos
$^{\bullet}OH$	Radical Hidroxilo
$^{\bullet}OH_a$	Radical Hidroxilo Procedente del Ánodo
$^{\bullet}OH_c$	Radical Hidroxilo Procedente del Cátodo
J	Densidad de Corriente
E	Potencial
O_2	Oxígeno
H_2O_2	Peróxido de Hidrógeno
GDL	Cátodos de Difusión de Oxígeno
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
AhL^{-1}	Carga Eléctrica Específica
CE	Eficiencia de Corriente
DQO	Demanda Quimica de Oxìgeno
COT	Carbono Orgánico Total
ACE	Eficiencia de Corriente Aparente
ICE	Eficiencia de Corriente Instántanea

1. Introducción.

Los *fenoles* son compuestos aromáticos conteniendo uno o más grupos hidroxilo unidos al anillo aromático y producidos como residuos en una gran variedad de industrias, incluyendo refinerías de petróleo, colorantes, plásticos, industria de la pulpa y papel, industrias farmacéuticas, y manufactura de pegamentos entre otras [1-3]. Una concentración de fenol en el orden de *5-25 mg* L^{-1}, es tóxica tanto para la vida acuática como para los humanos [4, 5]. Atendiendo a esta problemática, los límites máximos permisibles para descargas de efluentes residuales conteniendo fenol varían entre *0.5-1.0 mg* L^{-1} [5] y en caso de incidencia en agua de consumo humano, la unión Europea (*EU*), en su directiva 80/778/EC marca un límite máximo permisible *<0.0005 mg* L^{-1} para fenoles en forma total [4] dado que el consumo de agua conteniendo estos compuestos puede inducir al cáncer o a la muerte directa [6]. La elevada peligrosidad de éste contaminante tanto para la vida acuática como humana ha hecho que el fenol y algunos compuestos fenólicos sean considerados como contaminantes prioritarios de acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*EPA, Environmental Protection Agency*) [4, 5].

Entre los métodos aplicados en tratamiento de aguas residuales para la eliminación de fenol, destacan los métodos destructivos [6-9] y no destructivos [4, 5, 10-14]. En ésta última categoría, procesos fisicoquímicos como la extracción con solventes y adsorción con carbón activado [10] son aplicados de manera común, sin embargo como principal desventaja, se tiene que únicamente involucran la trasferencia del contaminante de una fase a otra con el subsecuente problema de disposición [15]. Con respecto a los métodos destructivos, la oxidación biológica es el proceso de mayor aplicación, pero entre las principales desventajas que presenta, se tiene que es un proceso muy sensible a los parámetros de operación como son pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica [16-19]. Cuando los fenoles se encuentran presentes, actúan precipitando proteínas de donde se deduce su poder germicida y toxicidad [20], por tal motivo, los efluentes que contienen este tipo de compuestos, no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales. Los fenoles no son degradados a una concentración *>200 mg* L^{-1} [14] y los microorganismos son completamente desactivados a una concentración *> 3,000 mg* L^{-1} [4]. Además cuando las descargas industriales, no cumplen con los lineamientos ambientales establecidos debido a la baja o nula eficiencia del proceso empleado, los fenoles remanentes pueden combinarse con el cloro en tratamientos posteriores induciendo a la formación de Compuestos fenil-policlorados que son más tóxicos y más resistentes a la biodegradación que el mismo fenol [21]. Otra desventaja que presentan algunos métodos destructivos es que la degradación de fenol puede llevarse a cabo exitosamente mientras que la degradación de los subproductos de reacción son más difíciles de degradar [8]. Como una alternativa al tratamiento de compuestos tóxicos y bio-refractarios, surgen los Procesos de Oxidación Avanzada (*POAs*) [22-24], los cuáles poseen como característica común, la generación del radical hidroxilo ($^{\bullet}OH$), especie altamente oxidante, cuyo potencial de oxidación (*2.8 V vs. ENH*) [25-27], permite la degradación de los contaminantes, transformándolos en especies inocuas [28-29]. Los POAs, abarcan procesos como ozono (O_3) en medio alcalino, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y su combinación con luz ultravioleta (UV), (UV/H_2O_2 y UV/O_3), así como los procesos Fenton (asistidos química o electro-químicamente, con o sin luz), la fotocatálisis heterogénea/homogénea [30-33], y los tratamientos electroquímicos [27]. Considerando las

ventajas y desventajas de cada tecnología, algunos autores [34, 35] han propuesto la combinación de POAs con procesos biológicos, asumiendo que la aplicación de los POAs en etapas de pre-tratamiento, puede ser potencialmente justificada si los productos intermediarios resultantes son fácilmente degradados por microorganismos en un tratamiento biológico posterior. En este sentido se ha demostrado que el uso de POAs con O_3, H_2O_2 y luz UV, seguidos de un proceso biológico, representa una oportunidad para aumentar el grado de biodegradabilidad de efluentes altamente tóxicos y bio-refractarios [15]. A su vez la combinación de procesos electroquímicos y fotoquímicos acoplados a sistemas biológicos también ha sido propuesta [36]. Aunque el resultado de dichos acoplamientos puede resultar satisfactorio, es conveniente considerar que la estrategia de acoplar estos sistemas no es una solución universal. Estudios químicos, biológicos y cinéticos deben llevarse a cabo siempre para toda clase de compuestos y aguas residuales con el fin de asegurarse de que el proceso de pre-tratamiento favorece su compatibilidad con un tratamiento biológico posterior [36]. Por otro lado los procesos electroquímicos han demostrado ser una excelente herramienta que dependiendo del material utilizado como electrodo, pueden promover la completa mineralización del contaminante hasta CO_2 y agua, de forma directa (*oxidación electroquímica, OE*) o indirecta (*sistemas Fenton*). Aunque los sistemas Fenton asistidos electroquímicamente son una excelente opción, la formación de complejos con intermediarios formados durante el proceso de mineralización, hace que ésta aplicación, solo resulte en bajos niveles de mineralización [37]. Es necesario resaltar, que aunque las tecnologías listadas anteriormente, pueden presentar algunas desventajas, su aplicación, es basada en requerimientos particulares. De acuerdo a lo anterior, si el objetivo es la mineralización total del contaminante, un proceso de OE pudiera resultar una opción más favorable.

2. Marco Teórico

2.1. Oxidación Avanzada Vía Electroquímica

Dentro de la categoría de procesos destructivos, la tecnología electroquímica ha demostrado ser una excelente opción en el tratamiento de matrices complejas, conteniendo compuestos orgánicos altamente tóxicos. Dichos compuestos, en su mayoría son de carácter aromático y forman parte de una clasificación muy generalizada y referenciada bajo el nombre de compuestos recalcitrantes o naturaleza biorefractaria, debido a su analogía con materiales cerámicos, cuya resistencia a algunas condiciones de operación es muy conocida. Dentro de las principales ventajas que la tecnología electroquímica ofrece en comparación con procesos convencionales, se encuentran *a*) *versatilidad*, ya que es posible realizar oxidaciones o reducciones, tanto directas como indirectas, de soluciones concentradas o diluidas del contaminante; *b*) *automatización*, puesto que las variables eléctricas usadas (corriente y potencial) son fácilmente manejables para el control y la adquisición de datos; *c*) *compatibilidad con el ambiente*, debido a que el principal reactivo utilizado es el electrón y, generalmente, no es necesaria la inclusión de otras especies y *d*) *ausencia tanto de la utilización de reactivos como de la presencia de lodos* [36]. La tecnología electroquímica aplicada en el tratamiento de aguas residuales, puede tener diferentes vertientes, entre las cuáles se encuentra la OE y ésta puede ser clasificada en: *conversión e IE* [38]. La primera es entendida como una oxidación parcial o selectiva de los contaminantes resultando en la generación de subproductos biocompatibles (*ácidos*

orgánicos). En este enfoque solo una destrucción parcial es alcanzada y el proceso puede ser susceptible de un acoplamiento posterior, por ejemplo a un proceso biológico (Ec. 1). Con respecto a la IE (*oxidación total*), ésta permite la mineralización del contaminante hasta dióxido de carbono y agua (Ec. 2).

No biocompatibles → biocompatibles + microrganismos → CO_2 + Biomasa Ec. 1

$R + M(^{\bullet}OH) \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^-$ Ec. 2

Una de las principales características que hace posible la clasificación anterior está centrada en la naturaleza del material utilizado como electrodo y su correspondiente sobre-potencial para la reacción de evolución de oxígeno (η-O_2). Como regla general, si él η-O_2 es bajo, dicha reacción, puede ser favorecida sobre el proceso de oxidación, dando como resultado un proceso de conversión electroquímica, por tal motivo, materiales con alto η-O_2 son preferidos con el objetivo de llevar a cabo el proceso de mineralización de una forma eficiente. Entre los materiales anódicos más utilizados en el área de oxidación electroquímica, se encuentran Pt, IrO_2, RuO_2, SnO_2, PbO_2, y BDD [36, 39, 40], siendo el BDD, el material con mayor η-O_2 y más ampliamente investigado en la eliminación electroquímica de contaminantes [41]. En la **FIGURA 1**, el valor del η-O_2 para la reacción de evolución de cada uno de éstos materiales es presentado.

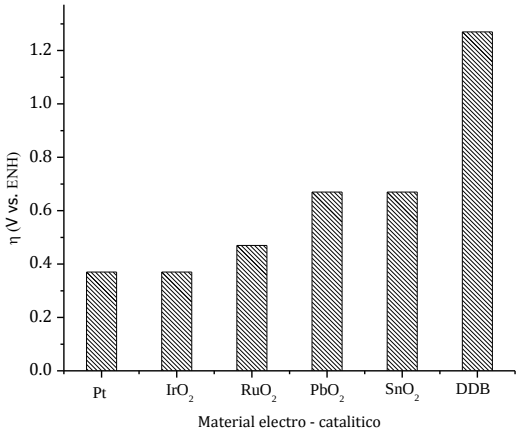


FIGURA 1. η-O_2 de ánodos utilizados en OE. Los valores son expresados tomando como base el potencial termodinámico 1.23 vs ENH para Pt. Condiciones: Electrolito soporte, Ácido Sulfúrico (*H_2SO_4*) 0.5 M.

El grafico fue construido, tomando como referencia los límites anódicos obtenidos en H_2SO_4 0.5 M [42]. Podemos observar que los materiales con menor η-O_2 corresponden a Pt, IrO_2 y RuO_2 con valores de 0.37, 0.37 y 0.47 respectivamente. Por el contrario un mayor η es observado con electrodos como PbO_2, SnO_2 y Ti/BDD con valores de 0.67, 0.67 y 1.27 respectivamente. De acuerdo a lo anterior materiales como Ti/SnO_2-Sb, Ti/PbO_2 y BDD representan los candidatos más idóneos en un proceso de IE. Entre éstos, en los últimos años, el BDD, ha ganado gran aceptación debido a la generación de $^{\bullet}OH$ químicamente activos [43-45], los cuales son generados en la zona interfacial a través del proceso de

oxidación del agua (Ec.3), permitiendo la degradación del contaminante y de los subproductos de reacción hasta CO_2 y agua (Ec.4) [38, 44, 46, 42].

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 3}$$

$$R + M({}^{\bullet}OH) \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 4}$$

Entre las características que ofrece el BDD, también se encuentran una alta estabilidad tanto química como electroquímica, alta conductividad térmica y dureza extrema, así como un amplio intervalo de potencial electroquímico tanto en medios acuosos como no acuosos [47]. Aunque el diamante es un material extremadamente duro, su uso en electroquímica hace necesario: i) dopado. Siendo B, N y P, los elementos más ampliamente estudiados, y ii) depósito sobre un sustrato, siendo Si, Nb, Ta, Mo, W y Ti, los sustratos más comunes y siendo Ti, el sustrato "idóneo" para aplicación en campo, considerando su resistencia mecánica y bajo costo.

2.2. Mecanismos de Oxidación Electroquímica en Electrodos Activos y No Activos

Los mecanismos de reacción en un proceso de OE que conllevan a la conversión e IE han sido ampliamente estudiados y han sido establecidos considerando el desempeño electrocatalítico de los materiales utilizados. En este sentido los materiales utilizados como ánodos, han sido clasificados en *Activos y No Activos* [38]. La denominación Activos, es otorgada a electrodos de Pt y algunos electrodos MO_x como IrO_2 y RuO_2, haciendo referencia a la baja disponibilidad química de ${}^{\bullet}OH$ (*quimi-sorbidos*), y aún bajo η-O_2, favoreciendo el proceso de conversión electro-química, mientras que la denominación de No Activos es aplicada a electrodos de Ti/SnO_2-Sb, Ti/PbO_2 y X/BDD (*X = Si, Nb, Ta, Mo, W y Ti*) con un alto η-O_2, con ${}^{\bullet}OH$ *químicamente disponibles* como en el caso del BDD dando lugar al proceso de IE. En la **FIGURA 2**, el mecanismo de oxidación electroquímica [38] para *óxidos metálicos*, es presentado en forma generalizada considerando la naturaleza del material evaluado.

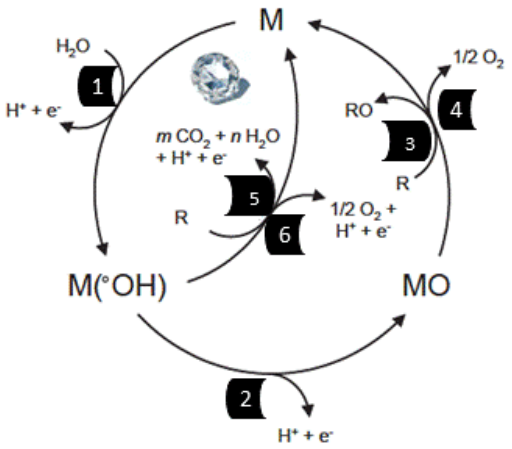


FIGURA 2. Mecanismo general de OE en ánodos activos y no activos [38].

Aquí una imagen de diamante es colocada solo para mostrar, el caso "ideal" donde los radicales no interactúan con la superficie del electrodo. Considerando lo anterior, la primera reacción ocurrida sobre la superficie del electrodo, es la oxidación de las moléculas de agua (Ec. 5), induciendo a la formación de $^{\bullet}OH$.

$$M + H_2O \rightarrow M(^{\bullet}OH) + H^+ + e^- \qquad \text{(Ec. 5)}$$

Una vez que los $^{\bullet}OH$ son electro-generados, la reactividad química o electroquímica que los $^{\bullet}OH$ tengan, dependerá fuertemente del material utilizado como electrodo. Con electrodos "Activos" hay una fuerte interacción entre el electrodo (M) y los $^{\bullet}OH$. Aquí los $^{\bullet}OH$ pueden interactuar con el ánodo, formando sitios con un estado de oxidación superior, MO (Ec. 6).

$$M(^{\bullet}OH) \rightarrow MO + H^+ + e^- \qquad \text{(Ec. 6)}$$

En electrodos activos, el par redox MO/M actúa como un mediador en la oxidación de orgánicos (Ec. 7)

$$MO + R \rightarrow M + RO^- \qquad \text{(Ec. 7)}$$

Sin embargo dicha reacción está en competencia con la reacción de evolución de oxígeno, la cual es debida a la descomposición de sitios con estados de oxidación superior (Ec. 8).

$$MO \rightarrow M + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad \text{(Ec. 8)}$$

La reacción oxidativa, vía MO/M, Ec. 7, puede ser mucho más selectiva que la reacción que implica los $^{\bullet}OH$. Por otro lado con electrodos "No Activos" existe una débil interacción entre los $^{\bullet}OH$ y la superficie del electrodo. En este caso la oxidación de los orgánicos es mediada por los $^{\bullet}OH$ (Ec. 9) y puede resultar en la oxidación completa del contaminante (IE).

$$M(^{\bullet}OH) + R \rightarrow M + mCO_2 + n H_2O + H^+ + e^- \qquad \text{(Ec. 9)}$$

En la ecuación anterior, R es la fracción de un compuesto orgánico. La reacción, está en competencia con la formación de $^{\bullet}OH$ y su interacción (mediante la formación de H_2O_2 como intermedio) para formar oxigeno (Ec. 10), sin ninguna participación de la superficie del ánodo.

$$M(^{\bullet}OH) \rightarrow M + \tfrac{1}{2} O_2 + H^+ + e^- \qquad \text{(Ec. 10)}$$

Un electrodo No Activo no participa en la reacción anódica y no provee sitios activos catalíticos para la adsorción de reactantes y o productos del medio acuoso. Por ésta razón, los $^{\bullet}OH$ producidos en el proceso de oxidación del agua son subsecuentemente implicados en la oxidación de orgánicos, permitiendo su completa mineralización [46]. De acuerdo al mecanismo de reacción anterior, la actividad electro-química (*relacionada al η para la evolución de oxigeno*), y la reactividad química (*tasa de oxidación de orgánicos con $^{\bullet}OH$ electrogenerados*) de los $^{\bullet}OH$ adsorbidos está fuertemente ligada a la fuerza de interacción del complejo M-$^{\bullet}OH$. Como regla general entre más débil es la interacción de los $^{\bullet}OH$ con la superficie del electrodo más alta es la reactividad del ánodo para la

oxidación de orgánicos (*reacción química rápida*). Aunque el mecanismo anterior describe de forma general las diferentes rutas de reacción que pueden inducir a un proceso de conversión o IE, en la práctica diferentes consideraciones deben ser tomadas en cuenta. Con respecto al uso del BDD, el mecanismo de reacción que conlleva al proceso de IE es algo complejo e implica la participación de diferentes especies oxidantes las cuáles pueden ser generadas bajo condiciones específicas de operación. Entre las principales especies oxidantes generadas en el proceso de IE utilizando BDD, se encuentran radicales $^{\bullet}OH$, O_3, H_2O_2. A su vez, dependiendo de la composición iónica (sulfatos, fosfatos o carbonatos) algunas otras especies tales como el ácido peroxodisulfurico ($H_2S_2O_8$), el ácido peroxodifosforico ($P_2O_8^{-4}$) y el percarbonato ($C_2O_6^{-2}$) son formadas [42, 44]. Dichas especies pueden contribuir al proceso de IE, sobre todo en las últimas etapas de la reacción, donde el proceso presenta limitaciones por transferencia de masa. El mecanismo que conlleva a la formación de O_3 y H_2O_2 [44], utilizando BDD, establece que una vez que los $^{\bullet}OH$ son electro-generados (Ec. 11), éstos pueden seguir 4 vías diferentes: oxidación del electrolito soporte, formación de H_2O_2 (Ec. 12), producción de O_3 (Ec. 13) y corrosión del sustrato (Ec.14).

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \qquad \text{(Ec. 11)}$$

$$^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(Ec. 12)}$$

$$^{\bullet}O + O_2 \rightarrow O_3 \qquad \text{(Ec.13)}$$

$$C_{sp}^3 + 2{}^{\bullet}OH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2\,e^- \qquad \text{(Ec. 14)}$$

Aunque cada una de las especies anteriores puede participar en el proceso de IE, su potencial de oxidación es bajo y su formación depende de las condiciones de operación.

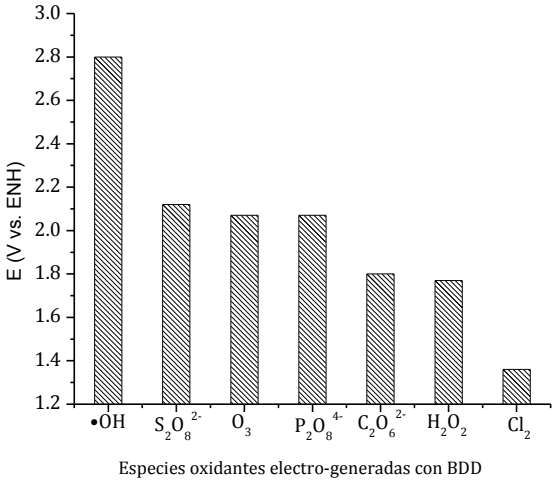


FIGURA 3. Especies oxidantes generadas mediante el uso de un electrodo de BDD durante un proceso de incineración electroquímica.

La **FIGURA 3**, muestra el potencial de oxidación de las principales especies generadas durante un proceso de OE con BDD. Como se puede observar la principal

especie oxidante es el radical $^{\bullet}OH$. Sin embargo la formación de ésta especie puede ser dependiente del tratamiento superficial del material utilizado como electrodo. Ha sido demostrado que durante el proceso de síntesis del diamante (*C-sp*^{3}), impurezas de grafito (*C-sp*^{2}) pueden ser generadas afectando la electro-química del BDD [48]. Lo anterior es de suma importancia para el presente trabajo considerando los múltiples resultados experimentales publicados en los últimos años (*2003-2012*), donde el principal enfoque de investigación ha sido la evaluación del desempeño electroquímico del BDD en función de diferentes parámetros de operación, sin considerar la importancia de la activación superficial de las superficies de *C-sp*^{3} [49, 50]. Otro aspecto de interés en el presente trabajo, está relacionado con la reacción catódica. Ha sido inferido en trabajos aislados que especies como O_2 [51, 52] y H_2O_2 [53] pueden ser reducidas en el contra-electrodo, induciendo a la generación de $^{\bullet}OH$ [51-53]. De acuerdo a lo anterior y considerando la complejidad que representa el establecimiento de un *mecanismo de reacción* en el tratamiento de matrices complejas con BDD, la importancia de la investigación realizada en la presente TESIS DOCTORAL, es resumida en tres aspectos fundamentales: *a) Activación de superficies de C-sp*^{3}*, b) evaluación de la generación de* $^{\bullet}OH$ *por reducción electroquímica de* O_2 *y* H_2O_2 *y c) efecto de la composición química sobre el desempeño electroquímico del BDD en el tratamiento de compuestos fenólicos en una matriz compleja* (muestras procedentes de refinería, agua residual y sosas gastadas).

El trabajo desarrollado en esta tesis, es un primer paso en la evaluación del desempeño electroquímico del BDD en el tratamiento de una matriz compleja cuyo mecanismo de reacción puede ser significativamente alterado, dando lugar a múltiples rutas de reacción, que no pueden ser comparables en la destrucción electroquímica de un compuesto modelo. *Los estudios realizados, forman parte de un proyecto global, cuyo objetivo final es la IE de sosas gastadas en muestras procedentes de la industria de los hidrocarburos y el escalamiento potencial del proceso desarrollado*.

Referencias

[1]. Y. Yavuz and A. S.Koparal, *Journal of Hazardous Materials*, **B136** (2006) 296.
[2]. Ya-qiong Wang, Bin Gua and Wen-lin Xua, *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 1159.
[3]. Efthalia Chatzisymeon, Stéphane Fierro, Iasson Karafyllis, Dionissios Mantzavinos, Nicolas Kalogerakis and Alexandros Katsaounis, *Catalysis Today* **151** (2010) 185.
[4]. Hong Jiang, Ying Fang, Yao Fu and Qing-Xiang Guo, *Journal of Hazardous Materials*, **B101** (2003) 179.
[5]. Yanhe Han, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, Chunyue Cui and Yazhi Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299** (2006) 766.
[6]. Alper Nuhoglu and Beste Yalcin, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 1233.
[7]. Hongzhu Ma, Xinhai Zhang, Qingliang Ma and Bo Wang, *Journal of Hazardous Materials*, **165** (2009) 475.
[8]. Yongjun Liu, *Journal of Hazardous Materials* **168** (2009) 992.
[9]. Alejandro Medel, Erika Bustos, Karen Esquivel, Luis A. Godínez, and Yunny Meas, *International Journal of Photoenergy*, **12** (2012) 1.
[10]. Iveth Serna, Jesús Torres and Bibian Hoyos, *DYNA* (2003) 25.
[11]. H. Polat, M. Molva and M. Polat, *Int. J. Miner. Process*, **79** (2006) 264.
[12]. A. Bódalo, J.L. Gómez, M. Gómez, G. León, A. M. Hidalgo and M.A. Ruíz, *Desalination*, **223** (2008) 323.

[13]. A.V. Radushev, A.V. Plotnikov and V.N. Tyryshkina, *Theorical Foundations of Chemical Engineering*, **42**, (2008) 781.
[14]. Xiaogang Hao, Mark Pritzker and Xianshe Feng, *Journal of Membrane Science*, **335** (2009) 96.
[15]. Tatiana Rodríguez, Diego Botelho and Eduardo Cleto, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, **46** (2008) 24.
[16]. Vidal, A., *En: Ingeniería Química*, **375** (2001) 161.
[17]. Coz, A. and Villaseñor, J., *En: Ingeniería Química*, **358** (2003) 104.
[18]. Quezada, Maribel and Buitrón, Germán, *AIDIS. Consolidación para el desarrollo*, (1996) 1.
[19]. César Augusto Jaramillo Páez and Gonzalo Taborda Ocampo, *Revista Universidad de Caldas*, (2006) 71.
[20]. Pilar Islas A.; Jaime Valenzuela B.; Mauricio Jerardino S. and Horst Mayer S, *Rev. Chil. Pediatr*. **58** (1987) 402.
[21]. Edison Gil Pavas, Marianela Cabrera Limpias and Sergio Alejandro Jaramillo Jiménez, *Universidad Eafit*, **39** (2003) 60.
[22]. C.P. Huang, Ch Dong and Z. Tang, *Waste Management*. **13** (1993) 361.
[23]. W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol*., **21** (1987) 224.
[24]. W.H. Glaze, J.W. Kang and D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol*., **9** (1987) 335.
[25]. O.R. Legrini, E. Oliveros and A.M. Braun, *Chem. Rev*., **93** (1993) 671.
[26]. Skoog, D. and West, D., *Fundamentals of analytical chemistry*, Ed. Holt, Rinehart and Winston, New York, (1963) 767.
[27]. Peiró Muñoz Ana M., *Tesis doctoral* (2003) 19.
[28]. Matthews, R., *Journal of Catalysis*, **111** (1987) 264.
[29]. Doménech X., Jardin W.F. and Litter M., *Red CYTED VIII-G*, (2001) 3.
[30]. Augugliaro V., Palmisano L. and Sclafania. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **16** (1998) 89.
[31]. Dumitriu D., Baily A.R., Bailif C. and Rones P., *Applied Catalysis B: Environmental*, **25** (2002) 83.
[32]. Edison Gil Pavas, *Revista universidad eafit*, **127** (2002) 59.
[33]. Jorge-Enrique Forero, Olga-Patricia Ortiz and Fabian Rios, *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, **3** (2005) 1.
[34]. J. P. Scott and D. F. Ollis, *Environmental Progress*, **14** (1995) 88.
[35]. Tabrizi F. B. and M. Mehravar, *Journal of Environmental Science and Health, Part A.*, **39** (2004) 3029.
[36]. Víctor M. Sarria, Sandra Parra, Ángela G. Rincón, Ricardo A. Torres and César Pulgarín, *Revista colombiana de química*, **34** (2005) 2.
[37]. Brillas, E.; Sirés, I. and Oturan, M. A. *Chem. Rev*., **109** (2009) 6570
[38]. Ch. Comninellis, *Electrochem. Acta*, **39** (1994) 1857.
[39]. A. Martínez-Huitle and Sergio Ferro, *Chem. Soc. Rev*., **35** (2006) 1324.
[40]. Alexander Kraft, *Int. J. Electrochem. Sci*., **2** (2007) 355.
[41]. Carlos A. Martínez-Huitle and Marco A. Quiroz Alfaro, *J. Environ. Eng. Manage*., **18** (2008) 155.
[42]. Guohua Chen, *Separation and Purification Technology*, **38** (2004) 11.
[43]. Gandini D., Mahe E. and Comninellis Ch., *Journal of applied electrochemistry*, **30** (2000) 1345.
[44]. Michaud P. A., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. and Comninellis Ch., *Journal of applied electrochemistry*, **33** (2003) 151.
[45]. Zhi J. F., Wang H. B. Nakashima T., Rao Tata N. and Fujishima A., *J. phys. Chem.*, **107** (2003) 13389.
[46]. B. Marselli, J. García-Gómez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis; *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) 79.
[47]. Marco Antonio Quiroz Alfaro and Uriel A. Martínez Huitle, *Ingenierías*, **9** (2006) 37.
[48]. Peter K. Bachmann, Dieter Leers and Hans Lydtin, *Diamond and Related Material*, **I** (1991) 1.
[49]. A.M. Polcaro, P.C. Ricci, S. Palmas, F. Ferrara and A. Anedda, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2073.
[50]. Alessandra V. Diniz , Neidenêi G. Ferreiraa, Evaldo J. Corata and Vladimir J. Trava-Airoldia, *Materials Research*, 6 (2002) 57.
[51]. Jean-Marc Noël, Alina Latus, Corinne Lagrost, Elena Volanschi, and Philippe Hapiot, *J. Am. Chem.Soc*. **134** (2012), 2835.
[52]. Zhang Bo-Tao, Zhao Li-Xia and Lin Jin-Ming, *Journal of Environmental Sciences*, **20** (2008) 1006.
[53]. Koreyoshi Imamura, Yoichiro Tada, Hirohumi Tanaka, Takaharu Sakiyama, and Kazuhiro Nakanishi1, *Journal of Colloid and Interface Science*, **250** (2002) 409.

3. Antecedentes

La elevada toxicidad y naturaleza recalcitrante del fenol ha hecho que éste contaminante sea considerado como compuesto modelo y objeto de numerosas investigaciones debido al riesgo ambiental que éste representa. De acuerdo a lo anterior, su destrucción electroquímica, bajo condiciones de evolución simultánea de oxígeno, utilizando ánodos *Activos* y *No Activos* ha sido realizada en diferentes investigaciones teniendo como principales enfoques de evaluación, *a)* actividad electroquímica y estabilidad de los materiales anódicos y *b)* síntesis y caracterización de nuevos materiales.

Aquí, un análisis de los principales trabajos reportados en la OE de fenol es presentado, tomando como base el carácter Activo o No Activo de los materiales utilizados. Dicho criterio ha sido seleccionado por ser la base que direcciona cualquier mecanismo de OE, tanto en la modalidad de conversión como de IE. Especial atención es puesta en los trabajos realizados sobre la electroquímica del BDD y su aplicación en el proceso de IE de fenol tanto en muestras sintéticas como en muestras reales. Debido a que la eficiencia de un proceso de IE con BDD, depende fundamentalmente de la generación del radical $^{\bullet}OH$ y que dicha producción puede ser influenciada por el estado superficial del material utilizado, la importancia de la activación superficial es enfatizada. A su vez, considerando, que durante la producción del radical $^{\bullet}OH$ con BDD, múltiples reacciones de óxido-reducción pueden ocurrir, un análisis de los principales materiales utilizados como cátodos en un proceso de incineración electroquímica es presentada, evidenciando la limitada información existente en el área de reducción electroquímica y la importancia que ésta representa en la incineración de compuestos orgánicos.

