



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
COLORANTES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DE LA
CURTIDURÍA MEDIANTE ELECTRO OXIDACIÓN (DSA) Y
ELECTRO-FENTON (BDD)**

**TESIS DE GRADO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS.**

NELSON PATRICIO BRAVO YUMI.

DIRECTOR: Dr. JUAN MANUEL PERALTA HERNÁNDEZ.

Guanajuato, noviembre de 2021.

AGRADECIMIENTOS.

A mis padres y mi hermano por todos sus consejos, amor y apoyo en todas mis decisiones.

Al Dr. Juan Manuel Peralta por su ayuda, al brindarme sus conocimientos para poder realizar el presente estudio.

A mis amigos y compañeros del laboratorio once de Electroquímica Ambiental, Ana Martín, Fernando, Ricardo y Oscar, por brindarme su valiosa amistad y colaboración en los ensayos realizados.

DEDICATORIA.

A Dios por darme fuerza en los momentos que más lo necesité.

A mis padres y hermano que siempre creen en mí.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	1
DEDICATORIA.....	2
CONTENIDO.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
CAPÍTULO 1	1
1 ASPECTOS GENERALES	1
1.1 ALCANCE.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.4 HIPÓTESIS.....	6
CAPÍTULO 2	7
2 MARCO TEÓRICO	7
2.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA.....	7
2.2 CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA. .	7
2.2.1 COLORANTES AZOICOS EN LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.	8
2.2.2 OBLIGACIÓN DE TRATAMIENTO.....	9
2.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.....	11
2.4 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	12
2.4.1 OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTRO-OXIDACIÓN.....	13

2.4.1.1	Electro-generación de especies de oxígeno reactivo.....	14
2.4.1.2	Electro-generación de especies de cloro activo.....	14
2.4.1.3	Electro-generación de otras especies oxidantes.....	15
2.4.2	ELECTRO FENTON.....	16
2.4.2.1	Efecto de los parámetros de operación en la eficiencia del EF..	18
2.4.2.2	Aplicación del proceso de EF en el tratamiento de contaminantes orgánicos.....	19
2.5	CELDA ELECTROQUÍMICAS Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES.....	19
2.6	ELECTRODOS DSA.....	20
2.6.1	SÍNTESIS DE ELECTRODOS DSA.....	21
2.6.1.1	Método Pechini.....	22
2.7	REACTORES ELECTROQUÍMICOS.....	23
2.7.1	REACTOR TIPO PRENSA FM01-LC.....	25
CAPÍTULO 3.....		27
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....		27
3.1	REACTIVOS QUÍMICOS Y EQUIPOS.....	27
3.1.1	REACTIVOS.....	27
3.1.2	INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS.....	28
3.2	METODOLOGÍA.....	29
3.2.1	SÍNTESIS DE ELECTRODOS DSA MEDIANTE EL MÉTODO DE PECHINI.....	29
3.2.1.1	Pretratamiento de placas de titanio.....	29
3.2.1.2	Preparación de la solución precursora.....	29
3.2.2	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	31
3.2.2.1	Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	31
3.2.2.2	Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	32

3.2.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.	32
3.2.3.1	Detección de radicales hidroxilo por UV-VIS.....	32
3.2.3.2	Detección de cloro activo.	33
3.2.3.3	Área electroactiva.	34
3.2.3.4	Vida media de electrodo.....	35
3.2.3.5	Caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica. 36	
3.2.4	ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.....	37
3.2.4.1	Electrólisis en celda tipo tanque agitado.	37
3.2.4.2	Electrólisis en planta pre-piloto FM01-LC.	38
3.2.5	DECOLORACIÓN DE LOS COLORANTES DURANTE LA ELECTRÓLISIS.....	39
3.2.6	CUANTIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	40
3.2.7	DETERMINACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE LA DQO.....	41
3.2.8	EFICIENCIA DE CORRIENTE Y CONSUMO ENERGÉTICO.....	41
3.2.9	DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.	42
CAPÍTULO 4	43
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	43
4.1.1	CANTIDAD RECUBRIMIENTO EN LOS ELECTRODOS.....	43
4.1.2	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM.	44
4.1.3	ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	46
4.2	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	48
4.2.1	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS DSA. 48	
4.2.2	DETECCIÓN DE RADICALES HIDROXILO.....	49

4.2.3	DETECCIÓN DE CLORO ACTIVO.....	52
4.2.4	ÁREA ELECTROACTIVA.....	53
4.2.5	VIDA MEDIA DE ELECTRODO.....	55
4.3	ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA EN CELDA TIPO TANQUE AGITADO.....	58
4.3.1	ELECTRO-OXIDACIÓN (EO _x) DE VIOLETA RL.....	58
4.3.1.1	Efecto del pH.....	58
4.3.1.2	Efecto del electrolito soporte.....	59
4.3.1.3	Efecto de la densidad de corriente.....	62
4.3.1.4	Efecto de la concentración inicial del colorante.....	65
4.3.2	ELECTRO-OXIDACIÓN (EO _x) DE VERDE A Y PARDO DR.	67
4.3.2.1	Efecto del tipo de colorante.....	67
4.3.3	ELECTRO-OXIDACIÓN DE MEZCLAS DE LOS COLORANTES VIOLETA RL. VERDE A, Y PARDO DR.	69
4.3.3.1	Remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).	70
4.3.3.2	Eficiencia de corriente y consumo energético.....	71
4.3.3.3	Determinación de ácidos carboxílicos.....	72
4.4	ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA EN UN REACTOR FM01-LC.	74
4.4.1	ELECTRO-OXIDACIÓN DE COLORANTES INDUSTRIALES.....	74
4.4.1.1	EO _x de Violeta RL.....	74
4.4.1.2	EO _x de mezcla de colorantes.	75
4.4.2	ELECTRO-FENTON (BDD/BDD) Y EO _x (BDD) DE COLORANTES INDUSTRIALES.....	77
4.4.2.1	Electro-Eenton (BDD/BDD) y EO _x (BDD) de Violeta RL.....	77
4.4.2.2	Electro-Eenton (BDD/BDD) y EO _x (BDD) de mezcla de colorantes.	
	79	
CAPÍTULO 5	81

5	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
5.1	CONCLUSIONES.....	81
5.2	RECOMENDACIONES.....	82
6	BIBLIOGRAFÍA.....	84

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1 Parámetros de la composición del agua de curtiduría	8
Tabla 2 Colorantes azoicos utilizados en la industria de la curtiduría.....	11
Tabla 3 Remoción de contaminantes mediante electro-Fenton.....	19
Tabla 4 Contenido Molar de compuestos orgánicos y metales en la solución polimérica.....	30
Tabla 5 Diferentes concentraciones de electrolitos probadas en la electrólisis de colorantes industriales.....	38
Tabla 6 Características de la celda FM01-LC.....	39
Tabla 7 Picos de absorción máxima de colorantes industriales, a pH 3 y pH 7...	40
Tabla 8 Peso antes y después del recubrimiento de las placas de titanio.	43
Tabla 9 Porcentajes atómicos de elementos presentes en los electrodos E1 y E2, obtenidos mediante un análisis EDS.....	46
Tabla 10 Electrodo DSA y sus principales resultados durante la prueba de vida acelerada.....	57
Tabla 11 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [50 mg L ⁻¹]. A pH 3 y 7; y, j = 50 mA cm ⁻² y 25 mA cm ⁻²	59
Tabla 12 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L ⁻¹]. Con j = 50 mA cm ⁻² , a pH = 3, y electrolito soporte de NaCl + Na ₂ SO ₄	61
Tabla 13 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L ⁻¹]. j= 50 mA cm ⁻² ; pH = 3, y 7; y electrolito soporte de Na ₂ SO ₄ y NaCl + Na ₂ SO ₄	62
Tabla 14 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L ⁻¹], a pH 3, con electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na ₂ SO ₄ , 15 mM NaCl + 45 mM Na ₂ SO ₄ , y 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄ ; y j= 50 mA cm ⁻² , 35 mA cm ⁻² , y 25 mA cm ⁻²	64
Tabla 15 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L ⁻¹ y 30 mg L ⁻¹ de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na ₂ SO ₄ ; y j= 50 mA cm ⁻² , 35 mA cm ⁻² , y 25 mA cm ⁻²	66
Tabla 16 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L ⁻¹ de Violeta RL, Verde A y Pardo Dr, a pH 3, con electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na ₂ SO ₄ ; y j= 50 mA cm ⁻² , 35 mA cm ⁻² , y 25 mA cm ⁻²	68

Tabla 17 Constantes cinéticas de decoloración de 240 mg L ⁻¹ mezcla de colorantes, a pH 3, con electrolito soporte de 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄ ; y j= (■) 50 mA cm ⁻² , (◆) 35 mA cm ⁻² , y (▲) 25 mA cm ⁻²	70
Tabla 18 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L ⁻¹ de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄ ; j= 50 mA cm ⁻² , y 25 mA cm ⁻² ; y velocidades de flujo de 12 L min ⁻¹ y 7.5 L min ⁻¹	75
Tabla 19 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L ⁻¹ de Violeta RL mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con j = 50 mA cm ⁻² , pH 3, y 7.5 L min ⁻¹ de velocidad de flujo.....	78
Tabla 20 Constantes cinéticas de decoloración de 240 mg L ⁻¹ de mezcla de colorantes mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con j = 50 mA cm ⁻² , pH 3, y 7.5 L min ⁻¹ de velocidad de flujo.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Diagrama del proceso de transformación de la piel en cuero.....	8
Figura 2 Estructura de un colorante azo reactivo.	9
Figura 3 Ilustración de las reacciones en el método de Pechini [113].....	23
Figura 4 Esquema de un reactor FM01-LC. (a y b) tapas frontales, (c) empaques, (d) electrodos, (e) promotor de turbulencia, (f) distribuidor de flujo.	26
Figura 5 Etapas de la formación de la mezcla precursora de óxidos metálicos, mediante el método de Pechini. A.- esterificación, b.- poliesterificación.	30
Figura 6 Esquema de la preparación de electrodos DSA, utilizando el método de Pechini.	31
Figura 7 Reacción de N,N dimetil p-nitrosoanilina y radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). ...	33
Figura 8 Mecanismo de oxidación de DPD.	34
Figura 9 Esquema de una celda tipo tanque agitado. a) fuente de poder, b) celda de 100 ml, c) ánodo, d) cátodo, e) parrilla de agitación.....	38
Figura 10 Esquema de reactor electroquímico pre-piloto. a) celda FM01-LC, b) fuente de poder, c) bomba hidráulica, d) tanque reservorio, e) rotámetro.....	39
Figura 11 Espesor de recubrimiento de E1 y E2.	44
Figura 12 Imagen SEM de placa de titanio sin recubrimiento.....	44
Figura 13 Imagen SEM de electrodos E1 (a) y E2 (b).	45
Figura 14 Imagen SEM de electrodo E2.....	45
Figura 15 Patrones de DRX del electrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (E2).....	47
Figura 16 Voltamperometría cíclica de una solución de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [0.5 M], en los electrodos DSA E1 y E2. Velocidad de barrido de 50 mV.	49
Figura 17 Espectro de absorción de soluciones de RNO [0.02 mM], utilizando (a) E1 y (b) E2 como ánodos.	51
Figura 18 (a) Disminución en la concentración de RNO con el tiempo de electrólisis, utilizando E1(\bullet) y E2 (\blacksquare). (b) Análisis cinético de la disminución de la concentración de RNO[0.020 mM], E1(\bullet) y E2 (\blacksquare).	52
Figura 19 Variación de la concentración de cloro activo producido por E2 en una solución de 100 ml de NaCl [10 mM] a pH 3.	53
Figura 20 Voltamperometría cíclica para E2 a diferentes velocidades de barrido.	54

Figura 21 Regresión lineal de corrientes de pico anódico (I_{pa}) en función de $v^{1/2}$.	55
Figura 22 Prueba de vida acelerada de electrodo E2. En condiciones de $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$, solución HClO_4 [1M], y a una temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	56
Figura 23 Remoción de color de Violeta RL [50 mg L^{-1}]. A (■) $\text{pH} = 3$ y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (♦) $\text{pH} = 7$ y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (▲) $\text{pH} = 3$ y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$; y (▼) $\text{pH} = 7$ y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$.	59
Figura 24 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}] a $\text{pH} 3$, y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. En electrolito soporte: (■) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, (♦) $15 \text{ mM NaCl} + 35 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, (▲) $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, (▼) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$.	60
Figura 25 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}] con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, electrolito soporte: (■) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 3$; (♦) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 3$; (▲) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 7$; (▼) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 7$.	62
Figura 26 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}], electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} 3$. Con (■) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (♦) $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$; y (▲) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$.	63
Figura 27 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}], a $\text{pH} 3$, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .	64
Figura 28 Remoción de color de 80 mg L^{-1} y 30 mg L^{-1} de Violeta RL, a $\text{pH} 3$, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .	66
Figura 29 Remoción de color de 80 mg L^{-1} de Violeta RL, Verde A y Pardo Dr, a $\text{pH} 3$, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .	68
Figura 30 Remoción de color de 240 mg L^{-1} mezcla de colorantes, a $\text{pH} 3$, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j =$ (■) 50 mA cm^{-2} , (♦) 35 mA cm^{-2} , y (▲) 25 mA cm^{-2} .	70
Figura 31 Remoción de 331 mg L^{-1} de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} 3$, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$.	71
Figura 32 Eficiencia de corriente de remoción de 331 mg L^{-1} de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} 3$, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$.	72

Figura 33 Consumo de energía de la remoción de 331 mg L ⁻¹ de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄	72
Figura 34 Remoción de color de 80 mg L ⁻¹ de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄ ; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y 25 mA cm^{-2} ; y velocidades de flujo de 12 L min ⁻¹ y 7.5 L min ⁻¹	75
Figura 35 Remoción de color de 240 mg L ⁻¹ de mezcla de colorantes, a pH 3, con electrolito soporte de 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄ ; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y velocidad de flujo de 7.5 L min ⁻¹	76
Figura 36 Remoción de 335 mg L ⁻¹ de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄	77
Figura 37 Remoción de 80 mg L ⁻¹ de Violeta RL mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min ⁻¹ de velocidad de flujo.	78
Figura 38 Remoción de 240 mg L ⁻¹ de mezcla de colorantes mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min ⁻¹ de velocidad de flujo..	79

RESUMEN.

Los colorantes industriales de uso común en la industria de la curtiduría son contaminantes que provocan problemas muy graves en la salud de los seres vivos. Por esta razón, se buscan nuevos métodos que sean eficientes para su degradación. En este trabajo de investigación, la degradación de tres colorantes industriales fue estudiada mediante electro-oxidación (DSA) y electro-Fenton (BDD), a escala laboratorio y pre-piloto (reactor FM01-LC).

Las electrólisis de los colorantes Verde A, Violeta RL, y Pardo DR se efectuaron analizando las variables: pH, concentración inicial de colorante, tipo y cantidad de electrolito soporte, densidad de corriente, y, para el reactor pre-piloto, además, se evaluó la velocidad de flujo.

A Escala de laboratorio, más del 90% del colorante fue degradado, en un tiempo de 60 minutos. Por su parte, a escala pre-piloto se alcanzó el 95% de remoción de DQO, en un tiempo de 60 minutos. La cinética de remoción de DQO, a escala pre-piloto, se caracteriza por una mayor rapidez, si se comparada con la cinética a escala de laboratorio.

Al incrementar la densidad de corriente aplicada el porcentaje de decoloración aumenta, al igual que, si se emplea un pH ácido en las electrólisis de los colorantes. Las velocidades de flujo estudiadas en el reactor FM01 (12 L min^{-1} y 7.5 L min^{-1}), indican que existe un ligero aumento en la decoloración de los colorantes, cuando se emplea 7.5 L min^{-1} , puesto que, se obtiene una mejor transferencia de masa.

La decoloración y degradación de los colorantes se analizó mediante UV-Vis y DQO. La identificación de ácidos carboxílicos, partículas de cadena corta resultantes de la degradación, se identificaron a través de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC).

ABSTRACT.

Azo dyes are a widely used in tannery industry and typical toxic pollutants that causes serious problems for human beings. Therefore, it is important to find new methods for its degradation. In this research the degradation of the three azo dyes has been studied by electro-oxidation (DSA) and electro-Fenton (BDD) on a laboratory and pre pilot scale.

Electrolysis of Green A, Brown DR, and Violet RL were performed by analyzing pH, current density, dyes concentration, support electrolytes, and flow rate.

On laboratory scale more than 90% of the dyes was degraded at 60 minutes. On the other hand, on pre pilot scale 95% COD removal was achieved in 60 minutes. The COD removal kinetics on pre-pilot scale is faster than laboratory scale.

By increasing the applied current density, the decolorization percentage increases, the same effect occurs when pH is 3. Flow rates studied 12 L min^{-1} y 7.5 L min^{-1} in FM01 reactor show that there is a slight increase in decolorization of the dyes when 7.5 L min^{-1} was used, due to better mass transfer.

Discoloration and degradation of the dyes was analyzed by UV-Vis and COD. Carboxyl acids were identified through High Performance Liquid Chromatography (HPLC).

CAPÍTULO 1

1 ASPECTOS GENERALES.

1.1 ALCANCE.

La industria de la curtiduría utiliza grandes volúmenes de agua en cada proceso unitario de producción. Por este motivo, se producen alrededor del mundo, al menos, 700.000 toneladas de aguas residuales [1]. Entre los contaminantes presentes en aguas residuales, y que pueden provocar efectos adversos a la salud de los seres humanos, se encuentran los colorantes tipo azo [2].

Los colorantes azoicos son catalogados como contaminantes orgánicos persistentes (COPs), ya que pueden permanecer en el ambiente por varios años [3]. Por esta razón, requieren de métodos eficientes que logren su mineralización. Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) han demostrado ser métodos eficientes en la eliminación de COPs [4]. Los PEOAs se basan en la generación *in situ* de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales, al no ser selectivos son capaces de oxidar cualquier sustancia orgánica presente en el medio [5].

Entre los PEOAs, la electro-oxidación (EO) y el proceso de electro-Fenton (EF) han generado gran atención por su alta eficiencia y versatilidad [6]. La EO y el EF han demostrado eliminar de manera eficaz diversos tipos de colorantes tipo azo [7][8][9]. Sin embargo, el desarrollo de nuevos materiales anódicos, resistentes y de bajo costo, requiere de desarrollo e investigación de los parámetros que permitan conformar un sistema capaz de mineralizar los contaminantes orgánicos en menor tiempo y con un consumo energético bajo.

En el presente proyecto de investigación se propone sintetizar un electrocatalizador conformado por un sustrato de Titanio y una mezcla de óxidos de Ir, Sn, y Sb, que se pueda utilizar en Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) a escala de laboratorio y pre-piloto.

El sistema pre-piloto desarrollado sería capaz de mineralizar soluciones sintéticas de los colorantes industriales, provenientes de la industria de la curtiduría, Pardo DR, Verde A y Violeta RL, colorantes tipo azo que su mineralización aún no es reportada en revistas científicas, y, que son empleados continuamente en las curtidurías del estado de Guanajuato.

1.2 OBJETIVOS.

1.2.1 OBJETIVO GENERAL.

- Estudiar la remoción electroquímica de colorantes utilizados en la industria de la curtiduría mediante electro-oxidación (DSA) y electro-Fenton (BDD).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar la capacidad de los métodos electroquímicos de electro-oxidación (DSA) y electro-Fenton (BDD) para la degradación, a escala de laboratorio y piloto, de soluciones sintéticas de los colorantes industriales Violeta RL, Verde A y Pardo DR.
- Sintetizar y caracterizar electrodos DSA conformados por óxidos mixtos de Ir, Sn y Sb ($\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$).
- Analizar el desempeño del electrocatalizador de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en la formación de especies oxidantes.
- Estudiar el desempeño del electrocatalizador de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ durante la degradación electroquímica de los colorantes Violeta RL, Verde A y Pardo DR.
- Establecer la degradación de los colorantes Violeta RL, Verde A y Pardo DR, colorantes provenientes de la industria de la curtiduría mexicana, y que aún su estudio no ha sido reportado en revistas científicas.

1.3 JUSTIFICACIÓN.

El agua es un recurso natural no renovable, esencial para todo ser vivo en el planeta [10]. Por ende, cuidar la calidad de este recurso es trascendental para la especie humana. En México la industria de la curtiduría se caracteriza por los altos volúmenes de agua que utiliza. Esta industria, emplea una gran variedad de compuestos químicos que contaminan el agua en cada proceso unitario, en consecuencia, genera aguas residuales con diversos contaminantes orgánicos persistentes [11]. Debido a lo cual es necesario la implementación de nuevas tecnologías para resolver este problema.