3.1. Oxidación Electroquímica de Fenol en Muestras Sintéticas.

3.1.1. Conversión Electroquímica (Ánodos Activos).

Uno de los principales materiales utilizados en la OE de fenol en la modalidad de *conversión electroquímica* es el Pt (*formación de* PtO_x). Estudios realizados por Comninellis y C. Pulgarín, 1991[1], demostraron que el fenol puede ser oxidado sobre una superficie de Pt, sin embargo los intermediarios generados en términos de COT (*Carbono Orgánico Total*) son difíciles de oxidar. Fue observado que durante la electrolisis, una película polimérica es generada bloqueando la superficie del electrodo, facilitando su desactivación. La formación de dicha película fue dependiente de las condiciones experimentales, indicando que para pH alcalino (pH>9), baja densidad de corriente (<30 $mAcm^{-2}$), alta temperatura (>50°C) y alta concentración de fenol (50 mmol dm^{-3}), favorecen su formación. Contrariamente en medio ácido el fenol fue más fácilmente degradado y la formación de la película fue inhibida. A su vez, los autores demostraron que la conversión química de fenol sobre una superficie de Pt, ocurre en 2 pasos: *a*) formación de intermediarios de tipo aromático (hidroquinona, catecol, benzoquinona) y *b*) ruptura del anillo aromático. Éste último puede ocurrir con la formación de ácido muconico, el cual es oxidado a ácidos alifáticos de 4 y 2 carbonos (maleico, fumárico y oxálico) los cuales permanecen estables [2, 3]. Aunque el Pt, ha sido objeto de algunas modificaciones (Pt/WO_x, Ti/Pt-Ir), su desempeño electro-catalítico sigue siendo no satisfactorio [4, 5]. En la búsqueda de nuevos materiales con alto desempeño en el proceso de OE surgieron los electrodos MO_x. Dichos electrodos son basados en el uso de óxidos metálicos soportados sobre un

sustrato específico. Dentro de los ánodos más representativos se encuentran el Ti/IrO_2, Ti/RuO_2 *y* combinaciones análogas. El uso de Ti/IrO_2 en la oxidación de fenol, ha sido reportado en algunos trabajos, sin embargo bajas eficiencias de corriente son obtenidas y su destrucción (molécula original, no intermediarios de reacción), únicamente es alcanzada durante largos periodos de electrolisis. La pobre ejecución de éste material, es el resultado de la competencia entre el proceso de oxidación y la evolución de oxigeno [2]. A pesar de la baja eficiencia de éste material en la destrucción electroquímica de fenol, su aplicación ha sido reportada en distintas publicaciones, considerando su posible acoplamiento a un proceso biológico, debido a su capacidad para favorecer el proceso de conversión electroquímica [2]. De acuerdo a lo anterior diferentes parámetros han sido evaluados con el fin de obtener los mejores rendimientos, para llevar a cabo su aplicación en la solución de un problema real. Estudios recientes, realizados por Chatzisymeon y col., 2010 [6], han confirmado que al trabajar en la región de potencial de evolución de oxígeno, la oxidación anódica, resulta en la desactivación del electrodo. Sin embargo una importante influencia de los parámetros de operación es observada. Los autores evaluaron la conversión electroquímica de una solución de fenol con una concentración de 10 mM. Las principales variables de operación fueron la temperatura (30, 60 y 80°C) y la composición del electrolito soporte (presencia de iones Cl^- y Br^-). Los resultados indicaron que una completa conversión química de fenol fue alcanzada con la aplicación de una carga específica de 37 AhL^{-1} a 80°C, y una densidad de corriente (j) de 50 $mAcm^{-2}$ en ausencia de Cl^-. Por el contrario solo 10 AhL^{-1} fueron necesarios en la presencia de 35 mM Cl^-. Durante las diferentes condiciones evaluadas, bajos porcentajes de remoción de COT en el orden de 10.1, 19.7 y 59.1 mg L^{-1} para temperaturas de 30, 60 y 80°C respectivamente, fueron alcanzados solo después de una carga específica de 48 AhL^{-1}. Aunque la presencia de iones Cl^{-1}, favoreció la degradación de fenol, bajas eficiencias de corriente (CE) fueron obtenidas. El estudio reportó únicamente los intermediarios generados en mayor proporción (1,4 benzoquinona, hidroquinona y pirocatecol*)*, pero fue indicado que en un medio conteniendo iones Cl^-, compuestos tales como 2 clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol y 2,4, 6-triclorofenol pueden ser formados. Los resultados obtenidos en este estudio no solo demuestran, la importancia de la composición iónica (iones Cl^{-1}), la cual puede inducir a la formación de compuestos tóxicos y de carácter carcinogénicos como son los clorofenoles [7], sino que además confirman la baja eficiencia del Ti/IrO_2 como electrodo Activo. Las principales condiciones de operación evaluados en el estudio anterior son mostradas en la **TABLA 1**. Es importante mencionar que en éste estudio una *celda sin división* fue empleada, utilizando como contra-electrodo *Zirconio (Zr)*, y como electrolito soporte, ácido perclórico ($HClO_4$) 1M. Al respecto, ha sido sugerido, que en un proceso de OE, la reducción de los intermediarios electro-generados, puede contribuir al proceso de oxidación global [4], y dar como resultado bajas *CE*. Por lo anterior no solo es importante realizar una adecuada selección del material anódico, sino también del material utilizado como cátodo.

TABLA 1. OE de fenol utilizando *Ti/IrO₂* como ánodo [6]

Electrodos	ER	Condiciones
Ánodo=Ti/IrO_2 (12.5 cm^{-2}), Cátodo=Zr, DIE=SE	DQO (%)= 8.6, 41.3 y 61.5; COT (%)= 10.1, 19.7 y 59.1; Fenol (%)=60, 99 y 99; ACE (%)=1.1, 7 y 6.6 para temperaturas de 30, 60 y 80 respectivamente, después de una carga específica de 48 AhL^{-1}.	Batch (1 compartimento), *$HClO_4$ 1M*; presencia de iones Cl^-, SO_4^{-2} y Br^-; agitación constante (agitador magnético); j=50 $mAcm^{-2}$; [] Fenol=10 mM; temperaturas=30, 60 y 80°C; uso de un condensador para prevenir la evaporación líquida; vol. de reacción 0.15 L.

DIE: Distancia Inter-Electródica, ER: Eficiencia de Reacción, SE=Sin Especificar, DQO: Demanda Química de Oxígeno, ACE=Eficiencia de Corriente Aparente.

Aunado a las características del Ti/IrO_2 como electrodo activo, su inestabilidad bajo largos períodos de electrolisis ha dado lugar a trabajos relacionados con su modificación estructural. Entre los trabajos más representativos se encuentra el realizado por Paula D.P. Alves y col., 2004 [8], quienes evaluaron la degradación de fenol con diferentes combinaciones de óxidos metálicos (*$Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, $Ti/Ru_{0.3}Sn_{0.7}O_2$, $Ti/Ir_{0.7}Ti_{0.3}O_2$, $Ti/Ir_{0.7}Sn_{0.3}O_2$)*, demostrando la influencia de las proporciones utilizadas sobre el comportamiento electrocatalítico del material. En dicho trabajo un 97% de fenol fue removido con *$Ti/Ir_{0.7}Ti_{0.3}O_2$* en tan solo 2 horas, mientras que para las otras composiciones al menos 5 horas fueron necesarias. La diferencia en la ejecución fue relacionada a las propiedades electro-catalíticas y al área superficial del recubrimiento generado durante el proceso de síntesis. Entre los principales intermediarios detectados fueron benzoquinona, ácido málico, tartárico y malónico. Las electrolisis fueron realizadas en Perclorato de Sodio (*$NaClO_4$) 1M*, utilizando una *celda con división*, sin indicar el cátodo utilizado. Él estudió no reportó la eficiencia de corriente obtenida, sin embargo un 80% de COT fue alcanzado utilizando *$Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$.*

Los trabajos anteriores, demuestran los esfuerzos continuos en estudiar el proceso de OE, bajo el enfoque de conversión, sin embargo el uso de materiales como Pt, Ti/IrO_2 y RuO_2, solo permite la degradación de los compuestos de forma parcial, con bajas CE debido a su limitado η para la reacción de evolución de O_2 y la baja producción del radical $^{\bullet}OH$. Por lo anterior se hace necesario trabajar con materiales que presenten un elevado η para la descomposición del medio (*evolución de O_2*) y una elevada capacidad para la oxidación total (IE) de los compuestos orgánicos mediante la acción del radical $^{\bullet}OH$.

3.1.2. Incineración Electroquímica (Ánodos No activos)

Un proceso de IE es preferido sobre el proceso de conversión electroquímica, debido a que en muchos casos, el cumplimiento de la normatividad ambiental implica, que tan solo cantidades trazas deben ser descargadas en cuerpos receptores. *Éste enfoque de OE ha recibido especial atención, sin embargo el uso de electrodos No Activos para aplicación*

en tratamiento de aguas residuales es muy limitado. Al respecto uno de los materiales ampliamente evaluado es el SnO_2, cuyo dopado con átomos de Boro (B), Bismuto, Flúor (Bi), Fósforo (P) y Antimonio (Sb) mejora su conductividad, siendo el Sb (Ti/SnO_2-Sb) el dopante más utilizado en aplicaciones electroquímicas [3]. Su comportamiento, ha sido evidenciado en diferentes publicaciones, demostrando que las eficiencias de corriente obtenidas son 5 veces más altas que con Pt [4]**.** El principal inconveniente con este material es su inestabilidad y limitado tiempo de vida, el cuál ha sido estimado por ser menor a 12 h aplicando 100 $mAcm^{-2}$ [9]**.** Es importante mencionar que éste valor puede ser subjetivo y depender no solo de las condiciones de operación, sino también de diferentes factores relacionados con el proceso de síntesis. Por lo anterior numerosas combinaciones en materiales análogos han sido presentadas por diferentes investigadores, sin embargo una modificación estructural, no solo puede conducir a un mejor desempeño electro-catalítico del nuevo material, sino inducir a un bajo η para la reacción de evolución de O_2, disminuyendo la capacidad del material para llevar a cabo el proceso de IE. En este sentido, la OE de fenol ha sido evaluada con materiales fabricados a partir de diferentes mezclas de óxidos metálicos [10], teniendo como base Ti/SnO_2-Sb (Ti/SnO_2 + Sb/PbO_2, Ti/SnO_2 + Sb/MnO_x y Ti/SnO_2 + Sb/RuO_2 + PbO_2). Los porcentajes de remoción alcanzados en términos de DQO (*Demanda Química de Oxígeno*) (59.3%, 45.7% y 37.9%, respectivamente) demuestran la influencia de la composición química-estructural sobre la ejecución electroquímica de éstos materiales. Las eficiencias de corriente obtenidas fueron muy bajas. En el caso del Ti/SnO_2 +Sb/PbO_2, una eficiencia de corriente instantánea (*ICE*) del 45% fue obtenida, mientras que para Ti/SnO_2 + Sb/MnO_x y Ti/SnO_2 + Sb/RuO_2 + PbO_2, la ICE obtenida fue menor al 20%. El único intermediario analizado fue benzoquinona. El estudio fue realizado en Na_2SO_4 *(10 g* L^{-1}*),* utilizando una *celda sin división y una placa de cobre como cátodo*. Aunque PbO_2, ha sido utilizado para mejorar el desempeño electro-catalítico del Ti/SnO_2-Sb, su uso ha sido restringido en aplicaciones reales, debido a la liberación de iones Pb^{+2}. A pesar de lo anterior, el uso del PbO_2 y su comportamiento No Activo, sigue siendo evaluado. Wu Zu-Cheng y col., 2002 [11], evaluaron la degradación de fenol, analizando el efecto del *voltaje aplicado, pH, concentración del electrolito soporte y concentración inicial de fenol*. Los resultados obtenidos indicaron que la concentración del electrolito induce a un efecto considerable sobre el proceso de degradación. La mayor degradación del fenol fue obtenida en una solución a una concentración de 2 g L^{-1} de Sulfato de Potasio, K_2SO_4 (en un rango de 0.5 a 2) y un pH 2. Con respecto a la concentración de fenol, 100 mg L^{-1}, de un rango de 100-400 mg L^{-1} fue ideal debido a que a altas concentraciones (200 y 400) la cinética de la reacción fue afectada. Aunque una mejor degradación ocurrió a altos voltajes (10.5 V) con un 83% en términos de DQO y un tiempo de 60 min, es necesario tener presente que un elevado potencial no es recomendable debido al incremento en el gasto energético. El estudio fue realizado en K_2SO_4 (0.5–2 g L^{-1}), utilizando una *celda sin división y* una *malla de Ni-Cr-Ti como* cátodo. *La detección de intermediarios no fue realizada*. Es importante mencionar que el efecto de la salinidad sobre la ejecución del proceso, así como la formación de especies oxidantes, no fue evaluado, lo cual pudiera afectar significativamente la interpretación de los resultados obtenidos.

Los trabajos presentados, demuestran que la incineración electro-química Ti/SnO_2-Sb y Ti/PbO_2 puede ser realizada de una forma exitosa, sin embargo el tiempo de vida útil y

la estabilidad estructural, siguen siendo las principales causas que limitan su aplicación en la solución de un problema real.

3.1.2.1. Diamante Dopado con Boro

Dentro de las propiedades electroquímicas que posee el BDD, se encuentran una elevada estabilidad química y electroquímica, así como una amplia ventana de potencial tanto en electrolitos acuosos como no acuosos. Dichas características hacen que el electrodo de BDD sea considerado como una material excepcional [12]. Entre los materiales utilizados en el proceso de incineración electroquímica, el BDD, ha demostrado ser único. Desde su introducción en 1987 [13], su comportamiento electroquímico sobre todo en electrolitos acuosos ha sido ampliamente investigado. Uno de los trabajos más representativos en la OE de fenol con BDD, es el reportado por Iniesta y col., 2001 [14]. En dicho estudio la incineración de fenol fue realizada en medio ácido ($HClO_4$ 1M), demostrando que en la región de potencial correspondiente a la descomposición del medio (E>2.3 V vs SHE), éste es completamente destruído sin provocar la desactivación del electrodo. De acuerdo a esto último, *fue inferido que los radicales $^{\bullet}OH$ pudieran tener alguna participación, sin embargo ninguna evidencia fue presentada*. La eficiencia observada fue dependiente de la concentración de fenol y de la *j* aplicada. Los resultados indicaron que una completa degradación de fenol a CO_2 o su oxidación parcial a otros compuestos aromáticos como 1, 4 *benzoquinona, hidroquinona y catecol puede ser inducida,* en función de las variables de operación. Los autores indicaron que cuando bajos valores de j son aplicados en la destrucción de altas concentraciones de fenol, solo compuestos aromáticos (*benzoquinona, hidroquinona y catecol*) son formados, mientras que a altos valores de j y bajas concentraciones de fenol, el CO_2 es el principal producto de oxidación. *El estudio fue realizado en una celda sin división, utilizando como cátodo un disco de Zr*. Posteriormente, Beatriz Marselli y col., 2003 [15], demostraron que durante el proceso de OE del agua con BDD, los radicales $^{\bullet}OH$ son electro-generados, indicando que una combinación de éstos da lugar a una efectiva generación de H_2O_2. *El estudio fue realizado en $HClO_4$ 1 M, utilizando una celda sin división, y Pt como cátodo*. El análisis de H_2O_2 fue realizado en el mismo medio de reacción, pero *contrariamente a la detección de* $^{\bullet}OH$, *se usó una celda con división utilizando Zr como cátodo*. De forma paralela, Michaud y col., 2003 [16], demostraron que además de los radicales $^{\bullet}OH$, diferentes especies oxidantes pueden ser formadas (O_3, H_2O_2, $H_2S_2O_8$), en función del medio de reacción ($HClO_4$ y H_2SO_4 1M). *El estudio fue realizado en una celda con división, utilizando Zr como cátodo*. Aunque el trabajo reportado por Iniesta y col., 2001, fue el primero en evaluar la OE de fenol con BDD, adicionalmente, diferentes trabajos **(TABLA 2)** también han sido reportados, asumiendo que el proceso de OE es únicamente controlado por los radicales $^{\bullet}OH$, *sin considerar "rutas alternativas".*

TABLA 2. Oxidación de fenol sobre BDD [17].

Contaminante	j, i ó E	CE (%)	ER (%)	Condiciones
compuestos fenólicos	j = 153-510 mA cm^{-2}		90	[] = 100-500 mg L^{-1}, Re = 3500-15000
fenol	j = 300 A cm^{-2}	CE = 33	90	[] = 20 mM, 1 M $HClO_4$, T = 25 °C, pH = 2, 4.5 AhL^{-1}
fenol	j = 5 mA cm^{-2}	ICE = 50	90	[] = 20 mM $HClO_4$ 1 M, T = 25 °C,
fenol	j = 1000 A cm^{-2}		94, DQO	Inicial DQO = 3,570 mg L^{-1}, V = 60 mL, I = 0.31 A, electrolisis 18 h
pentaclorofenol	E = 3.0, 2.0 and 0.9 V	CE = 96 a 90	95-80	[] = 5.0×10^{-5} M, buffer pH = 5.5,
fenol	j= 15-60 mA cm^{-2}	100-50 (después de 5 AhL^{-1}) y > 50 (después de 5 AhL^{-1})		[] = 350 to 1500 mg L^{-1}, T = 25 °C
fenol	j = 100 A m^{-2}	CE = 79	97, DQO (después de 4.85 AhL^{-1})	V = 30 mL, Na_2SO_4 , 2000 mg L^{-1}, T = 30 °C
2-naphthol	j = 15-60 mA cm^{-2}	ICE = 100 (8 AhL^{-1})	90	[] = 2-9 mM

J = densidad de corriente, i = corriente, E = potencial. CE = eficiencia de corriente, ICE = eficiencia de corriente instantánea, ER = Eficiencia de Remoción, [] = concentración, T = temperatura, V = volumen, AhL= Carga Eléctrica Específica.

De acuerdo a la **TABLA 2**, podemos observar que los porcentajes de remoción de fenol en términos de DQO, varían del 90 al 97%, *sin embargo, CE del 33 al 95% son registradas* [17].

3.1.3. Análisis Comparativo entre Electrodos Activos y No Activos.

Ha sido indicado anteriormente que en un proceso de OE, la selección del material utilizado como electrodo puede dar como resultado la oxidación parcial (*conversión electroquímica*) o total (*incineración electroquímica*) de un contaminante en particular. Bajo ésta consideración, en este apartado, ambos enfoques han sido considerados y analizados de forma comparativa sobre la destrucción electroquímica de fenol en muestras sintéticas. De acuerdo a lo anterior, en comparación con Pt, y Ti/IrO_2, ha sido demostrado que el Ti/SnO_2, el fenol puede ser oxidado hasta CO_2 y agua con altas eficiencias de corriente [2]**.** Al ser dopado con Sb, éste mejora su ejecución, confirmando su superioridad con Pt e incluso PbO_2 [3]. Los mecanismos y la eficiencia de reacción han sido dependientes del pH. Christos Comninellis and A. Nerini, 1995 [18], reportaron la OE de fenol con *Pt*, Ti/IrO_2, *Ti/RuO_2, Ti/PbO_2 y Ti/SnO_2*. Los autores indicaron que el desempeño electro-químico del material utilizado como electrodo, puede ser influenciado por la composición iónica de la solución y que en un medio conteniendo iones cloruros, el fenol puede ser

oxidado debido a la generación de iones hipoclorito (ClO^-). Las eficiencias de degradación obtenidas, fueron relativamente bajas con electrodos de *Pt*, Ti/IrO_2, *Ti/RuO_2, Ti/PbO_2*, mientras que con *Ti/SnO_2*, la mineralización ocurrió en forma total, con Ti/SnO_2 los subproductos de reacción identificados fueron principalmente ácidos carboxílicos (*fumárico, maleico y oxálico)*, los cuales fueron subsecuentemente oxidados a CO_2 [2]. Los porcentajes de remoción en términos de COT, fueron de 90% y 38% para Ti/SnO_2 y Pt, respectivamente. En Ti/SnO_2, tan solo trazas de intermediarios aromáticos (*hidroquinona, catecol y benzoquinona*), fueron detectadas, mientras que en Pt, grandes cantidades fueron obtenidas. Los ácidos álifáticos (*fumárico, maleico y oxálico*) fueron oxidados rápidamente en Ti/SnO_2, y fueron electro-químicamente inactivos en Pt. En otros estudios ha sido documentado que el Ti/SnO_2 oxida un amplio rango de contaminantes orgánicos con una eficiencia 5 veces más alta que con ánodos de Pt [4]. El comportamiento del SnO_2 es explicado por un cambio en la estructura química de la superficie del electrodo durante el proceso de polarización anódica.

Aunque en el estudio anterior la presencia de iones cloruro resultó favorable, su uso es limitado debido a la generación de compuestos clorados altamente tóxicos [18]. En otros estudios realizados por Y. J. Feng y col., 2003 [19], la actividad electro-catalítica de *Ti/Sb-Sn-RuO_2-Gd, Ti/Sb-Sn-RuO_2, Ti/RuO_2, T/β-PbO_2 y Pt*, sobre la destrucción de fenol fue evaluada. Él estudió reportó que la oxidación procede en el orden *Ti/β-PbO_2>Ti/Sb-Sn-RuO_2-Gd>Ti/Sb-Sn-RuO_2>Ti/RuO_2>Pt.* Con Ti/β-PbO_2 la mineralización fue llevada hasta CO_2. *Los autores propusieron un mecanismo de reacción basado en análisis realizados mediante espectrofotometría de ultravioleta visible (UV-Vis), revisión bibliográfica y cambios durante el proceso electroquímico*. Los intermediarios detectados tanto aromáticos como ácidos carboxílicos, coinciden con aquéllos reportados en electrolisis con *Ti/SnO_2 y PbO_2* [6]. A su vez Xiao-yan Li y col, 2005 [20], evaluaron la *cinética y rutas de degradación* de fenol sobre *Ti/ SnO_2-Sb, Ti/RuO_2 y Pt*. *Los resultados fueron presentados en términos de COT, % de degradación de fenol y cuantificación de los principales intermediarios de reacción*. Los intermediarios identificados fueron: *Pt* = hidroquinona, benzoquinona, ácido succínico, oxálico y maleico; *Ti/RuO_2* = hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, succínico y oxálico; *Ti/SnO_2-Sb* = hidroquinona, benzoquinona, ácido oxálico, maleico, y succínico. El orden de efectividad en el proceso fue el siguiente: *Ti/ SnO_2-Sb>Ti/RuO_2>Pt.* Los intermediarios anteriores fueron detectados por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (*HPLC, High-Performance Liquid Chromatography)* y Cromatografía con Detector de Masas (*CG/MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry)* y fue observado que éstos fueron oxidados rápidamente en T*i/ SnO_2-Sb*, pero acumulados en las celdas de *Ti/RuO_2 y Pt.* Durante las electrolisis, también fue observada la formación de compuestos poliméricos de color oscuro y precipitados en las soluciones obtenidas con *Ti/RuO_2 y Pt*, lo cual no sucedió con *Ti/ SnO_2-Sb. Lo anterior pone de manifiesto que la propiedad anódica no solo afecta la cinética de reacción de varios pasos de la OE, sino que también altera las rutas de degradación de fenol en la electrolisis*. Se observó que el tratamiento superficial en Ti/SnO_2-Sb, puede ejercer una "aparente" función catalítica favoreciendo el proceso de oxidación. Los mejores resultados fueron obtenidos con *Ti/SnO_2-Sb*, seguidos de *Pt y Ti/RuO_2*, cabe mencionar que la completa remoción de fenol fue alcanzada en cada uno de los electrodos, sin embargo algunas diferencias significativas fueron encontradas en la ejecución de cada uno de éstos. *En Ti/SnO_2-Sb* la completa degradación de fenol fue alcanzada en 5 horas (490 a 0 mg L^{-1}) y en los otros 2 ánodos la degradación fue más lenta.

El tiempo para la completa remoción de fenol en Pt fue de 18 horas y 36 para *Ti/RuO$_2$*. Aunque la degradación de fenol en los 3 electrodos procedió en un 100%, el % de remoción de COT fue en el siguiente orden: *Ti/SnO$_2$-Sb*, 100%, *Pt*, 40% *y RuO$_2$*, 40% con un tiempo de electrolisis de 16, 48 y 48 h, respectivamente. Cabe mencionar que mucha menor energía fue gastada con el *Ti/SnO$_2$-Sb*, que con los otros materiales tanto para la remoción de fenol como para la mineralización del COT. Como electrolito soporte fue utilizado *Na$_2$SO$_4$*. El pH cambio durante el transcurso de la electrolisis, para el *Ti/SnO$_2$-Sb* un descenso del valor inicial fue observado seguido de un aumento durante las primeras 16 horas de electrolisis. Lo anterior puede indicar que las especies han sido degradas completamente, debido a que un descenso del pH es ocasionado por la generación de ácidos orgánicos durante el proceso de electrolisis. Para los electrodos de *Pt y Ti/RuO$_2$* el pH de un valor inicial de 5.3 decayó a 4.0 y permaneció con un valor de alrededor de 3.5 hasta el término de la electrolisis. Otro punto importante es el cambio de color durante la electrolisis, con *Ti/SnO$_2$-Sb* se tornó amarillo en las primeras 5 horas y desapareció cuando la concentración fue casi cero y desapareció alrededor de 4 horas. Lo anterior fue explicado considerando la presencia de benzoquinona, compuesto aromático formado durante las etapas iníciales del proceso de oxidación y responsable del color amarillo. Para *Pt y Ti/RuO$_2$* el color se tornó amarillo oscuro a café cuando el fenol fue totalmente removido y no cambio aun después de 24 horas de electrolisis. La hidroquinona también fue detectada en altas concentraciones. La benzoquinona y la hidroquinona son conocidos como un par redox activo en equilibrio en solución acuosa. La hidroquinona fue producida en mayor concentración que la benzoquinona para *Ti/SnO$_2$-Sb* y la producción de ácidos estuvo en el siguiente orden durante las primeras 5 horas de electrolisis: ácido oxálico>ácido maleico>ácido succínico. En Pt la concentración de hidroquinona en comparación a la benzoquinona fue más alta y el orden de producción de ácidos fue el siguiente: ácido succínico>ácido oxálico>ácido maleico. De manera similar la benzoquinona y la hidroquinona fueron detectadas en *Ti/RuO$_2$* y el tiempo de residencia fue mucho mayor de aproximadamente 8 horas para la benzoquinona y 28 horas para la hidroquinona cuya concentración fue más alta. La producción de ácidos fue en el siguiente orden ácido maleico>ácido oxálico>ácido succínico. *Los autores concluyeron que la propiedad superficial de los ánodos parece afectar la cinética de varios pasos de la reacción electro-química* y *el ánodo podría dirigir la ruta para la oxidación de los compuestos orgánicos*. Por otro lado, estudios comparativos con *Si/BDD, Ti/SnO$_2$, Ta/PbO$_2$ y Pt*, se encontró que a 20 Ahdm^{-3}, el COT fue reducido de un valor inicial de 1500 a 50 mg L^{-1} en el electrodo *Si/BDD* y de alrededor de 300, 650 y 950 mg L^{-1} en *Ti/SnO$_2$, Ta/PbO$_2$, y Pt*, respectivamente [21-22]. Algunos trabajos han comparado también el comportamiento del *BDD*, con otros electrodos, tales como *SnO$_2$, PbO$_2$, IrO$_2$*, para la oxidación de contaminantes orgánicos, encontrando que la eficiencia de corriente obtenida con *Ti/BDD* en la oxidación de ácido maleico, fenol y colorantes fue de 1.6-4.3 veces más alto que la obtenida con típicos *Ti/Sb$_2$O$_5$-SnO$_2$* [22-24]. En estudios realizados por Guohua Zhao y col, 2008 [24], sobre la OE del Fenol, con BDD y Pt en presencia de ultrasonido (*US*), fue concluido que intermediarios son formados en bajas proporciones en BDD en comparación a Pt, no observando diferencias significativas al acoplar US. Sin embargo la producción y tasas de degradación de intermediarios pueden ser promovidas por US, especialmente en BDD. Los resultados obtenidos mostraron que la eficiencia es mayor en el acoplamiento US-BDD en comparación con US-Pt. Las tasas de degradación y CE en BDD-US incrementaron 301% y 100%, respectivamente, mientras que para Pt-US tan solo valores de

51 y 49% fueron registrados. Lo anterior fue atribuido a limitaciones en el transporte de masa y cantidad de compuestos adsorbidos. La investigación cinética sobre los intermediarios formados durante la degradación electro-química en BDD mostró que los intermediarios son menos que en Pt. En la presencia de US ningún cambio ocurrió sobre la cantidad de intermediarios. El efecto fue más obvio para BDD que en Pt, indicando que el BDD es conveniente para la degradación de fenol por oxidación electroquímica asistida con US. *El estudio fue enfocado de manera fundamental el acoplamiento de US, evaluando efectos del material, y carácter electroquímico de los electrodos*.

Aunque la mayoría de los trabajos reportados en la literatura han demostrado la superioridad del BDD en comparación con materiales convencionales como grafito, Pt, Au, acero inoxidable, Ni, Pd, Ti/RuO_2, Ti/IrO_2, Ti/PbO_2 y Ti/SnO_2-Sb, éstos han sido realizados sobre muestras sintéticas y muy pocos trabajos han sido reportados en la aplicación del BDD en una muestra real.

3.2. Oxidación Electroquímica de Fenol en Matrices Complejas

Dentro de las industrias con mayor producción de efluentes contaminados con fenol, se encuentra la industria de los hidrocarburos (*IH*). Ésta ha sido un motor de desarrollo en la economía mundial por varias décadas, sin embargo aunado al mismo, la contaminación del medio ambiente por la generación de subproductos tóxicos, es un problema que ha sido foco de atención por las autoridades ambientales. El fenol como contaminante de tipo xenobiótico (*sintético*), es un compuesto orgánico, cuya característica principal es su naturaleza refractaria. La problemática relacionada con la IH inicia desde la primera etapa de prospección y exploración para la producción del crudo a gran escala, hasta su transporte a los sistemas de almacenamiento para su debida comercialización. El mayor problema resulta del procesamiento del crudo, actividad en la cual se obtienen compuestos orgánicos, resultando en una variada composición química de los efluentes residuales de la refinería, la cual obedece a los distintos tratamientos físicos y químicos efectuados sobre el crudo [25]. Los efluentes procedentes de la IH, son residuos cuya composición química es altamente peligrosa. Los principales constituyentes de éste tipo de efluentes pueden clasificarse en compuestos aromáticos, alifáticos y contaminantes de tipo inorgánico. Dependiendo del crudo utilizado como carga y de los productos químicos de tratamiento empleados, el agua residual contendrá cantidades variables de cloruros, sulfuros, bicarbonatos, amoníaco, hidrocarburos, *fenol* y sólidos en suspensión. De acuerdo a lo anterior, la peligrosidad de los efluentes generados, dependerá del tipo de petróleo procesado, la configuración de la planta y los procedimientos de operación. Actualmente los efluentes de la IH son estimados en 33.3 millones de barriles por día en todo el mundo [26].

El tratamiento de efluentes de la IH, ha sido indicado en algunos trabajos, mediante diferentes procesos (**TABLA 3**), sin embargo con respecto al uso de la tecnología electroquímica utilizando BDD, las investigaciones son limitadas. La información presentada en la **TABLA 2**, y de mayor relevancia, es el resultado de una extensa búsqueda bibliográfica, utilizando las principales bases de datos, *Scifinder: Springer, Elsevier, Wiley, Ebsco…* en un período comprendido de *1980-2013*, considerando que la introducción del BDD, en el área electroquímica fue realizada en *1987*. Entre las principales investigaciones relacionadas con el tratamiento de efluentes procedentes de la IH, se encuentran la foto-catálisis [26] y la oxidación química [32]. Aunque la fotocatálisis también ha sido estudiada, su

ejecución no induce a la mineralización total, lo cual es derivado de las múltiples reacciones generadas durante el proceso de mineralización.