Para el tratamiento de cuerpos de agua contaminada por compuestos orgánicos persistentes (COPs), entre ellos colorantes, se han desarrollado diferentes métodos, como son: la adsorción en carbón activado, filtración, ozonificación, métodos foto-catalíticos y métodos biológicos [12][13]. Pero, entre los más prometedores están los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) [14].

Los PEOAs han demostrado ventajas frente a otros métodos de tratamiento (biológicos, fisicoquímicos), en los PEOAs la principal especie reactiva es el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que se genera *in situ*, por lo que dichos procesos son considerados tecnologías limpias [15]. La versatilidad es otra ventaja de la electroquímica. Por ejemplo, al utilizar un reactor electroquímico tipo filtro prensa, existe la posibilidad de emplear este sistema en la degradación de diferentes compuestos químicos, sin efectuar mayores modificaciones en el diseño [16].

Entre los PEOAs más comunes en investigación constan la electro-oxidación y las reacciones de tipo electro-Fenton [17]. La electro-oxidación (EO) se caracteriza por la generación *in situ* de $\bullet\text{OH}$ en cantidad suficiente para degradar los compuestos orgánicos que se encuentran en el medio [18]. El $\bullet\text{OH}$ es un potente oxidante, con un potencial estándar de 2.80 V vs. el Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH), siendo el segundo oxidante más fuerte conocido después del flúor. Los $\bullet\text{OH}$ actúan de manera no selectiva sobre compuestos orgánicos en medio acuoso y pueden alcanzar la mineralización completa de la mayoría de los compuestos orgánicos transformándolos en CO_2 , H_2O y ácidos carboxílicos de cadena corta [19].

En el método electro-Fenton (EF), una pequeña cantidad del ion Fe^{2+} es añadida a la solución para que reaccione con el H_2O_2 electro-generado, y así, se forme el $\bullet\text{OH}$ (reacción Fenton) [20]. En el EF, los contaminantes orgánicos pueden ser simultáneamente oxidados por los radicales hidroxilos, producidos en la oxidación del H_2O que se da sobre la superficie del ánodo $\text{M}(\bullet\text{OH})$, y por los $\bullet\text{OH}$ formados en la reacción Fenton [21].

El material con que están conformados los electrodos de las celdas en los PEOAs es de suma importancia, razón por la cual deben presentar características como: resistencia a la corrosión, sobre-tensión y conductividad eléctrica [22]. Los electrodos dimensionalmente estables (DSA), a más de poseer las características mencionadas, se distinguen por una gran versatilidad en su fabricación y costo de síntesis económico [23].

La presente investigación pretende aportar nuevos conocimientos en la síntesis de electrodos DSA basados en mezclas de óxidos de Ir, Sn, y Sb, y, además, en el tratamiento de soluciones sintéticas de colorantes de la industria de la curtiduría mediante electro-oxidación (DSA), a escala laboratorio y pre-piloto; esto con el fin de reducir el impacto ambiental, permitir el reciclaje del recurso hídrico, y servir como base para futuras investigaciones. Además, este proyecto tiene relevancia social al contribuir directamente a disminuir el impacto ambiental, y su aplicación no se limita a industrias de la curtiduría, los POAs pueden emplearse en otras industrias con gran producción de efluentes.

1.4 HIPÓTESIS.

Es posible llevar a cabo la degradación de los colorantes industriales Violeta RL, Verde A, y Pardo Dr mediante los procesos electroquímicos de electro-oxidación, empleando electrodos DSA; y electro Fenton, utilizando electrodos BDD, hasta moléculas de cadena corta, como ácidos carboxílicos.

CAPÍTULO 2

2 MARCO TEÓRICO.

2.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA.

La contaminación hídrica es la acción y el efecto de introducir materia o energía en cuerpos de agua, implicando una alteración perjudicial para su función en el ecosistema [24][25]. Entre las consecuencias negativas de la contaminación están: menor disponibilidad de agua limpia, alteración o muerte de diferentes formas de vida acuática [26], transmisión de enfermedades [27], reducción de usos potenciales del agua y aumento del costo en el tratamiento del agua [28].

2.2 CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.

En la industria de la curtiduría se transforma la piel de animales en productos perecederos como el cuero. En este proceso, la piel es tratada mediante diversos productos químicos orgánicos e inorgánicos, como: colorantes, pigmentos, surfactantes, biocidas, cromo, y sales [12][29].

La transformación de la piel en cuero se puede dividir en tres etapas: 1.- Limpieza, en esta etapa se limpia y se eliminan las sustancias que no formaran el cuero; 2.- el curtido, se prepara la piel para transformarla en cuero; y 3.- el terminado, fase en donde se curte y se le confiere a la piel las características deseadas, como: color, impermeabilidad, suavidad, y elasticidad [30].

Si bien, la transformación de la piel puede enmarcarse en las tres etapas ya mencionadas, el proceso completo conlleva varios procesos unitarios (Figura 1) en donde se generan una gran cantidad de efluentes contaminados con colorantes. El uso de una amplia variedad de colorantes da origen, en períodos cortos de tiempo,

a efluentes extremadamente variados en su composición (Tabla 1) que requieren de un tratamiento agresivo [31][32].

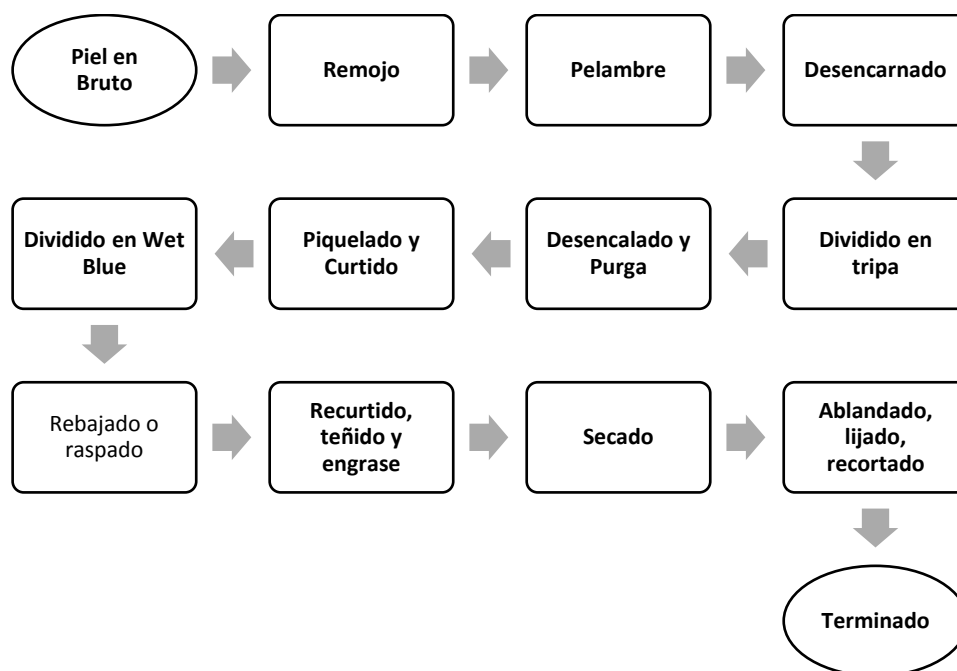


Figura 1 Diagrama del proceso de transformación de la piel en cuero.

Tabla 1 Parámetros de la composición del agua de curtiduría

Parámetro	
DQO	800 – 1800 mg L ⁻¹
pH	5 - 11
Sólidos totales	6000 – 7000 mg L ⁻¹

2.2.1 COLORANTES AZOICOS EN LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.

En la actualidad, una gran variedad de colorantes son empleados para teñir materiales textiles [33], alimentos [34], cosméticos, papel y cuero [35][36]. Estos colorantes, resultado de su manejo y empleo, son descargados libremente al medio ambiente en el agua residual. Se ha estimado que cerca de 50.000 toneladas por año son descargados a diferentes ecosistemas, convirtiéndolos en un problema para la salud humana y el medio ambiente [37][38].

Entre los colorantes más utilizados en la industria de la curtiduría se encuentran los colorantes tipo azo, este tipo de moléculas orgánicas se caracterizan por uno o más

enlaces azo ($C=N=N-C$) como cromóforo, usualmente unidos a anillos bencénicos o naftalénicos que contiene grupos $-OH$ y/o $-SO_3$ laterales [35][39]. En general, la estructura química de un colorante azo está conformada por una columna vertebral, los grupos auxocromos, los grupos cromóforos y los grupos solubilizantes (Figura 2) [37]. Los grupos cromóforos (sistemas de electrones deslocalizados con enlaces dobles conjugados) imparten color a las moléculas de colorante y los grupos auxóchromos (grupos receptores o donantes de electrones) intensifican el color del cromóforo alterando la energía global de la nube de electrones del sistema molecular. Ejemplos de grupos cromóforos son: $-C=C-$, $-N=N-$, anillos de quinoides, entre otros, y ejemplos de auxóchromos son: $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ [40]

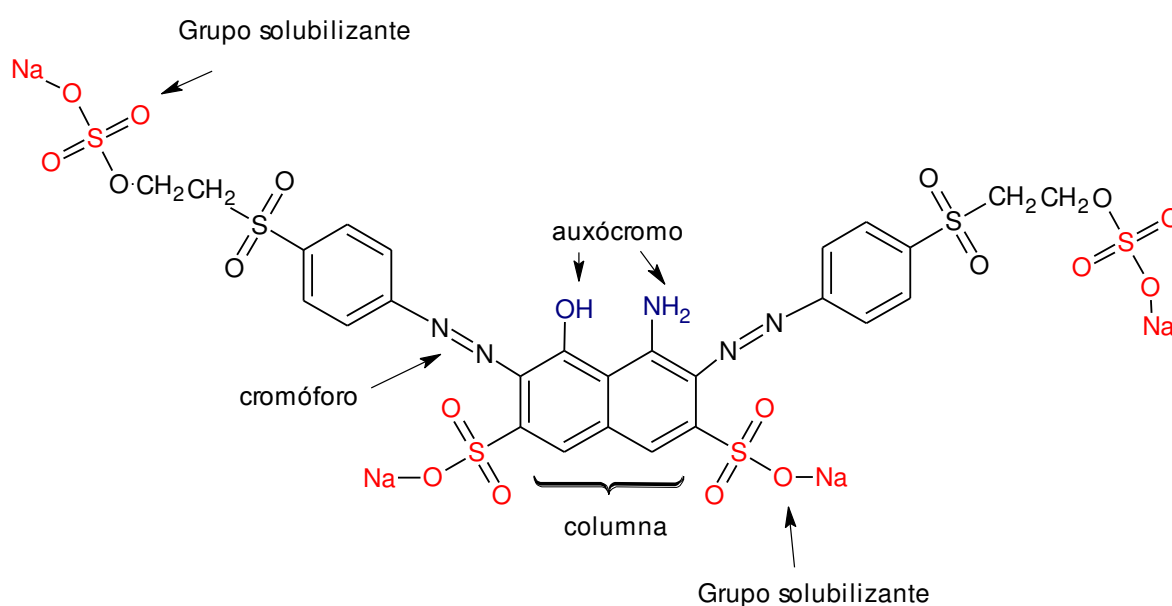


Figura 2 Estructura de un colorante azo reactivo.

2.2.2 OBLIGACIÓN DE TRATAMIENTO.

Los colorantes son aplicados a diferentes sustratos (textiles, cuero, papel) para lograr un atractivo estético, para lo que se usa diferentes tipos de colorantes y métodos de teñido. En la industria se pueden encontrar colorantes naturales y sintéticos, estos últimos sintetizados a partir de precursores derivados del petróleo y minerales [41]. Los colorantes naturales y sintéticos se pueden clasificar por el

modo de aplicación y por sus componentes químicos, entre los cuales están: colorantes azoicos, directos, dispersos, reactivos, anilinas, antroquinonas y tintes metalizados [42][43]. Entre las diferentes clases y formas de colorantes, los azoicos son considerados como la clase más antigua y grande producida por la industria, debido a la versatilidad para su aplicación en diferentes materiales. Se estima que se fabrican y se utilizan alrededor de 3000 colorantes tipo azo, para un amplio rango de aplicaciones [44][45].

La mayoría de los colorantes azoicos utilizados en la industria han sido catalogados como no amigables con el ambiente, y su presencia en el agua residual es perjudicial para la vida acuática [46][47]. Durante los procesos industriales, solo una parte de las moléculas de colorante se fija sobre las fibras del sustrato utilizado, la parte que no se fija es descartada en forma de efluente contaminante [48].

Las industrias textiles arrojan una gran cantidad de efluentes a cuerpos de agua cercanos sin un tratamiento eficaz, y debido a su carácter tóxico y recalcitrante, los colorantes azoicos tienen un efecto adverso a largo plazo sobre la vida [49]. Por otra parte, con la presencia de colorantes en cuerpos de agua se provocan cambios de color, además de cambios químicos y biológicos que consumen el oxígeno disuelto, que consecuentemente conduce a la muerte de peces y otros organismos acuáticos [50].

La presencia de colorantes en el agua reduce la penetración de la luz en el sistema acuático, por lo que, los ecosistemas resultan afectados negativamente en su ciclo biológico natural. Además, los colorantes pueden ingresar en peces y otras especies, las cuales son consumidos por seres humanos, de esta manera causando hipertensión, calambres, y desórdenes alimenticios [51]. En animales de laboratorio, se ha encontrado que los colorantes pueden provocar hepatocarcinoma, sarcoma esplénico, anomalías nucleares, aberraciones cromosómicas, ceguera permanente, cáncer, entre otros efectos [40].

México, en la actualidad, se encuentra entre los diez mayores productores de cuero en el mundo; generando cerca del 4% de la producción mundial de cuero [52][53]. La industria de la tenería del estado de Guanajuato es una actividad en constante crecimiento, alrededor de 2100 industrias se ubican en este estado mexicano [54];

por tanto, uno de sus mayores retos se ha convertido el tratamiento de los efluentes producidos en la etapa de teñido. Entre los colorantes más utilizados por las curtidurías en el estado de Guanajuato están los tintes azoicos, como: Violeta RL, Pardo DR y Verde A (Tabla 2).

Tabla 2 Colorantes azoicos utilizados en la industria de la curtiduría.

Colorante	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Fórmula molecular	Estructura química
Violeta RL	416.38	C ₂₀ H ₁₃ N ₂ NaO ₅ S	
Pardo DR	922.79	C ₃₄ H ₂₂ N ₁₀ O ₁₆ S ₃	
Verde A	586.51	C ₂₂ H ₁₆ N ₆ Na ₂ O ₇ S ₂	

2.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.

Los principales procesos de tratamientos de aguas residuales, tradicionalmente, han sido los tratamientos primarios y biológicos [55]. El tratamiento primario más común es la coagulación, en el mencionado proceso un agente coagulante, como

el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o el AlCl_3 , es añadido al agua residual. En solución, el ion aluminio se hidroliza y forma algunas especies iónicas como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, y $\text{Al}(\text{OH})_3$ [56]. La interacción de estas especies con el agua contaminada conforma agregados de partículas coloidales que se sedimentan [57]. La porción sedimentada es separada del efluente y llevada a depósitos industriales, sin embargo, este almacenamiento produce lixiviados que pueden llegar a causar contaminación de suelos, o mantos de agua subterránea. Entonces, a pesar de ser un proceso eficiente para la remoción de contaminantes, es solo un proceso fisicoquímico de transferencia de fase [58].

Por otra parte, el tratamiento biológico promueve la oxidación de los contaminantes orgánicos. Pero, la capacidad de los microorganismos para degradar algunos contaminantes es limitada, lo cual no permite la completa remoción de todos los compuestos químicos [59]. Además, variaciones en el pH, composición del efluente, y concentración pueden inhibir o paralizar el metabolismo de los microorganismos, y por ende de todo el sistema biológico de tratamiento [13][60]. Otras limitaciones de los sistemas biológicos incluyen; el amplio tiempo que necesitan que necesitan los efluentes para alcanzar los estándares requeridos, la baja eficiencia en la remoción del color, y la presencia de un amplio espectro de biocidas usados en la industria del cuero para prevenir ataques fúngicos [61].

En consecuencia, debido a las limitaciones de los procesos primarios y biológicos para el tratamiento de aguas residuales, se continúan desarrollando procesos alternativos, entre los cuales se destacan los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) [62][63].

2.4 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.

Los PEOAs, con el transcurso de los años, han sido propuestos para la degradación de compuestos orgánicos persistentes en aguas residuales, debido a que se caracterizan por:

a.- Versatilidad. Estos procesos son utilizados para tratar una gran variedad de compuestos inorgánicos y orgánicos [64][65] mediante oxidación directa o indirecta [66], oxidación metálica, y electro depósitos [67].

b.- Automatización. Parámetros como intensidad de corriente y diferencia de potencial son fácilmente adquiridos y controlados, facilitando la automatización del proceso de tratamiento [68].

c.- Compatibilidad ambiental: Los PEOAs se basan en el intercambio de electrones entre el medio y la superficie de los electrodos, lo cual, disminuyen la necesidad de la adición de reactivos químicos [69].

d.- No solo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente, evitando la generación de lodos que a su vez necesitan tratamiento [63].

e.- Permiten transformar contaminantes refractarios en compuestos tratables; es decir, pueden considerarse como pretratamiento para otros métodos de descontaminación, como los biológicos [70].

Los PEOAs tienen la capacidad de generación, de manera *in situ*, de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) en cantidades suficientes para degradar compuestos orgánicos presentes en el medio [71]. El radical hidroxilo es un potente oxidante, con un potencial estándar de 2.80 eV vs un Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH), por lo que es catalogado como el segundo oxidante más fuerte conocido. El $\bullet\text{OH}$ actúa de manera no selectiva, resultando efectivo para degradar compuestos aromáticos persistentes a la acción de otros oxidantes [72][73].

2.4.1 OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTRO-OXIDACIÓN.

Entre los PEOAs, la oxidación anódica (OA) o electro-oxidación (EOx) es el proceso electroquímico más estudiado debido a su versatilidad y fácil escalamiento [35][74].

La aplicación de la oxidación anódica en la remoción de contaminantes orgánicos reside en la posibilidad de alcanzar una degradación parcial o una completa mineralización. La oxidación de contaminantes orgánicos en una celda

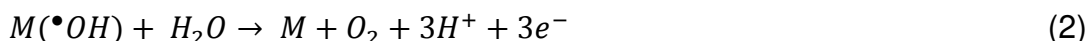
electroquímica ocurre de dos maneras: oxidación anódica directa y oxidación indirecta [75].

La oxidación anódica directa o electrólisis ocurre directamente en la superficie del ánodo (M) e involucra reacciones de transferencia de carga directa entre la superficie del ánodo y los contaminantes orgánicos. El mecanismo envuelve el intercambio de los electrones, los cuales son capaces de oxidar contaminantes orgánicos a potenciales más negativos que el potencial de la reacción de evolución de oxígeno [76][77].

Por otra parte, el proceso de electro-oxidación indirecta ocurre mediante la electro-generación, in situ, de especies oxidantes sobre la superficie del ánodo, especies como: oxígeno reactivo y cloro activo; estas especies electro-generadas son las encargadas de oxidar los contaminantes orgánicos [2][78].

2.4.1.1 Electro-generación de especies de oxígeno reactivo.

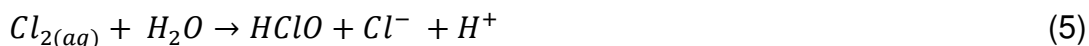
La electro-oxidación indirecta, mediante especies de oxígeno reactivo, se basa en la electro-generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) resultado de la hidrólisis del agua (Ec. 1). En donde, M se refiere al ánodo y $M(\bullet\text{OH})$ es el radical adsorbido. Sin embargo, existen reacciones (Ec. 2 y 3) que consumen las especies radicales para formar O_2 [79].



2.4.1.2 Electro-generación de especies de cloro activo.

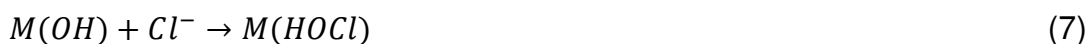
La oxidación mediante la generación in situ de especies de cloro activo es otro proceso de electro-oxidación indirecta empleado para la remoción de contaminantes orgánicos [80]. Este proceso se basa en la oxidación del anión cloruro sobre la superficie del ánodo, de la cual se produce cloruro (Ec. 4). Cuando el cloruro electro-generado es difundido fuera del ánodo, este es hidroliza rápidamente generando HClO y $\text{Cl}\cdot$ (Ec. 5). En solución el ácido hipocloroso está

en equilibrio ácido base con especies aniónicas de hipoclorito (Ec. 6) con $pK_a = 7.55$ [81]



Por lo tanto, es importante tener en cuenta la relación que existe entre el pH y el poder oxidante en este proceso de electrogeneración. Los valores de los potenciales de reducción del $Cl_{2(aq)}$ ($E^\circ = 1.36V/SHE$) y del $HClO$ ($E^\circ = 1.49V/SHE$) son considerablemente mayores que el ClO^- ($E^\circ = 0.89V/SHE$), lo que indica que, la oxidación de contaminantes orgánicos, cuando es a través de especies de cloro activo, es más rápida en condiciones de pH ácido [82].

Además, es posible la electrogeneración simultánea de especies de cloro activo mediadas por las especies de oxígeno reactivo. Las reacciones de transferencia de oxígeno se llevan a cabo mediante especies oxiclорadas adsorbidas (Ec. 7), como intermediarios de la evolución de cloro (Ec. 8) [83][84].



La degradación de contaminantes orgánicos mediante la electro-generación de especies de cloro activo es un proceso de interés industrial, debido a la presencia de cloro en el agua de los diferentes procesos industriales. Sin embargo, y a pesar de que, la oxidación de los contaminantes es más rápida mediante especies de cloro activo, en comparación a la mediada por $M(\bullet OH)$, también se pueden producir compuestos intermediarios órgano-clorados (ácidos haloacéticos, halometanos, etc) y especies iónicas nocivas, como clorato y perclorato [85][86].

2.4.1.3 Electro-generación de otras especies oxidantes.

Existen especies electro-generadas a partir de la oxidación de electrolitos comunes como el sulfato, fosfato y carbonato produciendo peroxidisulfato [87], peroxidifosfato [88] y peroxidicarbonato [89] (Ec 9-11). Sin embargo, en

comparación, estas especies son oxidantes débiles y no son capaces de mineralizar completamente los contaminantes orgánicos [35].



2.4.2 ELECTRO FENTON.

Entre los procesos de electro-oxidación indirecta, una de las técnicas más populares es el electro-Fenton (EF), proceso en el cual los $\bullet OH$ son producidos mediante la reacción Fenton (mezcla de H_2O_2 y iones de hierro ferroso) asistida electroquímicamente (Ec. 12), incluyendo la electrogeneración *in situ* de H_2O_2 y Fe^{2+} . El H_2O_2 es electro-generado por la reducción de dos electrones de O_2 disuelto en medio ácido (Ec. 13) [90][91].



Los materiales catódicos generalmente usados para la generación de H_2O_2 , incluyen el grafito, carbono-PTF de difusión de O_2 [92], electrodos tridimensionales de fieltro de carbono [93], carbono vítreo reticulado [94], nanotubos de carbono [95]. El uso de carbono para este fin se debe a que es un material no tóxico y posee un alto sobrepotencial de evolución de H_2 (buena eficiencia de corriente) y una baja actividad catalítica para la descomposición de H_2O_2 . Además, el carbono tiene una buena estabilidad, conductividad y resistencia química [22].

El H_2O_2 es un oxidante débil ($E^\circ(O_2/H_2O_2) = 1.78$ V/SHE) comparado con otros oxidantes químicos, como el O_3 ($E^\circ(O_3/O_2) = 2.07$ V/SHE). Su poder oxidativo aumenta significativamente en presencia de iones de Fe^{2+} , lo que es atribuido a la formación de radicales hidroxilo (Ec 12). El ion Fe^{3+} formado en la reacción Fenton es reducido electroquímicamente en el cátodo para generar ion ferroso (Ec. 14) con el objetivo de catalizar la formación de $\bullet OH$ (Ec. 12) [96].



La generación simultánea de H₂O₂ y la regeneración del ion ferroso en el cátodo permiten formar •OH en una forma continua y catalítica. Entonces, los radicales •OH formados reaccionan rápidamente en el seno de la solución con los contaminantes orgánicos, ya sea por abstracción de átomos de hidrógeno o por adición de OH [97].

El proceso de electro-Fenton presenta varias ventajas con respecto al proceso Fenton clásico: (i) producción in situ de H₂O₂ evitando el riesgo de su transporte, almacenamiento y manejo; (ii) alta tasa de remoción de contaminantes orgánicos debido a que el Fe²⁺ se regenera continuamente en el cátodo; (iii) no necesita reactivos químicos y se evita la formación de lodos; (iv) se puede alcanzar la mineralización completa de los contaminantes a un costo relativamente bajo optimizando parámetros operacionales [98][99].

La implementación del EF para el tratamiento de aguas, tiene sus inicios con la degradación de Fenol, en soluciones con saturación de O₂ y Fe²⁺ como catalizador, en una celda de dos compartimientos (E_{cat} = -0.6 V vs Ag/AgCl/KCl) [100]. Posterior a este estudio, se incrementó el interés por la degradación de contaminantes orgánicos mediante este PEOA. Por esta razón se empezó el estudio de mejoras en el proceso, como: utilizar varios tipos de cátodos con el fin de incrementar la producción de H₂O₂, o probar con nuevos tipos de materiales anódicos.

Cuando se utiliza un ánodo de bajo sobre potencial de evolución de O₂, como el Pt, ocurre la oxidación del agua en O₂ (Ec. 15). En este caso el O₂ necesario para la producción de H₂O₂ (Ec. 13) es generado en una reacción anódica, y en consecuencia, el EF constituye un sistema catalítico general [101].



Una mejora significativa en el proceso de EF se da cuando se reemplaza el clásico ánodo de Pt con un ánodo de BDD (Boron Doped Diamond). El EF se torna en un proceso con mayor capacidad oxidativa, debido a la generación de radicales •OH heterogéneos (Ec. 1) en la superficie del ánodo BDD(•OH), adicional a los •OH que se producen en el seno de la solución (Ec. 12). Además, el uso del electrodo de BDD, en el tratamiento de agua, otorga dos ventajas: (i) el poder oxidativo del

BDD($\bullet\text{OH}$) es mayor a otros ánodos, debido al alto sobrepotencial de evolución de O_2 ; y (ii) la gran ventana de oxidación del ánodo de BDD (2.5 V), lo que permite la oxidación directa de los contaminantes [102].

2.4.2.1 Efecto de los parámetros de operación en la eficiencia del EF.

Parámetros operacionales como: el pH, la corriente aplicada, concentración del catalizador, electrolito soporte, concentración de los contaminantes, son parámetros importantes y que pueden tener efecto sobre el rendimiento del EF[103].

El pH constituye uno de los parámetros fundamentales en el proceso de EF. En primer lugar, un valor de pH de 2.8 a 3.0 se ha reportado como el rango óptimo para llevar a cabo un proceso efectivo [104][105]. Para valores de pH > 4 los iones de hierro precipitan ya que forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Mientras que, para valores < 2.5 la eficiencia del EF disminuye porque se forman iones peroxonio (H_3O_2^+), lo que hace al H_2O_2 electrofílico y en consecuencia se reduzca la reactividad con el Fe^{2+} [106]. Por otra parte, los valores bajos de pH transforman los $\bullet\text{OH}$ en $\text{HO}_2\bullet$ (Ec. 16), lo cual disminuye la eficiencia del proceso de EF[107].



La corriente aplicada es otro parámetro importante, ya que está involucrado en la tasa de formación del H_2O_2 (Ec 1. y Ec. 13) y en la regeneración del Fe^{2+} (Ec.14). Por lo que, en consecuencia, incide en la formación de $\bullet\text{OH}$ a través de la reacción Fenton. En general, la eficiencia del proceso de EF se incrementa con la corriente aplicada hasta un valor límite en el que las reacciones parasitarias pueden ser consideradas insignificantes. Cuando se aplican valores de corriente mayores al valor límite, la eficiencia de corriente decrece debido a la incidencia de reacciones parasito, como la reacción de evolución de H_2 en el cátodo, o el acople de $\bullet\text{OH}$ en el ánodo (en el caso del ánodo de BDD) [108].

Otro parámetro importante es la concentración del catalizador, particularmente cuando el ion ferroso (Fe^{2+}) o el ion férrico (Fe^{3+}) es utilizado como catalizador. Sires y colaboradores [109], en un estudio realizado para la degradación de clorofenol, observó que la tasa de degradación del contaminante se incrementa

cuando la concentración del catalizador (Fe^{2+}) disminuye de 2.0 a 0.1 mM. Este comportamiento, se asocia al incremento de la reacción parasita que ocurre entre el Fe^{2+} y el $\bullet OH$ cuando se incrementa la concentración del catalizador (Ec.17)[110].



2.4.2.2 Aplicación del proceso de EF en el tratamiento de contaminantes orgánicos.

El proceso de electro-Fenton ha tenido un considerable desarrollo para la descontaminación de agua que contiene compuestos orgánicos persistentes (COPs), como: pesticidas [111], colorantes sintéticos [112], compuestos farmacéuticos [113], entre otros [10].

En el campo de los colorantes sintéticos se ha demostrado que el EF permite una casi total mineralización de los contaminantes (> 95% en términos de DQO). En la Tabla 3, se detallan varios trabajos realizados que demuestran la efectividad en la remoción de colorantes a través de EF.

Tabla 3 Remoción de contaminantes mediante electro-Fenton.

Colorante	Electrodo	Remoción DQO (%)	Referencia
Rodamina	Pt	74.1	[114]
Azul reactivo 4	Pt	78	[114]
Rojo ácido 29	BDD	97	[115]
Azul celeste	BDD	98	[116]
Amarillo disperso 3	BDD	99	[8]
Rojo ácido 18	BDD	98	[7]
Amarillo Sunset FCF	BDD	96	[117]

2.5 CELDAS ELECTROQUÍMICAS Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES.

Las celdas electroquímicas son usadas en un rango amplio de aplicaciones, como: determinaciones analíticas, síntesis, y tratamiento de agua. Tanto a nivel de laboratorio como en la industria. La conformación adecuada de una celda

electroquímica es la clave primordial para cualquier proceso electroquímico, con el fin de obtener una tasa alta en la conversión de reactante a producto, y una alta eficiencia de corriente en las reacciones deseadas [118].

Para el tratamiento del agua, las celdas electroquímicas son empleadas para el desarrollo de PEOAs [35][85], y estos procesos se basan en la producción de las especies oxidantes para degradar los contaminantes orgánicos [119]. De esta manera, la elección de los electrodos, en cuya superficie se generan las especies oxidantes, tal como los radicales $\bullet\text{OH}$ y las especies de cloro activo, toma crucial importancia en la conformación de la celda electrolítica.

El material con que está formado el ánodo toma un rol importante para prevenir la desactivación y pasivación del electrodo [120]. Hasta el momento, el ánodo de Diamante Dopado con Boro (BDD) es considerado el mejor para el desarrollo de los PEOAs en el tratamiento del agua, debido, a su gran producción de radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos (BDD($\bullet\text{OH}$)) [20]. Sin embargo, el alto costo de este tipo de electrodos ha limitado su uso y aplicación. Por lo tanto, el diseño y síntesis de materiales menos costosos, como Ánodos dimensionalmente estables (DSA), se presentan como una alternativa viable para el tratamiento del agua [98][121].

Varios electrodos DSA, formados por la mezcla de óxidos metálicos, se han desarrollado con el fin de degradar contaminantes de aguas residuales, puesto que, su síntesis es económica, en comparación a los ánodos de BDD; y además, presentan un alto poder de oxidación y durabilidad [122][123][124].

2.6 ELECTRODOS DSA.

Los PEOAs son técnicas efectivas en el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes, debido a una gran producción de especies oxidantes [17][125]. Para el desarrollo adecuado de los PEOAs, como la electro-oxidación, la elección del material con que está conformado el ánodo tiene un rol fundamental. Por tal motivo, la síntesis de electrodos se ha convertido en un motivo de investigación, con el fin de desarrollar un material con una superficie catalítica eficiente [126][127].

Los electrodos DSA son ampliamente utilizados en la degradación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs), debido a sus propiedades redox que hacen posible la electrocatálisis heterogénea y la consecuente formación de especies oxidantes [128]. Diferentes electrodos DSA compuestos por una mezcla de óxidos mixtos se han desarrollado en los últimos años, logrando destacar su gran poder oxidativo y durabilidad. Con el empleo de dichos electrodos, se ha reportado un porcentaje de mineralización de 85 a 95% en colorantes industriales, como: Azul reactivo 5 [124], Naranja reactivo 12 [129], y Azul reactivo 194 [130].

En este contexto, se hace necesario el desarrollo de un electrodo capaz de producir una suficiente cantidad de $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos ($\text{DSA}(\bullet\text{OH})$) (Ec. 18), que puedan mineralizar COPs (Ec. 19), y, además que, en un medio de cloruros, genere especies de cloro activo (Cl_2 , HClO o ClO^-) provenientes de la oxidación del Cl^- (Ec. 20, 21 y 22) [131][132].



2.6.1 SÍNTESIS DE ELECTRODOS DSA.

Los electrodos DSA compuestos por recubrimientos de mezclas de óxidos mixtos se preparan depositando los óxidos sobre un sustrato inerte, como: titanio, acero inoxidable o carbón. Los óxidos metálicos actúan como electrocatalizadores, siendo los más comunes Pt, Ru, Sn, e Ir. Mientras que, TiO_2 , ZrO_2 y SnO_2 son utilizados como agentes dispersantes [133], y el Sb_2O_5 es usualmente añadido como agente dopante [134][135].

La mezcla de óxidos mixtos provee de sitios activos para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas que originan especies oxidantes, las mismas que se encargan de la remoción de los contaminantes orgánicos [136][137]. La mezcla de

óxidos puede estar conformada de forma binaria (Sn-Ir, Ir-Ru), ternaria (Ir-Ru-Sn, Ir-Sn-Sb, entre otras), cuaternaria (Ru-Ir-Sn-Ti) [137]. Comninellis y colaboradores, desarrollaron un ánodo recubierto por óxidos de Ir-Sn y Sb, mediante pirólisis, capaz de generar radicales $\bullet\text{OH}$ (DSA($\bullet\text{OH}$)). En el mencionado trabajo, se demostró que el Ir actúa como un electrocatalizador, el Sn es el agente dispersante y el Sb es el dopante [123].

En los últimos 20 años, se han desarrollado trabajos para dopar de manera efectiva los recubrimientos de óxidos mixtos, con el fin de mejorar la actividad electrocatalítica y conductividad de los electrodos. El dopado de una mezcla de óxidos mixtos se efectúa mediante la adición de un precursor que contiene los iones metálicos, tal como ocurre en el método de Pechini [138][139][140]. Entre los agentes que pueden actuar como dopantes, está el Sb_2O_5 , que es utilizado para mejorar la conductividad del SnO_2 [141]. A su vez, el nivel de dopado y las condiciones del dopado, resultan en diferentes efectos sobre las propiedades fisicoquímicas y comportamiento electrocatalítico de los electrodos sintetizados [128]. Es entonces, de interés determinar un óptimo nivel de dopado de los electrodos.

2.6.1.1 Método Pechini.

El método Pechini fue patentado por Maggio Pechini en 1967. Este proceso, inicialmente se desarrolló para la síntesis de películas de titanatos de metales alcalinotérreos y plomo, para su posterior aplicación en capacitores eléctricos. Sin embargo, dicho método se ha aplicado para la síntesis recubrimientos de óxidos metálicos en electrodos DSA [142][143][144][145].

Pechini o método de precursor polimérico, permite la síntesis de óxidos con un excelente control de la estequiométrico de reacción, productos y de reactantes [146][147]. Además, ha demostrado una alta reproducibilidad y homogeneidad de la mezcla de reacción [148].

El principio de este método es la construcción de complejos metálicos entre un ácido α -hidroxicarboxílico y cationes metálicos. Luego, a través de una reacción de poliesterificación entre el ácido carboxílico y el etilenglicol, calentada a 80-110°C,

da como resultado una resina, en la cual, los cationes se distribuyen uniformemente en la masa de la resina (Figura 3). Los óxidos metálicos se obtienen sometiendo la resina a temperaturas de calcinación (500 a 550 °C [149].

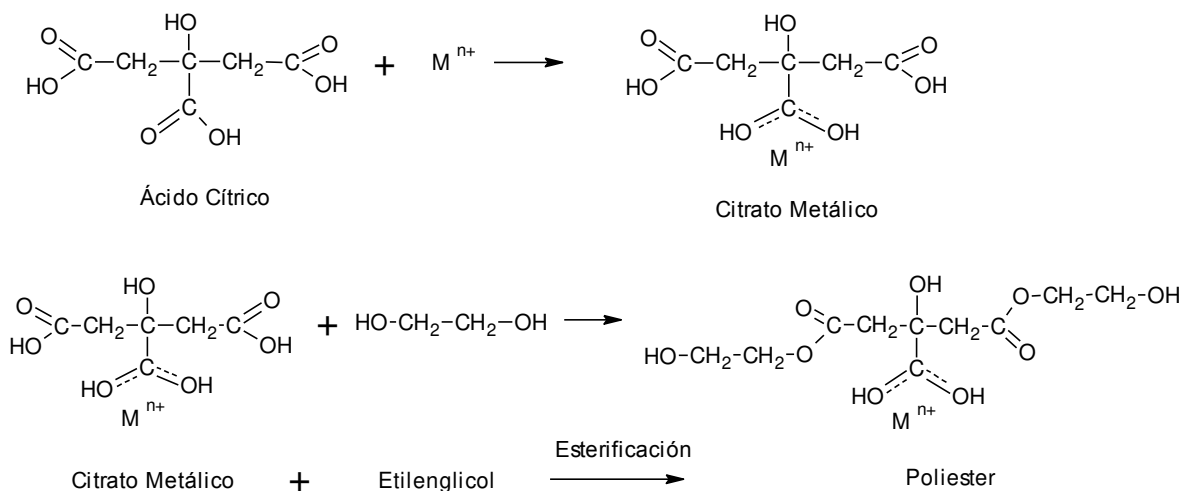


Figura 3 Ilustración de las reacciones en el método de Pechini [150][151].

2.7 REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

Un reactor electroquímico es un sistema basado en una celda de electrólisis, en la cual, la solución con que se trabaja se transforma químicamente, debido a la energía eléctrica suministrada por una fuente de poder externa [152]. Por lo tanto, las celdas electroquímicas, en el campo de la ciencia y tecnología, son utilizadas para procesos de reducción [153][154], degradación [155] y síntesis [156] de compuesto químicos.

Las celdas electrolíticas pueden ser diseñadas y construidas a diferentes escalas: nivel laboratorio [52], pre-piloto o industrial [157]; y en cualquiera de los casos mencionados, existen diversos factores a tomar en cuenta en su construcción [158].

Los factores por considerar son:

- Modo de alimentación de los reactivos.
- La forma de la celda.
- La distribución de la intensidad de corriente sobre los electrodos

- Transferencia de masa.
- Simplicidad de diseño.
- Instalación y mantenimiento.
- Disponibilidad y costo de materiales de electrodo.
- Posibilidad de integración a otros procesos.

Los elementos básicos que constituyen una celda electroquímica son tres: electrodos, electrolito soporte y fuente de energía externa. La fuente de energía suministra la perturbación que requiere el sistema para funcionar, y según el tipo de perturbación los sistemas pueden ser: potencioestáticos (operados mediante una diferencia de potencial) o galvanostáticos (se suministra intensidad de corriente). En la industria, debido al consumo energético y su posterior costo, se prefiere emplear el modo galvanostático; ya que, la infraestructura que se requiere para trabajar en modo potencioestático, no se ha desarrollado con éxito [159].

Hasta el momento, se ha reportado una amplia gama de geometrías de reactores electroquímicos y tipos de electrodos. Sin embargo, la mayoría de los diseños toman como base el electrodo a emplear y su aplicación. Es así que, los electrodos pueden ser: 1.- de placas paralelas [160], 2.- de cilindro rotatorio [161], y 3.- de cilindros concéntricos [162].

Los reactores de placas paralelas se construyen como un arreglo de placa y marco, montado como un filtro prensa. El reactor consta de electrodos, cámara para reactivos, promotor de turbulencia, placas aislantes y separadores. El reactor tipo filtro prensa con electrodos de geometría de placas paralelas, se presenta como una opción viable a nivel de laboratorio y pre-piloto, debido a su diseño práctico, configuración compacta, y el transporte de masa no es una limitante, por su buena dispersión del flujo [163].

El reactor tipo filtro prensa, a través del tiempo ha sido modificado, con el objetivo de encontrar un mejor rendimiento. Las modificaciones en el diseño se basan, principalmente, en el número de electrodos empleados, en el tipo y diseño de promotores de turbulencia; y en el material de cada componente. Un ejemplo, de reactor que basa su diseño en el filtro prensa, es el reactor FM01, que ha tomado relevancia, en el campo de la ingeniería electroquímica, gracias a su gran

comportamiento hidráulico [160], distribución de corriente [164] y transporte de masa [163].