TABLA 3. Tecnologías utilizadas en el tratamiento de Fenol en IH (período 1980-2014)

Tecnología	Enfoque
Fotocatálisis [27]	Efecto del pH en la cinética de degradación
Fenton [25]	Eficiencia de degradación en términos de las condiciones de operación
Electroagulacion y electroflotación [28-29]	Tipo de electrodo (Fe y Al)
Oxidación Electroquímica [30]	Eficiencias de degradación con $Ti/TiO_2–RuO_2–IrO_2$
Ozonización en medio alcalino y $0_3/H_2O_2$ [31]	Eficiencia de degradación en términos de las condiciones de operación
Oxidación Electroquímica [7]	*Ti/RuO_2*
Oxidación Electroquímica [33-35]	Eficiencia de degradación en términos de las condiciones de operación BDD

Con respecto a la OE los únicos trabajos reportados hasta la fecha, son los realizados por Adriana M. Z. Ramalho y Col., 2010 [33], Yusuf Yavuz y Col., 2010 [34], Jéssica H. Bezerra Rocha y Col., 2012 [35]. El trabajo reportado por Yusuf Yavuz, 2006 [7], fue realizado, utilizando un reactor de placas paralelas, con *Ti/RuO_2* como ánodo. El trabajo consistió en evaluar algunos de los principales parámetros de operación que rigen un proceso electro-químico y que definen la eficiencia de la reacción, tales como pH, temperatura, concentración de electrolito soporte, densidad de corriente, velocidad de flujo y concentración inicial de fenol. El estudio fue realizado en una muestra sintética utilizando Na_2SO_4 como electrolito soporte y las mejores condiciones fueron evaluadas en una muestra procedente de una *refinería*. Los resultados indicaron que los parámetros de mayor influencia fueron la temperatura y la concentración del electrolito soporte en contraste con el pH y la velocidad de flujo, donde cambios no significativos fueron observados. Como resultados concluyentes eficiencias de remoción de 99.7% (fenol) y 85.4% (DQO) y un gasto energético de 0.752 kWh/g fenol fueron reportadas considerando las mejores condiciones evaluadas (fenol sintético de 200 mg L^{-1} equivalente a una concentración de 480 mg L^{-1} de DQO, j=15 $mAcm^{-2}$, V=500 ml, flujo=24.83 $x10^{-3}$ L min^{-1} y temperatura ambiente (~20±5°C alcanzando valores ~50°C), tiempo de reacción (t_r) = 50 min). Bajo estas condiciones una eficiencia de corriente de 74.1% fue obtenida a t_r = 10 min y 17.7% a t_r = 50 min. En contraste para la muestra procedente de la refinería los porcentajes de remoción de fenol fueron 94.5% de fenol y 70.1% de DQO (j = 20 $mAcm^{-2}$) a t_r = 3.5 h y 5 h, respectivamente. Aquí el tiempo de degradación fue mucho mayor en comparación a la

muestra sintética (50 min), donde incluso los porcentajes de remoción fueron más altos. Las diferencias observadas pueden ser relacionadas a la *extrema composición química* de una muestra real donde compuestos tanto orgánicos como inorgánicos se encuentran formando parte de una matriz compleja [36]. Los datos y las condiciones son presentada en la **TABLA 4**. *Aquí intermediarios de reacción no fueron detectados.* El estudio solo reportó resultados de degradación de fenol y DQO, sin embargo valores de remoción de COT no fueron mostrados.

TABLA 4. Oxidación electroquímica de Fenol utilizando Ti/RuO_2 como ánodo [7]

Electrodos	Eficiencias	Condiciones
Ánodo y cátodo=Ti/RuO_2, 12 cm^{-2}, conf. cuadrada	Muestra sintética = 99.7% de fenol (C_i = 200 mg L^{-1}) y 85.4%, j = 15 $mAcm^{-2}$, V = 500 ml, flujo = 24.83 x10^{-3} L min^{-1}, 25°C, t_r = 50 min de electrolisis, kWh/g fenol = 0.752, Φ74.1% a t_r = 10 min y CE, 17.7% a t_r = 50 min. Muestra refinería = 94.5% para fenol y 70.1% de DQO (20 $mAcm^{-2}$) a t_r = 3.5 h y 5 h, respectivamente.	Reactor de placas paralelas, 4 compartim. con un vol.= 270 ml, cada compartimento con 4 ánodos y 4 cátodos. Batch con recirc., j = 3,5,10, 15 y 20 $mAcm^{-2}$; 20 y 50°C y 25°C; fenol sintético: 50, 200 y 500 mg L^{-1} , CE=100 mS/cm; fenol de refinería: 192.9 mg L^{-1} y DQO = 590 mg L^{-1}, cond. eléctrica = 15.63 mS/cm y pH 1.97, la muestra fue preservada); Na_2SO_4 (0.05 y 0.1 M); velocidad de flujo: 24.83 x10^{-3}, 36.3 x10^{-3} y 47.8 x 10^{-3} L min^{-1}; pH**:** 3**, 7** y original de la solución de fenol y 1L.

A su vez, Bezerra y col., 2012 [35], realizaron un análisis comparativo entre *BDD* y Pt tratando muestras generadas de la exploración de petróleo procedentes de la industria *Petrobras en Brazil*. Los principales parámetros de operación son presentados en la **TABLA 5**. El análisis fue centrado en la influencia de parámetros de operación tales como densidad de corriente aplicada, electrolito soporte, agitación y temperatura sobre la eficiencia de remoción de fenol en términos de DQO. Los resultados obtenidos indicaron que con Si/BDD, un 98% de DQO fue removida, mientras que con Pt, un 50% fue obtenido aplicando 15 y 30 $mAcm^{-2}$ y 80% de remoción de DQO a 60 $mAcm^{-2}$. Los resultados anteriores, fueron explicados considerando la producción de radicales $^{\bullet}OH$ y formación de peroxodisulfatos en el BDD así como el comportamiento activo del Pt. En dicho estudio al tratar la muestra sin adición de electrolito soporte, una baja remoción de DQO aplicando una j=15 y 30 $mAcm^{-2}$ a 25°C, para Ti/Pt fueron 33.8 y 46.5% de DQO, mientras que para Si/BDD las eficiencias de remoción fueron 50.3 y 57.5 a 10 h de tratamiento. Lo anterior fue atribuido a la baja conductividad eléctrica de la solución. Aquí es necesario mencionar que aunque una mejora en el grado de remoción de DQO fue alcanzada al aumentar la densidad de corriente, un alto consumo de carga puede ser generado. Al existir limitaciones de transferencia de masa, los radicales $^{\bullet}OH$ electro-generados pueden participar en reacciones paralelas, disminuyendo la eficiencia de degradación. Este efecto sumado a la evolución de O_2 puede resultar en un elevado gasto energético. Para Pt a 15 y 30 $mAcm^{-2}$, las TCE fueron 42 y 58%, mientras que en BDD, 90 y 48% fueron obtenidos. Los valores obtenidos en el caso del BDD confirman que una significante corriente es empleada en la evolución de oxígeno, después de las primeras horas de reacción, decreciendo la eficiencia total de la reacción electroquímica. Aunque los trabajos anteriores muestran un gran avance en la aplicación de la tecnología electro-química en el tratamiento de matrices complejas, es

necesario resaltar que el uso del BDD aún sigue siendo muy limitado. Considerando lo complicado que pudiera resultar el tratamiento de muestras procedentes de la industria de los hidrocarburos, *especial énfasis debiera ser puesto en las reacciones de reducción electro-química* con el fin de mejorar la eficiencia del proceso.

TABLA 5. Oxidación del fenol sobre BDD [35].

Electrodos	Er	Condiciones
Ánodo: Si/BDD -operando de 1 solo lado, 10 cm^2 y Ti/Pt-10 cm^2 operando ambos lados y malla de Ti, 15 cm^2, gap 1.5 cm^2.	BDD, 98% DQO, Pt 50% a 15 y 30 $mAcm^{-2}$ y 80% a 60 $mAcm^{-2}$.	Celda de 1 solo compartimento, capacidad 1 L, Na_2SO_4, J=15 a 60 $mAcm^{-2}$, agitación con barra magnética, vol. reacción 500 ml; muestra: pH 7.5, CE, 4.64 µS cm^{-1}, 4.38 g L^{-1} de sólidos disueltos, 2.7 mg L^{-1} de fenol y 15 mg L^{-1} de aceites y grasas y DQO 1558 mg L^{-1}.

Er = eficiencia de reacción

3.3. Efecto del Cátodo en el Proceso de Oxidación Electroquímica

En un proceso de OE en una celda sin división, las reacciones de reducción de moléculas orgánicas compiten con la reducción del agua, por lo tanto los productos de electrolisis son esperados por depender del sobre-potencial para la reacción de evolución de hidrógeno (ηH_2) del cátodo utilizado. En la práctica, un material con bajo ηH_2, produce principalmente hidrógeno (H_2), y un electrodo con un alto ηH_2, es propenso a reducir otros reactivos [37]. De acuerdo a lo anterior es esperado que durante un proceso de OE, los procesos de reducción afecten significativamente el proceso de oxidación global. En estudios relacionados con la OE de fenol, ha sido sugerido que compuestos como *benzoquinona*, generados como intermediarios, pueden ser reducidos en el cátodo a hidroquinona, disminuyendo de ésta manera, la eficiencia del proceso [4, 38]. De acuerdo a la revisión bibliográfica correspondiente al período *1980-2013***,** utilizando las principales bases de datos, *Scifinder: Springer, Elsevier, Wiley, Ebsco…*, solo fue identificado un trabajo, dirigido especialmente a la evaluación del efecto del cátodo sobre un proceso de OE. El estudio fue reportado por Ozzam y col., 1999 [39] y consistió en llevar a cabo el análisis de la OE del 4–clorofenol, mediante la evaluación del efecto combinado de pH y tipo de material. El estudio fue realizado utilizando el *Ti/RuO₂*, como ánodo y *Pb, Zn, Cu y latón,* como cátodos. El sistema experimental consistió de una celda con un electrodo de trabajo (Ti/RuO_2) y 2 cátodos. Los parámetros electroquímicos del proceso son resumidos en la **TABLA 6**. Los resultados obtenidos por los investigadores, indicaron que la naturaleza del cátodo, ejerce una considerable influencia sobre la velocidad de destrucción del 4-clorofenol. Además fue observado que el pH afecta la velocidad de destrucción vs el material del cátodo. *A pH 12.6*, la velocidad de destrucción, usando Cu fue más alta que cuando se usó plomo (Cu > Pb), mientras que a pH de 2.3 la velocidad de destrucción fue mayor con Pb que con Cu (Pb>Cu). A pH 7, todos los materiales evaluados como cátodos mostraron el mismo desempeño electrocatalítico. A pH 12.6 fue observado que la velocidad es dependiente del cátodo, obteniendo la más alta velocidad de destrucción cuando se usó Cu como cátodo seguido de latón o Zn y la más baja velocidad fue cuando se usó, plomo. Contrario, al comportamiento de la velocidad de destrucción cuando se usó Cu o latón, ninguna diferencia fue observada entre Zn y latón, indicando que la presencia de Cu, en el latón, no afectó el comportamiento del Zn. La más alta eficiencia fue obtenida cuando se

usó Cu, con 37 %, mientras latón, Zn y Pb, tuvieron eficiencias del 35, 33 y 32%, respectivamente. A *pH 7*, los perfiles de concentración fueron los mismos, para los diferentes cátodos. El cambio en pH de 12.6 a 7 indujo a un cambio en la velocidad de destrucción. La disminución del pH, disminuyó la cinética de degradación en los cátodos Cu, Zn, Latón, mientras que la velocidad de destrucción incremento para plomo.

TABLA 6. Efecto del cátodo en la oxidación electroquímica del 4-Clorofenol [39]**.**

Condiciones	
Ánodo	RuO_2
Cátodo	Plomo, Zinc, Cu y latón
Dimensiones Ánodo	15 cm^2
Dimensiones cátodo	15 cm^2
Gap	5 cm
Electrolito soporte (ES)	Na_2SO_4 0.5 N (pH 2.3, 7 y 12.6)
J (mA cm^{-2})	11.39
Temperatura °C	16

Pureza y composición de los cátodos: Pb, Zn y Cu >99%, latón (58 %Cu, 38% Zn, 4%Pb)

El decremento en la velocidad de destrucción con el pH fue atribuido a una disminución del ηH_2 y a la formación de otras especies oxidantes, afectando de ésta forma el mecanismo de reacción. Por ejemplo, a pH de 12.6 una favorable oxidación de los compuestos orgánicos por el ClO^- es posible, lo cual no sucede en un medio ácido. Las eficiencias de corriente con Pb, Zn y latón fueron 41, 21 y 35% respectivamente. A pH 2.3, Zn y latón, tienen diferente ejecución comparado a su ejecución a pH 12.6 y 7, donde casi tuvieron los mismos perfiles de degradación. La velocidad de destrucción, usando Pb fue más rápida que Cu a pH ácido, contrario al comportamiento a pH de 12.6, donde el Cu fue más rápido que Pb.

El trabajo presentado por Ozzam y col. 1999 [39] sentó un antecedente muy importante en el estudio del cátodo, sin embargo hasta la fecha, no existen estudios adicionales que contribuyan a clarificar el efecto del material de cátodo sobre el proceso de OE. La **TABLA 7,** muestra algunos de los trabajos más representativos realizados sobre OE en el que se muestran los principales materiales utilizados como cátodos. Desafortunadamente en ninguno de éstos se muestra evidencia del efecto del mismo. Recientemente, Nuria Borras y col., 2010 [48], llevaron a cabo estudios sobre la OE de atrazina, utilizando BDD como ánodo y acero inoxidable y GDL (*Gas Difussion Layer*, grafito impregnado con politetrafluroetileno) como cátodos. Los resultados mostraron que el proceso de mineralización con BDD en términos de COT, fue mejorado al utilizar acero inoxidable. En la publicación, los autores hicieron referencia, a trabajos realizados por Panizza, M. y col., 2009, Brillas, E. y col., 2009 [49-50] donde se sugiere que en una celda no dividida, el poder de mineralización de la oxidación anódica puede ser afectado por la reducción de los productos de oxidación persistentes sobre el cátodo. Los resultados observados al utilizar el acero inoxidable, fueron soportados por estudios realizados por Ana María Polcaro y col., 2005 [51], trabajo en el cuál tampoco se muestra una evidencia clara, sobre el efecto del cátodo en un proceso de mineralización. Para llevar a cabo un análisis comparativo, los autores realizaron pruebas con el GDL, sin embargo es necesario

considerar que la naturaleza de ambos materiales, así como el mecanismo de reacción, son completamente diferentes.

TABLA 7. Cátodos utilizados en OE.

Electrodos	Condiciones
Cátodo [40]=*Acero Inoxidable*, config. cuadrada, Ánodo=Ti/SnO_2 o Ti/SnO_2, 12 cm^{-2}, config. cuadrada	Batch, 1 compartim, 400-600 mg dm^{-3} de 2-clorofenol, pH 7 y 3, 25°C, j = 8-16 $mAcm^{-2}$, vol. de reacción = 300 mL; Buffer pH 7 (0.05M Na_2HPO_4 + 0.05 M NaH_2PO_4) y 3 (0.05M NaH_2PO_4 + 0.05 M H_3PO_4). algunas corridas adicionando 1000 mg dm^{-3}
Cátodo [41] =*Fieltro de grafito* 10 cm^{-2}, config. cuadrada. Ánodo = Pt, config. cuadrada, 1 cm^{-2}	Batch, 1 compartim., herbicidas, pH 3, 25°C, (-) 0.5 V vs. SCE (60 mA); Na_2SO_4/Fe^{3+}
Cátodo [42]=*Acero Inoxidable*, 55 cm^{-2} Ánodo = Ti/RuO_2, 55 cm^{-2}	Celda de flujo sin división, 2,6-diclorofenol, p-hidroxibenzoico, 0.4 a 0.5 g dm^{-3}; buffer de fosfatos, pH 7; gap = 1 cm
Cátodo [43]=*Zr*, espiral Ánodo = Ti/Pt y Pt (12 y 40 cm^{-2})	Batch, 2 compartim. , fenoles p-sustituídos, pH 2 y 11, 70°C, 2A; Na_2SO_4 0.7 M
Cátodo [44]=*Ti*, 54 cm^{-2} Ánodo = SnO_2-Sb_2O_3-PtO, 54 cm^{-2}	Batch, anilina (80 ppm), pH 11; 15 mA cm^{-2}, A/V = 0.01; vol. de reacción = 500 ml; Na_2SO_4 (10 gL^{-1}), E ânodo = 2.3 V; gap = 0.5 cm
Cátodo [[45]=*Acero Inoxidable 304*, 78 cm^{-2}, config. circular Ánodo = Si/BDD, 78 cm^{-2}	Batch, ericromo negro T, anaranjado de metilo y congo rojo; vol. de reacción = 0.6 dm^3; gap = 9 mm
Cátodo [46]=*Acero Inoxidable*, config. circular, 50 cm^{-2} Ánodo = Si/BDD, 50 cm^{-2}	Celda de flujo sin división, 1 g dm^{-3} of 3,4,5-Ácido trihidroxibenzoico ($C_7H_6O_5$), 1100 mg dm^{-3}; $HClO_4$ 0.5M; gap = 1cm
Cátodo [47]=*Acero Inoxidable* Ánodo = Ti/β-PbO_2 modificado con resina de flúor, config. cuadrada	Na_2SO_4; gap = 120 mm
Cátodo [6]=*Zr* Ánodo = Ti/IrO_2, 12.5 cm^{-2}.	1 compartim., 1M $HClO_4$; influencia de iones Cl^-, $SO4^{-2}$ y Br^-; 25°C; j=50 $mAcm^{-2}$; [fenol] = 10 mM; 30, 60 y 80 °C; Vol. 0.15 L.

Todos los estudios fueron realizados en una celda sin división, conteniendo 100 mL de solución de atrazina (30 mg L^{-1}) equipada con control de temperatura (35°C). Como medio de reacción fue utilizado Na_2SO_4 0.05 M ajustado a pH 3, aplicando una j = 300 $mAcm^{-2}$. El área geométricamente activa de todos los electrodos fue 3 cm^2 y el gap 1 cm. En las pruebas realizadas con GDL, O_2 puro fue utilizado como suministro a una velocidad 12 mL min^{-1}. El establecimiento de los valores de densidad de corriente óptima y pH fueron obtenidos realizando pruebas en el intervalo de j = 100 a 450 mA y en un rango de pH de 2-

7. En pruebas relacionadas con Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton, 0.5 mM de Fe^{2+} fue empleado como catalizador.

Los trabajos anteriores dan una idea de la limitada información existente sobre la influencia del cátodo en un proceso de OE. Es importante resaltar que hasta este punto, únicamente se ha hecho referencia a la *reducción electroquímica de intermediarios* generados durante el proceso de degradación de un contaminante en particular. Recientemente, Jean-Marc Noël y col., 2012 [52] realizó un estudio sobre la reducción de oxígeno sobre una superficie de Pt, evidenciado la posible producción del radical $^{\bullet}OH$, sin embargo ningún análisis sobre la generación de esta especie fue realizado.

Referencias

[1]. Comninellis and C. Pulgarín, *Journal of applied electrochemistry*, **21** (1991) 703.
[2]. Ch. Comninellis, *Electrochem. Acta*, **39** (1994) 1857.
[3]. R. Kotz, S. Stucki and B. Carcer, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 14.
[4]. S. Stucki, R. Kötz, B. Carcer and W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 99.
[5]. C. C. Ho and C. Chan, *Water Res.*, **20** (1986) 1523.
[6]. Efthalia Chatzisymeon, Stéphane Fierro, Iasson Karafyllis, Dionissios Mantzavinos, Nicolas Kalogerakis and Alexandros Katsaounis, *Catalysis Today*, **151** (2010) 185.
[7]. Yusuf Yavuz and A. Savas¸ Koparal, *Journal of Hazardous Materials*, **B136** (2006) 296.
[8]. Paula D. P. Alves, Magali Spagnol, Germano Tremiliosi-Filho and Adalgis R. de Andrade, J. Braz. *Chem. Soc.*, **15** (2004) 626.
[9]. F. Montilla, E. Morallón and J. L. Vázquez, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (2005) B421.
[10]. Ya-qiong Wang, Bin Gua and Wen-lin Xua, *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 1159.
[11]. Wu Zu–cheng, Zhou Ming–Hua, Huang Zhi-Wei and Wang Da–Hui, *Journal of Zhejiang University Science*, **3** (2002) 194.
[12]. A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao and D. A. Tryk, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 5982.
[13]. Y.V. Pleskov, A.Y. Sakharova and M.D. Krotova, *J. Electroanal. Chem.*, **228** (1987) 19.
[14]. J. Iniesta, P.A Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz and CH. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 3573.
[15]. B. Marselli, J. García-Gómez, P-A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis; *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) 79.
[16]. Michaud P. A., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. and Comninellis Ch., *Journal of applied electrochemistry*, **33** (2003), 151.
[17]. Carlos A. Martínez-Huitle and Marco A. Quiroz Alfaro, *J. Environ. Eng. Manage.*, **18** (2008) 155.
[18]. Ch. Comninellis and A. Nerini, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 23.
[19]. Y.J. Feng, X.Y. Li, *Water Research*, **37** (2003) 2399.
[20]. Xiao-yan Li, Yu-hong Cuib, Yu-jie Feng, Zhao-ming Xie and Ji-Dong Gu, *Water Research*, **39** (2005) 1972.
[21]. Beck, F., W. Kaiser and H. Krohn, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4691.
[22]. Quiroz Alfaro, M. A.; Ferro, S.; Martínez-Huitle, C. A. and Meas Vong, Y., *J. Chem. Braz. Soc*., **17** (2006) 227.
[23]. Chen, X., G. Chen, F. Gao and P.L. Yue, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (2003) 5021.
[24]. Guohua Zhao, Shihao Shen, Mingfang Li, Meifen Wu, Tongcheng Cao and Dongming Li, *Chemosphere*, **73** (2008) 1407.
[25]. Rafael López A., Oswaldo Núñez, Fernando Morales, Carlos Calderón and Walter Liewald, *Acta Científica Venezolana*, **50** (1999) 75.
[26]. Basheer Hasan Diya'uddeen, Wan Mohd Ashri Wan Daud and A.R. Abdul Aziz, *Process Safety and Environmental Protection*, **89** (2011) 95–105.
[27]. Ma. Alejandra Martínez, Andrés Núñez, Rafael López, Fernando Morales and Oswaldo Núñez, *Acta Científica Venezolana*, **50** (1999) 81-86.
[28]. A. Dimoglo, H. Y. Akbulut, F. Cihan and M. Karpuzcu, *Clean Techn Environ Policy*, **6** (2004) 288.

[29]. O. Abdelwahab, N.K. Aminb and E-S.Z. El-Ashtoukhy, *Journal of Hazardous Materials*, **163** (2009) 711.
[30]. D. Rajkumar and K. Palanivelu, *Journal of Hazardous Materials*, **B113** (2004) 123.
[31]. Jorge-Enrique Forero, Olga-Patricia Ortiz and Fabian Rios, *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, **3** (2005) 97.
[32]. Diya'uddeen Basheer Hasan, Wan Mohd Ashri Wan Daud and A.R. Abdul Aziz, *chemical engineering research and design*, **90** (2012) 298.
[33]. Adriana Margarita Zanbotto Ramalho, Carlos Alberto Martínez-Huitle and Djalma Ribeiro da Silva, *Fuel*, **89** (2010) 531.
[34]. Yusuf Yavuz, A. Savaş Koparal and Ülker Bakır Öğütveren, *Desalination*, **258** (2010) 201.
[35]. Jéssica H. Bezerra Rocha, Maésia M. Soares Gomes, Nedja Suely Fernandes, Djalma Ribeiro da Silva and Carlos A. Martínez-Huitle, *Fuel Processing Technology*, **96** (2012) 80.
[36]. Alejandro Medel, Erika Bustos, Karen Esquivel, Luis A. Godínez, and Yunny Meas, *International Journal of Photoenergy*, **12** (2012) 1.
[37]. Noriyuki Sonoyama and Tadayoshi Sakata, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 375.
[38]. Matthew A. Tarr, *Environmental and Industrial Applications*, CRC, (2003).
[39]. M. O. Azzam, Y. Tahboub and M. Al-Tarazi, *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*, ***77***, (1999) 219.
[40]. A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi and M. Mascia, *Journal Of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) 147.
[41]. Jean Jacques Aaron, *Turk J Chem*, **25** (2001) 509.
[42]. Anna Maria Polcaro, Michele Mascia, Simonetta Palmas, and Annalisa Vacca, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002) 2874.
[43]. Ricardo A. Torres, Walter Torres, Paul Peringera and Cesar Pulgarin, *Chemosphere*, **50** (2003) 97.
[44]. Yijiu Li, Feng Wang, Guoding Zhou and Yaming Ni, *Chemosphere*, **53** (2003) 1229.
[45]. M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M.A. Rodrigo and C. Sáez, *Electrochimica Acta*, **52** (2006) 325.
[46]. M. Panizza, Agnieszka Kapalka and Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 2289.
[47]. Wang JiaDe, Zhu RunYe, Chen Xia and Chen JianMeng, *Sci China Ser B-Chem*, **51** (2008) 77.
[48]. Núria Borrás, Ramón Oliver, Conchita Arias and Enric Brillas, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 6613.
[49]. Panizza, M. and Cerisola, G. *Chem. Rev.* **109** (2009) 6541.
[50]. Brillas, E.; Sirés, I. and Oturan, M. A. *Chem. Rev.*, **109** (2009) 6570.
[51]. Polcaro, A. M.; Vacca, A.; Mascia, M. and Palmas, S. *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 1841.
[52]. Jean-Marc Noël, Alina Latus, Corinne Lagrost, Elena Volanschi, and Philippe Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 2835.

4. Justificación, Hipótesis y Objetivos

4.1. Justificación

En los últimos años (*1980-2013*), la aplicación de los procesos de oxidación e incineración electroquímica en el área de tratamiento de aguas residuales ha cobrado gran importancia. La mayoría de los estudios reportados han dirigido sus esfuerzos en el análisis de la actividad y estabilidad de los materiales utilizados, así como en el proceso de síntesis, con el fin de mejorar sus características electro-químicas. Dentro de los principales materiales utilizados, los electrodos MO_x, han sido ampliamente evaluados en la destrucción electroquímica de fenol y compuestos Fenólicos, sin embargo ha sido demostrado que éstos materiales presentan como principal desventaja una limitada estabilidad electro-catalítica, por lo cual su escalamiento y aplicación en el tratamiento de aguas residuales ha sido restringida. Como una alternativa, el BDD, ha demostrado ser un excelente candidato en el tratamiento de residuos altamente tóxicos, incluyendo al fenol y compuestos fenólicos, sin embargo los trabajos existentes han sido realizados también sobre muestras sintéticas y existen escasos reportes de la aplicación de este material en el tratamiento de muestras reales, cuya composición química implica el tratamiento de una matriz compleja. El BDD, es preferido sobre otros materiales por sus características tanto estructurales como electroquímicas. El BDD posee una elevada dureza y resistencia a la corrosión, así como la mayor ventana de potencial tanto electrolitos acuosos como no acuosos. Es un material con el mayor ηO_2, permitiendo la formación del radical $^{\bullet}OH$ (especie altamente oxidante con un potencial de oxidación de 2.8 V, únicamente superado por el flúor). El $^{\bullet}OH$, representan la principal especie oxidante en un electrodo BDD y es responsable de llevar acabo la destrucción electroquímica de compuestos orgánicos altamente tóxicos hasta CO_2 y agua, proceso denominado incineración electroquímica (IE). A pesar de las ventajas que el BDD ofrece, sus características electroquímicas pueden ser afectadas por las presencia de impurezas de C-sp^2 (*grafito*), generadas durante el proceso de síntesis. Actualmente muy pocos estudios han sido realizados con el fin de entender el proceso de activación superficial del BDD, mediante la eliminación del C-sp^2. Por otro lado, aunque el electrodo BDD, ha demostrado una capacidad superior a otros materiales como MO_x para la destrucción electroquímica de contaminantes, su comportamiento electroquímico no ha sido completamente evaluado tomando en cuenta las reacciones ocurridas en el cátodo.

Por lo anterior, en ésta tesis, la incineración electroquímica de fenol en matrices complejas es evaluada con el fin de entender el comportamiento electroquímico del BDD sobre la producción del radical $^{\bullet}OH$. Especial énfasis es puesto en el proceso de activación superficial y las reacciones catódicas con el fin de mejorar la eficiencia del proceso. Se evaluará la eficiencia del uso de BDD como ánodo acoplado a cátodos de diferentes materiales para su aplicación en el tratamiento de compuestos fenólicos provenientes de la industria petroquímica.

4.2. Hipótesis.

-Las reacciones de oxidación e incineración electroquímica de compuestos fenólicos con electrodos de diamante dopado con boro pueden ser influenciadas por las condiciones de activación del C-sp^3 del BDD, así como por la naturaleza del material catódico.

4.3. Objetivo general.

-Demostrar la factibilidad del uso del BDD en el proceso de incineración electro-química de compuestos fenólicos en matrices complejas procedentes de la industria petroquímica

4.4. Objetivos específicos.

-Desarrollar un proceso de activación del electrodo de BDD.

-Encontrar el material catódico que acoplado al ánodo BDD, permita alcanzar una mayor eficiencia en el proceso de incineración electroquímica de compuestos fenólicos.

-Estudiar el efecto de las reacciones catódicas sobre la eficiencia global del proceso de incineración electro-química con diferentes tipos de cátodos acoplados a un ánodo de BDD.

-Evaluar el comportamiento electroquímico del BDD en el tratamiento de fenol y compuestos fenólicos en una matriz compleja.

5. CAPÍTULO I:

ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE C-SP^3 EN DIAMANTE DOPADO CON BORO

PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS:

Medel, E. Bustos, L. M. Apátiga, and Y. Meas, "Surface activation of C-sp^3 in Boron-Doped diamond electrode," *Electrocatalysis*, **4** (2013) 189.

CONGRESOS:

A. Medel, L.M. Apátiga, E. bustos, and Y. Meas, **Surface activation of C-sp3 in boron doped diamond**, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation (*Czech Republic*), (2012).

A. Medel Reyes, L.M Apátiga, Y. Meas, y E. Bustos, **Activación de superficies C-sp3 en diamante dopado con boro**, XXVI Congreso de la Sociedad Electroquímica de México (SMEQ), 4th Meeting of the Mexican Section ECS (*México*) (2011).

Abstract

C-sp^2 (graphite) impurities are undesirable in synthetic diamond electrodes (C-sp^3), because they can affect the electrochemical response. In this chapter, we demonstrate that C-sp^3 surfaces can be activated successfully by applying an anodic current density corresponding to sufficiently high potential where the hydroxyl radicals ($^{\bullet}$OH) are generated. The effectiveness of this activation process was verified by Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Cyclic Voltammetry.

Resumen

Las impurezas de C-sp^2 (grafito) son indeseables sobre una superficie de diamante dopado con boro (C-sp^3), debido a que éstas pueden afectar la respuesta electroquímica de interés. En éste capítulo, demostramos que las superficies C-sp^3 pueden ser activadas exitosamente aplicando una corriente anódica, correspondiente a un suficiente y alto potencial donde los $^{\bullet}$OHs son electrogenerados. La efectividad del tratamiento fue verificada por Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Voltametría Cíclica.