2.7.1 REACTOR TIPO PRENSA FM01-LC.

Los reactores electroquímicos tipo filtro prensa, FM01-LC (Filter Monopolar 01-Laboratory Cell), es frecuentemente utilizado en aplicaciones electroquímicas [16][165][166], puesto que ofrecen ventajas, como:

- Simplicidad de construcción, instalación, y mantenimiento.
- Distribución de corriente y potencial uniforme.
- Variedad de materiales de electrodos y componentes del reactor.
- Alta velocidad de transporte de masa, al acoplar promotores de turbulencia.
- Posibilidad de integración con otros procesos, aumento de electrodos, y/o número de celdas.

Este tipo de reactor posee todas estas ventajas, ya que, es posible tener el medio de reacción controlado en la interfase electrodo-electrolito, variar las velocidades de transporte de masa, y conocer la relación entre el transporte de masa y la velocidad de flujo para un canal de forma rectangular. La forma rectangular formada por las placas paralelas, permite conocer información para un posible escalamiento [167][168].

Los componentes de la celda (Figura 4) se colocan en arreglo de filtro prensa. En la parte externa, el reactor lleva tapas frontales, que se colocan para asegurar el ensamble (Figura 4, a y b). La conformación del reactor incluye empaques (c) para evitar fugas del electrolito. Los electrodos (d), ánodo y cátodo, se colocan a los extremos del promotor de turbulencia (e) y el distribuidor de flujo (f).

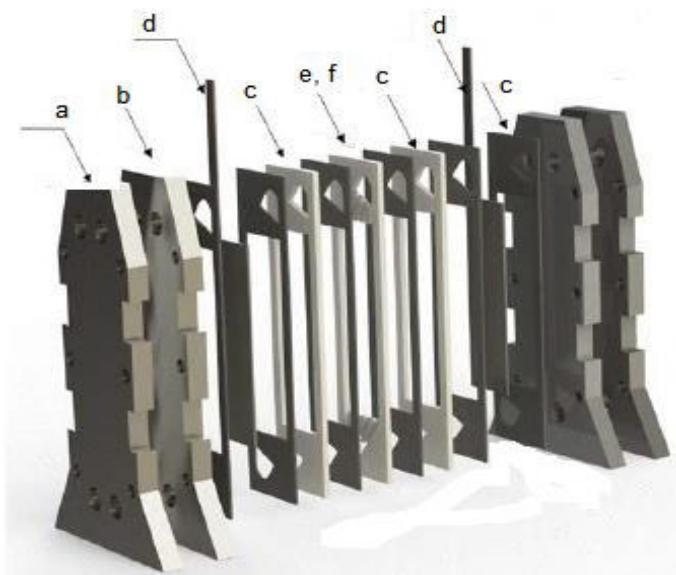


Figura 4 Esquema de un reactor FM01-LC. (a y b) tapas frontales, (c) empaques, (d) electrodos, (e) promotor de turbulencia, (f) distribuidor de flujo.

El modo de operación del reactor FM01-LC puede ser de tres maneras: Intermitente o batch, semicontinuo, y continuo. En el caso del intermitente, se trabaja por cargas; se alimenta el reactor con una carga, ocurre el proceso de transformación de los reactivos a productos, y al final se descarga la celda. En los procesos en batch con recirculación se reducen las caídas de potencial en el reactor, ya que las especies electroactivas se transforman de manera gradual al entrar en contacto con la superficie del electrodo [169].

CAPÍTULO 3

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 REACTIVOS QUÍMICOS Y EQUIPOS.

3.1.1 REACTIVOS.

Para la elaboración de los electrodos DSA se utilizaron los siguientes reactivos químicos:

- Etilenglicol (99%), Sigma-Aldrich.
- Ácido Cítrico (99.5%), Sigma-Aldrich.
- Cloruro de iridio (III) (99.9%), Sigma-Aldrich.
- Cloruro de antimonio (III) (99.95%), Sigma-Aldrich.
- Cloruro de estaño (II) (98%), Sigma-Aldrich.

En el pretratamiento de las placas de titanio, fueron empleados:

- Ácido nítrico (97%), Fermont.
- Ácido perclórico (99%), Sigma-Aldrich.

Para el desarrollo de la detección de radicales $\bullet\text{OH}$ se emplearon los siguientes reactivos enlistados:

- N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO) (97%), Sigma-Aldrich.
- Fosfato disódico (99%), Sigma-Aldrich.
- Bifosfato de Sodio (99%), Sigma-Aldrich.

En la detección de cloro, se empleó:

- N,N-dietil-p-fenilendiamina, Sigma-Aldrich.
- Fosfato disódico (99%), Sigma-Aldrich.
- Fosfato monopotásico (99%), Sigma-Aldrich.
- EDTA disódico (99%), Sigma Aldrich.

- Permanganato de Potasio, (99%), Sigma-Aldrich.

En las pruebas de vida acelerada de electrodos DSA, se utilizó:

- Ácido Perclórico (70%), Sigma-Aldrich.

Para las pruebas de electrólisis de colorantes, se utilizó:

- Violeta RL (90%), PCL S.A
- Pardo DR (90%), PCL S.A
- Verde A (90%), PCL S.A
- Sulfato de sodio (99%), J.T Baker.
- Cloruro de sodio (99%), J.T Baker
- Ácido Sulfúrico (98%), Merck.

Los reactivos utilizados en HPLC, para la detección de ácidos carboxílicos, fueron:

- Ácido Sulfúrico (grado HPLC), Sigma-Aldrich.
- Agua (grado HPLC), Sigma-Aldrich.

3.1.2 INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPOS.

- Microscopio electrónico de Barrido, marca Zeiss Sigma, modelo SIGMA HD-VP.
- Difracción de rayos X, marca Rigaku, modelo última IV.
- Potenciostato-Galvanostato, marca Epsilon™, modelo Ez.
- Equipo de Cromatografía líquida de alta eficiencia, Marca Agilent, modelo 1260 Infinity.
- Columna de exclusión iónica, marca Bio-Rad Aminex HPX 87H, 300mm x 7.8 mm.
- Fuente de poder, marca BK Precision, modelo 1627 A.
- Espectrofotómetro, Marca GBC, modelo Cintra 1010
- Mufla, marca Barnstead, modelo 1400 FB1415M.
- Ultrasonic cleaner, marca Branso, modelo 200.
- Reactor tipo FM01-LC.

3.2 METODOLOGÍA.

3.2.1 SÍNTESIS DE ELECTRODOS DSA MEDIANTE EL MÉTODO DE PECHINI.

3.2.1.1 Pretratamiento de placas de titanio.

El método para la síntesis de los electrodos DSA (Ti/IrO₂-SnO₂ dopados con Sb₂O₅), incluye un pretratamiento de las placas de titanio (3.8 cm x 0.5 cm), las que son el sustrato para el recubrimiento de los óxidos metálicos (IrO₂-SnO₂- Sb₂O₅). Mediante el pretratamiento (Figura 5), se obtiene una superficie rugosa, lo que facilita la adherencia del recubrimiento de los óxidos sobre la superficie de las placas de titanio. Además, se remueve capas de hidróxidos u óxidos de titanio que suelen formarse sobre el titanio metálico [170].

Primero, las placas de titanio se pulen con una lija (400 grit), y se enjuagan con agua. Después, se sumerge el titanio en alcohol isopropílico y se introduce en un limpiador de ultrasonido, por tres minutos (paso 1, Figura 6). Luego, se efectúa un baño químico con HCl concentrado, a 70 °C, por una hora (paso 2). A continuación, las placas se sumergen en HNO₃, durante media hora y a temperatura ambiente (paso 3). Finalmente, las placas de titanio se rocían con agua destilada para enjuagarlas, y luego, secarlas a temperatura ambiente [121].

3.2.1.2 Preparación de la solución precursora.

La solución polimérica precursora consiste en la formación de un poliéster mediante la reacción de etilenglicol (EG), ácido cítrico (AC), y iones metálicos, dispersos en forma homogénea [142][171]. De manera general, en una solución de ácido cítrico y etilenglicol, por acción de la temperatura, se da la quelación de los cationes agregados (Figura 5a). Luego, ocurre la poliesterificación, cuando reacciona el citrato metálico y el etilenglicol, que también, es mediado por efecto de la temperatura (Figura 5b).

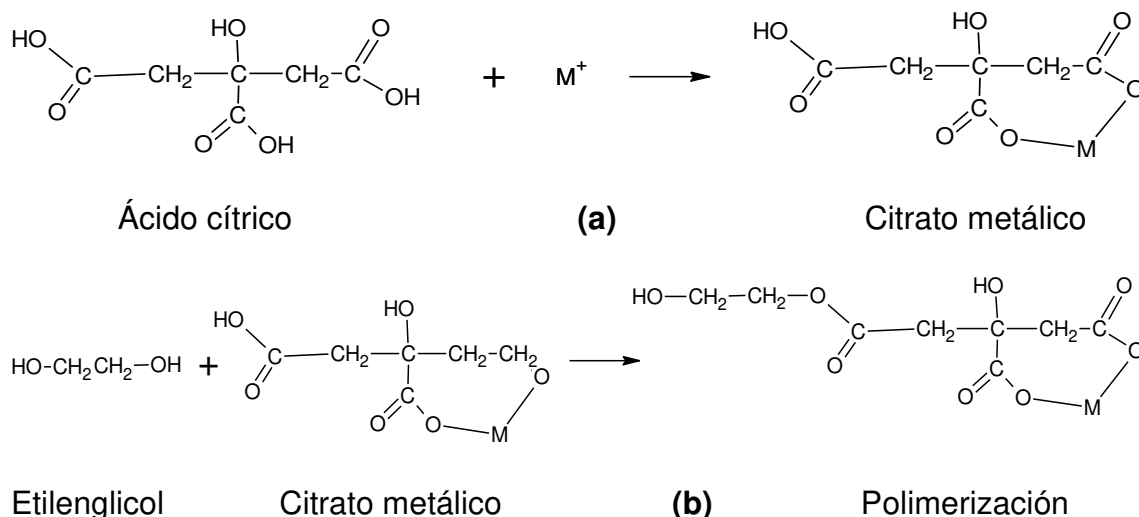


Figura 5 Etapas de la formación de la mezcla precursora de óxidos metálicos, mediante el método de Pechini. A.- esterificación, b.- poliesterificación.

Para preparar la mezcla polimérica precursora de óxidos mixtos, que conformaran el electrodo de Ti/IrO₂-SnO₂ dopado con Sb₂O₅. Primero, el EG es calentado a 70 °C y el AC es añadido a la mezcla caliente, hasta formar una mezcla homogénea, mediante una agitación constante (paso 4). A continuación, los cloruros metálicos, SnCl₂, IrCl₃.xH₂O y SbCl₃, son agregados a la mezcla preparada en el paso 3. Los cloruros metálicos se añaden uno a uno hasta lograr una solución homogénea, manteniendo una temperatura de 70 °C y agitación constante, durante 30 minutos (paso 5). Mediante este proceso se preparó dos electrodos DSA, E1 y E2, utilizando la composición molar detallada en la Tabla 4.

Tabla 4 Contenido Molar de compuestos orgánicos y metales en la solución polimérica.

Electrodo	EG	AC	Ir	Sn	Sb
E1	3.2	0.024	0.041	0.041	0.0005
E2	3.2	0.024	0.041	0.041	0.0010

El paso siguiente (paso 6) consiste en recubrir la placa de titanio con la solución preparada, usando un pincel de pelo fino. Luego, se calienta a 110 °C, por 10 minutos, para inducir la polimerización de la solución precursora (paso 7), y a continuación, se calcina el electrodo a 550 °C por 10 min (paso 8). Los pasos 6,7 y 8 se repiten 7 veces (ciclo A, Figura 6), para finalmente, activar el electrodo, por

una hora a 550 °C (paso 9). De esta manera, se completa el ciclo B (Figura 5), con 8 capas de óxidos metálicos sobre la placa de titanio. El ciclo B se efectúa 4 veces, para lograr un electrodo recubierto con 32 capas de una mezcla de óxidos metálicos.

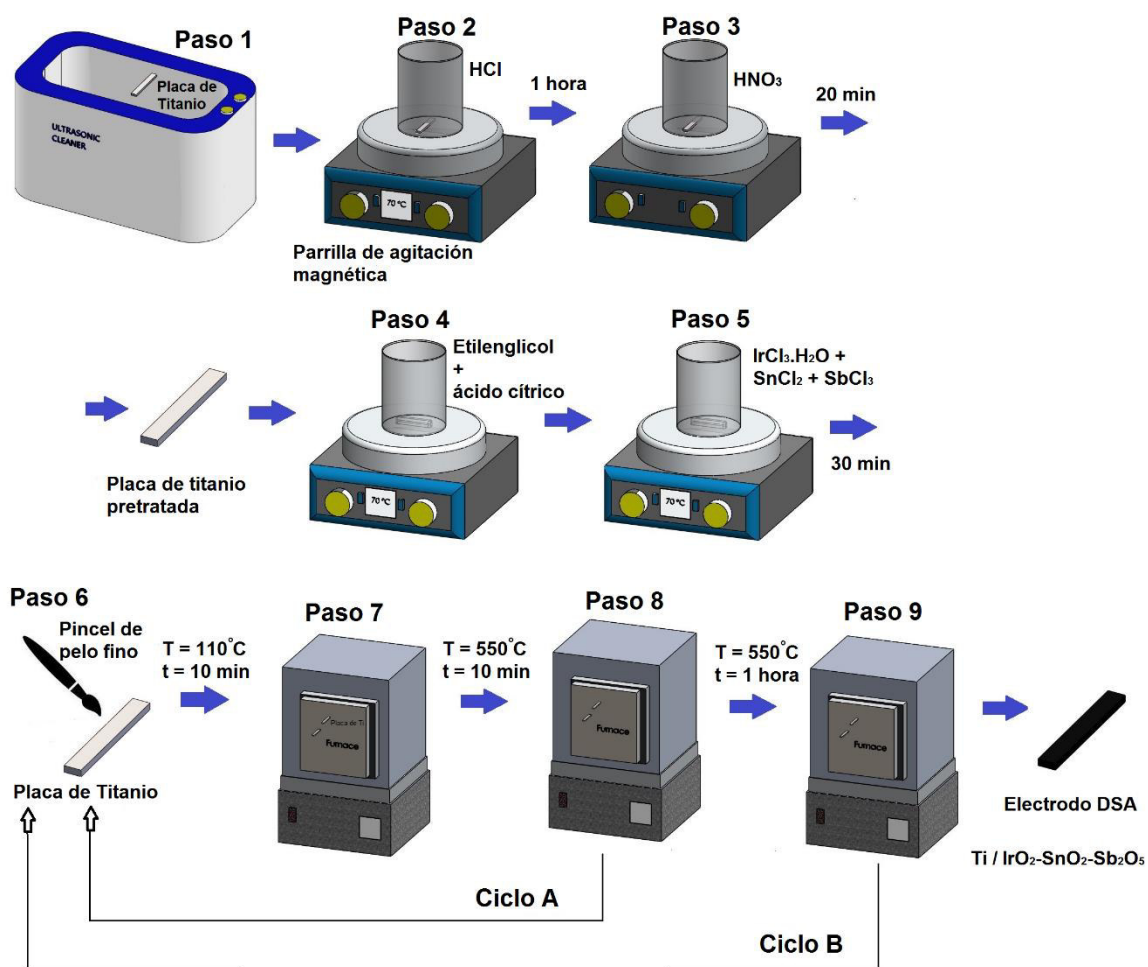


Figura 6 Esquema de la preparación de electrodos DSA, utilizando el método de Pechini.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

3.2.2.1 Microscopía de barrido electrónico (SEM).

En microscopía de barrido electrónico (SEM), un haz de electrones es enfocado sobre una muestra, cuando los electrones chocan con el material analizado se

generan varias señales. La detección de éstas se da mediante un tubo de rayos catódicos y se registran en una pantalla, generando una imagen o la composición elemental de la muestra [172][173]. Por medio de estas señales, es posible determinar la morfología, observar la superficie, la rugosidad, y la existencia de grietas del material que forma la muestra [174][175].

Mediante SEM, con diferentes acercamientos desde 100 x hasta 1500 x, se analizaron los electrodos E1 y E2; se observaron varios puntos sobre la superficie de los electrodos.

3.2.2.2 Caracterización por difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X tiene como base la interacción de un haz de rayos X, de cierta longitud de onda, con una sustancia cristalina. La materia puede dispersar los rayos X en determinadas direcciones en el espacio; direcciones que son características para cada tipo de cristal, y que son predecibles mediante la ley de Bragg. Por lo tanto, es posible establecer difractogramas característicos de sólidos cristalinos, mediante esta técnica [176]. Los difractogramas de rayos X permiten identificar fases cristalinas, polimorfismo, transiciones de fase y medir el tamaño de partícula de una muestra [177].

Se analizó mediante DRX, los electrodos E1 y E2, en un rango de 10 a 80°. La DRX permite determinar los elementos y la fase en que se encuentran éstos dentro de la muestra.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

3.2.3.1 Detección de radicales hidroxilo por UV-VIS.

Los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) se detectan en forma cualitativa, por medio de la técnica de spin trap [178]. Para esta técnica se emplea un espectrofotómetro en una banda de absorción de 440 nm y una molécula sonda, la N,N dimetil p-nitrosoanilina (RNO). La detección de los $\bullet\text{OH}$ se basa en la reacción de la RNO

con los radicales hidroxilo, en donde, los $\bullet\text{OH}$ electrogenerados se adhieren al nitrógeno de la RNO (Figura 7), ocasionando la decoloración de la solución [19].

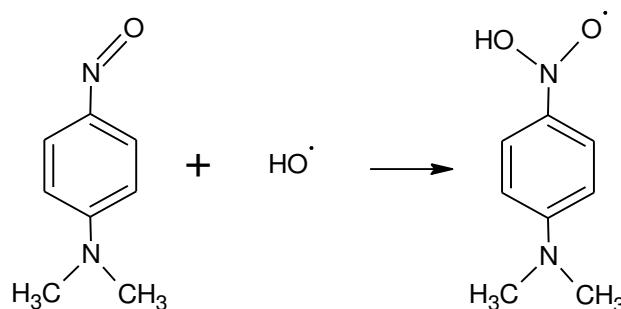


Figura 7 Reacción de N,N dimetil p-nitrosoanilina y radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$).

El experimento se realiza en una celda electroquímica, conformada por: el electrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (1 cm^2), como electrodo de trabajo; como contraelectrodo un filamento de aluminio; y un electrodo de referencia de Ag/AgCl . La celda se adapta a un espectrofotómetro y se acopla a un potencióstato, el cual; mantiene un potencial constante de 1.3 V para realizar la electrólisis de la solución de RNO [19].

Los ensayos de electrólisis se realizan en una celda no dividida, que contiene 4 ml de RNO [$2 \times 10^{-5}\text{ M}$], en un buffer de fosfatos [1 M], pH de 7.4 , y a $25\text{ }^\circ\text{C}$. A través, del espectrofotómetro se monitorea la decoloración de la RNO, tomando lecturas cada cinco minutos, por un lapso de una hora [123].

3.2.3.2 Detección de cloro activo.

La detección de las especies de cloro activo, HClO y Cl_2 , se la realiza mediante espectrofotometría [122]. En esta técnica se utiliza la N,N dietil-p-fenilen-diamina (DPD), que al reaccionar con las especies de cloro activo (Figura 8) toma una coloración rosa.

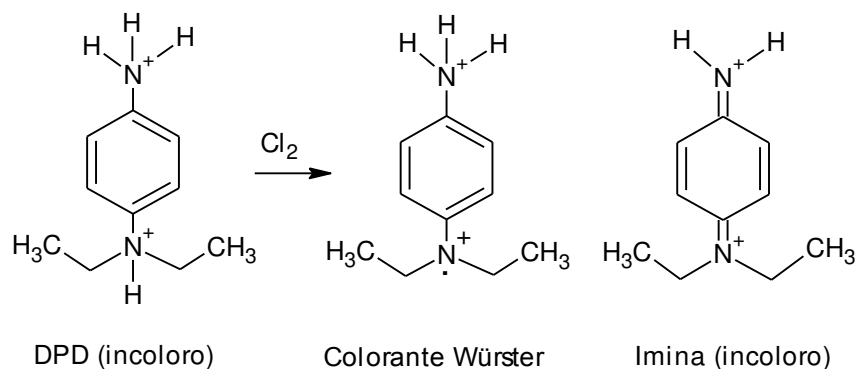


Figura 8 Mecanismo de oxidación de DPD.

Para este análisis, primero, se prepara una solución buffer de fosfatos, disolviendo 24 g de Na_2HPO_4 y 46 g de KH_2PO_4 anhidrido, en agua destilada. Luego, esta solución se mezcla con 100 ml de una solución de EDTA disódico al 0.8%, y, por último, se adiciona agua destilada, hasta alcanzar 1000 ml de solución.

Segundo, se elabora una solución de DPD, disolviendo 1.1 g de DPD en agua destilada acidificada previamente con 20 ml de H_2SO_4 al 10 % v/v. A continuación, se adicionan 25 ml de solución de EDTA disódico al 0.8%. Por último, se afora hasta alcanzar 1000 ml con agua destilada; y, por ser una solución fotosensible se conserva en un frasco ámbar en un lugar oscuro.

La solución que se analiza en el espectrofotómetro se mide a 515 nm, que corresponde al pico máximo de absorción (λ_{max}) del DPD. Esta solución se prepara utilizando 9 ml de agua mili-Q, 0.5 ml de buffer de fosfatos, 0.5 ml de DPD (solución preparada en el segundo paso), y 1 ml de muestra.

Para establecer una curva de concentración se prepara una solución de KMnO_4 , disolviendo 0.891 g de KMnO_4 en un litro de agua destilada. Esta solución preparada equivale a 1000 mg/L de cloro [122].

3.2.3.3 Área electroactiva.

El área electroactiva (A_e) de un electrodo es la superficie del material tomando en cuenta las imperfecciones superficiales como: ondulaciones, grietas y asperezas. Imperfecciones que, por su parte, el área geométrica (A_g) excluye de su cálculo [179].

Uno de los métodos más comunes para el cálculo de la A_e , es mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (CV). A través de la CV, se obtienen curvas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido. De dichas curvas se extraen las corrientes de pico, y estas últimas se grafican en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De esta función se obtiene una recta, cuyo valor de la pendiente (m) se emplea en la ecuación del A_e (Ec.23). La ecuación de la A_e se origina al despejar el área en la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 24) [180].

$$A = \frac{m}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^*} \quad (23)$$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (24)$$

En donde, i_p es la corriente de pico en ampers, n el número de electrones intercambiados, A es el área en cm^2 , D el coeficiente de difusión en cm^2/s , C^* concentración de la especie en mol/cm^3 , y v corresponde a la velocidad de barrido en V/s .

En caso de analizar el pico anódico se colocan, en la ecuación, los valores de difusión (D_R) y la concentración en el seno de la disolución (C^*_R), es decir, los valores correspondientes a la especie susceptible a ser oxidada (agente reductor). Por otra parte, si se estudia el pico catódico, los valores correspondientes serán los de la especie susceptible a ser reducida (agente oxidante), D_o y C^*_o .

Para los experimentos se empleó una celda de 25 ml conformada por tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (1.7 cm^2), filamento de platino como contraelectrodo, y Ag/AgCl como electrodo de referencia. La disolución se conformó de: hexacianoferrato (III) de potasio [4mM], hexacianoferrato (II) de potasio [4mM], y KCl [1M].

3.2.3.4 Vida media de electrodo.

Estimar la vida media de un electrodo tiene por objetivo evaluar la estabilidad química y física del material. La vida media se logra estimar a través de una prueba de vida acelerada, en donde, se somete al electrodo a condiciones extremas de electrólisis, mediante una densidad de corriente constante y condiciones ácidas [123][181].

La celda electrolítica, en donde se realizan los ensayos, es una celda no dividida de tres electrodos; Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ (E2, 2.5 cm²) como electrodo de trabajo, una barra de grafito (1.9 cm²) como contraelectrodo, y de referencia Ag/AgCl.

La densidad de corriente aplicada al electrodo se mantiene en 1000 mA cm⁻², y se utiliza una solución de HClO₄ [1M] como electrolito. Además, se mantiene una temperatura de 25 °C en la celda electrolítica, mediante recirculación de agua.

La prueba de vida acelerada termina al haber un cambio brusco en el potencial de celda, en este punto, se registra el tiempo alcanzado por el ensayo, y, sumados a los parámetros utilizados, estos valores se aplican en la ecuación de vida media (Ec 25) [142].

$$SL_{EA} = SL_a \left(\frac{j_a}{j_{EA}} \right)^{1.7} \quad (25)$$

En donde: SL_{EA} es la vida media del electrodo, en horas; SL_a es el tiempo alcanzado en el ensayo de vida acelerada, en horas; j_a es la densidad de corriente bajo las condiciones de la prueba de vida acelerada, en A cm⁻²; j_{EA} es la densidad de corriente con que se desea hacer la estimación de la vida media, generalmente, se utiliza un rango de 10 mA cm⁻² a 50 mA cm⁻².

3.2.3.5 Caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica, ampliamente utilizada en electroquímica para el análisis de especies electroactivas y materiales electroquímicos. Mediante esta técnica, se puede obtener información de reacciones electroquímicas, comportamiento redox de especies electroactivas, cinética de reacciones y aparición de especies intermediarias [182][183].

Los electrodos sintetizados en este trabajo (E1 y E2) se caracterizaron mediante CV. Para lo cual, los experimentos se realizaron en una celda electrolítica conformada de: Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅, filamento de platino y Ag/AgCl, como electrodos de trabajo, contraelectrodo y referencia, respectivamente, también, se empleó una solución desoxigenada de K₄Fe(CN)₆ [0.5 M] como electrolito soporte. La velocidad de barrido fue de 50 mV s⁻¹, y se trabajó en una ventana de potencial de -0.5 a +1.2 V vs Ag/AgCl.

3.2.4 ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA.

Las electrólisis de los colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR se realizaron en dos etapas; una primera etapa, en una celda tipo tanque agitado, y una segunda etapa en un reactor pre-piloto FM01-LC. La electrólisis realizada en tanque agitado tiene el objetivo de ser un estudio preliminar, en donde, se estudie el tipo de electrodo, concentración de electrolito, y, además, confirmar la degradación de los colorantes industriales mediante la electrogeneración de radicales hidroxilo y especies activas de cloro. La etapa en el reactor FM01-LC, se desarrolló con el objetivo de analizar la operatividad del reactor.

3.2.4.1 Electrólisis en celda tipo tanque agitado.

Las electrólisis de los colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR, se realizaron en una celda tipo tanque agitado de volumen de 100 ml (Figura 5), con agitación constante de 540 rpm, suministrada mediante una barra magnética. La celda se conformaba de un ánodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (E2, 2.5 cm^2), y un cátodo de grafito (2.5 cm^2).

En los ensayos de electrólisis se estudiaron densidades de corriente (j) de 25, 35 y 50 mA cm^{-2} ; dos electrolitos soporte, NaCl y Na_2SO_4 , en diferentes concentraciones (Tabla 5). También se probaron diferentes concentraciones de los colorantes, 80, 50 y 30 mg L^{-1} [166][132][196], además de, una mezcla de los tres colorantes, que contenía 80 mg L^{-1} de cada uno; y, por último, se analizaron dos pH, 3 y 7.

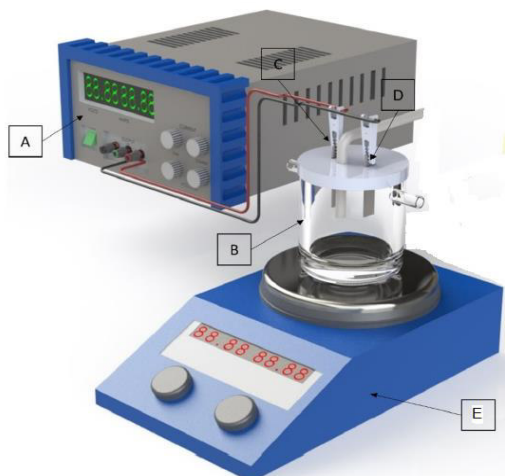


Figura 9 Esquema de una celda tipo tanque agitado. a) fuente de poder, b) celda de 100 ml, c) ánodo, d) cátodo, e) parrilla de agitación.

Tabla 5 Diferentes concentraciones de electrolitos probadas en la electrólisis de colorantes industriales.

Electrolito	Concentración del electrolito (mM)
a.- Na ₂ SO ₄	50
b.- NaCl + Na ₂ SO ₄	35 + 25
c.- NaCl + Na ₂ SO ₄	15 + 45
d.- NaCl + Na ₂ SO ₄	10 + 50

3.2.4.2 Electrólisis en planta pre-piloto FM01-LC.

El reactor FM01-LC se empleó para la electrólisis de los colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR. La Figura 4 muestra una vista de despiece de la celda electrolítica y en la Tabla 6 se detallan características de la celda FM01-LC. Además, en la Figura 10 consta el esquema del reactor pre-piloto, el mismo que, está conformado por la celda electrolítica (Figura 4) acoplada a un circuito hidráulico construido de tubería, válvulas y conectores de PVC de 0.5 pulgadas de diámetro. El reactor electroquímico opera en modo batch con recirculación, con un tanque de almacenamiento de 4L de capacidad, una bomba hidráulica no sumergible y un rotámetro de área variable, para controlar el flujo de la solución electrolítica.

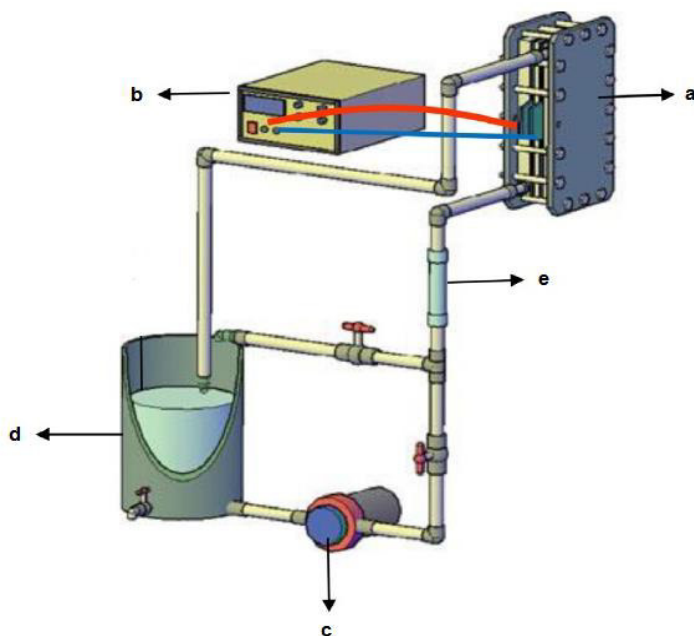


Figura 10 Esquema de reactor electroquímico pre-piloto. a) celda FM01-LC, b) fuente de poder, c) bomba hidráulica, d) tanque reservorio, e) rotámetro.

Tabla 6 Características de la celda FM01-LC.

Longitud del electrodo, L	16 cm
Altura de electrodo, B	4 cm
Espaciador de celda, S	0.55 cm
Área geométrica de electrodo, A	64 cm ²
Grosor de promotor de turbulencia	0.2 cm
Díámetro hidráulico $De = 2BS / (B+S)$	0.97 cm

Para los ensayos de Electro-oxidación (EOx) realizados con este tipo de reactor electroquímico se conforma la celda con un ánodo de $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ y como cátodo acero inoxidable. Por otra parte, para las electrólisis mediante electro-Fenton, se emplea BDD como ánodo y cátodo.

3.2.5 DECOLORACIÓN DE LOS COLORANTES DURANTE LA ELECTRÓLISIS.

La cuantificación de la disminución del color se la realiza mediante espectrofotometría UV-Vis. Dicha cuantificación se determina con respecto al

tiempo, tomando alícuotas cada 5 minutos, y midiendo su absorbancia en el pico de máxima absorción para cada colorante (Tabla 7). El porcentaje de remoción de color se calcula mediante la ecuación 26.

Tabla 7 Picos de absorción máxima de colorantes industriales, a pH 3 y pH 7.

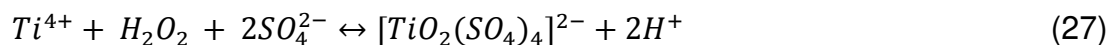
Colorante	Pico de máxima absorción (λ_{\max}), nm	
	pH 3	pH 7
Violeta RL	531.30	544.96
Verde A	437.112	-
Pardo DR	431.56	-
Mezcla de Violeta RL, Verde A y Pardo DR.	439.24	433.27

$$\text{Remoción de color (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad (26)$$

En donde: A_0 es la absorbancia en el tiempo inicial, A_t es la absorbancia en el tiempo t.

3.2.6 CUANTIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.

A través de la técnica de espectrofotometría de titulación se analizó la producción de H_2O_2 . Esta técnica tiene como base la detección de un complejo formado al reaccionar el H_2O_2 y el Ti(IV), en medio ácido (Ec. 27). Este complejo tiene un pico de absorbancia máxima de 407 nm [184].



De los ensayos de electrólisis realizados se toman muestras de 0.5 ml y se añade 4.5 ml de oxisulfato de titanio, y luego, se mide su absorbancia en el espectrofotómetro a 407 nm. La concentración se evalúa mediante una curva de calibración.

3.2.7 DETERMINACIÓN DE LA DISMINUCIÓN DE LA DQO.

Determinar la disminución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) permite conocer el grado de mineralización de los colorantes industriales, durante el tiempo de electrólisis. En esta técnica, las muestras se oxidan en un sistema de reflujo cerrado, en una solución de H_2SO_4 , y con un exceso conocido de K_2CrO_7 [4][185]. La cantidad de dicromato consumida es equivalente a la concentración de oxígeno, considerando la siguiente relación:

1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ es equivalente a 3 moles de O_2 .

Para el análisis del DQO se utiliza una solución catalizadora compuesta de H_2SO_4 y AgSO_4 , una solución digestora preparada con K_2CrO_7 y HgSO_4 ; y una solución madre de Ftalato de potasio ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$) de concentración equivalente a 10000 mg L^{-1} de DQO.

Para preparar las muestras, se toman 2 mL de la solución a analizar, luego, se adiciona 1 ml de solución digestora y 2 mL de solución catalizadora; esta mezcla se homogeniza. A continuación, se las introduce en un digestor a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, por dos horas; y por último, las muestras son medidas en el espectrofotómetro en una longitud de onda de 620 nm.

3.2.8 EFICIENCIA DE CORRIENTE Y CONSUMO ENERGÉTICO.

Para evaluar la eficiencia de los procesos electroquímicos, en términos de carga eléctrica consumida, se utiliza la ecuación 28 [186].

$$\%EC = \frac{F V_s (\Delta DQO)_t}{8 I t} \times 100 \quad (28)$$

En donde: EC es la eficiencia de corriente promedio en %, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), V_s es el volumen de la solución tratada en L, $(\Delta DQO)_t$ es la disminución de la DQO ($\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$), 8 es el factor de conversión de la masa equivalente de oxígeno (g eq^{-1}), I es la corriente aplicada en A, y t es el tiempo de electrólisis en horas.

El consumo energético (CE) por unidad de masa DQO en kWh (g (COD)⁻¹) se calcula por medio de la ecuación 29 [121][122].

$$CE = \frac{E_{cel} I t}{3.6 \times 10^6 (\Delta COD_t) V_s} \quad (29)$$

En donde: E_{cel} es la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo en V, 3.6×10^6 es un factor de conversión a kWh.

3.2.9 DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

Los ácidos carboxílicos resultantes de la degradación de los colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR, se identificaron a través de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) de exclusión de iones. Se utilizó un equipo Agilent 1260 infinity, una columna Bio-Rad Aminex HPX 87H de 300 mm x 7.8 mm, y un detector de arreglo de diodos seleccionado a $\lambda = 210$ nm. Además, se inyectaron alícuotas de 20 μ L, en una fase móvil de H₂SO₄ [5 mM], con un método isocrático y un flujo de 0.8 ml min⁻¹[187].

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

4.1.1 CANTIDAD RECUBRIMIENTO EN LOS ELECTRODOS.

La cantidad de recubrimiento, de óxidos metálicos, sobre los electrodos de titanio se analizó mediante el peso inicial (W_1 , sin recubrimiento) vs el peso final (W_2 , con recubrimiento) de las placas de titanio; valores mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8 Peso antes y después del recubrimiento de las placas de titanio.

Electrodo	W_1 (g)	W_2 (g)	ΔW	g / cm ²
E1 (4 x 0.5 cm)	3.5650	3.5780	0.013	0.0065
E2 (3.9 x 0.5 cm)	3.3889	3.4023	0.0134	0.00687

Los resultados que muestra la Tabla 8 indican que la metodología de síntesis proporciona una cantidad de recubrimiento similar en los electrodos sintetizados, puesto que, ΔW difiere en 0.0004 g, si se compara el valor de E1 vs E2, lo que, puede atribuirse a que E2 se sintetizó con una mayor cantidad de Sb (Tabla 4).

En la Figura 11 se observa una vista lateral de las placas de titanio (imagen SEM), que indica el espesor del recubrimiento alcanzado en E1 y E2, el espesor difiere en 2.8 μ m.

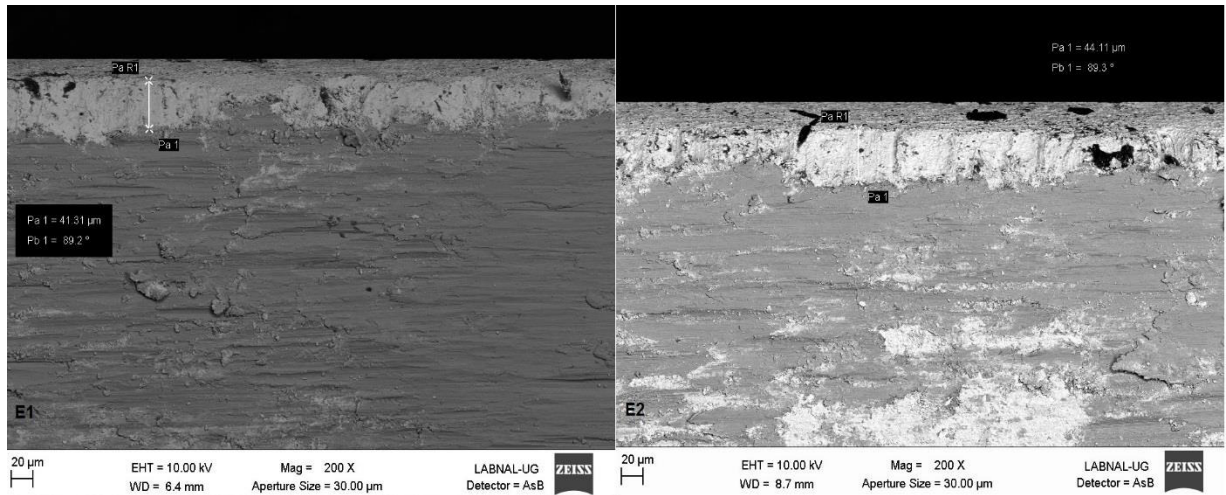


Figura 11 Espesor de recubrimiento de E1 y E2.

4.1.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM.

En este apartado se muestran imágenes obtenidas mediante SEM, y se analiza la superficie de los electrodos E1 y E2 sintetizados. Como base, la Figura 12 muestra una micrografía de una placa de titanio sin recubrimiento. En la imagen se observa rugosidades atribuidas al pretratamiento de las placas de titanio mediante HCl y HNO₃ (sección 3.2.1.1). La rugosidad promueve el incremento del área superficial, y, por ende, una mejor adherencia del recubrimiento [142][143].

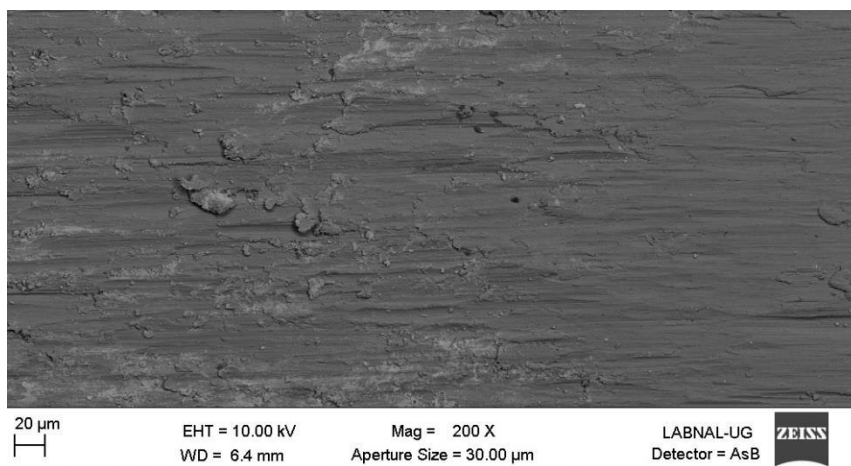


Figura 12 Imagen SEM de placa de titanio sin recubrimiento.

Las Figuras 13 a y b presentan micrografías de electrodos de Ti / IrO₂SnO₂ dopados con Sb₂O₅ (E1 y E2). Los dos electrodos sintetizados muestran una superficie

regular con algunas grietas. La superficie regular se puede atribuir a la contribución del Sn como agente dispersante, y al Sb como dopante en la mezcla de óxidos; lo que favorece una mejor integración de los óxidos de Ir, Sn, y Sb en el sustrato [123].