5.1 Introducción

El diamante dopado con boro (BDD, *Boron Doped Diamond*), es un material único con una amplia variedad de aplicaciones electroquímicas en diferentes áreas como, electro-análisis, electro-síntesis, electro-catálisis y tratamiento de aguas residuales [1]. Entre las características que diferencian los electrodos de BDD de los convencionales, se encuentran una amplia ventana de potencial, bajas corrientes de fondo, alta resistencia a la corrosión [2] y alta eficiencia en los procesos de OE [1]. Actualmente la síntesis de BDD, puede realizarse por diferentes procesos [3], entre los que destaca el depósito químico en fase vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) utilizando energía asistida, plasma o filamento caliente [4]. Durante éste proceso el diamante puede ser crecido sobre diferentes sustratos (Nb, Si, Ta, Ti, W, Mo y carbón vítreo), entre los cuáles el Ti, resulta la opción más factible [1, 4]. El proceso de dopado es realizado in situ.

Aunque es posible obtener una superficie de diamante altamente homogénea, ha sido demostrado que el diamante (*C-sp*^{3}), solo puede crecer en una región muy restringida, bajo un estricto control de la estequiometria de los precursores y de las condiciones de operación [5]. De lo contrario, un estado de carbón hibridizado, C-sp^2 (*grafito*) puede estar presente. Aunque grafito y diamante son alótropos del carbono, cada uno presenta propiedades diferentes. Los átomos de carbono en grafito se encuentran en un estado hibridizado, con una longitud de enlace intraplanar C-C de 1.42 A° y un espacio interplanar de 3.354 A°. El diamante es enteramente hibridizado s-p^3 con una longitud de enlace de 1.54 A° y su unión tetrahedrica resulta en alta dureza y baja conductividad eléctrica, por lo que usualmente es necesario hacer uso de un dopante, para proveer suficiente conductividad [6]. Éstas características dan origen a propiedades electroquímicas completamente diferentes. Si un electrodo BDD presenta impurezas de C-sp^2, la cinética electro-química puede ser afectada. Para demostrar lo anterior, Adriana Acevedo y colaboradores, evaluaron el par redox Fe $(CN)_6$ $^{3-/4-}$, el cual incluye reacciones que dependen de las interacciones con la superficie del electrodo, siendo su cinética más sensible a la presencia de C-sp^2 [7]. Como resultado encontraron que el ΔEp, parámetro muy sensible a la terminación superficial fue 1100 mV para un electrodo con alto contenido en C-sp^2 y 80 para uno con bajo, siendo el valor de referencia 59/n mv para un sistema redox con una cinética rápida, por lo tanto la cinética es más lenta debido a la presencia de C-sp^2 [8]. A su vez al analizar la electro-actividad del fenol, encontraron que las corrientes de pico (I_p) son afectadas por la presencia de C-sp^2, siendo más bajas en comparación con aquellas donde hay poco C-sp^2 y no hay un perfil de corriente característico, debido a que los potenciales son desplazados a valores más positivos ~1.2 V vs Ag/AgCl. Contrariamente cuando existe un bajo contenido de C-sp^2, un perfil de corriente característico es definido, no hay desplazamiento de potencial, y el pico de oxidación de fenol es estable a un valor de 1.12 V vs Ag/AgCl. Por otro lado estudios realizados por E. Guinea y col., 2009 [9], indicaron que la proporción C-sp^3/C-sp^2, influye en el proceso de electro-oxidación de compuestos orgánicos persistentes, indicando que una mayor proporción de C-sp^2 induce a una mayor generación de intermediarios**.** Estos hechos indican que la "naturaleza o historia" del electrodo influye fuertemente en su actividad electroquímica, por lo que es necesaria la aplicación de un pre-tratamiento para eliminar el C-sp^2 que permita la activación superficial del C-sp^3 con el fin de obtener resultados reproducibles. Dentro de los métodos empleados para la activación de superficies C-sp^3,

por eliminación del C-sp^2, destacan la polarización anódica aplicando una densidad de corriente fija, el ciclado (*switching potential*) y una combinación de ambos [10]. Con respecto a la polarización anódica ha sido reportada la aplicación de 10 mA cm^{-2}, durante 30 min en H_2SO_4 1 M [7, 11]. Bajo estas condiciones la superficie es estabilizada por la formación de grupos funcionales conteniendo oxígeno, lo cual fue evidenciado por XPS donde la proporción (O 1S/C (1S) incrementa de 0.08 a 0.22 después del proceso de polarización. Esto también ha sido demostrado al aplicar un potencial de +3 V vs SCE en $HClO_4$ 1 M, bajos extremas condiciones de evolución de O_2, permitiendo obtener una superficie oxigenada con una proporción (O 1S/C (1S) de 0.20 [12] y como resultado una superficie hidrofilica [13-17], lo cual se debe al cambio de las terminaciones hidrogeno, responsables de la hidrofobicidad de la superficie de BDD. A su vez en otros trabajos también ha sido evaluado el mismo medio de reacción (H_2SO_4 1 M) pero aplicando una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} [13, 18-23] durante un tiempo de polarización de 30 min. Aunque estos trabajos muestran como electrolito común el H_2SO_4 1 M, existe una variación en la densidad de corriente aplicada. Con respecto al electrolito soporte algunos trabajos han reportado una polarización anódica en H_2PO_4 [24-25] o Na_2SO_4 1 M [26-27], aplicando una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} por 30 min. Aunque el uso de éstos electrolitos ha sido reportado de forma aislada, también se tiene una variación con respecto a la densidad de corriente aplicada [9]. Otro de los electrolitos utilizados de forma común es el $HClO_4$ 1 M, en el cual la polarización anódica aplicando una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} con un tiempo de polarización de 30 min ha sido adoptada como procedimiento estándar [14-17, 28-30]. Sin embargo, como variación a este procedimiento también, ha sido reportada su aplicación empleando una densidad de corriente de 30 mA cm^{-2} por un tiempo de 5 min [31]. También han sido reportados algunos trabajos donde ningún pretratamiento es realizado antes de la evaluación de las características electroquímicas de interés [32-33]. Como se ha indicado durante un proceso de polarización anódica para la eliminación de C-sp^2, las principales variables son: densidad de corriente aplicada, tiempo de polarización y electrolito soporte. Es importante mencionar que si bien estos procedimientos son efectivos, no se ha tomado en cuenta que la cantidad de C-sp^2 puede variar de un electrodo a otro en función del método de síntesis, por lo que el C-sp^2, puede estar presente en altas [34], bajas concentraciones [35] o estar completamente ausente [36], por lo cual la aplicación de una densidad de corriente fija pudiera ser o no suficiente para eliminar completamente el grafito presente y en su defecto existir un gasto innecesario de energía al realizar el proceso de polarización. Considerando que la mayoría de los protocolos para la activación de superficies C-sp^3 son enfocados en la evaluación del efecto de las impurezas de C-sp^2 sobre la respuesta electroquímica del BDD, el presente capítulo, es dirigido a la evaluación de la incineración de C-sp^2 por $^{\bullet}OH$, así como a la evaluación del incremento de la proporción C-sp^3/C-sp^2 por Espectroscopía Raman. El objetivo en este capítulo es demostrar que las superficies de C-sp^3, pueden ser activadas exitosamente al aplicar una densidad de corriente, cuyo potencial interfacial obedece a la generación de los $^{\bullet}OH$.

5.2. Metodología Experimental

5.2.1. Determinación de la Densidad de Corriente

El electrodo de BDD fue sintetizado mediante el proceso HF-CVD (*Hot-Filament Chemical Vapor Deposition*) y provisto por Adamant Technologies. El sustrato utilizado

fue titanio (Ti/BDD). El grosor de la película fue de 3 μm, con un nivel de dopado de 1300 ppm. El proceso de polarización anódica fue realizado bajo control galvanostatico, a 25 °C, utilizando una celda electroquímica de un solo compartimento, con Ti/BDD como ánodo y como cátodo una malla de Platino. Como electrolito soporte se utilizó H_2SO_4 0.5 M. Tres diferentes densidades de corriente fueron evaluadas 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} y aplicadas durante un tiempo de 10 min. El área geométricamente activa fue de 2.185 cm^2. Los cambios superficiales y la remoción de C-sp^2 bajo las densidades de corriente impuestas fueron monitoreados por Espectroscopía Raman, XRD y SEM. El análisis por Espectroscopía Raman, se llevó a cabo, en un equipo Marca Bruker (Dispersive Senterra) con una resolución de 9-15 cm^{-1}, tiempo de integración de 10 s, laser de 785 nm y 100 miliwatts de potencia. El análisis de la estructura cristalina por XRD se llevó a cabo en un equipo Miniflex (Rigaku), utilizando la radiación Kα del Cu, con un voltaje de operación de 30 kv y corriente de 15 mA, a una velocidad de 2°/min. Los cambios morfológicos fueron monitoreados por SEM en un equipo JEOL JMS-6060LV, con un voltaje de aceleración de 15 KV. La determinación "cualitativa" del radical $^{\bullet}OH$ a las diferentes densidades de corriente (0.45, 0.91y 1.83 mA cm^{-2}) evaluadas, fue realizada mediante de Espectroscopía de Ultravioleta-Visible, utilizando como compuesto sonda el colorante N-N-dimetil-p-nitrosoanilina (*RNO*), con una concentración de 2.5 x 10^{-5} M en H_2SO_4 0.5 M (*la concentración fue utilizada en exceso para prevenir la recombinación de* $^{\bullet}OH$). La solución (RNO + H_2SO_4) fue trasportada a un espectrofotómetro de UV-Vis con ayuda de una bomba peristáltica a través de una celda de flujo a una velocidad de 12.5 mL min^{-1}, donde la disminución de la absorbancia (λ = 350 nm) marcó el potencial de generación de los $^{\bullet}OH$s bajo las diferentes densidades de corriente impuestas. El sistema experimental para éste análisis es mostrado en la **FIGURA 1**.

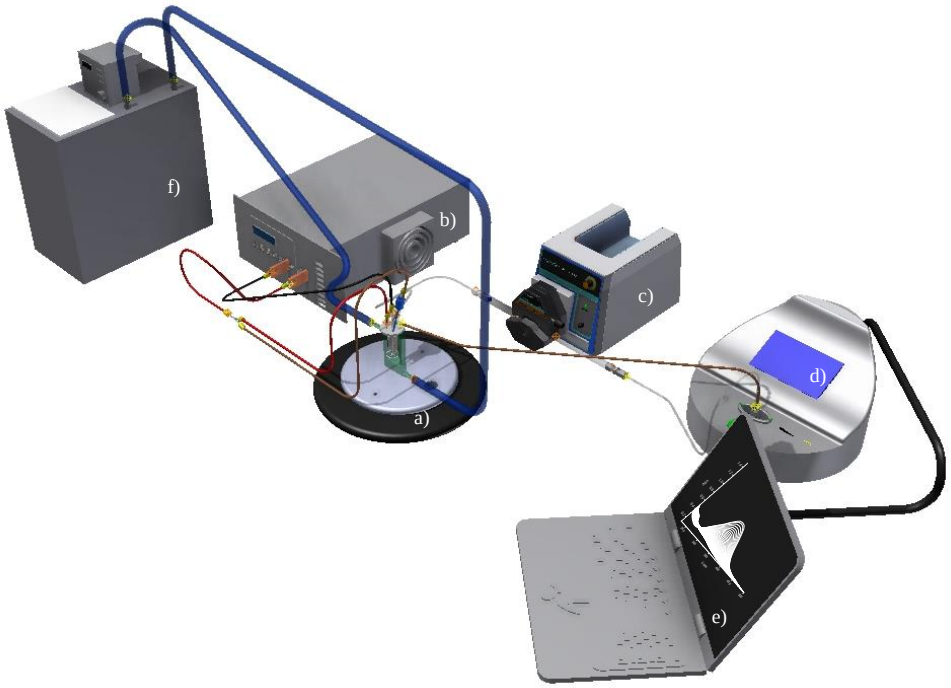


FIGURA 1. Sistema experimental para la determinación de $^{\bullet}OH$s in situ. a) celda electroquímica, b) fuente de poder, c) bomba peristáltica, d) espectrofotómetro de UV-vis, e) equipo para adquisición de datos y f) recirculador.

5.2.2. Determinación del Tiempo de Polarización

La estimación del tiempo de polarización requerido para eliminar completamente las impurezas de grafito, fue obtenido polarizando un nuevo electrodo de Ti/BDD correspondiente al mismo lote aplicando una densidad de corriente previamente seleccionada durante un tiempo de 0-15 min. El monitoreo de los cambios superficiales y estructurales fue realizado por Espectroscopía Raman, XRD y SEM cada 5 min, empleando las condiciones descritas anteriormente. Finalmente, un análisis por Voltamperometría Cíclica fue realizado, con el fin de verificar la electro-actividad del C-sp^2 y la efectividad del tiempo de polarización. Este último análisis se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte, en ausencia de O_2. Como ánodo se utilizó Ti/BDD, como cátodo una malla de Pt y como electrodo de referencia, un electrodo de sulfato mercuroso (*$Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$* (SAT), E°=0.640 V vs SHE.

5.3. Resultados y Discusiones

5.3.1. Determinación de la Densidad de Corriente

La **FIGURA 2**, muestra un análisis por Espectroscopía Raman del electrodo de Ti/BDD sometido a un proceso de polarización anódica en H_2SO_4 0.5 M, aplicando densidades de corriente de 0, 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} sobre una misma área (2.185 cm^2) durante un tiempo de 10 min. Se observa que sin tratamiento, únicamente las bandas correspondientes al C-sp^2 y C-sp^3 fueron observadas a un desplazamiento Raman de 1, 600 [1, 2, 37] y 1, 313.24 cm^{-1} respectivamente. Aunque el pico correspondiente al C-sp^3 ha sido reportado a un valor de 1, 332 cm^{-1}, el desplazamiento observado a 1, 313. 24 cm^{-1}, ha sido relacionado a la presencia de C-sp^2 en BDD altamente dopado [8]. A su vez en este primer análisis el B boro no fue detectado debido a su posible ubicación en sitios electrónicos no disponibles [8], debido a la presencia de C-sp^2. Al realizar la polarización se observó que conforme la densidad de corriente fue incrementada, el pico correspondiente al C-sp^2 disminuyó de 17, 775.90 a 663.43 u.a, después de aplicar una densidad de corriente con un valor de 1.83 mA cm^{-2} y paralelamente el pico correspondiente al C-sp^3 disminuyó de 32, 476.83 a 15, 732.94 u.a y desplazado a un valor de 1, 332 cm^{-1}, valor característico del diamante [7, 36].

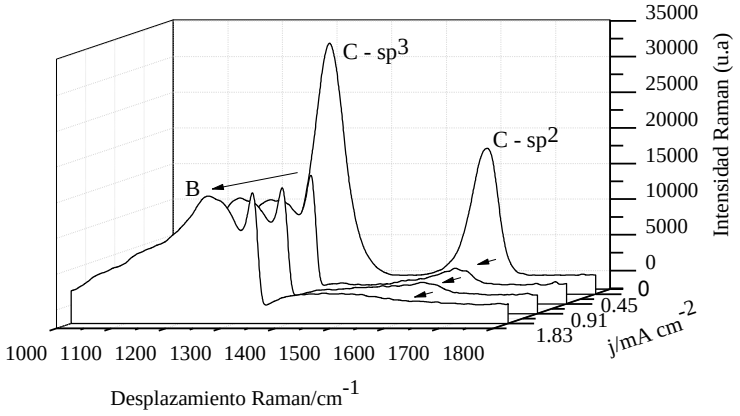


FIGURA 2. Espectro Raman de Ti/BDD polarizado a densidades de corriente de 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} durante 10 min respectivamente, en H_2SO_4 0.5 M.

En este caso la disminución del pico correspondiente al C-sp^3 ha sido relacionada a incineración del carbón con hibridación C-sp^2 (al aumentar la densidad de corriente y a una mayor presencia de boro [7, 36, 38-39], cuyo pico situado en el rango 1200-1280 cm^{-1} [40] aumentó significativamente al eliminar el C-sp^2 como resultado de una mayor área expuesta. Al realizar un análisis de la relación C-sp^2/C-sp^3 (**FIGURA 3),** tomando como referencia las intensidades Raman, se puede observar de una forma más clara el efecto de la densidad de corriente sobre la eliminación de C-sp^2.

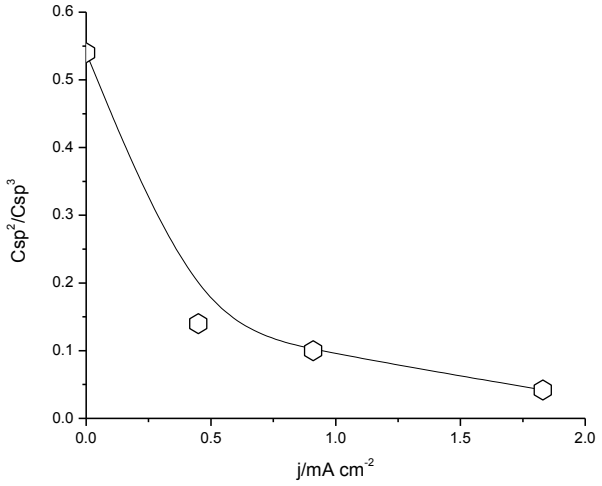


FIGURA 3. Análisis de la relación C–sp^2/C–sp^3 de Ti/BDD polarizado a densidades de corriente de 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} durante 10 min respectivamente, en H_2SO_4 0.5 M.

Se observa que conforme la densidad de corriente es aumentada en el orden de 0.45, 0.91 y 1.83 m A cm^{-1}, la proporción de C-sp^2/C-sp^3 disminuye casi en su totalidad (a menos de 0.03). El efecto contrario fue observado (relación C-sp^3/C-sp^2)**,** la cual aumentó progresivamente, indicando una mayor superficie reactiva de C-sp^3 al eliminar el C-sp^2. La importancia de este análisis ha sido reportada en la literatura, indicando que la proporción C-sp^2/C-sp^3, puede influir directamente en la respuesta electroquímica de interés [9]. Aunque la polarización anódica fue realizada sobre una misma área, los resultados obtenidos mediante el análisis de Espectroscopía Raman, mostraron de manera concluyente que la aplicación de una densidad de corriente de 1.83 mA cm^{-2} fue suficiente para eliminar el C-sp^2 (C-sp^2/C-sp^3 = 0.03). Considerando que el proceso de polarización a las diferentes densidades de corriente impuestas, fue realizado sobre la misma área, en la Tabla 1, se presentan los porcentajes de eliminación de C-sp^2. En éste análisis el valor de la intensidad de pico inicial fue considerado como el 100%. La **TABLA 1**, muestra que a un a tiempo de polarización igual a cero (t_p = 10 min), con una densidad de corriente de 0.45 mA cm^{-2}, la intensidad del pico correspondiente al C-$sp^{2,}$ disminuye de manera inicial de un valor de 17, 775.90 a un valor de 2, 306.23, representando un 87.02 % de grafito incinerado (C-sp^2_{inc} %) y un 12.98 % de grafito residual (C-sp^2_{res} %).

TABLA 1. Efecto de la densidad de corriente aplicada en la remoción de C-sp^2 en Ti/BDD

j/mAcm^{-2}	^aE_i	I-Raman (u.a)	^{b}C-sp^2_{inc} (%)	^{c}C-sp^2_{res} (%)	$^dt_{a.\ p.}$	Csp^2/Csp^3	Csp^3/Csp^2
0	-	17, 775.90	0	100	0	0.54	1.82
0.45	1.86	2, 306.23	87.02	12.98	10	0.14	6.82
0.91	1.90	1, 621.73	29.68	70.32	20	0.1	9.70
1.83	1.96	663. 43	59.09	40.91	30	0.042	23.71

J = densidad de corriente, E_i = potencial interfacial, I-Raman = intensidad Raman, C-sp^2_{inc} = carbono grafítico incinerado, C-sp^2_{res} = carbono grafítico residual, $t_{p.a}$ = tiempo de polarización acumulado.

Por otro lado al aplicar una densidad de corriente de 0.91 mA cm^{-2} la intensidad Raman del C-sp^2 disminuyó de 2, 306.23 a 1, 621.73 representando un porcentaje de C-sp^2_{inc} de tan solo el 29.68 % con un porcentaje de C-sp^2_{res} de 70.32. Al aplicar la densidad de corriente de 1.83 mAcm^{-2}, la intensidad disminuyó de 1, 621.73 a 663.43 representando un porcentaje de C-sp^2_{inc} del 59.09 % y un porcentaje de C-sp^2_{res} de 40.91 %. De este análisis podemos observar que aunque el mayor porcentaje de C-sp^2 es incinerado al aplicar una densidad de corriente inicial de 0.45 mA cm^{-2}, cuando se aplica una corriente de 0.91 mA cm^{-2} el porcentaje de remoción es bajo y aumenta con la aplicación de 1.83 mA cm^{-2}, por lo cual este último valor fue utilizado para estimar el tiempo de polarización necesario para eliminar completamente el C-sp^2 en un estudio independiente. Otro interesante resultado fue cuando la densidad de corriente de 1.83 mAcm^{-2} fue aplicada, la proporción C-sp^3/C-sp^2 incrementó de 1.82 to 23.71, ilustrando el efecto de la densidad de corriente sobre el proceso de activación del C-sp^3. Considerando que de las densidades de corriente evaluadas, la densidad de 1.83 mA cm^{-2} fue "ideal" para la remoción de C-sp^2, un análisis del potencial interfacial correspondiente a las densidades de 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} mostró valores de 1.86, 1.9 y 1.96 V Vs Hg|Hg_2SO_4, es decir, potenciales ubicados dentro de la zona de descomposición del medio, por lo que los $^{\bullet}$OHs pudieran haber tenido una participación importante en la incineración del C-sp^2.

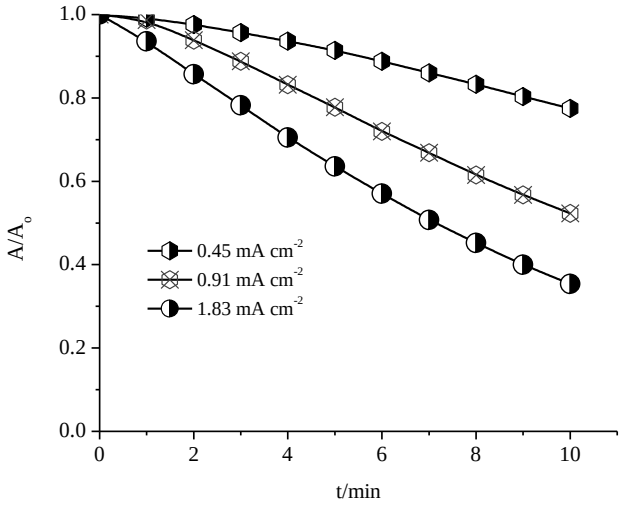


FIGURA 4. Análisis del radical $^{\bullet}$OH en Ti/BDD por espectrofotometría de Uv-vis. a) 0.45, b) 0.91 y c) 1.83 mA cm^{-2}.

Los resultados correspondientes al análisis del radical •OH (*análisis cualitativo*) a cada una de las densidades de corriente impuesta (**FIGURA 4**) mostró que efectivamente a una densidad de corriente de 1.83 mA cm^{-2}, una mayor generación de radicales •OH ocurre, justificando porque al aumentar la densidad de corriente una mayor eliminación del C-sp^2 es favorecida, induciendo a la activación superficial del C-sp^3. Los resultados anteriores son congruentes con la literatura, donde se indica que el grafito puede ser removido en medio ácido bajo polarización anódica, en condiciones de evolución de O_2, por intermediarios activos como el radical •OH [41]. En este sentido la incineración del C-sp^2, (**FIGURA 5**) debido a la corriente impuesta puede ser explicada mediante la esquematización del mecanismo de reacción de oxidación del agua [43], donde los radicales •OH, electro-generados reaccionan con el C-sp^2, oxidándolo hasta CO_2 y agua, reacción que ocurre de forma paralela a la evolución de O_2.

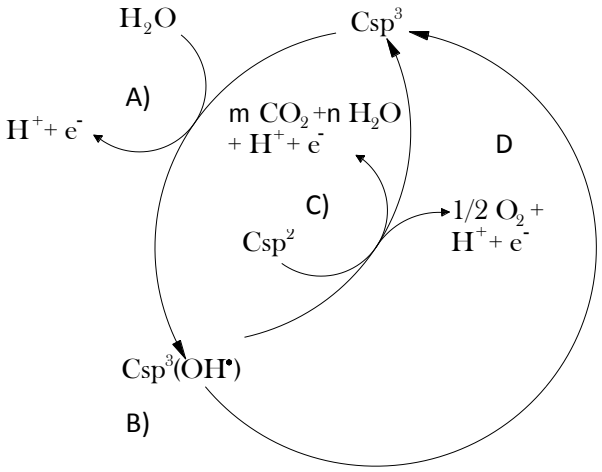


FIGURA 5. Esquema de reacción de la incineración de C-sp^2 sobre superficies de Ti/BDD (C-sp^3) (adaptación[14]). A) oxidación del agua, b) generación de •OH, c) incineración de C-sp^2 y d) evolución de O_2.

Con el fin de verificar cambios en la estructura cristalina del diamante, análisis por XRD fueron realizados después de polarizar el electrodo con las diferentes corrientes impuestas ($t_{p.a}$=30 min). En la **FIGURA 6**, se muestra el análisis comparativo del patrón de difracción de la muestra sin polarizar y polarizada. En el análisis del Ti/BDD sin polarizar los planos cristalográficos preferenciales correspondientes al C-sp^3 fueron 220 y 111 [40] a 75.36° y 43.93° de 2θ, respectivamente, siendo de mayor intensidad el pico de difracción de 111, lo cual sugiere que todo el recubrimiento presenta esta orientación cristalográfica [40]. En este análisis, el pico de difracción correspondiente al C-sp^2 no fue localizado, lo cual no fue una limitante en el análisis por Espectroscopía Raman [43]**.** En el análisis del Ti/BDD polarizado se observó que el pico de difracción 220 aumento de un valor inicial de 1,033.87 a 2,843.89, mientras que el pico 111, aumento de un valor inicial de 1,564.25 a 4,889.25, con una diferencia de 1,810.02 y 3, 325 u.a respectivamente, lo cual fue atribuido a la remoción del C-sp^2 de la superficie del Ti/BDD.

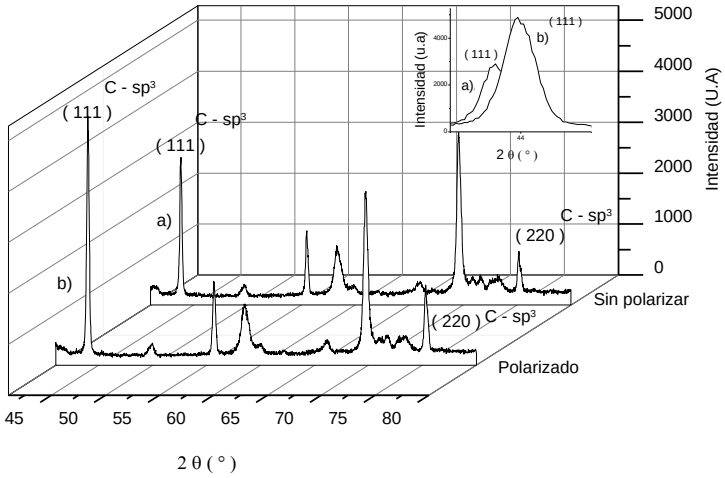


Figura 6. Análisis por XRD de la estructura cristalina antes y después del tratamiento electroquímico aplicando densidades de corriente en el orden de 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} durante 10 min respectivamente, en H_2SO_4 0.5 M.

Por otra parte, para evidenciar los cambios morfológicos en la superficie de Ti/BDD que contenía C-sp^2, en la **FIGURA 7** se muestra la imagen electrónica típica del recubrimiento de Ti/BDD antes y después del tratamiento electroquímico.

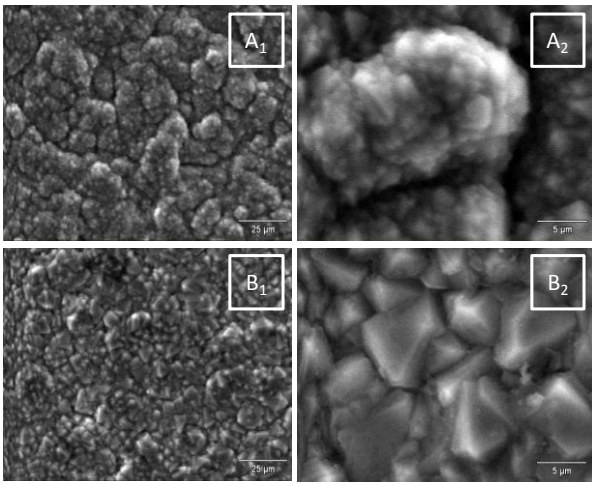


FIGURA 7. Análisis por SEM de la morfología del Ti/BDD antes del tratamiento a (A_1-A_2) y después del tratamiento electroquímico (B_1-B_2), a 1000 y 5000x, respectivamente, aplicando densidades de corriente en el orden de 0.45, 0.91 y 1.83 mA cm^{-2} durante 10 min. en H_2SO_4 0.5 M.

La morfología típica de un BDD consiste en cristales aleatoriamente arreglados y fases bien definidas [7, 11], sin embargo como puede observarse antes del proceso de activación, los cristales del Ti/BDD no se encuentran bien definidos (Figura A_1 y A_2), sin embargo después de dicho tratamiento, estos cristales adquieren formas características (Figura B_1 y B_2). El análisis fue realizado sobre una misma área permitiendo evidenciar la

efectividad del tratamiento y suponer que la definición de los cristales corresponde a la remoción del C-sp^2 sobre la superficie del Ti/BDD, resultados que son congruentes con los análisis de Espectroscopía Raman y XRD.

1.3.2. Determinación del Tiempo de Polarización

La **FIGURA 8**, muestra el análisis por Espectroscopía Raman del Ti/BDD, sometido a un proceso de polarización anódica aplicando la densidad de corriente previamente seleccionada (1.83 mA cm^{-2}). Se observa que después de un tiempo de polarización de 15 min, el pico correspondiente a la presencia de C-sp^2, desaparece completamente. Estos resultados fueron verificados nuevamente con XRD.

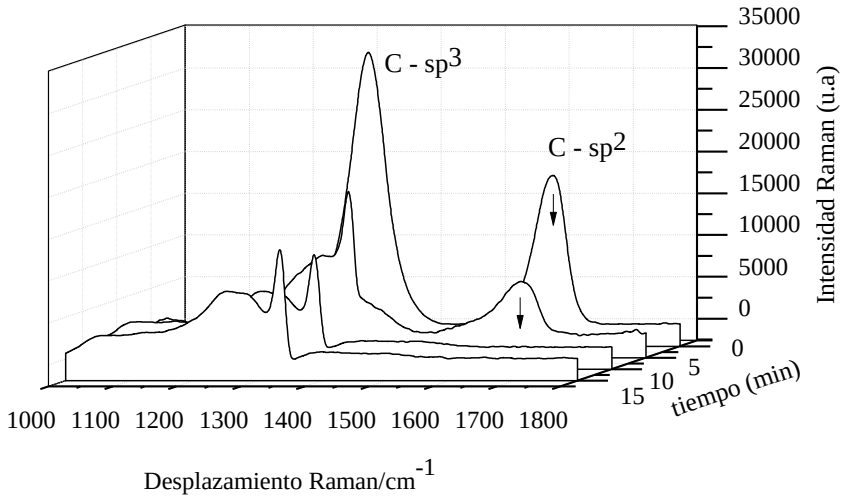


FIGURA 8. Espectro Raman de Ti/BDD pre-tratado por polarización anódica a 1.83 mA cm^{-2}, en H_2SO_4 0.5 M durante 0, 5, 10 y 15 min respectivamente.