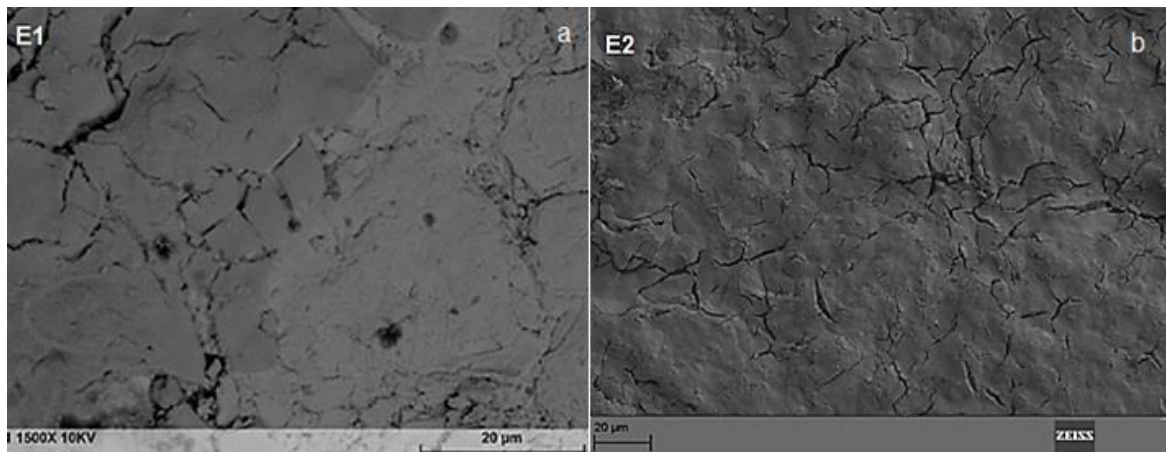


Figura 13 Imagen SEM de electrodos E1 (a) y E2 (b).

La Figura 14 es una imagen de vista lateral del electrodo E1 y E2, en donde, se observa con una mayor amplificación (2000x) la superficie de estos electrodos. Esta Figura presenta una superficie granulosa, con imperfecciones, y con algunas elevaciones, lo que puede favorecer a un aumento en el área superficial electroactiva [188].

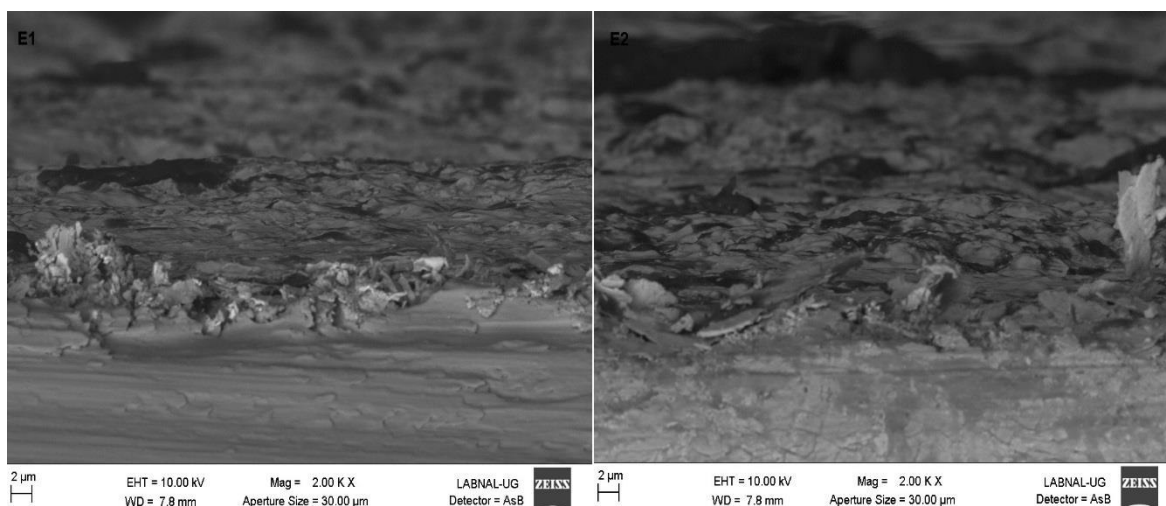


Figura 14 Imagen SEM de electrodo E2.

En el análisis SEM-EDS realizado a los electrodos E1 y E2, se observa que, aunque, se empleó la misma composición molar de Ir y Sn para preparar la mezcla precursora (Tabla 4), los resultados (Tabla 9) muestran que una cantidad mayor del

dopante (Sb) en E2, favorece a un ligero aumento en la cantidad de óxidos metálicos, en dicho electrodo. Estas pequeñas diferencias de composición entre E1 y E2, no causan un cambio notable en su morfología, tal como muestra la Figura 14.

También, en la Tabla 9, se puede observar una alta proporción de carbono residual, proveniente del EG y AC utilizados para preparar la mezcla precursora.

Tabla 9 Porcentajes atómicos de elementos presentes en los electrodos E1 y E2, obtenidos mediante un análisis EDS.

Elemento	Electrodo E1	Electrodo E2
Sn	7.92	9.60
Ir	5.09	6.84
Sb	0.01	0.09
O	71.20	68.31
C	13.61	14.69

4.1.3 ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La Figura 15 presenta el difractograma del electrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ (E2) sintetizado mediante el método de Pechini. Se muestran varios picos que corresponden a la fase cristalina casiterita de SnO_2 (27° , 34° , 39° , 53° , 59° , y 66°) (JCPDS 72-1147). Adicionalmente, existen picos asociados con IrO_2 (35° , 40° , 71° , 77°) (JCPDS 15-870), Sb-Sn (64°) (fase intermedia), y Sb_2O_5 (38°) [123]. Este difractograma corrobora que el electrodo sintetizado esta principalmente compuesto por una mezcla cristalina de IrO_2 , SnO_2 , y Sb_2O_5 .

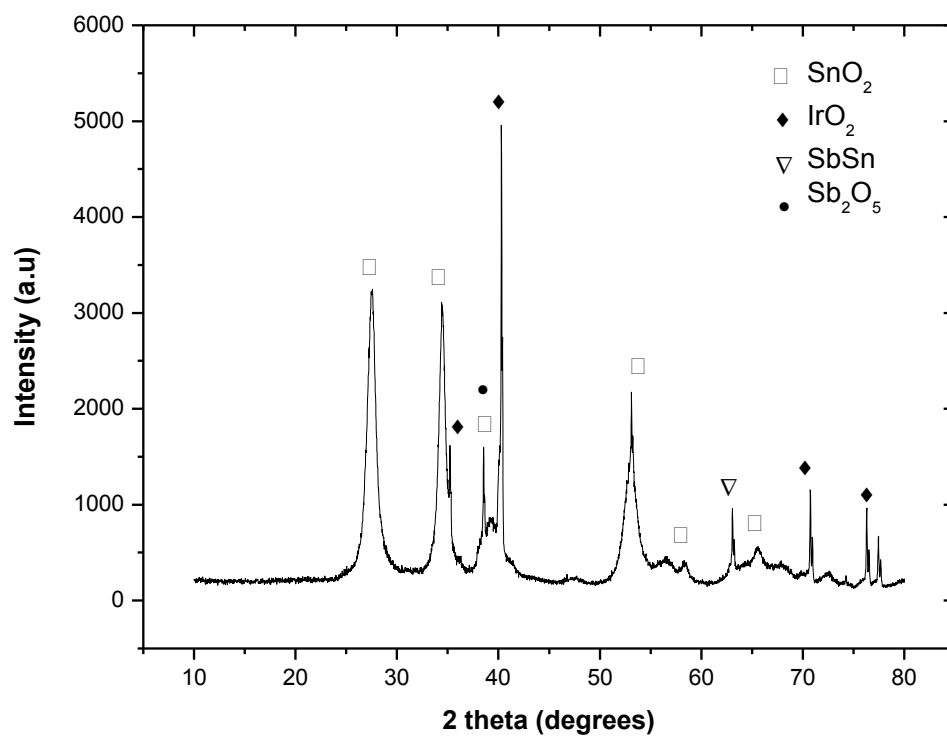


Figura 15 Patrones de DRX del electrodo de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ (E2).

4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

4.2.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS ELECTRODOS DSA.

Las características electroquímicas de los electrodos E1 y E2 se probaron mediante voltamperometría cíclica (VC). La Figura 16 muestra voltamperogramas de E1 y E2, en donde, se tiene un par O_1/R_1 quasi-reversible en ambos casos. El pico O_1 corresponde a la oxidación de $Fe(CN)_6^{4-}$ a $Fe(CN)_6^{3-}$, mientras que, la reacción de reducción ($Fe(CN)_6^{3-}$ a $Fe(CN)_6^{4-}$) se muestra en el pico R_1 .

Para el electrodo E1, la corriente de pico anódico (I_p^a) y la corriente de pico catódico (I_p^c) fue de 73 mA y -45 mA, respectivamente, es decir, una relación $|I_p^c|/I_p^a$ de 0.616; y, sus correspondientes potenciales de pico fueron: $E_p^a = 0.70$ V y $E_p^c = -0.50$ V, que determinan una diferencia $E_p^a - E_p^c = 1.2$ V. Por otra parte, en E2 se registraron valores más altos de I_p^a e I_p^c , $I_p^a = 92$ mA, $I_p^c = -57$ mA, con una relación $|I_p^c|/I_p^a = 0.620$, y se encontró para $E_p^a = 0.62$ V y $E_p^c = -0.20$ V, lo que resulta en un valor para $E_p^a - E_p^c = 0.82$ V.

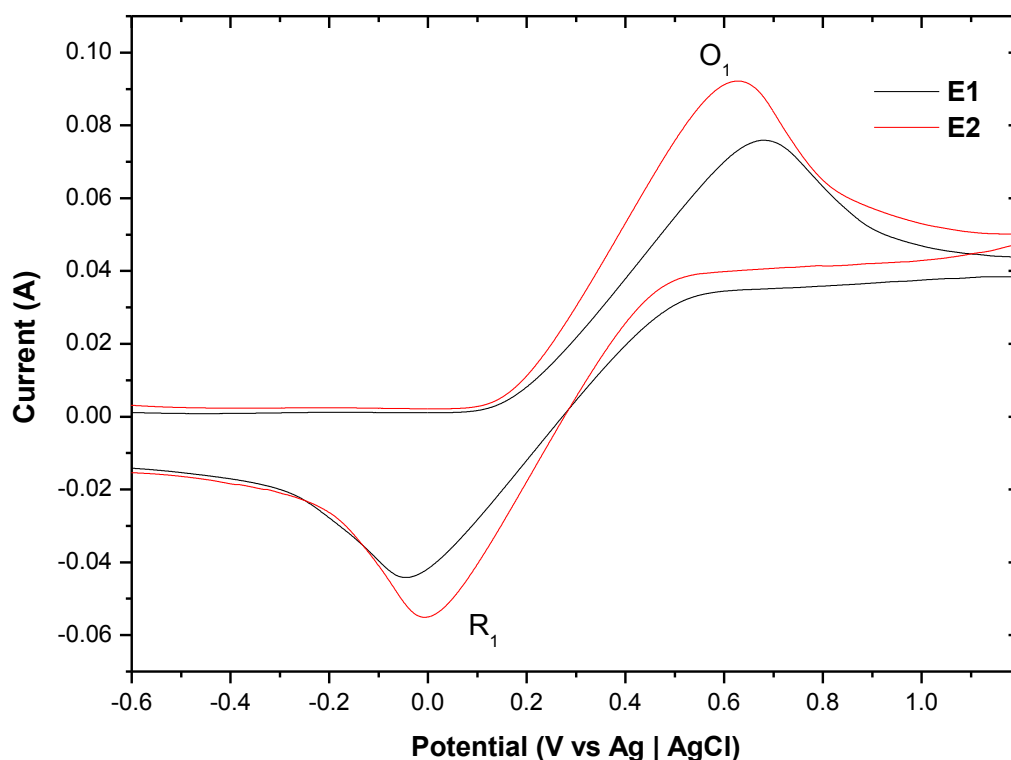


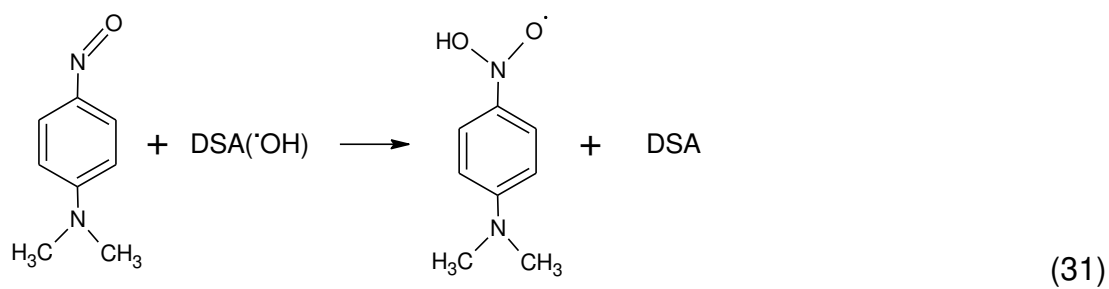
Figura 16 Voltamperometría cíclica de una solución de $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$ [0.5 M], en los electrodos DSA E1 y E2. Velocidad de barrido de 50 mV.

Estos resultados indican que, el par O_1/R_1 para E2 presenta mayor reversibilidad comparada con E1, fenómeno que se puede explicar, debido a su mayor área electroactiva y efecto dopante de Sb_2O_5 , el cual facilita la transferencia de carga de un mayor número de iones al electrodo. Además, esto sugiere una habilidad superior del electrodo E2 para degradar compuestos orgánicos.

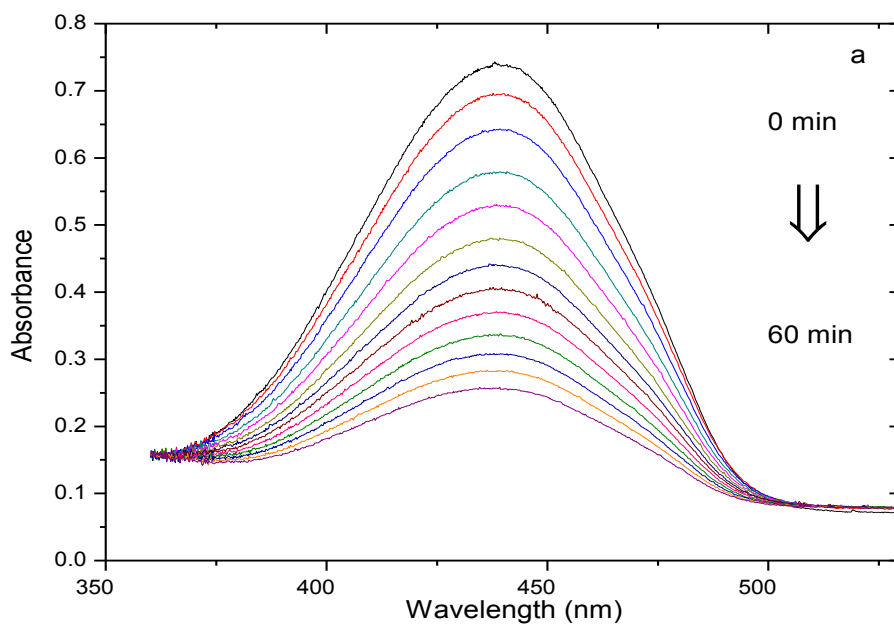
4.2.2 DETECCIÓN DE RADICALES HIDROXILO.

En la Figura 17 (a y b) se observa la disminución de la absorbancia de RNO [0.02 mM] en electrolisis realizadas con los electrodos E1 y E2, con un potencial anódico de 1.3 V vs Ag/AgCl, y utilizando un buffer de fosfatos [1M]. La RNO disminuye progresivamente debido a su reacción con los DSA($\cdot OH$) (Ec. 30), transformándose en su radical N-óxido hidroxilado (Ec 31).





Después de 60 minutos de electrólisis, la absorbancia de la RNO se redujo en 76% para el electrodo E1 (Figura 17 a), y en 96% para la electrólisis con E2 (Figura 17 b). Esto concuerda con la mayor electro-actividad encontrada para E2, mediante voltamperometría cíclica (Figura 16).



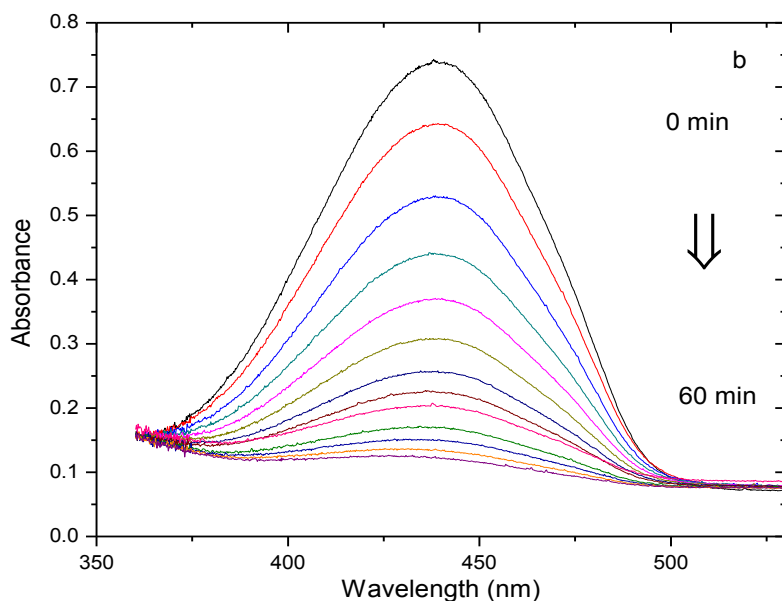


Figura 17 Espectro de absorción de soluciones de RNO [0.02 mM], utilizando (a) E1 y (b) E2 como ánodos.

La absorbancia registrada de RNO (Figura 17) está directamente relacionada con su concentración, por lo que, el cambio en este parámetro, a medida que transcurre el tiempo de electrólisis, se puede representar en una gráfica concentración vs tiempo (Figura 18a). Según la reacción 31, la disminución en la concentración de RNO corresponde al aumento de DSA(\bullet OH) electrogenerados, y si se observa la Figura 18a, se aprecia una mayor disminución de la concentración de RNO con el electrodo E2, en un tiempo de electrólisis de 60 min.

La disminución en la concentración de RNO, con E1 y E2 (Figura 18a), obedece a una cinética de pseudo primer orden, como se describe en la Figura 18b. Se encontró una constante cinética de decoloración (k) de 0.018 min^{-1} ($R^2 = 0.9992$), y 0.031 min^{-1} ($R^2 = 0.992$) para los electrodos E1 y E2, respectivamente. Esto significa que la electro-actividad del ánodo E2 para la generación de \bullet OH, es 1.7 veces mayor que E1, y, por lo tanto, posee un mayor poder oxidativo al tratar compuestos orgánicos.

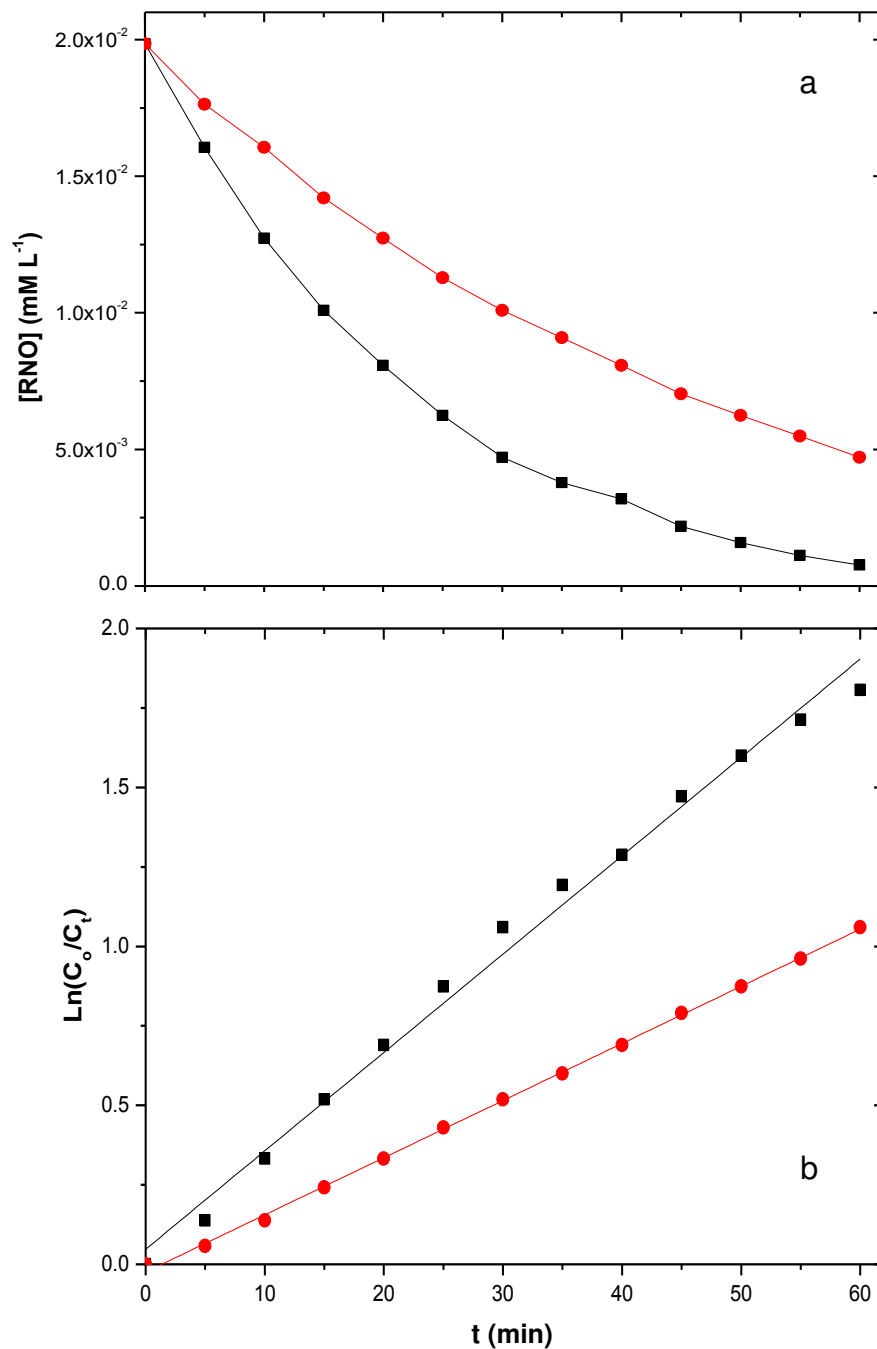


Figura 18 (a) Disminución en la concentración de RNO con el tiempo de electrólisis, utilizando E1 (●) y E2 (■). **(b)** Análisis cinético de la disminución de la concentración de RNO [0.020 mM], E1 (●) y E2 (■).

4.2.3 DETECCIÓN DE CLORO ACTIVO.

En la Figura 19 se muestra la producción de cloro activo del electrodo E2, a un pH = 3, y con una densidad de corriente de 50 mA cm^{-2} . En la gráfica se observa que

la producción de cloro es constante durante 110 minutos de electrólisis, electrogenerando 53 mg L^{-1} de cloro activo. Se obtiene una tasa de producción estable de Cl_2 y HClO a partir de la oxidación del Cl^- (Ec. 4 y 5), debido a que, la tasa de producción se iguala a su tasa de destrucción, en donde, Cl_2 y HClO se oxidan y se convierten iones de ClO_2^- , ClO_3^- , y ClO_4^- (Ec. 31, 32, y 33) [189].



Las especies de cloro activo producidas por E2, adicionadas a los $\bullet\text{OH}$, le agregan poder oxidativo al electrodo DSA y su aplicación a la eliminación de compuestos orgánicos.

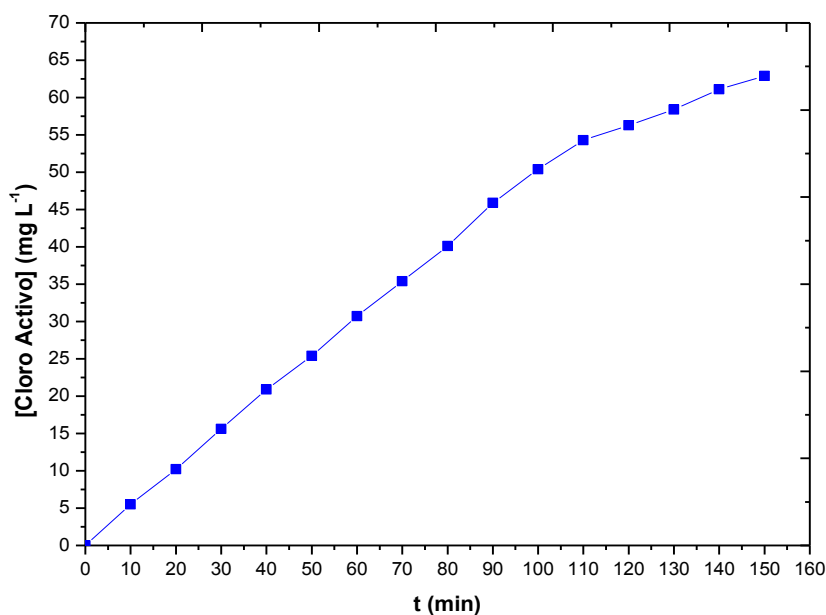


Figura 19 Variación de la concentración de cloro activo producido por E2 en una solución de 100 ml de NaCl [10 mM] a pH 3.

4.2.4 ÁREA ELECTROACTIVA.

La determinación del área electroactiva de E2 (área geométrica 1.7 cm^2) se realizó mediante VC y aplicando la ecuación Randles-Sevcik (Ec. 23),). Para resolver dicha ecuación, se realizan VC a diferentes velocidades de barrido (v) (Figura 20); luego,

se extraen los valores correspondientes a los picos de corriente anódica (I_{pa}) y se grafican en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (v) (Figura 21); por último, de esta función se toma la pendiente (m).

Los valores faltantes para resolver la ecuación 23, bajo las condiciones utilizadas, tienen valores definidos [180]. El coeficiente de difusión del agente reductor (D_R) es $6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, y la concentración de hexaciano ferrato (II) de potasio (FOCN) es 4 mM.

Después de los cálculos planteados, se obtuvo que el área electroactiva es de 7.88 cm^2 , 4.6 veces más que el área geométrica (1.7 cm^2). Este incremento en el área corresponde a las imperfecciones, gránulos y elevaciones que presenta el electrodo E2 (Figura 14).

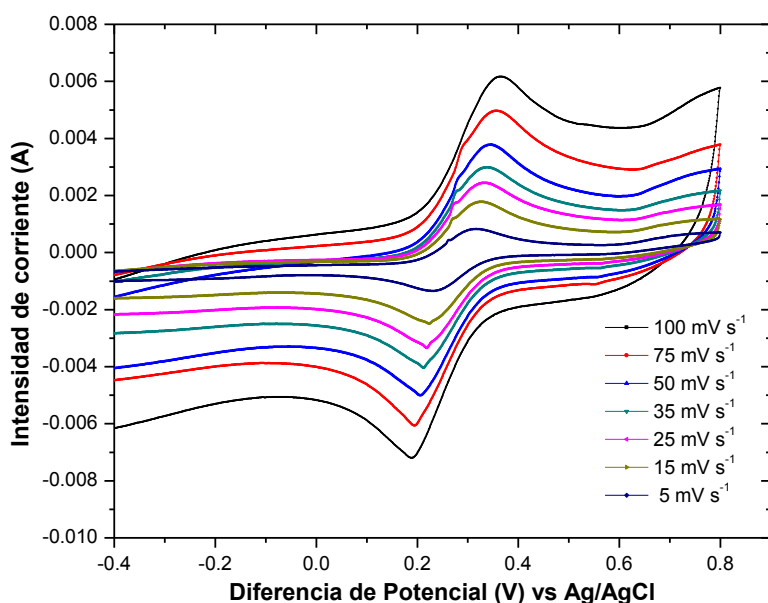


Figura 20 Voltamperometría cíclica para E2 a diferentes velocidades de barrido en una solución de KCl [1M], k_3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [4 mM], y k_4 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [4 mM].

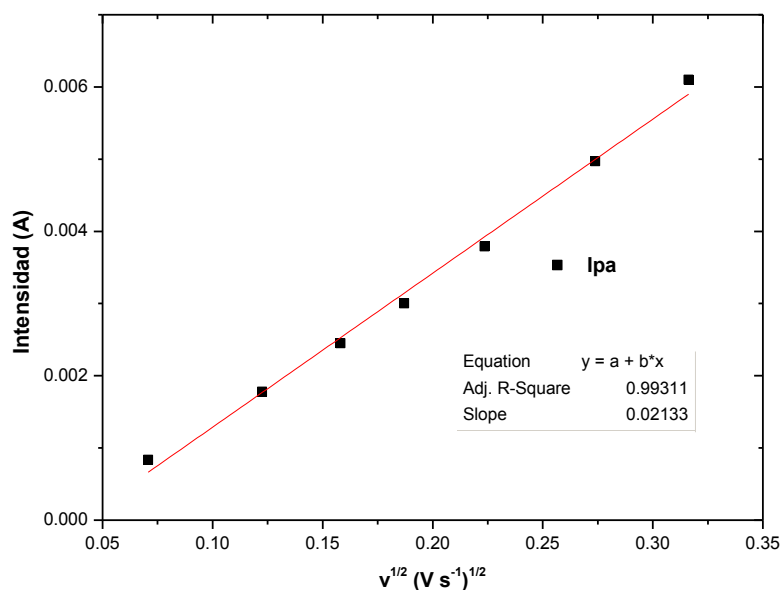


Figura 21 Regresión lineal de corrientes de pico anódico (I_{pa}) en función de $v^{1/2}$.

4.2.5 VIDA MEDIA DE ELECTRODO.

La vida media de un electrodo se puede estimar mediante un test de vida acelerada y la ecuación de la vida media (Ec.25). Para el test de vida acelerada, se utilizó el electrodo E2, y se sometió a este electrodo a condiciones extremas de densidad de corriente (j) y medio ácido ($HClO_4$). En estas condiciones se monitoreó el potencial de celda, y en el momento en que el potencial sufrió un incremento dramático, se estimó que E2 llegó a su mecanismo de “fallo”[190].

En esta investigación se registraron 782 horas para el electrodo E2 en la prueba de vida acelerada (Figura 22), tiempo en el cual el potencial sufrió un incremento súbito, relacionado con un cambio en la superficie del electrodo, el mismo que puede explicarse por el desprendimiento de óxidos metálicos [191]. El tiempo de 782 horas (SL_a) es un indicativo de la superficie compacta y no porosa del electrodo de $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ E2.

Si se aplica una $j_{EA} = 50 \text{ mA cm}^{-1}$ al ánodo E2 (Ec. 25), en una celda electrolítica, se espera una vida útil (SL_{EA}) = 14.35 años, y a una $j_{EA} = 25 \text{ mA cm}^{-1}$, el tiempo de vida media (SL_{EA}) podría ser de 47.2 años.

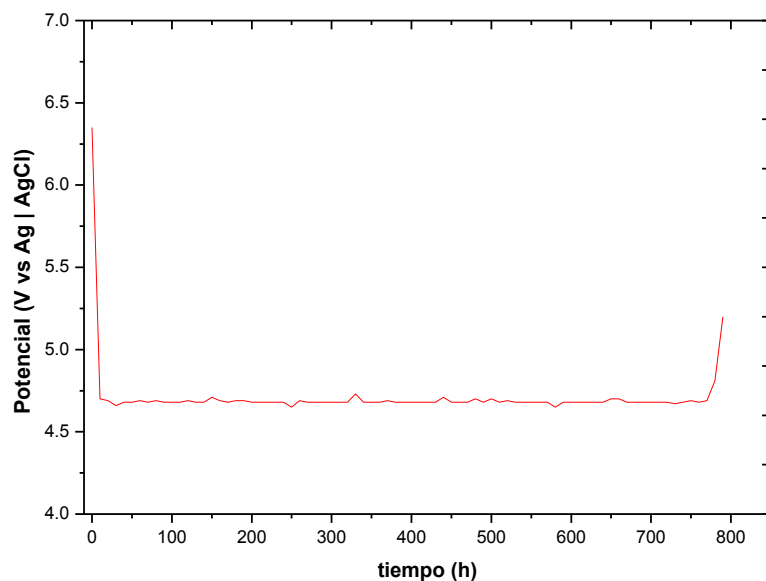


Figura 22 Prueba de vida acelerada de electrodo E2. En condiciones de $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$, solución HClO_4 [1M], y a una temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El tiempo de 782 horas alcanzado por E2, en la prueba de vida media a $j = 1000 \text{ mA cm}^{-2}$, es superior al reportado por la literatura para este tipo de electrodos DSA (Tabla 10). La desactivación a las 782 horas puede ser consecuencia de mecanismos de pasivación o desprendimiento del recubrimiento de óxidos metálicos. El electrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ presenta una superficie compacta, pero con algunas grietas, y, cuando el electrolito se dispersa por estas, se puede dar una pequeña evolución de O_2 , que provocaría el desprendimiento del revestimiento de óxidos metálicos [127][192].

Tabla 10 Electrodo DSA y sus principales resultados durante la prueba de vida acelerada.

Electrodo	Tiempo (h)	Densidad de corriente (mA cm⁻²)	Temperatura (°C)	Electrolito	Ref.
Ti/IrO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	900	100	25	1 M H ₂ SO ₄	[131]
Ti/IrO ₂ - SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	131	1000	20	3 M H ₂ SO ₄	[193]
Ti/IrO ₂ - SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	1000	70	3 M H ₂ SO ₄	[193]
Ti/Ir-Sn-Sb	351	1000	25	1M HClO ₄	[123]
Ti/RuO ₂ -ZrO ₂ -SbO ₅	206	500	25	1 M NaCl	[141]
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	15	100	-	0.5 M H ₂ SO ₄	[142]
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt-Ru	212	500	-	1 M NaOH	[191]
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt-Ru	640	500	-	1 M NaOH	[191]
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂	260	400	-	1M HClO ₄	[194]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	307	500	25	3 M H ₂ SO ₄	[193]
Ti/RuO ₂ -Sb ₂ O ₅ -SnO ₂	266	1000	35	0.5 M NaCl	[195]

4.3 ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA EN CELDA TIPO TANQUE AGITADO.

Los experimentos presentados en este apartado corresponden a los efectuados utilizando, como ánodo, el electrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ E2, debido a que este posee mayor área electroactiva que E1. Se trabajó con un área superficial de 2.5 cm^2 , se empleó una celda de 100 ml operada en modo batch, y cada ensayo se efectuó por duplicado.

Los ensayos realizados, en este tipo de reactor, tuvieron la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas para trabajar con el electrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$.

4.3.1 ELECTRO-OXIDACIÓN (EO_x) DE VIOLETA RL.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la decoloración de Violeta RL. Se emplearon dos electrolitos soporte, Na_2SO_4 y NaCl , en diferentes concentraciones; dos valores de pH; tres densidades de corriente (j); y tres concentraciones de colorante [166][132][196].

4.3.1.1 Efecto del pH.

El efecto del pH en la electro-oxidación de Violeta RL, se evaluó empleando dos valores, 3 y 7. Se trabajó con electrolito soporte de Na_2SO_4 [50mM], una concentración inicial de colorante de 50 mg L^{-1} , y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ y 25 mA cm^{-2} .

En la Figura 23 se observa que al trabajar a pH 3 se favorece la remoción de color, si se analiza la curva que representa la electrólisis con 50 mA cm^{-2} y pH 3 vs la curva a 50 mA cm^{-2} y pH 7, se nota que, con la primera se obtiene una remoción de color casi del 100 % en 60 min, y, con la segunda, se alcanza el 88% de reducción del color en 120 minutos. El mismo efecto del pH, se tiene si se trabaja a una densidad de corriente de 25 mA cm^{-2}

La pérdida del poder oxidativo al aumentar el pH puede estar relacionado con la producción decreciente gradual de $\bullet\text{OH}$, ya que, este radical es más fácilmente oxidado y desactivado por reacciones con OH^- para formar H_2O y O^- [197].

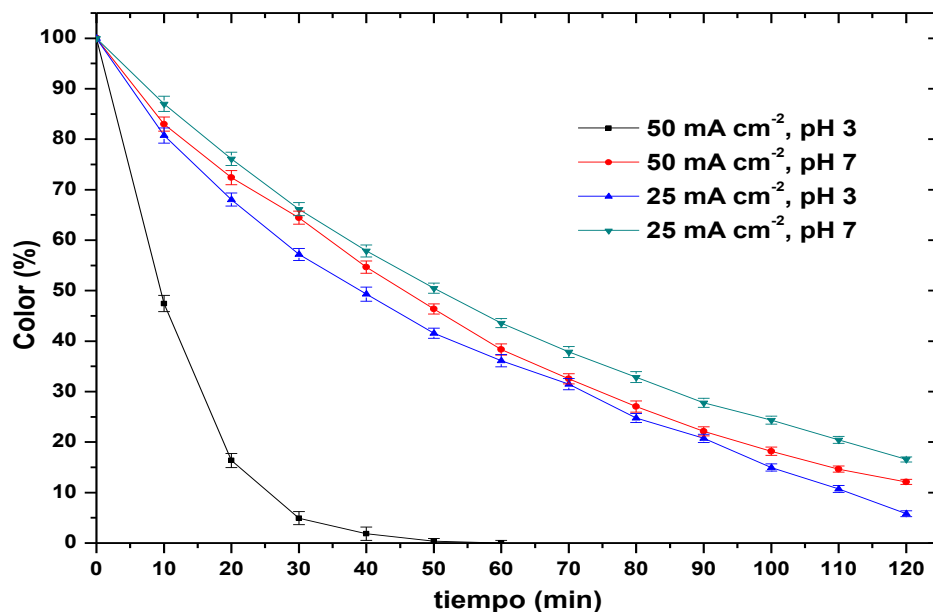


Figura 23 Remoción de color de Violeta RL [50 mg L⁻¹]. A (■) pH = 3 y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (◆) pH = 7 y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (▲) pH = 3 y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$; y (▼) pH = 7 y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$.

Los resultados en la Tabla 11 reúnen valores de la constante cinética de decoloración ($k_{\text{decoloración}}$) de la gráfica 23.

Tabla 11 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [50 mg L⁻¹]. A pH 3 y 7; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ y 25 mA cm^{-2} .

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min ⁻¹)	R ²
(■) pH = 3 y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	0.1445	0.956
(◆) pH = 7 y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0177	0.995
(▲) pH = 3 y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0213	0.959
(▼) pH = 7 y $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0147	0.997

4.3.1.2 Efecto del electrolito soporte.

Si se observa la Figura anterior (Figura 23) en todos los casos la remoción de color se presenta lenta y no se alcanza el 100%. Por lo cual se decidió probar el efecto que tendría el electrolito soporte en la EOX del Violeta RL, a partir de la premisa

que, al utilizar NaCl, en la superficie del electrodo E2 se formarían especies de cloro activo, se conformaría un medio con mayor poder oxidante [198].

Para evaluar el efecto del electrolito soporte se emplearon las siguientes alternativas: a) Na₂SO₄ [50 mM], b) NaCl + Na₂SO₄ [35 mM + 25 mM], c) NaCl + Na₂SO₄ [15 mM + 45 mM], y d) NaCl + Na₂SO₄ [10 mM + 50 mM].

En la Figura 24 se puede apreciar como al utilizar NaCl + Na₂SO₄, la remoción del color llega al 100% en primeros 15 minutos de electrólisis, caso contrario, al emplear solo Na₂SO₄ se obtiene tan solo el 20% de decoloración, con una $k_{\text{decoloración}}$ más lenta (Tabla 12). De acuerdo con los resultados, al utilizar NaCl como electrolito soporte, se produce otro oxidante fuerte, como es el cloro activo (Ec. 4 y 5), y en mayor cantidad a los $\bullet\text{OH}$, lo que resulta en una rápida remoción del color compuesto orgánico.

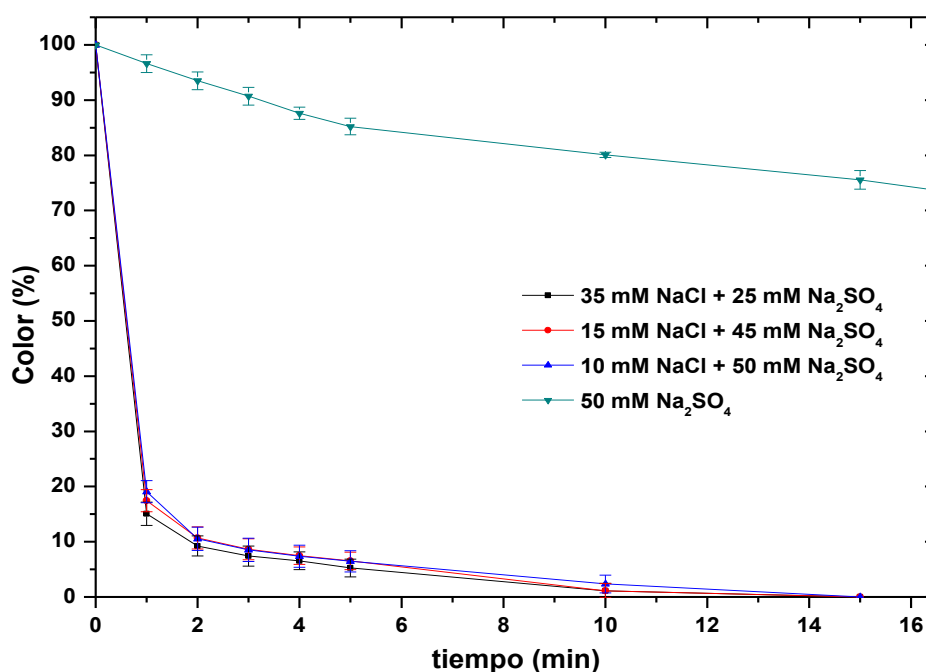


Figura 24 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}] a pH 3, y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. En electrolito soporte: (■) 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄, (♦) 15 mM NaCl + 45 mM Na₂SO₄, (▲) 10 mM NaCl + 50 mM Na₂SO₄, (▼) 50 mM Na₂SO₄.