La **FIGURA** 9, muestra los difractogramas después de la polarización del Ti/BDD cada 5 min. Se observa que después de un tiempo de 15 min, el pico de difracción permanece constante, lo cual es congruente con los resultados obtenidos por Espectroscopía Raman, indicando la completa desaparición del C-sp^2, presente en la superficie de Ti/BDD.

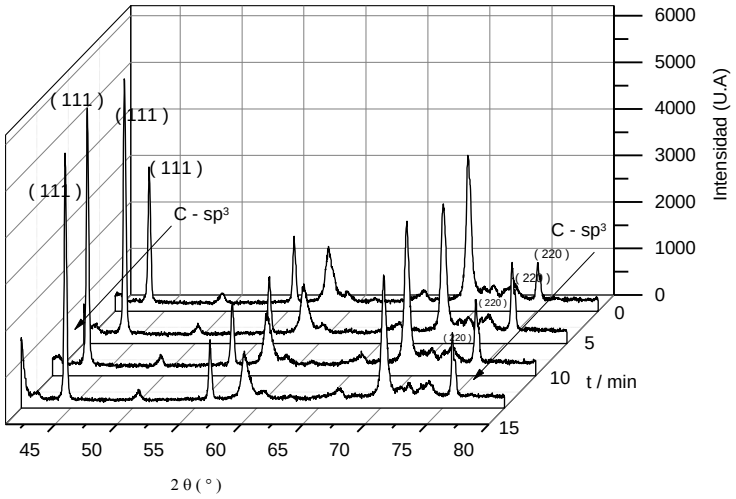


FIGURA 9. Análisis por XRD de la estructura cristalina de BDD, pre-tratado por polarización anódica a 1.83 mA cm^{-2} a 0, 5, 10 y 15 min respectivamente.

La **FIGURA 10,** muestra el análisis morfológico del Ti/BDD realizado cada 5 min. Se observa que conforme el tiempo de polarización es transcurrido, la definición máxima de los cristales es alcanzada después de un tiempo de 15 min. Para verificar la efectividad del pretratamiento y la actividad del electrodo hacia la reacción de evolución de O_2 un análisis por Voltamperometría Cíclica fue realizado.

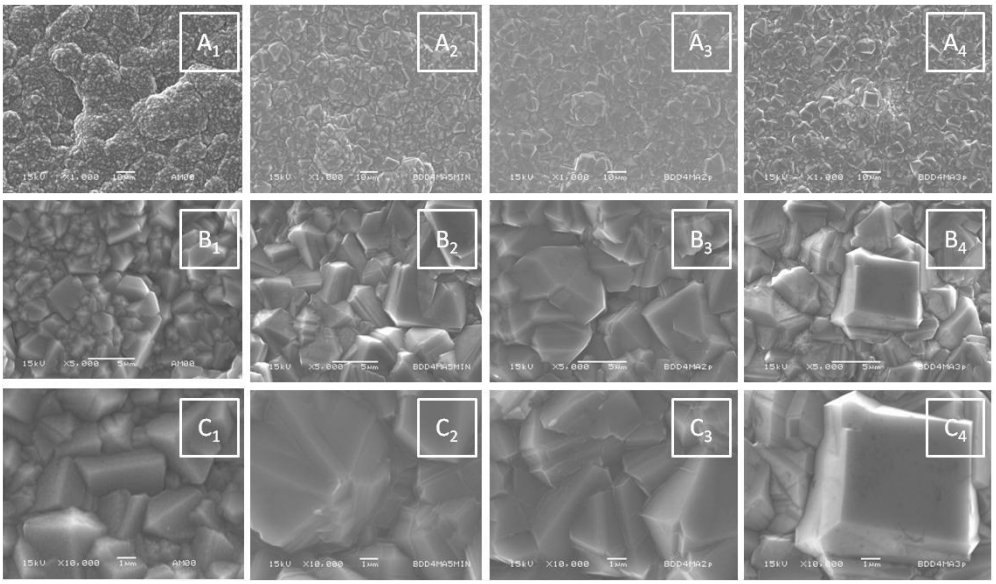


FIGURA 10. Micrografías de la superficie de Ti/BDD, pre-tratado por polarización anódica a 1.83 mA cm^{-2}. A_1-A_4) 1000 X, B_1-B_4) 5, 000 X y C_1-C_4) 10, 000 X a 0, 5, 10 y 15 min respectivamente.

En la **FIGURA 11 a),** se puede observar que el C-sp^2, presenta un pico de oxidación alrededor de 1.4 V vs $Hg|Hg_2SO_4$ [8, 44], el cual desaparece completamente (**FIGURA 11 b**), después del pre-tratamiento aplicando 1.83 mA cm^{-2} por 15 min, por lo que se estima que el electrodo queda libre de impurezas y la superficie de C-sp^3 activa.

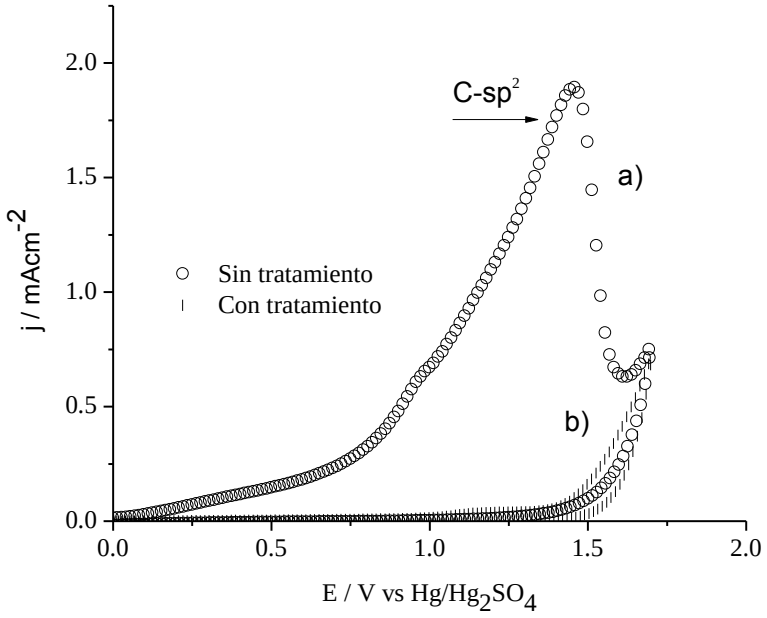


FIGURA 11. Análisis por Voltamperometría Cíclica. Antes a) y b) después del tratamiento electroquímico en función de la densidad de corriente aplicada en H_2SO_4 0.5 M.

Conclusiones

La activación superficial de C-sp^3 a través de la eliminación de C-sp^2 fue alcanzada a través de un proceso anódico aplicando una densidad de corriente de 1.83 $mAcm^{-2}$ en H_2SO_4 0.5 M. En este trabajo se ha demostrado que las superficies de C-sp^3 pueden ser activadas aplicando una densidad de corriente correspondiente a un potencial que permita la generación de $^{\bullet}OH$

Referencias

[1]. Carlos Alberto Martínez-Huitle, *Materials Research*, **10** (2007) 419.
[2]. Akira Fujishima and Tata Narasinga Rao, *Diamond and Related Materials*, **10** (2001) 1799.
[3]. A.P. Malshe, B.S. Park, W.D. Brown and H.A. Naseem, *Diamond and Related Materials*, **8** (1999) 1198.
[4]. M. Panizza and G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **51** (2005) 191.
[5]. Peter K. Bachmann, Dieter Leers and Hans Lydtin, *Diamond and Related Material*, **I** (1991) 1.
[6]. Richard L. McCreery, *Chem. Rev*. **108** (2008) 2646.
[7]. Didier Gandini, Pierre-Alain Michaud, Ilaria Duo, Eric Mahé, Werner Haenni, André Perret and Christos Comninellis, *New Diamond and Frontier Technology*, **9** (1999) 303.
[8]. A.F. Azevedo, F.A. Souza, J. T. Matsushima, M.R. Baldan and N.G. Ferreira, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **658** (2011) 38.
[9]. Elena Guinea, Francesc Centellas, Enric Brillas, Pablo Cañizares, Cristina Saéz, and Manuel A. Rodrigo, *Applied Catalysis B: Environmental*, **89** (2009) 645.
[10]. E. Mahé, D. Devilliers and Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 2263.
[11]. D. Gandini, E. Mahé, P.A. Michaud, W. Heenni, A. Perret and Ch. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30** (2000) 1345.
[12]. Sergio Ferro and Achille De Battisti, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 1641.
[13]. I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft and M. Stadelmann, *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) 640.
[14]. P-A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti and Ch. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2003) 151.
[15]. M. Panizza and G. Cerisola, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 3491.
[16]. M. Panizza, Agnieszka Kapalka, and Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 2289.
[17]. José L. Nava, Edgar Butrón and Ignacio González, *J. Environ. Eng. Manage.*, **18** (2008) 221.
[18]. P. Cañizares, M. Díaz, J. A. Domínguez, J. García-Gómez, and M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002) 4187.
[19]. P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, and M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 956.
[20]. Pablo Cañizares, Jesús García-Gómez, Justo Lobato, and Manuel A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 1915.
[21]. Pablo Cañizares, Jesús García-Gómez, Justo Lobato, and Manuel A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 1923.
[22]. P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo and C. Sáez, *Water Research*, **39** (2005) 2687.
[23]. Pablo Cañizares, Alberto Beteta, Cristina Sáez, Lourdes Rodriguez and Manuel A. Rodrigo, *Chemosphere*, **72** (2008) 1080.
[24]. Bensalah Nasr, Gadri abdellatif, Pablo Cañizares, Cristina Sáez, Justo Lobato, and Manuel A. Rodrigo, *Environ. Sci. Technol*., **39** (2005) 7234.
[25]. Bensalah Nasr and Gadri Abdellatif, *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, **87** (2009) 78.
[26]. Pablo Cañizares, Alberto Beteta, Cristina Sáez, Lourdes Rodríguez and Manuel A. Rodrigo, *J. Environ. Eng. Manage.*, **18**, (2008) 183.
[27]. M.A. Rodrigo, P. Cañizares, A. Sánchez-Carretero and C. Sáez, *Catalysis Today*, **151** (2010) 173.
[28]. José L. Nava, Francisco Núñez and Ignacio González, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 3229.
[29]. Edgar Butrón, Manuel E. Juárez, Myrna Solis, Margarita Teutli, Ignacio González, and José L. Nava, *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 6888.
[30]. Marco Panizza and Giacomo Cerisola, *Applied Catalysis B: Environmental*, **75** (2007) 95.
[31]. Birame Boye, Enric Brillas, Beatrice Marselli, Pierre-Alain Michaud, Christos Comninellis, Giuseppe Farnia and Giancarlo Sandona, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 2872.
[32]. A.M. Polcaro, P.C. Ricci, S. Palmas, F. Ferrara and A. Anedda, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2073.
[33]. Alessandra V. Diniz, Neidenêi G. Ferreiraa, Evaldo J. Corata and Vladimir J. Trava-Airoldia, *Materials Research*, **6** (2002) 57.
[34]. Mário H.P. Santana, Luiz A. De Faria and Julien F.C. Boodts, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 2017.
[35]. G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina , E. Milani , A. Paoletti , S. Santangelo , A. Tucciarone , and G. Verona Rinati, *Diamond and Related Materials*, **8** (1999) 640.
[36]. K. Fabisiak, W. Masierak, E. Staryga and M. Kozanecki, *Optical Materials*, **30** (2008) 763.

[37]. Wei Zhang, Shaoai Xie, Hongjin Chen, Mei Li, Li Ma and Jinping Jia, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 73 (2008) 73.
[38]. R.J. Zhang, S.T. Lee and Y.W. Lam, *Diamond and Related MateriaIs*, **5** (1996) 1288.
[39]. E. A. Ekimov, V.A. Sidorov, A.V. Rakhmanina, N.N. Mel'nik, M.A. Timofeev, and R.A. Sadykov, *Inorganic Material*, **42** (2006) 1198.
[40]. Hitoshi Umezawa, Tomohiro Takenouchi, Kensaku Kobayashi, Yoshihiko Takano, Masanori Nagao, Minoru Tachiki, Takeshi Hatano and Hiroshi Kawarada, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **17** (2007) 1.
[41]. I. Duo, A. Fujishima and Ch. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **5** (2003) 695.
[42]. B. Marselli, J. García-Gómez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, and Ch. Comninellis, *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (2003) D79.
[43]. G. Socrates, *Infrared and Raman Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, LTD, Chichester (2004).
[44]. Matthew Rueffer, Dorin Bejan and Nigel J. Bunce, *Electrochimica Acta*, **56** (2010) 2246.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

ESTA PÁGINA FUE ELIMINADA DEBIDO A QUE SU CONTENIDO ES INFORMACIÓN CLASIFICADA COMO RESERVADA DE CONFORMIDAD CON EL ARTÍCULO 110, DE LA LEY FEDERAL DE TRANSPARENCIA Y ACCESO A LA INFORMACIÓN PÚBLICA.

7. CAPÍTULO III:

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA APLICADA AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE REFINERIA

PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS:

A. Medel, E. Bustos, K. Esquivel, L. A. Godínez, and Y. Meas, **Electrochemical Incineration of Phenolic Compounds from the Hydrocarbon Industry using Boron Doped Diamond Electrodes**, International Journal of Photoenergy, **2012** (2012) 1.

Abstract

Electrochemical incineration using boron-doped diamond electrodes was applied to samples obtained from a refinery and compared to the photo-electro-Fenton process in order to selectively eliminate the phenol and phenolic compounds from a complex matrix. Due to the complex chemical composition of the sample, a pretreatment to the sample in order to isolate the phenolic compounds was applied. The effects of the pretreatment and of pH on the degradation of the phenolic compounds were evaluated. The results indicate that the use of a boron-doped diamond electrode in an electrochemical incineration process mineralizes 99.5% of the phenolic sample content. Working in acidic medium (pH = 1), and applying 2 A at 298 K under constant stirring for 2 hours, also results in the incineration of the reaction intermediates reflected by 97% removal of COT. In contrast, the photo-electro-Fenton process results in 99.9% oxidation of phenolic compounds with only a 25.69% removal of COT.

Resumen

El proceso de incineración electroquímica con diamante dopado con boro (*BDD, Boron Doped Diamond)* fue aplicado en muestras reales procedentes de una refinería y comparado con el sistema Foto-electro-Fenton (*FEF*) para la eliminación selectiva de fenol a partir de una matriz compleja. En este capítulo, un sistema de pretratamiento fue evaluado con el fin de aislar el fenol y compuestos fenólicos, debido a la compleja composición química de la muestra. El efecto del pH y el efecto del pretratamiento fueron evaluados. Los resultados indicaron que mediante la tecnología electroquímica con BDD, el contenido fenólico es mineralizado en un 99.5%. Trabajando en medio ácido (pH=1), y aplicando 2A a 298K, bajo agitación constante por 2 horas, los intermediarios de reacción también pueden ser destruidos, en un 97% (COT). De forma contraria, el proceso foto-electrofenton, resultó en la oxidación de un 99.9% del contenido fenólico y tan solo un 25.69% de remoción de COT.

7.1. Introducción

Los efluentes residuales procedentes de refinerías son matrices complejas con una composición química muy variada. La concentración típica de fenol en efluentes industriales procedentes de refinerías oscila dentro de un rango de 20-200 mg L^{-1} [1-3], aunque éste puede variar dependiendo de la configuración del proceso [3]. Otros procesos de carácter destructivo que han sido ampliamente estudiados son los procesos Fenton (Fenton, Foto-Fenton, Electro-Fenton (EF) y Foto-Electro-Fenton) y la oxidación electroquímica (OE). Con respecto a esta última, la eficiencia de la reacción electroquímica depende en mayor grado del material utilizado como ánodo, el cuál puede influir significativamente en el mecanismo de reacción [3-4]. En el caso del BDD, su capacidad para producir $^{\bullet}OH$, químicamente activos, a través del proceso de oxidación del agua (Ec.1), permite llevar a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos hasta CO_2 y agua (Ec. 2), con altas eficiencias de corriente. Por otro lado la aplicación de los procesos Fenton (Fenton, Foto-Fenton y Electro- Fenton) en tratamiento de aguas residuales procedentes de refinerías también han sido evaluados [3]. Aunque estos procesos permiten la degradación del contaminante, la degradación de intermediarios, no es tan factible [3].

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 1}$$

$$R + M({}^{\bullet}OH) \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 2}$$

A pesar de las altas eficiencias en ambas tecnologías mostradas en estudios con muestras sintéticas, existen pocos trabajos que reportan la aplicación en muestras reales, donde la eficiencia de la reacción puede ser disminuida, debido a la complejidad de la composición química, en especial la parte inorgánica. Lo anterior fue evidenciado por Yavuz y col, 2006 [5], quién evaluó la OE de fenol en muestras sintéticas utilizando un electrodo de Ti, recubierto con oxido de Ti y oxido de Ru, obteniendo una eficiencia de remoción de 99.7 % y 94.5 % de fenol para muestras sintéticas y reales respectivamente. Con respecto a la DQO valores de 88.9% y 70.1% fueron obtenidos para muestras sintéticas y reales respectivamente, evidenciando el efecto de la composición química del efluente real [5]. A su vez la degradación de fenol con Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2 en muestras procedentes de refinerías presentó tan solo un 74.75 % y 48 % de remoción de DQO y COT, respectivamente, aún empleando altas cantidades de iones cloruro [1]. Sin embargo estos resultados no son sorprendentes, tomando en cuenta la composición de la muestra y la naturaleza activa de los electrodos. A su vez, Ti/RuO_2-TiO_2-SnO_2 también ha sido utilizado en efluentes de la industria de los hidrocarburos, sin embargo las eficiencias de remoción bajo las condiciones evaluadas fueron bajas 20-47% [6]. Otros estudios reportaron el análisis comparativo entre Ti/BDD y el sistema EF, en muestras reales procedentes de refinerías, mostrando que el EF permite una mayor degradación de fenol en comparación con el BDD (uso de NaCl 0.05 M), sin embargo la mayor degradación de los intermediarios de reacción (en términos de DQO), ocurrió con BDD [3]. Los trabajos anteriores permiten mostrar la complejidad que encierra el tratamiento de aguas residuales procedentes de un efluente real, sin embargo también se ha mostrado la superioridad del BDD, frente a otras tecnologías, dada su capacidad de incinerar tanto compuestos orgánicos como intermediarios de reacción. En este capítulo, la evaluación de la degradación de fenol y compuestos fenólicos es evaluada en muestras reales procedentes de una refinería (water produced). El objetivo fue evaluar la eficiencia de degradación del fenol con Ti/BDD y con el sistema FEF

(análisis comparativo), aplicando un adecuado pretratamiento para llevar acabo la degradación “selectiva” del contaminante de interés.

7.2. Metodología Experimental

7.2.1. Caracterización de la muestra inicial

Muestras representativas fueron obtenidas de una refinería y almacenadas a 4 °C, para su posterior análisis. La determinación del pH fue realizada con un potenciómetro Marca Corning 450, equipado con un electrodo de vidrio marca pinacle. Para su calibración se utilizaron soluciones Buffer marca Merck de 4.00 (± 0.02), 7.0 (± 0.02) y 10.08 (± 0.05) y un estándar de verificación del CENAM (Centro Nacional de Metrología) de 6.853 ± 0.013 preparado a partir de sus sales (fosfato de potasio monobásico y fosfato disódico). La determinación de los compuestos orgánicos en forma cualitativa, fue realizada por la técnica de Cromatografía de Gases. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases de la marca Agilent, modelo 6890 plus acoplado a un Detector de Masas modelo 5973 N. La columna utilizada fue una HP-5 MS (dimensiones 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) con una fase estacionaria de fenil–metil-siloxano al 5 %. El gas acarreador fue Helio grado 5 (*UAP*). La inyección de la muestra fue realizada en modo Split de 5:1 con un flujo de 0.7 mL min^{-1}. La temperatura del inyector fue de 270 °C, con una temperatura inicial del horno de 50 °C durante 4 minutos y una rampa de temperatura de 9 °C por minuto y alcanzando una temperatura estable de 300 °C por 6 minutos, con un tiempo total de 37.78 minutos. Antes de realizar los análisis, la muestra fue agitada, filtrada y sometida a una extracción con diclorometano, previa acidificación a pH ácido.

7.2.2. Pretratamiento de la muestra

Para evitar cualquier interferencia que pudiera representar la presencia de otros contaminantes en la degradación electroquímica del fenol, 4.5 L de muestra fueron tratados con NaOH al 10% para aislar el fenol de la matriz original, permitiendo la conversión química de fenol a fenolatos. Durante este proceso 2 fases fueron obtenidas, una de alta densidad y otra de baja densidad. Ambas fases fueron sometidas a análisis de CG-MS para un análisis cualitativo de sus componentes principales, así como para verificar la efectividad del pretratamiento aplicado.

7.2.3. Incineración electroquímica con diamante dopado con boro.

Una vez completado el proceso de conversión química de fenol a fenolatos (fase de alta densidad), la muestra fue sometida a un ajuste de pH con *HCl* (Aldrich, grado analítico), obteniendo 3 muestras con valores de pH 14 (valor inicial), 7 y 1, respectivamente. Las muestras anteriores con ajuste de pH, fueron sometidas a electrolisis exhaustivas bajo control galvanostato en sistema Bach, utilizando una celda electro-química de un solo compartimento con una capacidad de l00 mL. Como ánodo se utilizó Ti/BDD (2.5 x 1.0 x 0.2 cm) y como cátodo Ti (2.5 x 2.5 cm). El sistema fue manejado a temperatura ambiente mediante agitación continua utilizando un agitador magnético. Durante el transcurso de la reacción muestras representativas fueron tomadas a diferentes tiempos. La degradación de fenol (en forma total), fue monitoreada mediante el método 4-aminoantipirina [7] y la degradación de los intermediarios fue realizada mediante el análisis

de COT, utilizando un equipo de la marca Shimadzu Modelo, TOC–VCSN. Los porcentajes de remoción de COT y fenol fueron calculados de acuerdo a la siguiente formula (Ec.3), donde C_i es la concentración inicial (mg L^{-1}) y C_f es la concentración final (mg L^{-1}) [8-9].

% remoción = Ci-Cf/Ci x 100 Ec. 3

7.2.4. Electrolisis con sistema foto-electro-fenton.

La destrucción electroquímica de fenol mediante el sistema FEF fue realizada utilizando como ánodo tela de carbón + TiO_2 y como cátodo tela de carbón. Una corriente de 0.2 A, durante 2 horas fue aplicada al sistema con un vol. de 800 mL de agua residual (fase acuosa con alta densidad). Como electrolito soporte se utilizó Na_2SO_4 0.5 M. El pH fue fijado en 3 (ajustado con H_2SO_4). Sobre la solución, previamente saturada con O_2 durante 30 min, una radiación de UV (λ=365 nm) fue impuesta utilizando una lámpara con una potencia de 0.71 µW cm^{-2}. Para inducir a la generación del reactivo Fenton, una concentración de sulfato ferroso (Fe $(SO_4)_2$) de 0.05 M fue adicionada al sistema. Las electrolisis fueron realizadas a temperatura ambiente (20 °C), bajo agitación constante utilizando un agitador magnético, de acuerdo a lo reportado en la literatura [10-11].

7.3. Discusión de resultados

7.3.1. Caracterización de la muestra inicial

La determinación de pH de la muestra inicial (sin tratamiento alguno), presentó un valor de 14. Cabe mencionar que las muestras fueron entregadas sin tener conocimiento previo del proceso, por lo tanto el valor de pH puede estar relacionado con el proceso mismo dado que el fenol usualmente es usado para sintetizar productos químicos en solución básica [12]. Por lo tanto es de esperar que los efluentes presenten un pH alcalino.

7.3.2. Caracterización de la muestra pretratada

Para poder aislar completamente el fenol y mejorar la eficiencia de la conversión química de fenol a fenolatos, la muestra original fue pretratada con NaOH al 10% y las fases obtenidas (alta y baja densidad) fueron analizadas por CG-MS, mostrando que en la fase de menor densidad, los principales constituyentes (análisis cualitativo) fueron de tipo alifático. Los principales compuestos identificados fueron: 4–methyl–decane, undecane, nonano, tridecane, tetradecane, decane, dodecane, pentacosane and tricosane, sin embargo la presencia de fenol no fue identificada. La ausencia de fenol en la fase de baja densidad, mostró la efectividad del pretratamiento, lo cual fue corroborado con los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico de la fase de alta densidad, donde el fenol y compuestos fenólicos (2,4–dimethyl–phenol, 2–methyl–phenol, o–cresol, 3–methyl–phenol, m–cresol, 1–methyl–phenol, p–cresol, 3,5–dimethyl-phenol, 3–ethyl–5–methyl-phenol, 4–bencil-piridacine, dibenzothiophene and 4–methyl-phenol, 2,4,6–trimethyl-phenol, 3-metoxy (methyltio)-phenol, 1–methyl–3–phenoxy–bencene) estuvieron presentes. Lo anterior es congruente considerando que el proceso de conversión química de fenol a fenolatos en condiciones fuertemente alcalinas inicia a pH 10 y su máxima concentración es a pH 12 [13].

7.3.3. Electrolisis con diamante dopado con boro

Antes de la realización de las pruebas de degradación, un análisis preliminar utilizando una concentración de fenol de 311 mg L^{-1} (reactivo comercial), fue evaluada de manera inicial en medio alcalino (con ajuste a pH 1), considerando la naturaleza de la muestra y con el fin de identificar la densidad de corriente a aplicar. Los valores de corriente evaluados fueron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 A durante un tiempo de 2 h, bajo agitación constante. Los resultados obtenidos permitieron observar que la mitad de la remoción de fenol fue alcanzada a 2 A, como se muestra en la **FIGURA 1**.

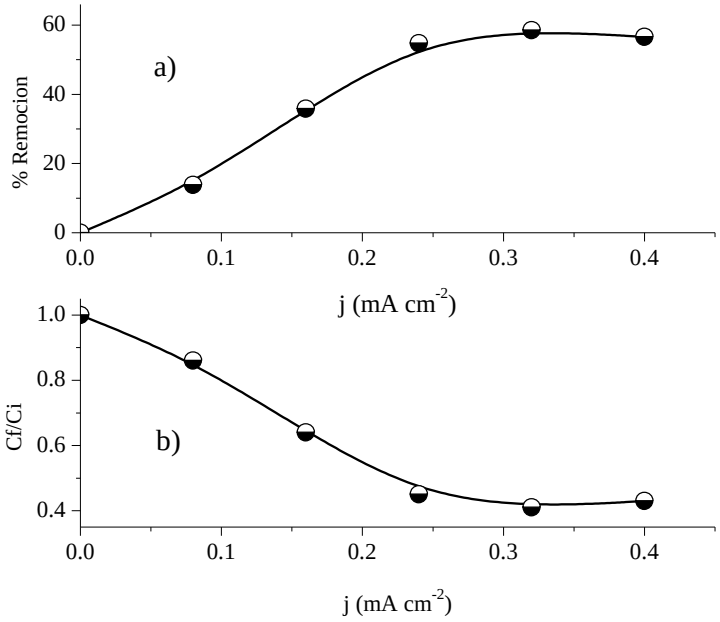


FIGURA 1. Electro-oxidación de 311 mg L^{-1} phenol en medio alcalino (pH 1) aplicando diferentes valores de corriente, usando Ti/BDD and Ti como ánodo y cátodo, respectivamente. a) porcentaje de remoción (% Remoción) y b) valores normalizados de las concentraciones (C_f/C_i) con C_f = concentración final y C_i = concentración inicial.

Esta misma corriente fue aplicada a la muestra real (fase de alta densidad) con diferentes valores de pH (1, 7 y 14). Las concentraciones de compuestos fenólicos en cada muestra fueron de 1411, 1976 y 5928 mg L^{-1} respectivamente. El efecto del pH sobre el proceso de degradación a 60 min es mostrado en la **FIGURA 2**. Los resultados muestran que la mejor degradación ocurre a pH 1, seguida de pH 7 y pH 14. Los porcentajes de degradación fueron 40, 14 y 12%, respectivamente. Después de 120 min a pH 1, la eficiencia de remoción fue más grande que a pH 7. De una concentración inicial de 1411 mg L^{-1} después de la electrolisis se obtuvo una concentración de 6.5 mg L^{-1}, representando un porcentaje de remoción del 99.5% en comparación a pH 7, donde se obtuvo tan solo un 61.9%. Los resultados obtenidos son congruentes con la literatura, donde ha sido indicado que un medio ácido favorece el proceso de degradación [14]. En condiciones básicas, la remoción de fenol no fue eficiente.

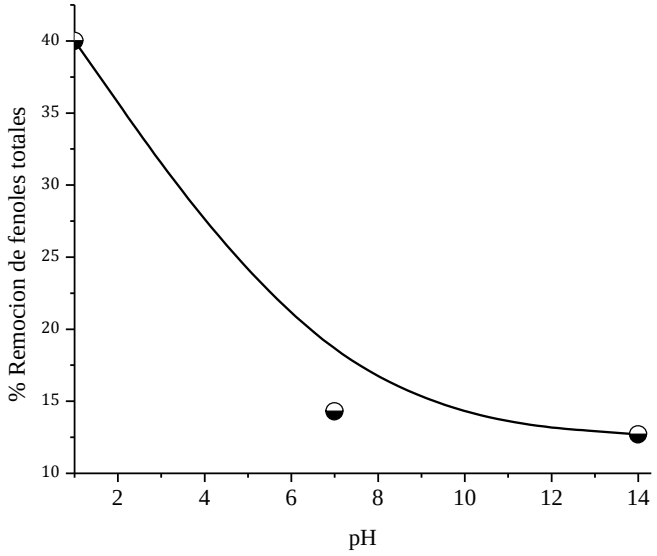


FIGURA 2. Remoción de fenol en forma total a través del tiempo usando diferentes valores de pH: 1, 7 and 14 bajo agitación constante, usando Ti/BDD and Ti como ánodo y cátodo, respectivamente, aplicando 2 A durante 2 horas.

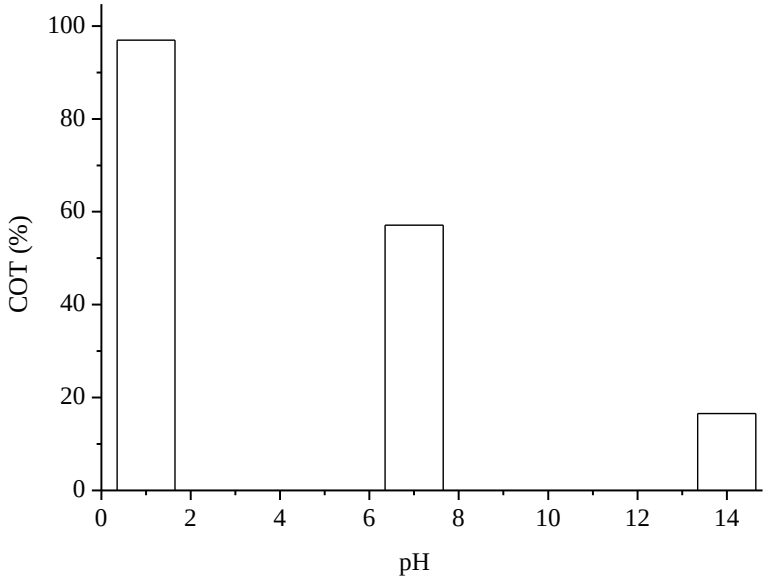


FIGURA 3. Valores de COT antes y después del proceso de OE usando Ti/BDD, con los diferentes valores de pH evaluados: 1, 7 and 14 aplicando 2 A, durante 2 h.

La baja eficiencia del proceso en condiciones alcalinas puede ser explicada considerando que durante el proceso de electrolisis, la generación de CO_2, permite la formación de carbonatos y bicarbonatos (Ecs. 4 y 5), conocidos secuestradores del radical hidroxilo [15] de acuerdo a las reacciones (6 y 7) [16].

$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 \qquad \text{Ec.4}$$

$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3$ Ec.5

$^{\bullet}OH + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\cdot}-$ Ec.6

$^{\bullet}OH + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{\cdot}-$ Ec.7

La influencia del pH, en la remoción de COT (**FIGURA 3**) también fue concluyente, mostrando que a pH 1, la remoción de COT procede en un 93% con un valor inicial de 18, 200 mg L^{-1} y un valor de 553 mg L^{-1}, después de la electrolisis.

La **FIGURA 4**, muestra las imágenes obtenidas durante el tratamiento de las muestras a diferentes valores de pH. Fue observado que el mayor cambio fue registrado únicamente en medio ácido, pH1, lo cual fue consistente con los resultados obtenidos en el análisis de fenoles en forma total y en el análisis de COT.

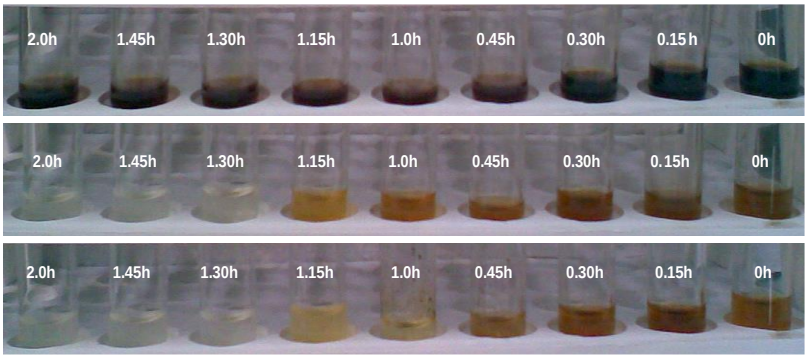


FIGURA 4. Imágenes de las diferentes soluciones tratadas con Ti/BDD, aplicando 2A, t_r = 2h, bajo agitación constante. a) pH 1, b)7 y c) pH 14.

7.3.4. Electrolisis con el sistema Foto-Electro-Fenton

Al comparar el uso de OE con Ti/BDD y el proceso FEF (**FIGURA 5**), iniciando con una concentración de fenol de 3471 mg L^{-1} al final del proceso tan solo una concentración 2.09 mg L^{-1} fue detectada, representando un porcentaje de remoción de 99.9 %, aunque la remoción de COT no fuè tan significativa como en el caso del Ti/BDD ya que tan solo una remoción del 25.7%, fue obtenida después de 120 min de electrolisis.

Los resultados obtenidos con el sistema FEF son congruentes con la literatura, donde ha sido demostrado que la aplicación de un proceso EF en aguas residuales procedentes de refinerías puede alcanzar un 98.74% de remoción de fenol y un 75.71% de remoción de DQO. Es necesario considerar que el uso de la luz UV-A, puede mejorar la eficiencia de la reacción, al ejercer un efecto sinérgico en la destrucción de los contaminantes por simple fotolisis [15].

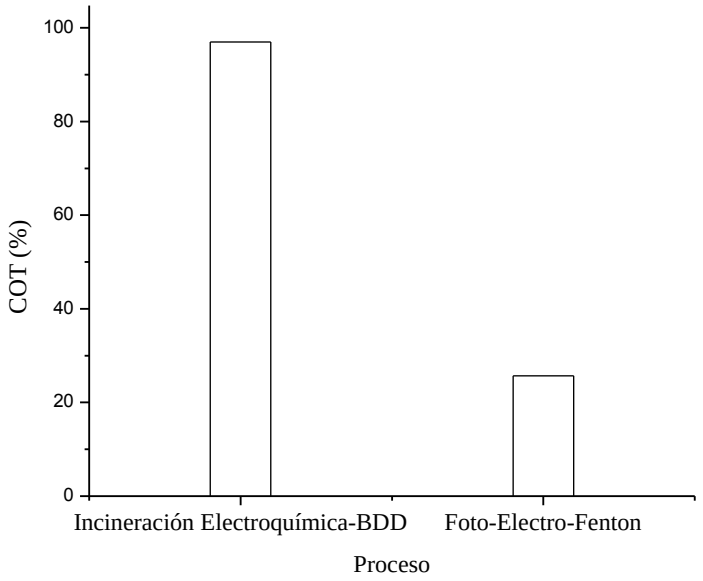


FIGURA 5. Valores de COT después de 120 min de reacción con el proceso FEF, en la degradación de fenol usando tela de carbón modificada con TiO_2 en presencia de Fe $(SO_4)_2$ 0.5 mM a pH 3 y aplicando una radiación de 365 nm con una lámpara of 0.71 µW cm^{-2}. La solución fue pre-saturada con O_2.

Los resultados obtenidos para BDD, también son congruentes, donde la remoción de fenol ha sido reportado en 99.53% y 96.04% de DQO [3]. Con estos resultados, la electro-oxidación de fenol con BDD, prueba remover un mayor contenido de fenol y COT, en contraste, el sistema FEF, donde solo un cuarto del contenido total de COT es removido, lo cual corrobora que el BDD es una propuesta viable para eliminar el fenol y otros compuestos orgánicos en residuos acuosos procedentes de refinerías.

Conclusiones

La degradación de compuestos fenólicos por OE con BDD fue posible, mediante un adecuado pretratamiento de la muestra. Los compuestos fenólicos presentes en las muestras pretratadas fueron degradados en un 97% en términos de COT, aplicando 2A, durante 2 h a 297 K en medio ácido y agitación constante. Además el uso del BDD como ánodo en la electro-oxidación de fenol en condiciones acidas, fue la mejor alternativa para obtener una mayor degradación de intermediarios, en contraste al sistema FEF donde tan solo un 25.69 % de remoción de COT fue obtenido.

Referencias

[1]. D. Rajkumar and K. Palanivelu, *Journal of Hazardous Materials*, **B113** (2004) 123.
[2]. H. Polat, M. Molva and M. Polat, *Int. J. Miner. Process*, **79** (2006) 264.
[3]. Yusuf Yavuz, A. Savaş Koparal and Ülker Bakır Öğütveren, *Desalination*, **258** (2010) 201.
[4]. Christos Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1857.
[5]. Yusuf Yavuz and A. Savas Koparal, *Journal of Hazardous Materials*, **B136** (2006) 296.
[6]. Adriana Margarita Zanbotto Ramalho, Carlos Alberto Martínez-Huitle and Djalma Ribeiro da Silva, Short communication, *Fuel*, **89** (2010) 531.

[7]. Norma Mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001 “Análisis de agua-Determinación de Fenoles Totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas”.
[8]. O. Abdelwahab, N.K Amin, E-S.Z and El-Ashtoukhy, *Journal of Hazardous Materials*, **163** (2009) 711.
[9]. Azni Idris and Katayon Saed, *Global Nest: the Int. J.*, **4** (2002) 139.
[10]. J.M. Peralta-Hernández, Yunny Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado and Luis A. Godínez, *Water Research*, **40** (2006) 1754.
[11]. J.M. Peralta-Hernández, J. Manríquez, Y. Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado and Luis A. Godínez, *Journal of Hazardous Materials*, **147** (2007) 588.
[12]. Hongzhu Ma, Xinhai Zhang, Qingliang Ma and Bo Wang, *Journal of Hazardous Materials*, **165** (2009) 475.
[13]. Tatyana Poznyak, Rocío Tapia, Juan Vivero and Isaac Chairez, *J. Mex. Chem. Soc.*, **50** (2006) 28.
[14]. Birame Boye, Enric Brillas, Beatrice Marselli, Pierre-Alain Michaud, Christos Comninellis, Giuseppe Farnia and Giancarlo Sandoná, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 2872.
[15]. A. L. N. Mota, L. F. Albuquerque, L. T. C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. Machulek Jr. and C. A. O. Nascimento, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, **2** (2008) 122.
[16]. Di Wu a, Miao Liu, Deming Dong and Xiling Zhou, *Microchemical Journal*, **85** (2007) 250.

8. CAPÍTULO IV:

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SOSAS GASTADAS

PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS:

A. Medel, E. Méndez, J. L. Hernández, J. A. Ramirez, J. Cárdenas, R. F. Frausto, L. A. Godínez, E. Bustos, and Y. Meas, **Novel Electrochemical Treatment of Spent Caustic from the Hydrocarbon Industry using Ti/BDD**, International Journal of Photoenergy, IN PRESS.

Abstract

During the crude oil refining process, NaOH solutions are used to remove H_2S, H_2S_{aq}, and sulfur compounds from different hydrocarbon streams.The residues obtained are called "spent caustics." These residues can be mixed with those obtained in other processes, adding to its chemical composition naphthenic acids and phenolic compounds, resulting in one of the most dangerous industrial residues. In this study, the use of electrochemical technology (ET), using BDD with Ti as substrate (Ti/BDD), is evaluated in electrolysis of spent caustic mixtures, obtained through individual samples from different refineries. In this way, the Ti/BDD's capability of carrying out the electrochemical destruction of spent caustics in an acidic medium is evaluated having as key process a chemical pretreatment phase. The potential production of $^{\bullet}OH$s, as the main reactive oxygen species electrogenerated over Ti/BDD surface, was evaluated in HCl and H_2SO_4 through fluorescence spectroscopy, demonstrating the reaction medium's influence on its production. The results show that the hydrocarbon industry spent caustics can be mineralized to CO_2 and water, driving the use of ET and of the Ti/BDD to solve a real problem, whose potential and negative impact on the environment and on human health is and has been the environmental agencies' main focus.

Resumen

Durante el proceso de refinación del petróleo crudo, soluciones de NaOH son utilizadas para remover H_2S, y compuestos tipo sulfuro de diferentes corrientes de hidrocarburos. Los residuos obtenidos son llamados "sosas gastadas". Dichos residuos pueden ser mezclados con aquéllos obtenidos en otros procesos, adicionando a su composición química, ácidos nafténicos y compuestos fenólicos, resultando en uno de los residuos más peligrosos a nivel industrial. En el presente capítulo el uso de la tecnología electroquímica, utilizando Ti/BDD, es evaluada en electrolisis de una mezcla de sosas gastadas, obtenida a través de muestras individuales de diferentes refinerías. En ésta forma la capacidad del Ti/BDD, para llevar acabo la destrucción electroquímica de sosas gastadas en un medio ácido, es evaluada, teniendo como proceso clave un sistema de pretratamiento. La potencial producción de $^{\bullet}OH$ como principal especie reactiva de O_2, electrogenerada sobre una superficie de Ti/BDD, fue evaluada en HCl y H_2SO_4 a través de Espectroscopía de Fluorescencia, demostrando la influencia del medio de reacción sobre su producción. Los resultados demuestran que la sosa gastada procedente de la industria de los hidrocarburos, puede ser mineralizada hasta CO_2 y agua, impulsando el uso de la tecnología electroquímica para resolver un problema real, cuyo potencial y negativo impacto sobre el ambiente y la salud humana es y ha sido foco de atención por parte de las agencias ambientales.

8.1. Introducción

Los residuos acuosos generados por la industria de los hidrocarburos, que implican el uso de NaOH para llevar acabo la eliminación de compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo crudo, son conocidos como *sosas gastadas*. El proceso de generación de dichos residuos es iniciado al mezclar una solución acuosa de NaOH con una fracción del petróleo. Aunque el propio crudo puede contener azufre, el proceso es llevado acabo comúnmente después de que la fracción de petróleo es destilada, debido a que el contacto de ésta con el aire, permite la formación de sulfuro, el cuál es muy corrosivo y difícil de remover. Si el sulfuro de hidrógeno es formado, el NaOH reacciona con éste para formar sulfuro de sodio, el cuál es soluble en agua. Las sosas gastadas también son obtenidas del proceso de refinación en áreas específicas, por lo cual son clasificadas en sulphidricas (remoción de H_2S y mercaptanos de hidrocarburos), napftenicas (remoción de ácidos nafténicos de kerosene and diésel) y cresilicas (remoción de ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles). En el caso de las sosas Napftenicas y cresilicas, el NaOH reacciona con los ácidos nafténicos para dar lugar a la formación de naptenatos y fenolatos de sodio respectivamente. De acuerdo a lo anterior y dependiendo de la cantidad y tipo de productos procesados, una refinería puede dar lugar a sosas gastadas con múltiples características conteniendo sulfuro (S^{2-}, 1-4wt%), mercaptanos (0.1-4wt%), fenoles (0-2000 mg L^{-1}), Carbono Orgánico Total (COT de 6, 000-20, 000 mg L^{-1}), Demanda Química de Oxígeno (DQO de 20, 000-60, 000 mg L^{-1}), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5 de 5, 000-15,000 mg L^{-1}) y Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) como Cu, Ni, Cd, Pb y Cr, entre otros [1], que requieren un manejo y tratamiento no convencional, debido a su carácter altamente tóxico y olor desagradable (los mercaptanos pueden ser percibidos en el orden de ppb). En el caso específico de sosas gastadas procedentes de plantas de olefinas, una gran cantidad de S^{2-} (14, 000-21, 000 mg L^{-1}), fenoles (300 mg L^{-1}), DQO (30, 000-45, 000), pH de 13.5-13.7), mercaptanos e hidrocarburos emulsificados, también han sido reportados [2]. Con respecto al contenido fenólico, dependiendo del proceso origen, éste puede alcanzar los 30, 600 mg L^{-1} [3]. El peligro potencial de las sosas gastadas, puede ser entendido considerando el hecho, de que al no contar con una tecnología para su tratamiento in situ, los diferentes tipos de sosas causticas, pueden ser combinados, resultando en la generación de mezclas altamente peligrosas debido a su extrema toxicidad. Cuando las sosas gastadas no son tratadas inmediatamente, éstas son almacenadas temporalmente o confinadas por empresas autorizadas, siendo el transporte y el almacenamiento, un peligro latente, debido a la posibilidad de derrames, lo cual ya ha sido registrado en la historia con un negativo y alto impacto en la salud humana. Una concentración de fenol en el rango de 5–25 mg L^{-1} es tan tóxica para la vida acuática como para los humanos [4, 5], por lo cual, el límite máximo permitido de residuos de fenol, encontrados en la descargas puede variar entre 0.5 and 1.0 mg L^{-1} [5]. En el caso de incidencia en agua potable, la Unión Europea (UE), en su directiva 80/778/EC, asignó un límite máximo permitido <0.0005 mg L^{-1} para fenol en todas sus formas [4], dado que el consumo de agua conteniendo estos compuestos puede inducir a cáncer o muerte [6]. A su vez, la elevada peligrosidad de este contaminante para la vida acuática ha hecho que el fenol y algunos compuestos fenólicos hayan sido considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección al Ambiente de los estados unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*) [4, 5]. De manera convencional el tratramiento de sosas causticas procedentes de refinerías ha sido realizado en una serie de 3 pasos: 1) Oxidación por Aire a Altas Presiones (WAO, *Wet Air Oxidation*), 2)

Neutralización Acida (NA) y 3) Oxidación biológica (OB). El paso 2, en ocasiones puede ser seguido por arrastre de vapor. Después de la neutralización, el arrastre de vapor remueve sulfuro de hidrógeno residual y mercaptanos. El efluente líquido obtenido tiene alta DBO y DQO debido a que la mayor fracción de los constituyentes orgánicos es no afectada por el proceso de arrastre. Aunque WAO puede tratar sosa gastada con baja concentración (1000 mg L^{-1} de DQO en 60 min at 202°C y 28 bar), el proceso es muy caro y la seguridad es la mayor preocupación [2]. A su vez, aunque la eliminación de contaminantes en los pasos 1 y 2, puede inducir a la obtención de agua residual fácilmente tratable mediante OB, esto depende estrictamente del nivel de conversión y remoción de los contaminantes presentes. Por ejemplo si el contenido de sulfuro es alto, y la concentración de fenoles es baja, la OB es posible (*Thiobacillus sp*), por el contrario, cuando la concentración de fenol es alta, el proceso puede ser desactivado. Ha sido reportado que efluentes conteniendo fenol en una concentración > 200 mg L^{-1} no pueden ser tratados mediante OB, siendo los microorganismos completamente desactivados a concentraciones más altas de 3000 mg L^{-1} [4]. Considerando la problemática anterior, diferentes procesos han sido aplicados y evaluados para el tratamiento de efluentes procedentes de refinerías, dejando a un lado el tratamiento de las sosas gastadas. Es importante mencionar que la naturaleza y composición fisicoquímica de las sosas gastadas, no es comparable con el agua residual generada como parte de los procesos de extracción del petróleo crudo (Water Produced), o el agua residual generada en otros procesos, donde la concentración de fenol, si bien depende del tipo de las actividades realizadas, ha sido reportada tan solo en el orden de 20–200 mg L^{-1} [7-9]. En el caso de aguas residuales procedentes de refinerías, la coagulación química, utilizando cloruro de poli-aluminio [10], precipitación química [11], procesos integrados **(**coagulación–floculación y flotación) [12], electrocoagulación (EC), han sido reportados para remover el alto contenido de materia orgánica presente [13]. A su vez y considerando la importancia del contenido fenólico, así como del contenido de grasas y aceites, encontrados comúnmente [14], la EC, también ha sido evaluada en muestras sintéticas y muestras reales, utilizando NaCl, alcanzando porcentajes de remoción del 91% [15] y 94.5% [16]**,** para muestras sintéticas y reales respectivamente. A su vez, la combinación de electroflotación (EF) and EC, y procesos integrados (EC-adsorción–BO) también han sido propuestos [17-18]. Aunque en sosas gastadas, la EC, ha sido probada para la remoción de sulfuros y materia orgánica [1]. Es importante resaltar que la naturaleza de los procesos anteriores es no destructiva, permitiendo la trasferencia del contaminante de una fase a otra con el subsecuentemente problema de disposición. Por otro lado y considerando las dificultades técnicas, que representa el tratamiento de residuos acuosos conteniendo fenol o compuestos fenólicos mediante, WAO, OB ó EC, procesos alternativos de carácter destructivo como los procesos de oxidación avanzada (POAs) de tipo químico (en presencia o ausencia de luz solar o asistida), tales como el uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3), fotocatálisis, el proceso Fenton y la ozonización en medio alcalino), han sido ampliamente probados en el tratamiento de fenol y compuestos fenólicos, sin embargo la mayoría de los estudios tan solo ha sido realizada sobre muestras sintéticas. En muestras de refinerías aplicando estos procesos, muy pocos estudios han sido reportados [19]. Considerando la importancia que implica el tratamiento de muestras reales, en los últimos años (2000-2013), diferentes trabajos aislados sobre el tratamiento de sosas gastadas utilizando el proceso Fenton, han sido reportados. En este sentido muestras conteniendo una DQO de 20, 160 mg L^{-1} y fenoles totales 1, 800 mg L^{-1}, han sido tratadas exitosamente obteniendo eficiencias de remoción del 90% para DQO, y 99% para fenoles totales a pH de

4 [20]. A su vez, al comparar éste proceso utilizando luz asistida (foto-fenton) en el tratamiento de sosas sulphidricas, una mayor eficiencia fué alcanzada con una remoción of DQO and sulfuros de 97% y 100% respectivamente [21]. Aplicando ambos procesos y a pesar de los excelentes resultados, en la práctica, el % de destrucción total del contenido orgánico, es estrictamente dependiente de la composición fisicoquímica de la muestra a tratar. Una elevada carga orgánica, consume a gran cantidad de H_2O_2. También, debido a una concentración of H_2S (~20 g L^{-1}), su reacción con el ion férrico causa una pérdida de la actividad del catalizador [2]. A su vez, es necesario enfatizar, que los POAs en general (de tipo químico), no poseen la capacidad de destruir los subproductos de reacción. Reacciones de complejación deben ser consideradas. Contrariamente uno de los procesos más eficientes y con el potencial para llevar acabo la destrucción de cualquier contaminante, incluido el fenol y compuestos fenólicos es la oxidación electroquímica (EO). Dicha tecnología, basa su eficiencia en la naturaleza del material utilizado como ánodo [22]. En éste sentido dos tipos de materiales anódicos son conocidos: i) Ánodos Áctivos; materiales con baja producción de $^{\bullet}OH$ y caracterizados por inducir a una oxidación parcial (Au, Ni, acero inoxidable, Pt, IrO_2, Ti/RuO_2 y combinaciones análogas) y, ii) Ánodos No activos; materiales con una alta producción de $^{\bullet}OH$ y caracterizados por inducir a una oxidación total hasta CO_2 y agua (Ti/PbO_2, Ti/SnO_2-Sb y combinaciones análogas). Los $^{\bullet}OH$s pueden destruir cualquier contaminante tóxico hasta CO_2 y agua, debido a su alto potencial de oxidación (2.8 V Vs ENH). Por esta razón el uso de Anódos Inactivos es preferido. Es importante mencionar que Au, Ni, SS, Pt y combinaciones análogas son incluidas debido a su similar comportamiento Activo o No Activo. Dichos materiales no son incluidos en la referencia original [22]. Aunque en la literatura hay numerosos estudios relacionados sobre la OE de fenol en muestras sintéticas [22-53]. Solo pocos estudios han sido reportados aplicando esta tecnología en el tratamiento de muestras de refinerías y hasta donde sabemos, no hay estudios reportados sobre el tratamiento de sosas caústicas. También es importante que ambos tipos de residuos acuosos, representan una matriz altamente compleja, cuya composición química puede favorecer o disminuir la eficiencia del proceso. De acuerdo a esto último, utilizando un electrodo de titanio (Ti), recubierto con oxido de titanio y oxido de rutenio (RuO_2) eficiencias de degradación de fenol en un 99.7 % y 94.5 % y porcentajes de oxidación en términos de DQO de 88.9% y 70.1% fueron obtenidas para muestras sintéticas y reales respectivamente [54]. En otros estudios, utilizando Ti/TiO_2-RuO_2-IrO_2 para la degradación de fenol, en muestras de aguas residuales procedentes de refinerías, porcentajes de remoción de 74.75 % y 48 % para COD y COT respectivamente fueron obtenidos, aun empleando altas cantidades de iones cloruro [7]. A su vez, el uso Ti/RuO_2-TiO_2-SnO_2 también ha sido evaluado en efluentes de la industria de los hidrocarburos, sin embargo las eficiencias de remoción bajo las condiciones evaluadas fueron bajas 20-47% [55]. Descartando el uso de electrodos activos y mezclas de éstos [56] (debido a su baja producción de $^{\bullet}OH$), una opción muy importante, es el uso de Ti/SnO_2-Sb y Ti/PbO_2 (electrodos no activos) los cuales, poseen una alta producción del $^{\bullet}OH$, sin embargo, la aplicación de estos materiales, sigue siendo restringida, debido a problemas estructurales y a la posible liberación de iones Pb [57-59]. Como una alternativa y en la búsqueda de nuevos materiales electro-catalíticos surge el Diamante Dopado con Boro (BDD). El BDD ha sido clasificado dentro de la categoría de electrodos no activos, debido a su alta producción de $^{\bullet}OH$ y no por sus propiedades estructurales. El BDD, posee como características principales, una alta resistencia a la corrosión, baja adsorción de compuestos orgánicos, generación de especies oxidantes (O_3, H_2O_2 y $^{\bullet}OH$) [60] (Michaud y col., 2003) y

un elevado sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, ηO_2 [61]. Esta última característica hace que la producción del radical $^{\bullet}OH$, a través del proceso de oxidación del agua sobre la superficie del BDD (Ec. 1), permita la degradación de los contaminantes hasta CO_2 y agua, con altas eficiencias de corriente. El proceso anterior es conocido como incineración electroquímica (IE) [22] (Ec. 2.)

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 1}$$

$$R + M({}^{\bullet}OH) \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \qquad \text{Ec. 2}$$

Es importante enfatizar que diferentes estudios sobre la OE de fenol y compuestos fenólicos en muestras sintéticas han sido presentados desde el 2000-2014 [63-86], demostrando la capacidad del uso del BDD para su destrucción. Es importante enfatizar que el primer estudio sobre la oxidación de fenol en muestras sintéticas, utilizando BDD, fue presentado en el 2001 [63] siendo demostrada la presencia del radical $^{\bullet}OH$ en el 2002 [62]. Desde entonces, diferentes trabajos han sido presentados evaluando el uso del BDD en muestras sintéticas, siendo débilmente explorada su aplicación en muestras reales. Ha sido también comparada la habilidad del BDD con respecto a otros materiales. En este sentido, evaluando el uso de Ti/BDD en comparación a Ti/SnO2-Sb [87, 88], y PbO_2 [89], fue encontrado que el BDD, es mucho mejor para la destrucción de fenol. Aunque la aplicación de BDD en muestras reales ha sido débilmente explorada, al comparar el BDD con el proceso electrofenton, para el tratamiento de aguas residuales procedentes de refinerías, ha sido confirmado que aunque el proceso electro-fenton puede inducir a una mayor degradación de fenol en comparación al electrodo BDD, la mayor eficiencia de degradación de los subproductos de reacción (en términos de DQO y COT), ocurre con BDD [9, 90]. A su vez, otros trabajos importantes aplicando el BDD para el tratamiento de water produced han sido reportados por el Dr. Carlos Martínez Huitle [91-93]. Dichos trabajos, y los presentados anteriormente, no solo resaltan la efectividad del uso de la tecnología electroquímica, utilizando BDD, sino que además representan una plataforma, que impulsa el uso del BDD, cuyo potencial escalamiento debe ser explorado, con el fin avanzar estratégicamente en dar solución a problemas reales. De acuerdo a lo anterior y basados en una extensa revisión bibliográfica realizada en un período de *1980-2014* (uso de bases de datos nacionales e internacionales), el objetivo del presente capítulo es demostrar la factibilidad técnica del uso del **Pt**-Ti/BDD, en el tratamiento electroquimico de mezclas de sosas gastadas, uno de los residuos más tóxicos a nivel industrial, cuyo potencial y negativo impacto en el medio ambiente y la salud humana, es y ha sido foco de atención por parte de las autoridades ambientales.

8.2. Procedimiento experimental

8.2.1. Reactivos

Ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido Clorhídrico (HCl), Hidróxido de sodio (NaOH), Fenol (C_6H_5OH) fueron obtenidos de J. T. Baker. K_2HPO_4, KH_2PO_4, NH_4OH, Ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$) y 4-aminoantipirina ($C_{11}H_{13}N_3O$) para la determinación de fenol en forma total y coumarin, fueron obtenidos de Aldrich. La bacteria luminiscente *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) para análisis de toxicidad fue provista por SDI.

8.2.2. Equipos

La morfología y análisis de elementos de los diferentes electrodos evaluados durante la selección del mejor material anódico, fueron obtenidos utilizando un microscopio de barrido electrónico (JEOL JMS-6060LV) equipado con EDS (energy dispersive spectrometer). El análisis de la estructura cristalina fue realizado utilizando DRX (X-ray diffraction), fue llevado acabo utilizando un equipo Rigaku Minifles, utilizando la radiación
Cu Kα, aplicando un voltaje de aceleración de 30kv y 15 mA de corriente, a una velocidad de 2°/min. El análisis de Voltametría Cíclica fue llevado acabo con un Autolab PGSTAT 30.

El análisis del radical hidroxilo fue realizado mediante Espectroscopía de Fluorescencia utilizando un equipo HORIBA Jobin MOD Fluorolog 3-22 con mocromador doble. El análisis de fenol en forma total, fue realizado mediante Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-Vis), utilizando un espectrofotómetro Lambda XLS^+. DQO y COT fueron evaluados utilizando un equipo HACH modelo DR/2010 y un Shimadzu. Modelo TOC-VCSN, respectivamente. Para el análisis de DQO, tubos comerciales de la marca HACH fueron utilizados. Análisis de Toxicidad fueron realizados utilizando un Kit de la marca DeltaTox® kit, provisto por SDI. Electrolisis en presencia de luz ultravioleta (λ=254 nm), fueron realizadas utilizando una lámpara de mercurio marca Phillips con una potencia de 11 Watt.

8.2.3. Procedimientos Analíticos

8.2.3.1. Caracterización de las sosas gastadas.

a) **Preparación de la muestra.** Un total de 10 muestras (20 L cada una), fueron obtenidas de diferentes refinerías y almacenadas a temperatura ambiente. A partir de éstas muestras, una muestra compuesta, fue preparada combinando un 1 L de cada muestra individual. La muestra obtenida (denominada mezcla), es mostrada en la **FIGURA 1 (A).** El proceso anterior fue realizado utilizando equipo de seguridad (**FIGURA 1 B**) y trabajando bajo campana de extracción, la cuál fué acoplada a un lavador de gases conteniendo NaOH (**FIGURA 1C**). Antes de tomar cada muestra, la garrafa fue agitada vigorosamente y la muestra fue tomada inmediatamente. La muestra compuesta obtenida, también fue agitada vigorosamente, y almacenada bajo refrigeración hasta su análisis.

b) **Análisis fisicoquímicos.** Antes de realizar cualquier análisis, la garrafa conteniendo la mezcla de sosas gastadas, fue agitada vigorosamente. El análisis de metales fue realizado mediante Espectrometría de Emisión por Plasma (ICP), con excepción de Hg, el cuál fue analizado por Espectrofotometría de Absorción Atómica de Flama con Generador de Hidruros (GH-AAS). El análisis fue realizado previa digestión de las muestras. La concentración de aniones presentes, fue realizada mediante Cromatografía Iónica de acuerdo con el método 300.1 de la EPA (EPA, 1997). Para este fin se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución Dionex ICS-2500 HPLC/IC con Detector de Conductividad (ED50A) y se utilizó una columna Dionex IonPac AS14A con un flujo de 1 mL/min. Se utilizó como eluyente $Na_2CO_3/NaHCO_3$. El equipo fue calibrado utilizando soluciones preparadas a partir del 7-Anion Standard de Dionex y la calidad de los

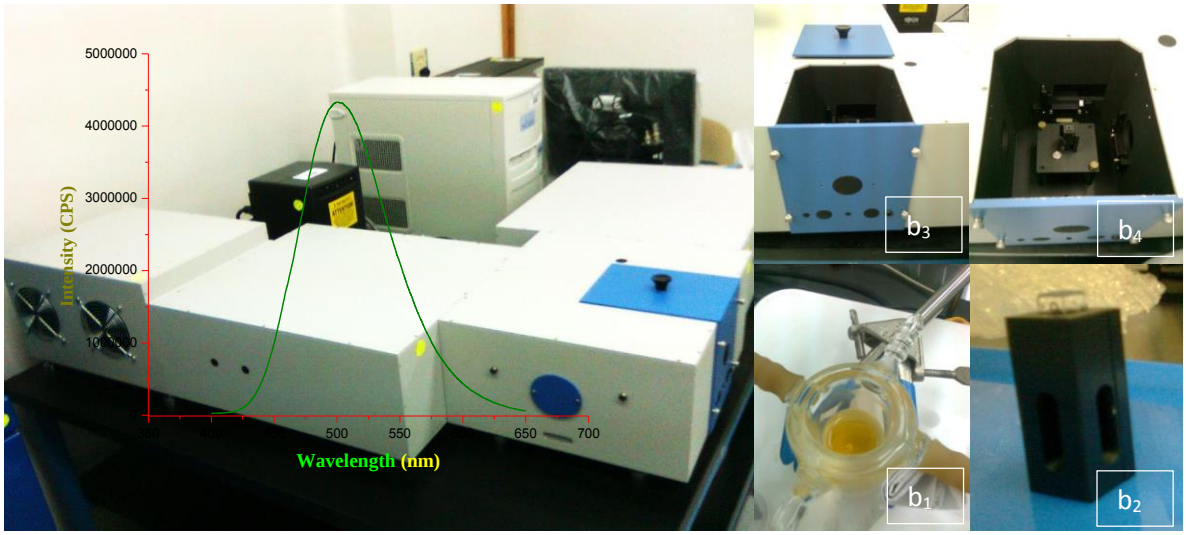
resultados fue evaluada a partir del análisis del estándar certificado IC-FAS-1A de Inorganic Ventures. La determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles en forma cualitativa, fue realizada mediante Cromatografía de Gas acoplada a un detector de masas (CG-MS) de acuerdo al procedimiento EPA 3550/EPA 8270. Antes de su análisis la muestra fue agitada, filtrada y sometida a una extracción con diclorometano, previa acidificación a pH ácido. Otros análisis fisicoquímicos fueron realizados bajo procedimientos estándar (ASTM). Es importante resaltar que durante todo el proceso de preparación y análisis, un estricto protocolo de seguridad fue empleado, desde el uso de infraestructura personalizada, equipo de protección como mascarillas antigases, guantes de nitrilo y neopreno, así como traje especial.

FIGURA 1. Manejo y control de sosas gastadas. A) Mezcla de sosas gastadas, B) Equipo de seguridad, y C) Infraestructura especializada.

8.2.3.2. Tratamiento electroquímico.

a) Selección del ánodo.

Análisis morfológico, estructural y electroquímico de los diferentes materiales evaluados (Ti/IrO_2-Ta, Ti/SnO_2-Sb y Ti/BDD) por SEM-EDS, DRX y CV fueron realizados sobre una misma área (2.185 cm^2). Ti/IrO_2-Ta y Ti/SnO_2-Sb fueron sintetizados mediante el método d incineración térmica utilizando una formulación especial. BDD policristalino ([B] = 1300 ppm) con 3 µm de grosor fué sintetizado mediante depósito químico en fase vapor (HF-CVD), y provisto Adamant Technologies. La electro-actividad de cada material fue evaluada mediante Voltametría Cíclica, utilizando una celda convencional de tres electrodos (60 mL de capacidad, con un vol. reacción de 50 mL). Ti/IrO_2-Ta, Ti/SnO_2-Sb y Ti/BDD (2.185 cm^2) fueron utilizados como anódos, una barra de Ti fue utilizada como como cátodo, y un electrodo de sulfatos ($Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4$ (SAT), E° = 0.640 V vs. SHE) fue utilizado como electrodo de referencia.



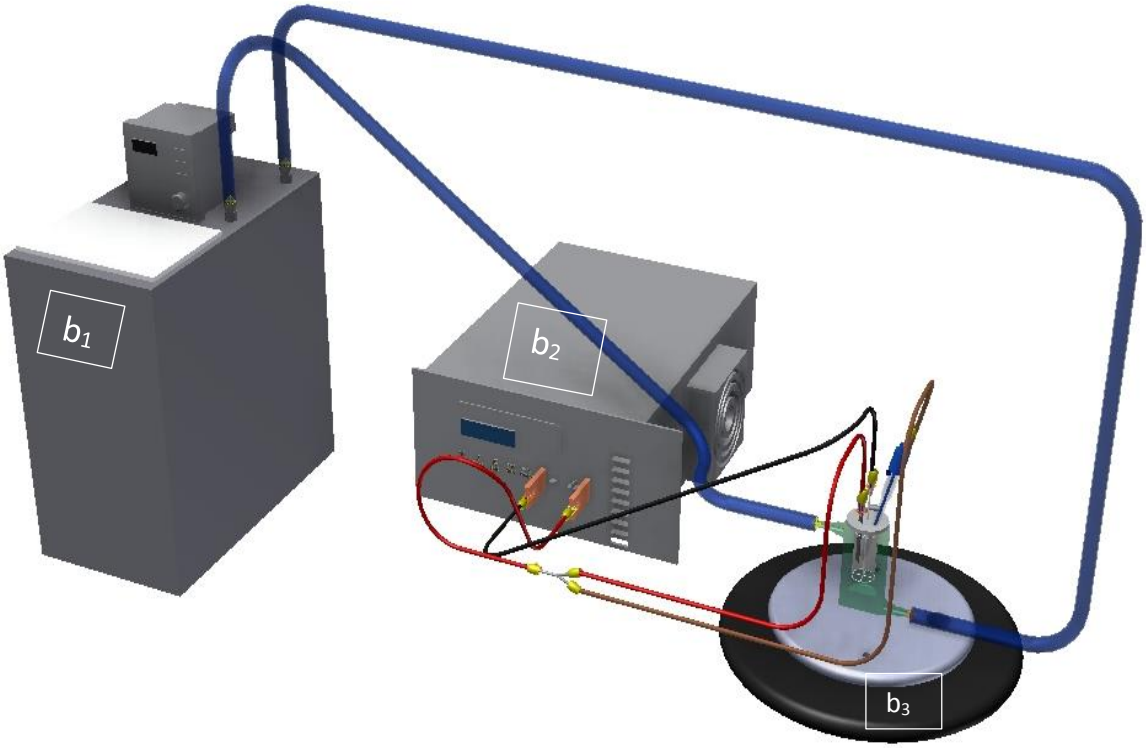


FIGURA 2. Sistema experimental para: A) análisis del radical Hidroxilo mediante Espectroscopía de Fluorescencia, donde b_1-b_4 son los pasos para el análisis de 7-hydroxycoumarin; y B) electrolisis en modo galvanostatico de mezclas de sosas gastadas utilizando Ti/BDD: b_1) intercambiador de calor, b_2) rectificador, y b_3) celda electroquímica.

La temperatura fué mantenida a 25°C y los perfiles voltamperometricos para cada electrodo fueron obtenidos aplicando una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} utilizando

H_2SO_4 0.5 M como electrolito soporte. Antes de cada análisis, el Sistema fue desoxigenado utilizando N_2 gas. En este análisis el electrodo de Ti/BDD fue previamente activado (eliminación de impurezas de C-sp^2) desarrollando una metodología especial [94]. Ti/IrO_2-Ta and Ti/SnO_2-Sb fueron activados por ciclando cada electrodo (50 ciclos, 100 mVs^{-1} en H_2SO_4 0.5 M) para estabilizar la superficie y eliminar impurezas.

b) Selección del medio de reacción.

Dos consideraciones fueron tomadas en cuenta, *i*) comportamiento electroquímico y *ii*) electrogeneración del $^{\bullet}OH$. En el primer punto, análisis mediante CV, fueron realizados en HCl y H_2SO_4 (0.5 M), utilizando el electrodo seleccionado previamente. Posteriormente, electrolisis a potencial constante (2.3 V vs Hg|Hg_2SO_4, tiempo de polarización de 10 min, uso de malla de Pt como contraelectrodo, 25°C), fueron realizadas con el fin de analizar la producción del $^{\bullet}OH$. El análisis de dicha especie, fue realizado mediante Espectroscopía de Fluorescencia, utilizando Coumarin (3 x 10^{-5} M), como compuesto sonda para dar lugar a la formación del 7 hidroxycoumarin (λ ex= 332 nm, λ_{em} = 500 nm). Durante la electrolisis, muestras de 10 µL fueron retiradas cada minuto y analizadas inmediatamente. El equipo y la celda empleada para la medición del 7-hydroxycoumarin es mostrado en la **FIGURA 2 (A).**

c) Electrolisis de sosa gastada.

El proceso de destrucción electroquímica de la mezcla de sosas gastadas fue realizado en modo galvanostatico, utilizando el sistema experimental mostrado en la Figura 2B. Una celda con un solo compartimento y una capacidad de l20 mL (volumen de reacción de 100 mL y **Ti/Pt** (3 cm^{-2} como contraelectrodo) fue utilizada. Electrolisis con luz y sin luz UV (λ = 254 nm) fueron realizadas bajo agitación (8 rpm) y temperatura constante (25°C). En cada experimento, muestras representativas fueron tomadas a diferentes tiempos y la degradación de compuestos aromáticos (fenol y compuestos fenólicos) e intermediarios de reacción, fué realizada mediante análisis de COT y COD. Los porcentajes de remoción fueron calculados de acuerdo a la siguiente formula (Ec.3), donde C_i es la concentración inicial (mg L^{-1}) y C_f es la concentración final (mg L^{-1}) [90].

% remoción = Ci-Cf/Ci x 100 Ec. 3

El análisis de fenol fue realizado utilizando un procedimiento estándar (**NMX-AA-050-SCFI-2001**), mientras que las pruebas de toxicidad, fueron realizadas utilizando un reactivo bacterial liofilizado, Vibrio Fischeri (Photobacterium phosphoreum) de naturaleza luminiscente, donde la disminución de luz es proporcional al grado de toxicidad.

8.3. Resultados

8.3.1. Caracterización de las sosas gastadas.

a) Análisis fisicoquímicos. La **TABLA 1**, muestra los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica de la muestra correspondiente a la mezcla de sosas gastadas (mezcla de 10 muestras). De forma comparativa se muestra el análisis de una muestra simple, correspondiente a la muestra de mayor toxicidad (evaluación preliminar del

contenido fenólico), así como los valores reportados realizados en diferentes estudios tanto para sosas gastadas como para agua residual procedente de refinerías [1, 3, 7, 9, 13, 16-19, 96-98]. El análisis de la mezcla mostró un contenido fenólico de 11, 041.74 mg L^{-1} mientras que la muestra simple mostró un contenido de 7, 270.89 mg L^{-1}.

TABLA 1. Análisis fisicoquímico de las sosas gastadas

Parámetro	Valor		Valor de referencia	
	Muestra simple	Mezcla	Sosa gastada	Agua residual de refinería
Fenoles (mg L^{-1})	7,270.89	11,041.74	30,600 [3]	13 [16], 172.50 [97], 3.17 [17], 192.90 [9], 141 [7], 113 [19], 23 [99]
Grasa y aceites (mg L^{-1})	239.70	3,399.70	-	85 [96], 1.96 [17], 12.70 [19], 15 [98]
DBO_5 (mg L^{-1})	6,930.00	7,811	-	323 [96], 40.25 [16], 570 [3]
DQO (mg O_2 L^{-1})	72,065.00	98,750 - 102,842.50	72,450 [1], 320,100 [3]	3,150 [96], 100 [16] 4,450 [97], 2,323 [13], 257 [17], 590 [9], 602 [7], 935 [19], 2,746 [98], 1,220 [99]
DBO/DQO	0.09	0.07	-	0.60 [19]
Sulfuros (mg L^{-1})	<37.29	<37.29	34,517 [1], 48,500 [3]	19 [19]
Amonio (mg L^{-1})	-	-	-	13.10 [19]
Cianuros (mg L^{-1})	<0.25	<0.25	-	-
pH	13.02	13.50	12.97 [1], 13 [3]	8 [16], 8.60 [97], 8.05 [13], 7.60 [17], 9.20 [7], 8.10 [19], 7.59 [98], 10 [99]
COT (mg L^{-1})	-	20,137.50	53,900 [3]	370 [19], 1,500 [99]
Hidrocarburos (mg L^{-1})	-	-	-	11.72 [17], 0.02 [19]
Conductividad (mS cm^{-1})	129.20	208.44	126.70 [1]	6 [97], 13.06 [13], 15.63 [7], 1.73 [7], 0.06 [98]
Alcalinidad, $CaCO_3$ (mg L^{-1})	52,266.35	-	15,500 [3]	3,990 [99]
Sólidos disueltos totales (mg L^{-1})	-	169,680	-	5,000 [97], 7,990 [13], 1,333 [7], 4,380 [98]
Sólidos suspendidos totales (mg L^{-1})	-	3,940	-	22.80 [16], 35 [97], 100 [13], 1,000 [99]
Toxicidad (%)	100	100	-	-
F^- (mg L^{-1})	50	135	-	-
Cl^- (mg L^{-1})	86	54,900	37,900 [3]	63 [96], 112 [7], 200,000 [99]
Br^- (mg L^{-1})	12	<0.30	-	-
NO_3^- (mg L^{-1})	11	<0.25	-	-
PO_4^{3-} (mg L^{-1})	381	<0.30	4,600 [3]	-
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	608	1,882	20,300 [3]	1,054.50 [13], 212 [7], 1,650 [99]
ORP (mV)	-334.20	-	-	-
Turbidez (NTU)	-	-	-	6.10 [16], 37 [17], 37 [19]

La diferencia entre ambas muestras, muestra claramente, la problemática ambiental que se presenta comúnmente en la industria de los hidrocarburos, es decir, residuos de baja o alta toxicidad, son mezclados entre sí, dando como resultado un residuo de mayor toxicidad. Aquí, la concentración de fenol, carga orgánica y sólidos disueltos, no es

comparable con ningún otro residuo, incluyendo agua residual obtenida en diferentes procesos de refinación [90]. Las concentraciones de fenol en las muestras analizadas, sugieren que éste residuo no puede ser tratado por métodos biológicos (una concentración >3, 000 mg L^{-1} induce a la desactivación de los microorganismos). Lo anterior es confirmado mediante el resultado obtenido en las pruebas de toxicidad (100%) y mediante el análisis de la relación BOD/COD = 0.09 y 0.07 para la muestra simple y la muestra correspondiente a la mezcla, respectivamente. Por otro lado, la elevada alcalinidad (52, 266.35 mg L^{-1}) y un elevado pH, reflejan el carácter reductor de éstos residuos, lo cual debe ser considerado, en el tratamiento a elegir. Muchos de los contaminantes pueden ser fijados a pH alcalinos y ser liberados bajo condiciones oxidantes. El análisis de reactividad para sulfuros y cianuros, mostro valores por de bajo del limite de detección (<37, 29 y >0.25 mg L^{-1}), respectivamente. En base a los resultados obtenidos en ésta etapa de caracterización, las muestras evaluadas fueron clasificadas como sosas gastadas de tipo cresilicas.

b) *Análisis iónico.* El análisis de aniones, realizado mediante Cromatografía Iónica, mostró un bajo contenido de cloruros (Cl^-) y sulfatos (SO_4^{-2}) con valores de 86 y 608 mg L^{-1}, respectivamente, siendo mucho más alta su concentración en la mezcla, con valores de 54, 900.00 y 1, 882 mg L^{-1}, respectivamente. Es importante mencionar que éste caso la presencia de cloruros, es muy importante. Los cloruros si bien pueden dar lugar a la presencia de compuestos de mayor toxicidad, también pueden ejercer un efecto sinérgico durante un proceso de OE, dando lugar a la formación de diferentes especies oxidantes [99, 100].

C*) análisis mediante Cromatografía de Gas con Detector de Masas* (CG-MS). Para conocer los diferentes compuestos de tipo fenólico, presentes en las muestras evaluadas, un análisis mediante CG-MS fue realizado. Dicho análisis fue realizado en 2 diferentes laboratorios, CIDETEQ, acreditado por EMA e Intertek de México, acreditado internacionalmente. Los resultados indicaron, la presencia de *2,4-dinimetilfenol, fenol, m-metilfenol, p- metilfenol y o-metilfenol, compuestos altamente tóxicos.* **LA FIGURA *3***, *muestras las estructuras representativas de cada compuesto identificado.*

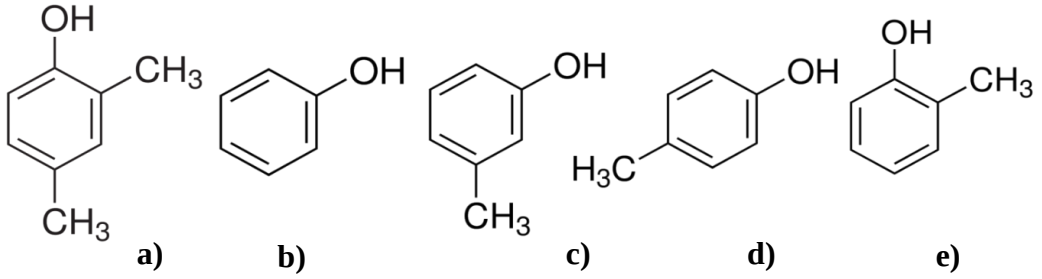


FIGURA 4. Estructura química de los principales compuestos fenólicos identificados mediante CG-MS en la mezcla de sosas gastada: a) 2,4-dimetilpenol, b) fenol, c) m-metilfenol, d) p-metilfenol, and e) o-metilfenol.

A su vez, considerando que la composición fisicoquímica, de la mezcla de sosas gastadas, incluye elementos potencialmente tóxicos (EPT) y posibles trazas de catalizadores, utilizados en los diferentes procesos de refinación del petróleo crudo, un análisis de EPT, mediante ICP, fue realizado. La selección de cada EPT, fue basada en una

extensa revisión bibliográfica. La **TABLA 2**, muestra los principales EPT identificados en la muestra correspondiente a la mezcla. En éste análisis, una alta cantidad de Na^+ y Fe con valores de 19, 148 mg L^{-1} y 1, 323 mg L^{-1}, respectivamente fueron identificados. La presencia de Na^+, confirma la naturaleza cáustica de la muestra, mientras que Fe, si bien no es un elemento especialmente tóxico, su presencia comúnmente es controlada por el efecto de turbidez ocasionada por los precipitados de óxidos o hidróxidos. El análisis de Fe, fue realizado considerando su actividad catalítica sobre el H_2O_2, para dar lugar al radical $^{\bullet}OH$, a través de la reacción de Fenton [90].

TABLA 2. Análisis of EPTs en mezclas de sosa gastada

EPTs (mg L^{-1})		LMP (mg L^{-1}) en ríos					
		Uso en riego agricola (A)		Uso público-urbano (B)		Protección de vida acuática (C)	
		p.d	p.m	p.d	p.m	p.d	p.m
Al	15.46	-	-	-	-	-	-
As	< 0.098	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2
Cd	< 0.114	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2
Co	2.42	-	-	-	-	-	-
Cu*	6.89	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cr*	1.95	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0
Fe	1,323	-	-	-	-	-	-
Mn	7.23	-	-	-	-	-	-
Ca	148.87	-	-	-	-	-	-
Mg	34	-	-	-	-	-	-
Na	19,148	-	-	-	-	-	-
Hg*	0.07	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Ni*	6.75	2	4	2	4	2	4
Pb*	1.23	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4
Zn	4.68	10	20	10	10	20	10
V	0.24	-	-	-	-	-	-

LMP = límite máximo permitido, p.d = por día, p.m = por mes
*Valores que exceden el LMP establecido bajo la normatividad mexicana.

De acuerdo a lo anterior, la presencia de Fe, pudiera aprovecharse para acelerar el proceso de mineralización y disminuir los tiempos de residencia, durante el proceso de EO. Por otro lado EPT como As y Cd, permanecieron por debajo del limite de detección (<0.0982 y <0.114 mg L^{-1}), respectivamente), mientras que Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, superaron los limites máximos permitidos por la normatividad mexicana [101]. Es importante destacar la elevada toxicidad de dichos elementos y en especial la del Hg [102, 103], y Pb, los cuales poseen la capacidad de introducirse en las cadenas alimenticias, a través del proceso de nominado concentración o magnificación biológica del organismo. Considerando los análisis presentados, la elevada toxicidad de las sosas gastadas es confirmada, justificando la necesidad de dirigir esfuerzos en su tratamiento y/o destrucción.

8.3.2. Tratamiento Electroquímico.

a) Selección del ánodo.

Morfología, composición elemental, estructura cristalina y análisis electroquímico: Los resultados correspondientes a éstos análisis, son mostrados en la **FIGURA 4.** La morfología del recubrimiento de óxido metálico (Ti/IrO_2-Ta y Ti/SnO_2-Sb) (**FIGURE 4 A y B**, respectivamente) mostró pequeñas fracturas en comparación con Ti/BDD (**FIGURA 4C**). Este último, mostró una estructura compacta, evidenciando la calidad del recubrimiento y la adherencia del diamante al sustrato de Titanio.

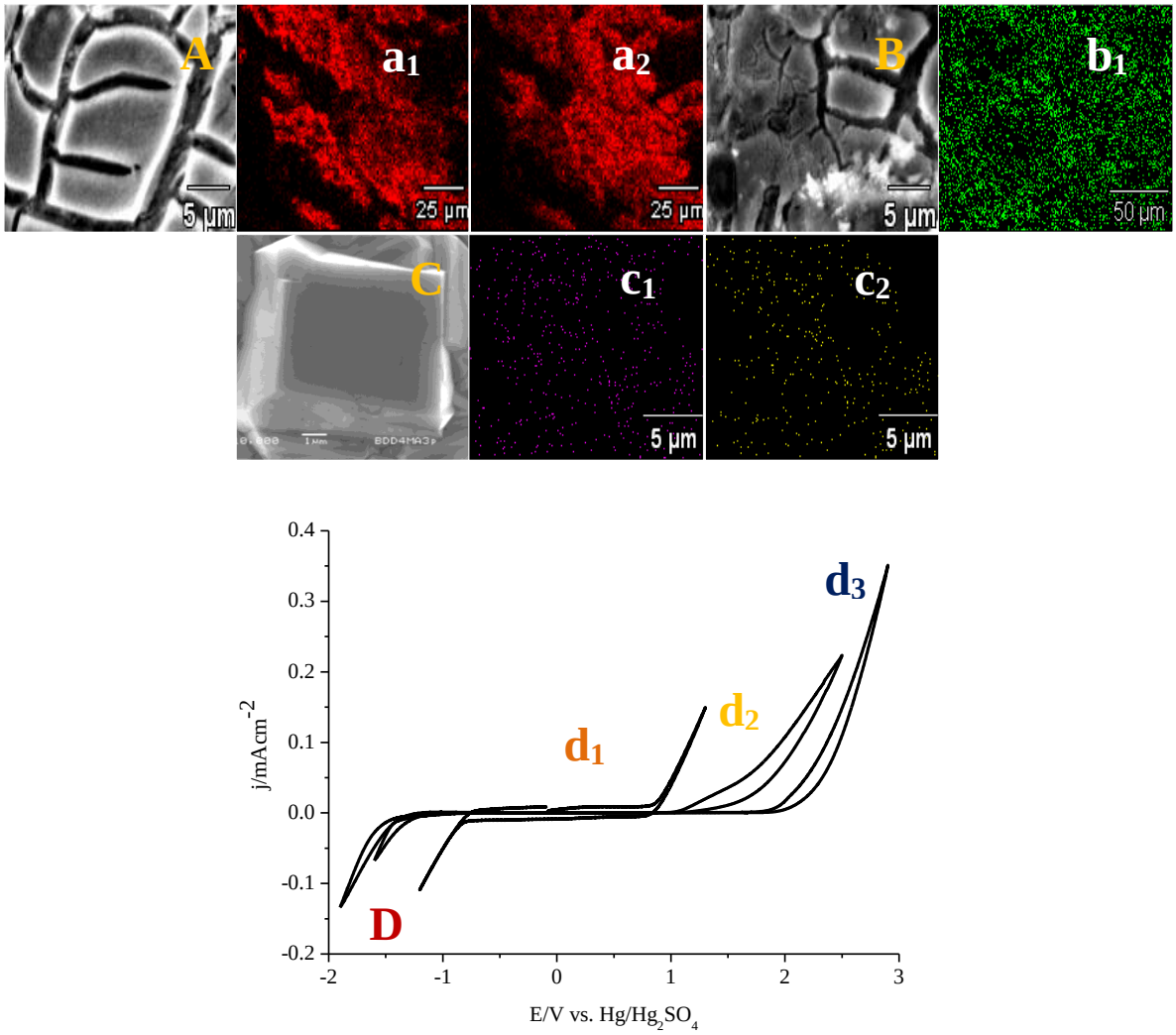


FIGURA 4. Análisis SEM de A) Ti/IrO_2-Ta_2O_5. B) Ti/SnO_2-Sb. C) Ti/BDD, aplicando 15 kV con sus respectivas micrografías y mapeo, identificando: a_1) Ir, a_2) Ta, b_1) Sn, c_1) B, and c_2) C y D) análisis por Voltametría Cíclica para d_1) Ti/IrO_2-Ta_2O_5, d_2) Ti/SnO_2-Sb, and d_3) Ti/BDD in 0.5 M H_2SO_4.

Paralelamente, un mapeo fué realizado para conocer la distribución de elementos. El análisis mostró una uniforme distribución de Ir (a_1), Ta (a_2), Sn (b_1), Ti (b_1), B (c_1) y C (c_2), sin embargo el Sb, en el caso de Ti/SnO_2-Sb, no fue detectado. La ausencia of Sb, probablemente fué derivada de la proporción de los precursores utilizados para la síntesis

del recubrimiento. Entonces para verificar su presencia, un análisis mediante DRX fue realizado, demostrando la presencia de SnO_2, Sb_2O_3 y Sb_2O_5. Por esta razón, un pretratamiento de este electrodo fue realizada antes del análisis de Voltamperometría Cíclica. Al mismo tiempo, para ambos materiales (Ti/IrO_2-Ta y Ti/SnO_2-Sb), el % en peso de cada elemento fue obtenido por EDS. En este análisis la presencia de elementos adicionales como O, Ti, y Si, fue detectada. Los resultados de este análisis (XRD y EDS) han sido omitidos debido a la formulación usada. En el caso de Ti/BDD, una exhaustiva caracterización fue realizada en otros estudios [94]. La caracterización electroquímica de cada electrodo fue realizada mediante Voltametría Cíclica. La **FIGURA 4D** muestra un análisis comparativo de Ti/IrO_2-Ta_2O_5 (**d_1**) Ti/SnO_2-Sb (**d_2**) y Ti/BDD (**d_3**) en H_2SO_4 0.5M. Este gráfico muestra que Ti/BDD tiene la ventana de potencial más alta en comparación con Ti/IrO_2-Ta_2O_5 y Ti/SnO_2-Sb. Un elevado ηO_2, es importante considerando que la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos durante un proceso de OE, ocurre de forma paralela a la evolución de O_2. Utilizando un material con alto ηO_2 de O_2, la reacción de oxidación es favorecida sobre la evolución de O_2, dando como resultado altas eficiencias de corriente. Basado en este resultado, fué decidido que Ti/BDD fué el mejor material para usar en el tratamiento electroquímico de las sosas gastadas.

b) Selección del medio de reacción.

Para llevar acabo la destrucción electroquímica de las sosas cauticas, utilizando Ti/BDD, el medio de reacción fue realizado considerando los siguientes enfoques: *i*) efecto del pH sobre el estado químico del fenol, *ii*) efecto del pH sobre la respuesta electroquímica del BDD y *iii*) efecto del pH sobre la producción del $^{\bullet}OH$. De acuerdo al primer enfoque y considerando el valor de pH (13) de las sosas gastadas, en un ambiente extremadamente alcalino, el fenol es transformado químicamente a fenolatos de sodio [90]. Aunque el estado electrónico del fenol en medio alcalino, ha demostrado ser favorable para llevar a cabo un proceso de OE utilizando electrodos con bajo ηO_2 [28], esto no sucede utilizando BDD, donde la mayor eficiencia de degradación es obtenida utilizando un medio ácido [90]. Frecuentemente, en la literatura, diferentes tipos de ácido son evaluados en la OE de fenol, tales como el $HClO_4$ [63, 104], y HNO_3 [105], sin embargo para una posible aplicación industrial los costos de dichos ácidos deben ser considerados. De acuerdo a lo anterior y considerando que durante el análisis iónico, una alta cantidad de cloruros (54, 900 mg L^{-1}) y sulfatos (1, 882 mg L^{-1}) fueron identificados como parte de la composición química de la mezcla de sosas gastadas, HCl y H_2SO_4, fueron seleccionados para realizar el ajuste de pH (13-1). Para descartar cualquier cambio químico ocurrido sobre la molécula de fenol, durante el proceso de acificación, y evitar una sobreestimación de los resultados subsecuentes, de manera inicial, el proceso de acidificación fue evaluado utilizando una muestra sintética (*primer enfoque*). En dicho análisis, una solución de NaOH 0.5M conteniendo 30 mg L^{-1} de fenol, fue ajustada a diferentes valores de pH en un intervalo de 12-1, utilizando HCl y H_2SO_4 (0.05 M). Los cambios ocurridos durante el proceso de acificación, fueron evaluados mediante Espectroscopia de Ultravioleta Visible. **La FIGURA 5**, muestra los diferentes espectros de absorción obtenidos durante el ajuste de pH utilizando H_2SO_4 (**FIGURA 5A)** y HCl **(FIGURA 5B).** Puede ser claramente observado que la conversión química de fenolatos de sodio a fenol (λ =270 nm), es obtenida con ambos tipos de ácidos a pH 9, siendo alcanzada, la máxima eficiencia de conversión, a pH 7.

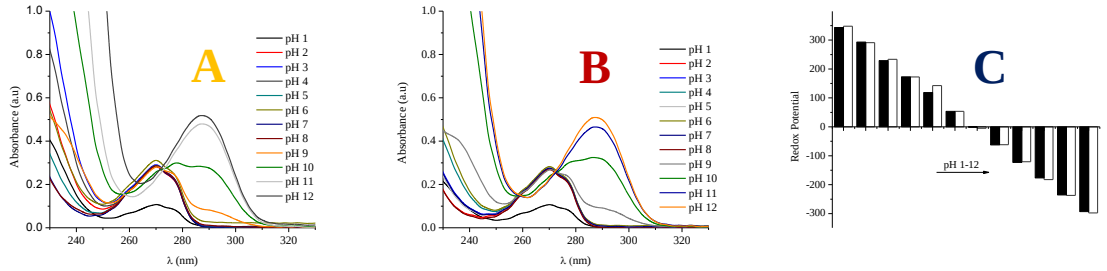


FIGURA 5. Análisis de UV-Vis sobre el efecto del pH sobre el estado químico del fenol, utilizando 30 mg L^{-1} of COT en: A) $NaOH/H_2SO_4$ 0.05 M (pH 12-1), B) NaOH/HCl 0.05 M (pH 12-1), and C) análisis de ORP bajo las mismas condiciones a 25°C.

Ningún cambio químico, fue observado de forma significativa. De forma paralela a ésta medición un análisis del potencial redox fue realizado a 25°C. El análisis es mostrado en la **FIGURA 5C**. Los valores obtenidos muestran claramente que un pH ácido favorece condiciones altamente oxidantes, lo cuál es de suma importancia considerando que si bien, un ambiente ácido, no altera la estructura química del fenol, los contaminantes asociados a las sosas gastadas son liberados, por lo cual una infraestructura especializada y equipo de seguridad son necesarios. El ajuste con H_2SO_4, presentó un ligero aumento del potencial Redox en comparación a HCl, lo cuál es lógico considerando un mayor número de protones. ii) *efecto del pH sobre la respuesta electroquímica del BDD*. Diferentes voltamperogramas fueron obtenidos mediante el ajuste de NaOH 0.5 M con H_2SO_4 y HCl en un rango de pH de 12-1. Fue observado que al descender el pH a valores ácidos, el ηO_2 aumento considerablemente [106]. Al comparar la ventana de potencial del H_2SO_4 con la del HCl (**FIGURA 6A**), una diferencia de sobrepotencial de 0.5 V, fue obtenida. Considerando este resultado y la diferencia de potencial observada, un análisis de la generación del radical •OH, en función del medio de reacción fue realizada. iii) efecto del pH sobre la producción del radical hidroxilo.

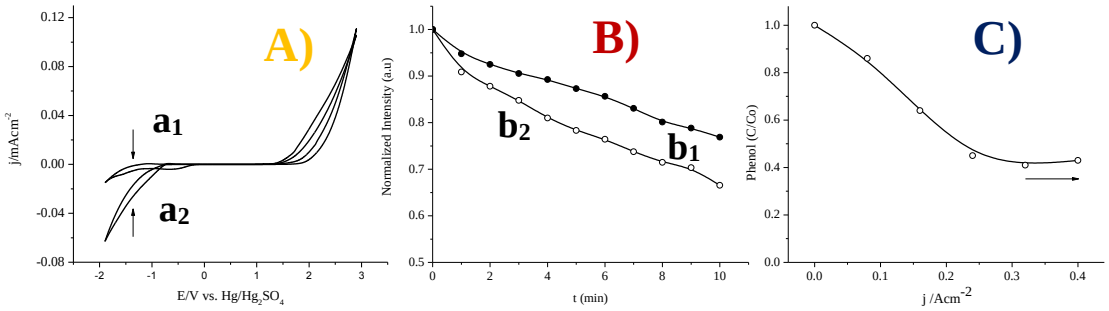


FIGURA 6. Caracterización electroquímica de Ti/BDD. A) Voltametría Cíclica en diferentes medios de reacción, donde a_1) NaOH/HCl 0.05 M (pH 1) y a_2) $NaOH/H_2SO4$ 0.05 M (pH 1). B) Análisis de •OHs mediante Espectroscopía de Fluorescencia utilizando b_1) NaOH/HCl 0.05 M (pH 1) y b_2) $NaOH/H_2SO4$ 0.05 M (pH 1). C) Selección de la densidad de corriente utilizando una muestra sintética de fenol (30 mg L^{-1} of COT) en $NaOH/H_2SO_4$ 0.05 M (pH 1).

La **FIGURA 6B**, muestra la influencia del medio de reacción sobre la producción del radical •OH. Puede ser claramente observado, que la producción del •OH, es mayor en

$NaOH/H_2SO_4$ (pH 1). El presente resultado es de suma importancia considerando que utilizando un electrodo de BDD, la formación de cualquier especie oxidante generada de forma paralela a la oxidación de compuestos orgánicos, es estrictamente dependiente de la formación del radical •OH. En base a este resultado H_2SO_4, fue seleccionado para llevar a cabo el proceso de acificación.

c) Electrolisis using Boron Doped Diamond Electrode.

Antes de ejecutar los experimentos de degradación, un análisis preliminar, utilizando una solución de fenol sintético de 311 mg L^{-1} fue llevado a cabo en $NaOH/H_2SO_4$ (pH 1) con el objetivo de identificar la corriente a ser aplicada. Las corrientes evaluadas fueron 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, y 2.5 A, por un período de 2h, bajo agitación constante. Fué observado que el punto de medio de remoción fué alcanzado al aplicar 2 A (j =0.32 A cm^{-2}), como se muestra en la **FIGURA 6C**. Después de haber identificado la corriente a aplicar y antes de llevar acabo las electrolisis en muestras compuestas, un segundo análisis fue realizado en muestras simples de sosas causticas. La composición de esta muestra es indicada en la **TABLA 1**. Las condiciones de electrolisis fueron j =0.32 A cm^{-2}, pH 1(H_2SO_4). En éste análisis el efecto de la luz ultravioleta (λ=254nm), fue considerado con el fin de favorecer un efecto sinérgico sobre la producción del radical •OH. Ha sido reportada que en presencia de cloruros, el uso de luz ultravioleta, puede dar lugar a la generación del radical •OH (Ec. 4).

$$HOCl + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}Cl \qquad \text{Ec. 4}$$

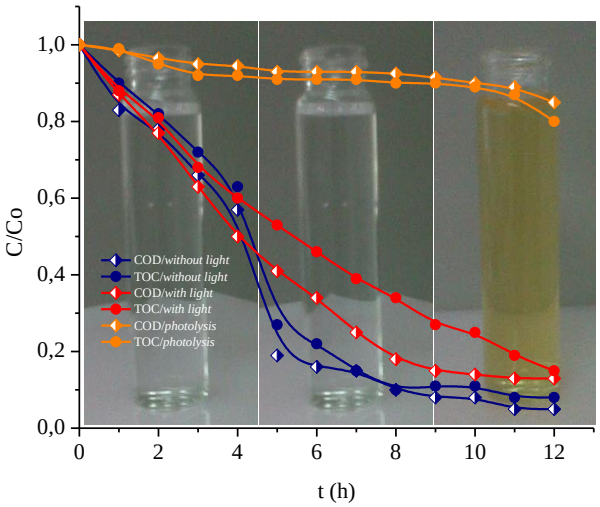


FIGURA 7. Evaluación del uso de luz UV (λ = 254 nm). Remoción de DQO y COT en sosa gastada correspondiente a la muestra simple con Ti/BDD, aplicando 0.96 A (j = 0.32 A cm^{-2}), bajo agitación constante, pH 1 (ajuste con H_2SO_4) and t_r = 12 h. Imágenes de A) En la ausencia de luz UV light; B) en la presencia de luz UV (λ = 254 nm); and, C) fotolisis.

La FIGURA 7, muestra los perfiles de degradación (COT y DQO) obtenidos en los diferentes análisis realizados en presencia o ausencia de luz UV. Los resultados obtenidos en la electrolisis en ausencia de luz, fueron más satisfactorios que aquellos obtenidos en presencia de ésta.

El resultado obtenido puede ser atribuído al tipo de muestra analizada. Una muestra real, no es comparable con una muestra sintética. Aquí, es inferido que debido al alto contenido de materia orgánica, procesos de oxidación, diferentes a aquellos ocurridos en la interface o por la acción de los propios oxidantes, y que no sean significativos, difícilmente pueden ser evidenciados. Al analizar el efecto de la luz UV, sin aplicación de corriente (simple fotolisis), ningún cambio significativo fue observado. La **FIGURA 8**, muestra el análisis de imágenes obtenidas durante las diferentes electrolisis efectuadas. Un color café oscuro en las primeras etapas de electrolisis de fenol, es relacionado a la formación de subproductos como el par redox hidroquinona/benzoquinona [51].

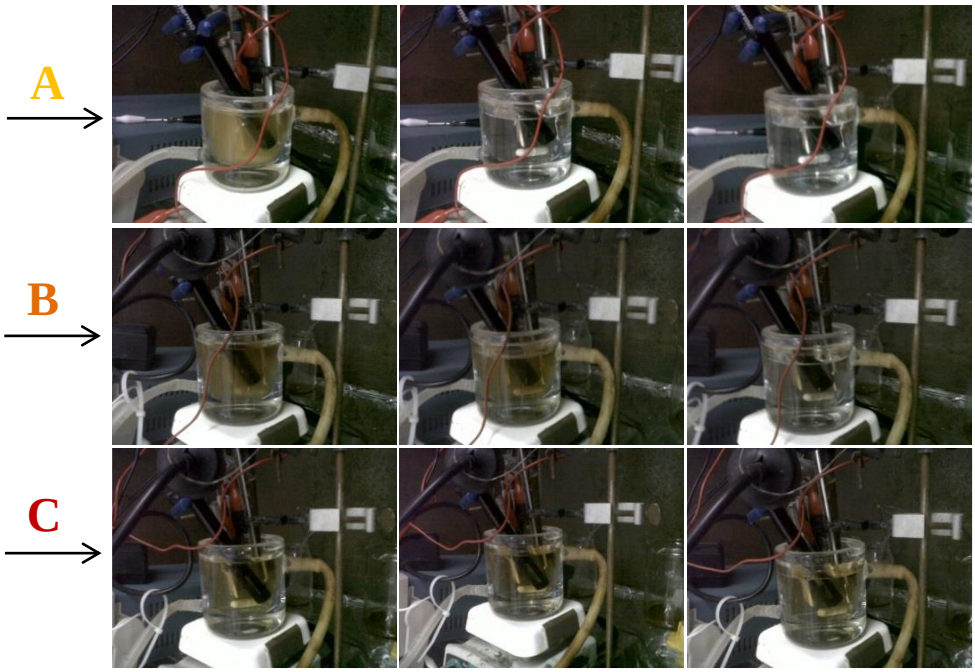


FIGURA 8. Imágenes de la electrolisis de sosas gastadas correspondientes a la muestra simple. A) En la ausencia de luz UV; B) en la presencia de luz UV (λ = 254 nm); and, C) fotólisis (sin aplicar corriente), utilizando Ti/BDD, aplicando 0.96 A (j = 0.32 A cm^{-2}), bajo agitación constante, pH 1 (ajuste con H_2SO_4) y t_r = 12 h.

En cada experimento la degradación de color fue gradual. Comparando cada imagen (t = 8 h) puede ser claramente observado que en electrolisis realizadas en ausencia de luz, la muestra se tornó completamente cristalina, indicando un alto nivel de destrucción del contenido orgánico. Por el contrario en electrolisis en presencia de luz, y en experimentos de simple fotolisis, el proceso contrario fue observado. En presencia de luz, el tiempo de degradación para obtener una muestra visualmente cristalina fue mayor (12 h). En base a estos resultados el uso de luz UV, fue descartado. Considerando que la mayor eficiencia obtenida ocurrió en electrolisis de H_2SO_4 pH 1, paralelamente, un análisis de los dominios de potencial interfacial/corriente, fue realizado con el fin de confirmar el efecto de la corriente sobre la posible pasivación del electrodo de Ti/BDD. El análisis (no mostrado) consistió en realizar una evaluación de la producción del $^{\bullet}OH$, aplicando diferentes potenciales interfaciales correspondientes a la zona de estabilidad y descomposición del

medio, con el fin de verificar y confirmar los resultados obtenidos en muestras sintéticas y en muestras simples. El resultado no solo permitió confirmar los resultados presentados en muestras sintéticas, sino, que además permitió mostrar que en una muestra real, si los dominios de potencial o corriente aplicados no son los correctos, el electrodo puede ser pasivado o trabajar exitosamente.

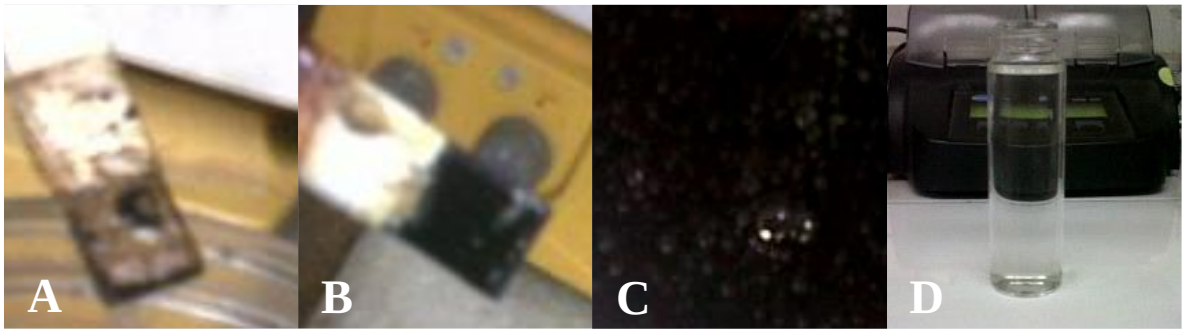


FIGURA 9. Tratamiento electroquimico de sosas gastadas (mezcla). A) Aplicando una corriente donde los •OHs no son generados. B) Aplicando una corriente donde los •OHs son generados. C) Muestra inicial (sin pretratamiento). D) Muestra obtenida después del tratamiento electroquimico con Ti/BDD aplicando 0.96 A (j = 0.32 A cm^{-2}), bajo agitación constante, a pH 1 (ajuste con H_2SO_4) and t_r = 15 h.

TABLA 3. Tratamiento electroquimico de sosas gastadas (mezcla) utilizando Ti/BDD

Muestra	DQO (mg L^{-1})	Remoción de DQO (%)	Eficiencia de Remoción total (%), ST-TE	COT (mg L^{-1})	Remoción de COT (%)	Eficiencia de Remoción total (%), ST-TE (%)
Sin Tratamiento (ST)	98,750	0	-	20,137.5	0	0
Tratamiento Químico (TQ)*	24,533	75.15	-	15,700	22.03	-
Tratamiento Electroquímico (TE)	2,333	90.40	96.63	2,322	85.21	88.46

*Acidification to pH 1 using H_2SO_4.

El análisis de imagen correspondiente a dicho estudio, es mostrado en la **FIGURA 9**. Como puede observarse (figura 9A), al trabajar con una corriente, donde la producción del •OH no ocurre, una gruesa capa de compuestos orgánicos es depositada, provocando la desactivación del electrodo. Por el contrario cuando la corriente aplicada, induce a una alta generación del •OH, el electrodo de Ti/BDD, puede ser operado exitosamente (**FIGURA 9b**).

De acuerdo a los estudios anteriores, finalmente, la electrolisis de la mezcla (100 mL) de sosas gastada fue realizada (pH1/H_2SO_4, j=0.32 mAcm^{-2}). Los resultados obtenidos en este análisis son mostrados en la Tabla 3. Los resultados obtenidos fueron similares a aquellos obtenidos en electrolisis de la muestra simple. El análisis de imagen de la muestra

correspondiente a la mezcla de sosas gastadas antes y después del tratamiento electroquimico con Ti/BDD, es mostrado en la Figura 9C y D, respectivamente. Análisis complementarios de toxicidad, y fenoles en forma total, mostraron que la muestra tratada electroquímicamente, no es toxica, presentando un bajo contenido de fenol (<3 ppm), siendo este valor el límite máximo permisible para descargas de efluentes procedentes de refinerías [107].

Conclusiones

Una mayor producción del radical •OH fue obtenida empleando H_2SO_4 como medio de reacción. La degradación de sosas gastadas en medio ácido (H_2SO_4, pH 1), utilizando Ti/BDD en muestras simples procedió en un 100%, mientras que para la mezcla, porcentajes de destrucción de 97.63% y 88.46% para DQO y COT, respectivamente fueron obtenidos. El uso de luz UV, no mostró una mejora del proceso. Pruebas adicionales son necesarias para mejorar las eficiencias obtenidas.

Referencias

[1] I. Hariz, A. Halleb, N. Adhoum, and L. Monser, *Separation and Purification Technology*, **107** (2013) 150.

[2] S. Sheu, and H. Weng, *Water Research*, **35** (2001) 2017.

[3] P. Olmos, P. Olguin, C. Fajardo, E. Razo, and O. Monroy, *Energy & Fuels*, **18** (2004) 302.

[4] H. Jiang, Y. Fang, Y. Fu, and Q. X. Guo, *Journal of Hazardous Materials*, **101** (2003) 179.

[5] Y. Han, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, C. Cui, and Y. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299** (2006) 766.

[6] A. Nuhoglu, and B. Yalcin, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 1233.

[7] D. Rajkumar, and K. Palanivelu, *Journal of Hazardous Materials*, **113** (2004) 123.

[8] H. Polat, M. Molva, and M. Polat, *International Journal of Mineral Processing*, **79** (2006) 264.

[9] Y. Yavuz, A. S. Koparal, and Ü. B. Öğütveren, *Desalination*, **258** (2010) 201.

[10] H. Farajnezhad, and P. Gharbani, **13** (2012) 306.

[11] L. Altas, and H. Büyükgör, *Journal of Hazardous Materials*, **153** (2008) 462.

[12] C. E. Santo, V. Vilar, C. Botelho, A. Bhatnagar, E. Kumar, and R. Boaventura, *Chemical Engineering Journal*, **183** (2012) 117.

[13] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. Al-Lobaney, and S. Makhlouf, *Journal of Environmental Management*, **91** (2009) 180.

[14] Ch. Yang, *Separation and Purification Technology*, **54** (2007) 388.

[15] M. A. Zazouli, M. Taghavi, and E. Bazrafshan, *Journal of* Health Scope, **1** (2012) 66.

[16] O. Abdelwahab, N. K. Amin, and E. S. Z. El-Ashtoukhy, Journal of Hazardous Materials, **163**, (2009) 711.

[17] A. Dimoglo, H. Y. Akbulut, F. Cihan, and M. Karpuzcu, *Clean Techn Environ Policy*, **6** (2004) 288.

[18] M. H. El-Naas, M. A. Alhaija, and S. Al-Zuhair, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** (2014) 56.

[19] A. Coelho, A. V. Castro, M. Dezotti, and G.L. Sant'Anna Jr., *Journal of Hazardous Materials*, **B137** (2006) 178.

[20] G. Salas, and N. Ale, *Peruvian Magazine of Chemistry and Chemical Engineering*, **11** (2008) 12.

[21] S. Sayid, M. Abu, Z. Noor, S. Noor, and A. Aris, *Environmental Engineering and Management Journal*, **13** (2014) 531.

[22] Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **39** (1994) 1857.

[23] V. Smith de Sucre, and A. P. Watkinson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **59** (1981) 52-59.

[24] B. Fleszar, and J. Ploszyńska, *Electroquímica Acta*, **30** (1985) 31.

[25] H. Sharifian, and D. W. Kirk, *Journal of Electrochemical Society*, **133** (1986) 921.
[26] I. F. McConvey, K. Scott, and J. M Henderson, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **22** (1987) 231.
[27] D-T. Chin, N. R. K. Vilambi, and C. Y. Cheng, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, (1989) 459.
[28] Ch. Comninellis, and C. Pulgarin, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 703.
[29] R. Kotz, S. Stucki, and B. Carcer, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 14.
[30] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, and W. Suter, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) 99.
[31] O. J. Murphy, G. Duncan, L. Kaba, and Ch. Verostko, *Water Research*, **26** (1992) 443.
[32] Ch. Comninellis, and C. Pulgarin, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993)108.
[33] K. T. Kawagoe, and D. C. Johnson, *Journal of Electrochemical Society*, **141** (1994) 3404.
[34] Ch. Comninellis, and A. Nerini, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 23.
[35] N. B. Tahar, and A. Saval, *Journal of Electrochemistry Society*, **145** (1998) 3427.
[36] U. Schümann, and P. Gründler, *Water Research*, **32** (1998) 2835.
[37] N. Belhadj Tahar, and A. Savall, *Journal of Applied of Electrochemistry*, **29** (1999) 277.
[38] P. Cañizares, J. A. Domínguez, M. A. Rodrigo, J. Villaseñor, and J. Rodríguez, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38** (1999) 3779.
[39] J. Iniesta, J. González-García, E. Expósito, V. Montiel, and A. Aldaz, Water Research, **35** (2001) 3291.
[40] G. A. Bogdanovskii, T. V. Savel'eva, and T. S. Saburova, *Russian Journal of Electrochemistry*, **37** (2001) 865.
[41] Z. Wu, and M. Zhou, *Environmental Science and Technology*, **35** (2001) 2698.
[42] M. Zhou, Z. Wu, and D. Wang, *Chinese Chemical Letters*, **12** (2001) 929.
[43] R. T. Pelegrini, R. S. Freire, N. Duran, and R. Bertazzoli, *Environmental Science and Technology*, **35** (2001) 2849.
[44] Z. Ming-hua, W. Zu-cheng, and X. Xiao-dong, *Chemical Research Chinese University*, **18** (2001) 262.
[45] R. Pelegrino, R. Di Iglia, C. G. Sanches, L. A. Avaca, and R. Bertazzoli, *Journal of Brazilian Chemical Society*, **13** (2002) 60.
[46] Y. J. Feng, and X.Y. Li, *Water Research*, **37** (2003) 2399.
[47] P. Alves, *Journal of Brazilian Chemical Society*, **15** (2004) 626.
[48] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, and M.A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43** (2004) 1915.
[49] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, and M.A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43** (2004) 1923.
[50] D. Fino, C. Carlesi, G. Saracco, V. Specchia, and P. Spinelli, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2005) 405.
[51] X. Li, Y. Cui, Y. Feng, Z. Xie, and J. Gu, *Water Research*, **39** (2005) 1972.
[52] M. Li, C. Feng, W. Hub, Z. Zhang, and N. Sugiura, *Journal of Hazardous Materials*, **162** (2009) 455.
[53] E. Chatzisymeon, S. Fierro, I. Karafyllis, D. Mantzavinos, N. Kalogerakis, and A. Katsaounis, *Catalysis Today*, **151** (2010) 185.
[54] Y. Yavuz, and A. S. Koparal, *Journal of Hazardous Materials*, **136** (2006) 296.
[55] M. Z. Ramalho, C. A. Martínez-Huitle, and D. R. D. Silva, *Fuel*, **89** (2010) 531.
[56] M. R.G. Santos, M. O.F. Goulart, J. Tonholo, and C. L.P.S. Zanta, *Chemosphere*, **64** (2006) 393.
[57] F. Montilla, E. Morallón, and J. L. Vázquez, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) B421.
[58] W. Zucheng, Z. Minghua, H. Zhizuo, and W. Dalong, *Journal of Zhejiang University Science*, **2** (2002) 194.
[59] M. Zhou, Q. Dai, L. Lei, C. Ma, and D. Wang, *Environmental Science and Technology*, **39** (2005) 363.
[60] P. A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, and C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2003) 151.
[61] A. Kraft, M. Stadelmann, and M. Blaschke, *Journal of Hazardous Materials*, **B103** (2003) 247.
[62] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P. A. Michaud, M. A. Rodrigo, and C. Comninellis, *Journal of the Electrochemical Society*, **150** (2003) D79.

[63] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, and Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 3573.
[64] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, and Ch. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **3** (2001) 336.
[65] P. L. Hagans, P. M. Natishan, B. R. Stoner, and W. E. O'Grady, *Journal of Electrochemistry Society*, **148** (2001) E298.
[66] P. Cañizares, M. Díaz, J. A. Domínguez, J. García-Gómez, and M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (2002) 4187.
[67] A.V. Diniz, N.G. Ferreira, E.J. Corat, and V.J. Trava-Airoldi, *Diamond and Related Materials*, ***12*** (2003) 577.
[68] J. Zhi, H. Wang, T. Nakashima, T. N. Rao, and A. Fujishima, *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 13389.
[69] A.M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas, and M. Mascia, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2003) 885.
[70] P. Cañizares, J. García-Gómez, C. Sáez and M.A. Rodrigo, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** (2003a) 917.
[71] P. Cañizares, J. García-Gómez, J. Lobato, and M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (2003b) 956.
[72] M.A. Lopes, M.T. Pessoa de Amorim and I.C. Gonçalves, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 1587.
[73] P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato, and M. A. Rodrigo, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43** (2004) 6629.
[74] P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, and C. Sáez, *Water Research*, **39** (2005) 2687.
[75] C. Flox, J.A Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, P. Cabot, Conchita Arias, and Enric Brillas, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 3685.
[76] M.J. Pacheco, A. Morao, A. Lopes, L. Ciríaco and I. Goncalves, *Electrochimica Acta*, **53** (2007) 629.
[77] M. Mascia, A. Vacca, S. Palmas and A. M. Polcaro, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37** (2007) 71.
[78] X. Zhu, S. Shi, J. Wei, F. Lv, H. Zhao, J. Kong, Q. He, and J. Ni, *Environmental Science and Technology*, **41** (2007) 6541.
[79] C. Flox, P. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, and E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental*, **75** (2007) 17.
[80] M. Mascia, A. Vacca, A. M. Polcaro, S. Palmas, J. Rodríguez, and A. Da Pozzo, "*Journal of Hazardous Materials*, **174** (2010) 314.
[81] X. Zhu, J. Ni, H. Li, Y. Jiang, X. Xing, and A. Borthwick, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 5569.
[82] X. Zhu, J. Ni, J. Wei, X. Xing, H. Li, and Y. Jiang, *Journal of Hazardous Materials*, **184** (2010) 493.
[83] J. Wei, X. Zhu, and J. Ni, *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 5310.
[84] J. Sun, H. Lu, H. Lin, L. Du, W. Huang, H. Li, and T. Cui, *Separation and Purification Technology*, **88** (2012) 116.
[85] J. Lv, Y. Feng, J. Liu, Y. Qu, and F. Cui, *Applied Surface Science*, **283** (2012) 900.
[86] G. Hurwitz, P. Pornwongthong, S. Mahendra, and E. Hoek, *Chemical Engineering Journal*, **240** (2014) 235.
[87] X. Chen, G. Chen, F. Gao, and P. Lock, *Environmental Science and Technology*, **37** (2003) 5021.
[88] X. Chen, F. Gao and G. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35** (2005) 185.
[89] K. Groenen-Serrano, A. Savall, and E. Weiss, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38** (2008) 329.
[90] A. Medel, E. Bustos, K. Esquivel, L. A. Godínez, and Y. Meas, *International Journal of Photoenergy*, **12** (2012) 1.
[91] J. H. Bezerra, M. M. Soares, N. Suely, D. Riveiro, and C. A. Martínez-Huitle, *Fuel*, **96** (2012) 80.
[92] A. Jailson, E. Vieira dos Santos, C. De Oliveira, C.A Martínez-Huitle, and S. Souza, *Chemical Engineering Journal*, **233** (2013) 47.
[93] R.B.A. Souza and L.A.M. Ruotolo, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1** (2013) 544.
[94] A. Medel, E. Bustos, L. Apátiga, and Y. Meas, *Electrocatalysis*, **4** (2013) 189.
[95] Mexican Regulation NMX-AA-050-SCFI-2001
[96] L. Wei, S. Guo, G. Yan, C. Chen, and X. Jiang, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 8615.
[97] M. H. El-Naas, M. A. Alhaija, and S. Al-Zuhair, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2** (2014) 56.

[98] E. Vieira dos Santos, S. Machado, D. Ribeiro, Sergio Ferro, A. De Battisti and C. A. Martínez-Huitle, *Environmental Science and Pollution Research*, **21** (2014) 8466.
[99] A. Fakhru'l-Razi, P. Alireza, A. Luqman, A.B Dayang, M. Sayed, and A. Zurina, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009) 530.
[100] M. Murugananthan, S.S. Latha, G. Bhaskar Raju, and S. Yoshihara, *Separation and Purification Technology*, **79** (2011) 56.
[101] A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares, and M.A. Rodrigo, *Chemical Engineering Journal*, **166** (2011) 710.
[102] Official Mexican Regulation NOM-001-SEMARNAT-1996.
[103] B.F. Giannetti, W.A. Moreira, S.H. Bonilla, C.M.V.B. Almeida, and T. Rabóczkay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **276** (2006) 213.
[104] U. Skyllberg, P. R. Bloom, J. Qian, L. Chung-Min, and W. F. Bleam, *Environmental Science and Technology*, **40** (2006) 4174.
[105] D.T. Cestarolli and A.R. De Andrade, **154** (2007) E25.
[106] S. Balaji, S. Joon, R. Thiruvenkatachari, and I. Shik, *Chemical Engineering Journal*, **126** (2007) 51.
[107] D. Reyter, D. Bélanger, and L. Roué, *Water Research*, **44** (2010) 1918.
[108] B.H. Diya'uddeen, W. M. Ashri, and A.R. Abdul, *Process Safety and Environmental Protection*, **89** (2011) 95.

CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES GENERALES

Se demostró la factibilidad de incinerar electro-químicamente los compuestos fenólicos presentes en una matriz compleja acuosa (aguas residuales y sosas gastadas), proveniente de la industria petroquímica, a través de una electrolisis con un ánodo de Ti/BDD.

En el **Capítulo I**, mostramos que la activación superficial de C-sp^3 a través de la eliminación de C-sp^2 presente en el electrodo Ti/BDD, puede ser alcanzada a través de un proceso anódico aplicando una densidad de corriente de 1.83 $mAcm^{-2}$ en H_2SO_4 0.5 M. Se demostró que las superficies de C-sp^3 pueden ser activadas aplicando una densidad de corriente correspondiente a un potencial que permita la generación de $^{\bullet}OH$.

A su vez fue demostrado, en el **Capítulo II**, que la naturaleza del material utilizado como cátodo ejerce un efecto notable en el proceso de oxidación global. El Pt fue el material que, acoplado a Ti/BDD, permitió obtener un mayor porcentaje de degradación de fenol, durante el proceso de incineración electroquímica con Ti/BDD. Fue también demostrado que O_2 y H_2O_2 pueden ser reducidos para dar lugar a la generación del radical $^{\bullet}OH$. Según el material de cátodo y en presencia de O_2, la eficiencia de producción de $^{\bullet}OH$ fue obtenida en el orden: Pt>C-sp^2>SS-304>Ti; mientras que en presencia de H_2O_2, no se observaron diferencias significativas.

En el **Capítulo III**, se mostró que un ánodo de Ti/BDD es capaz de tratar efectivamente una matriz compleja como aguas de refinerías contaminada con compuestos fenólicos, con altas eficiencias de degradación en comparación al proceso Electrofenton.

Fue demostrado, en el **Capítulo IV**, que el Ti/BDD puede ser aplicado exitosamente en el tratamiento de residuos altamente contaminados con compuestos fenólicos como son las sosas gastadas procedentes de la industria petroquímica.

LISTA DE PUBLICACIONES GENERADAS DURANTE LA REALIZACIÓN DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL

CAPÍTULO I:

ACTIVACIÓN SUPERFICIAL DE C-SP^3 EN DIAMANTE DOPADO CON BORO

Publicaciones en Revistas Indexadas:

A. Medel, E. Bustos, L. M. Apátiga, and Y. Meas, "Surface activation of C-sp^3 in Boron-Doped diamond electrode," *Electrocatalysis*, **4**, no. 4, pp. 189–195, 2013.

Congresos:

A. Medel, L.M. Apátiga, E. bustos, and Y. Meas, **Surface activation of C-sp3 in boron doped diamond**, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation (Czech Republic), (2012).

A. Medel Reyes, L.M Apátiga, Y. Meas, y E. Bustos, **Activación de superficies C-sp3 en diamante dopado con boro**, XXVI Congreso de la Sociedad Electroquímica de México (SMEQ), 4th Meeting of the Mexican Section ECS (México) (2011).

CAPÍTULO II:

EFECTO DEL MATERIAL DE CÁTODO EN LA INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL Y PRODUCCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO

Publicaciones en Revistas Indexadas:

A. Medel, A. Thiam, E. Brillas, Y. Meas, and I. Sirés, **Enhanced Electrocatalysis in Water Decontamination via Cathodic Production of Hydroxyl Radicals**, Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications), en redacción.

Congresos:

A. Medel, A. Thiam, E. Brillas, Y. Meas, and I. Sirés, **The role of counter electrode on the production of hydroxyl radicals**, International Society of Electrochemistry (ISE) (México) (2013).

CAPÍTULO III:

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL COMO PARTE DE UNA MATRIZ COMPLEJA: AGUAS RESIDUALES DE REFINERIA

Publicaciones en Revistas Indexadas:

A. Medel, E. Bustos, K. Esquivel, L. A. Godínez, and Y. Meas, **Electrochemical Incineration of Phenolic Compounds from the Hydrocarbon Industry using Boron Doped Diamond Electrodes**, International Journal of Photoenergy, 2012, 1-6, (2012).

CAPÍTULO IV:

INCINERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL COMO PARTE DE UNA MATRIZ COMPLEJA: SOSAS GASTADAS

Publicaciones en Revistas Indexadas:

A. Medel, E. Méndez, J. L. Hernández, J. A. Ramirez, J. Cárdenas, R. F. Frausto, L. A. Godínez, E. Bustos, and Y. Meas, **Novel Electrochemical Treatment of Spent Caustic from the Hydrocarbon Industry using Ti/BDD**, International Journal of Photoenergy, IN PRESS.