Tabla 12 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L⁻¹]. Con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, a pH = 3, y electrolito soporte de NaCl + Na₂SO₄.

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min ⁻¹)	R ²
(■) 35 mM NaCl + 25 mM Na ₂ SO ₄	0.3696	0.822
(♦) 15 mM NaCl + 35 mM Na ₂ SO ₄	0.3728	0.853
(▲) 10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄	0.2433	0.816
(▼) 50 mM Na ₂ SO ₄	0.0164	0.985

En la Figura 25 se muestran electrólisis de 80 mgL⁻¹ de Violeta RL, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. En estas curvas se aprecia el efecto del pH y del electrolito soporte. La diferencia al usar Na₂SO₄ vs NaCl + Na₂SO₄ es significativa, ya que, al emplear la mezcla de electrolitos se obtiene una decoloración 10 veces más rápida, como muestran las $k_{\text{decoloración}}$ presentadas en la Tabla 13.

Por otro lado, en electrólisis con las mismas condiciones de: concentración de Violeta RL [80 mg L⁻¹], con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y concentración de Na₂SO₄ [50 mM]; pero, variando el pH en 3 y 7, la diferencia en decoloración es 5 % superior a favor de la electrólisis a pH 3. En los ensayos en que se utilizó NaCl + Na₂SO₄, variando el pH en 3 y 7, la diferencia aparece en el tiempo en que se alcanza el 100% de la decoloración, mientras que, a pH 3 la remoción total de color se da a los 15 minutos, a pH 7 ocurre a los 25 minutos.

A pH 3 se tiene una cinética de decoloración más rápida que a pH 7, debido a que, la oxidación del colorante ocurre con la especie de cloro activo más oxidante, es decir, HClO ($E^\circ = 1.49 \text{ V/SHE}$). Cuando el pH se incrementa su forma básica, es decir ClO⁻ ($E^\circ = 0.89 \text{ V/SHE}$), se produce más (Ec. 34), y al ser una especie con menor poder oxidante conduce a una decoloración más lenta [197].



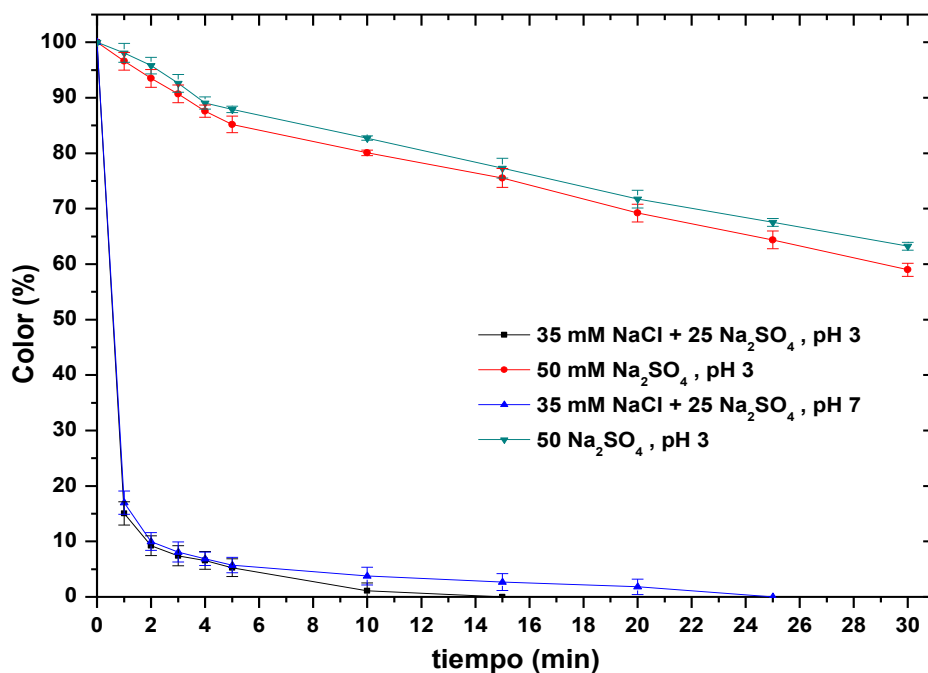


Figura 25 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}] con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, electrolito soporte: (■) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 3$; (◆) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 3$; (▲) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 7$; (▼) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $\text{pH} = 7$.

Tabla 13 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L^{-1}], $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 3$, y 7 ; y electrolito soporte de Na_2SO_4 , y $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
(■) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$	0.3696	0.822
(◆) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 3$	0.0165	0.984
(▲) $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7$	0.1442	0.853
(▼) $50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7$	0.0153	0.978

4.3.1.3 Efecto de la densidad de corriente.

Determinar una densidad de corriente adecuada para la oxidación de los colorantes es muy importante, debido a que, la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ y cloro activo depende en gran medida de esta.

La Figura 26 presenta la disminución, en porcentaje, de Violeta RL [80 mg L⁻¹], con electrolito soporte de NaCl + Na₂SO₄ [35 mM + 25 mM], y tres densidades de corriente de 50, 35, y 25 mA cm⁻². En las electrólisis mostradas se observa que con las tres densidades de corriente se alcanza la decoloración del 100 % del colorante, y, en los 3 primeros minutos de ensayo se tiene el 90% de decoloración. Con 25 mA cm⁻² la total decoloración se logra en 24 minutos. Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente el tiempo de remoción total de color disminuye; con 35 mA cm⁻² el tiempo de la remoción se acorta a 20 minutos, y con 50 mA cm⁻² a 12 minutos. De este modo, se marca la tendencia de que a mayor densidad de corriente se obtiene una velocidad de decoloración más rápida (Tabla 14). Estos resultados se pueden atribuir a una mayor producción de cloro activo, consecuencia de la aceleración en la oxidación de Cl⁻ (Ec. 4 y 5) [199].

La tendencia antes mostrada se observa también en electrólisis con electrolito soporte de NaCl + Na₂SO₄ [15 mM + 45 mM], y NaCl + Na₂SO₄ [10 mM + 50 mM], presentadas en la Figura 27 y Tabla 14.

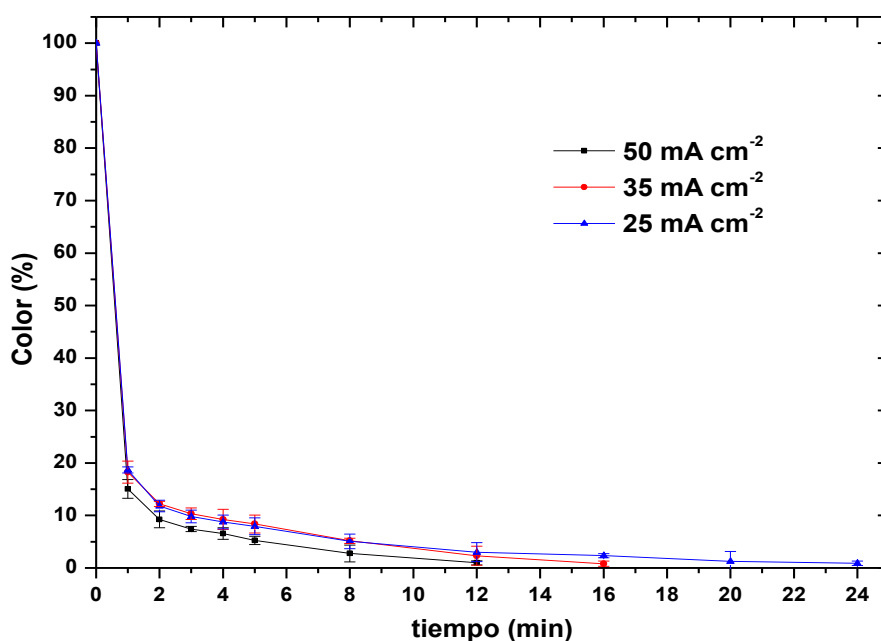


Figura 26 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L⁻¹], electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄, y pH 3. Con (■) $j= 50 \text{ mA cm}^{-2}$; (♦) $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$; y (▲) $j= 25 \text{ mA cm}^{-2}$.

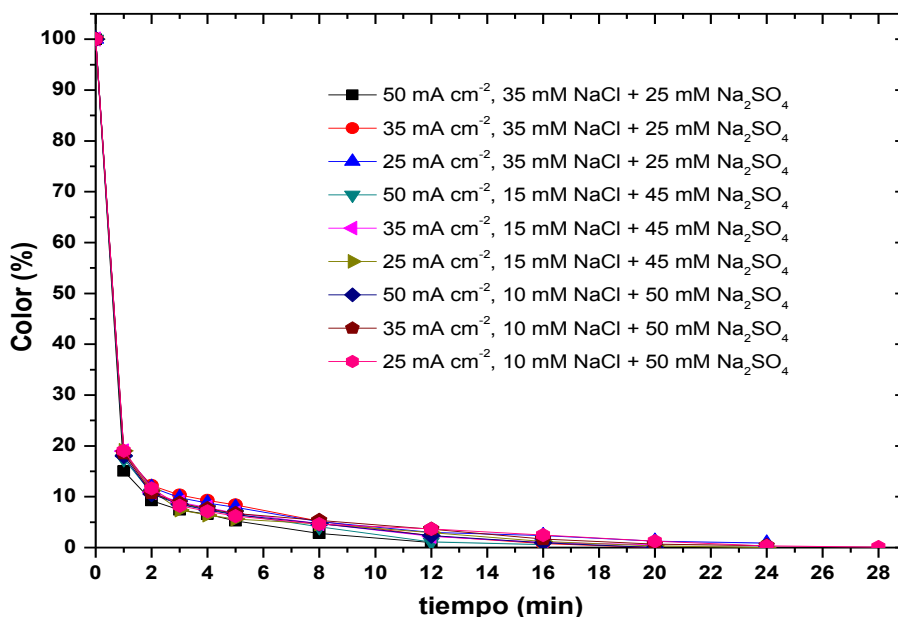


Figura 27 Remoción de color de Violeta RL [80 mg L^{-1}], a pH 3, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .

Tabla 14 Constantes cinéticas de decoloración de Violeta RL [80 mg L^{-1}], a pH 3, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2}

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
(■) 50 mA cm^{-2} , $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	1.5357	0.901
(♦) 35 mA cm^{-2} , $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	0.231	0.861
(▲) 25 mA cm^{-2} , $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	0.150	0.884
(▼) 50 mA cm^{-2} , $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	0.259	0.873
(◀) 35 mA cm^{-2} , $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	0.206	0.875
(▶) 25 mA cm^{-2} , $15 \text{ mM NaCl} + 45 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$	0.2108	0.853
(◆) 50 mA cm^{-2} ,	2.3636	0.911

10 mM NaCl + 50 mM Na ₂ SO ₄		
(■) 50 mA cm ⁻² ,		
15 mM NaCl + 45 mM Na ₂ SO ₄	0.1780	0.880
(■) 50 mA cm ⁻² ,		
15 mM NaCl + 45 mM Na ₂ SO ₄	0.1788	0.890

4.3.1.4 Efecto de la concentración inicial del colorante.

En esta sección se analiza la decoloración de Violeta RL cuando su concentración inicial es variable en las electrólisis; se probaron tres concentraciones de colorante, 80, 50 y 30 mg L⁻¹. En la Figura 28 se muestra como en todos los casos se alcanza el 100% de decoloración, en un tiempo máximo de 25 min en la concentración más alta (80 mg L⁻¹), y, para una concentración de 30 mg L⁻¹ la decoloración total tiene un tiempo máximo de 5 minutos. Por tanto, se nota una tendencia de aceleración gradual en la remoción de color ($k_{ap.decoloración}$) (Tabla 15) cuando la concentración inicial de Violeta RL disminuye. Este fenómeno se explica por la constante y suficiente electrogeneración de especies cloro activo que permiten remover el 100% del color en menor tiempo de ensayo.

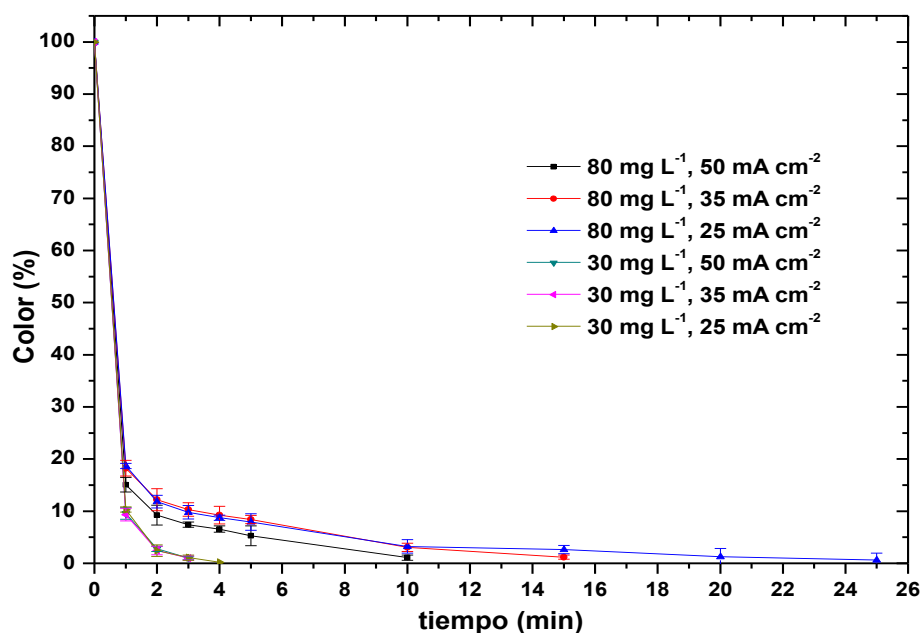


Figura 28 Remoción de color de 80 mg L⁻¹ y 30 mg L⁻¹ de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .

Tabla 15 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L⁻¹ y 30 mg L⁻¹ de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de 35 mM NaCl + 25 mM Na₂SO₄; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min ⁻¹)	R^2
(■) 80 mg L ⁻¹ , $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$,	0.3696	0.822
(♦) 80 mg L ⁻¹ , $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	0.2319	0.829
(▲) 80 mg L ⁻¹ , $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.1509	0.840
(▼) 30 mg L ⁻¹ , $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	1.5080	0.960
(◀) 30 mg L ⁻¹ , $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	1.5072	0.951
(▶) 30 mg L ⁻¹ , $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	1.4583	0.973

4.3.2 ELECTRO-OXIDACIÓN (EOx) DE VERDE A Y PARDO DR.

4.3.2.1 Efecto del tipo de colorante.

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del electrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{SnO}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ en la degradación de varios colorantes, en esta sección se presentan la decoloración de tres colorantes azoicos, Violeta RL(mono azo), Verde A (di azo), y Pardo DR (tetra azo).

Los resultados de la Figura 29 muestra como una solución de 80 mg L^{-1} de Violeta RL se torna incolora con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ después de 15 minutos de EOx, mientras que, la solución de Verde A [80 mg L^{-1}] logra una remoción de 100 % de color a los 50 minutos de electrólisis, y la solución de Pardo DR [80 mg L^{-1}] llega a un 100% de remoción de color hasta los 70 minutos. Las constantes de decoloración (Tabla 16) y los porcentajes mostrados en la Figura 29 presentan que, la velocidad cinética de decoloración disminuye en la secuencia Violeta RL>Verde A>Pardo DR, esto indica que, los $\bullet\text{OH}$ y especies de cloro activo reaccionan más lentamente con colorantes que presente más enlaces azoicos [199].

La tendencia es más notable entre un colorante mono azo (Violeta RL) y un tetra azoico (Pardo DR), la $k_{\text{app.decoloración}}$ disminuye de 0.3696 min^{-1} a 0.0764 min^{-1} , y, es menos notable entre un colorante di azo (Verde A) y el tetra azo (Pardo DR), ya que la $k_{\text{app.decoloración}}$ decrece en menor proporción(0.0846 a 0.0764). Estos hallazgos evidencian la gran influencia del número de enlaces azo en la reactividad de las moléculas probadas en procesos de EOx. Cuando el número de enlaces azo en el colorante aumenta, se forma un sistema π conjugado más estable, y además, se necesita una mayor energía de activación para el ataque electrofílico de los radicales $\bullet\text{OH}$ [200].

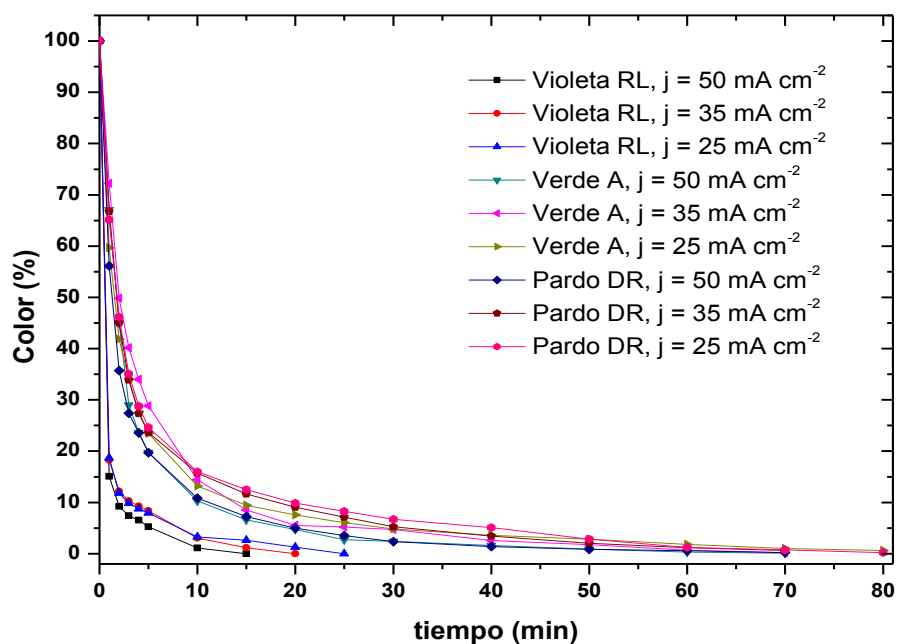


Figura 29 Remoción de color de 80 mg L^{-1} de Violeta RL, Verde A y Pardo Dr, a pH 3, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .

Tabla 16 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L^{-1} de Violeta RL, Verde A y Pardo Dr, a pH 3, con electrolito soporte de $35 \text{ mM NaCl} + 25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, 35 mA cm^{-2} , y 25 mA cm^{-2} .

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
(■) Violeta RL, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$,	0.3696	0.882
(♦) Violeta RL, $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	0.2319	0.829
(▲) Violeta RL, $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.1509	0.840
(▼) Verde A, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0846	0.948
(◀) Verde A, $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0759	0.949
(▶) Verde A, $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0536	0.916
(◆) Pardo DR, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0764	0.942
(■) Pardo DR, $j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0628	0.946
(■) Pardo DR, $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0624	0.958

4.3.3 ELECTRO-OXIDACIÓN DE MEZCLAS DE LOS COLORANTES VIOLETA RL, VERDE A, Y PARDO DR.

Los efluentes industriales son descargados con mezclas complejas de colorantes, los cuales son complejos para su tratamiento mediante EOx [201]. En este contexto, se realizaron experimentos con una mezcla de tres colorantes (Violeta RL, Verde A, Pardo DR), con una concentración de 80 mg L⁻¹ de cada uno; tratando de imitar una descarga real de efluentes de la industria de la curtiduría.

La Figura 30 muestra la remoción del color de 100 mL de la mezcla de colorantes [240 mg L⁻¹] en un medio de 10 mM de NaCl y 50 mM de Na₂SO₄, a pH 3, aplicando $j = 50, 35$ y 25 mA cm⁻². El tiempo y cinética de decoloración (Tabla 17) resultaron en valores más altos en comparación al tratamiento individual de los colorantes, debido a que, se tiene una mayor concentración de compuestos orgánicos (240 mgL⁻¹ vs 80 mgL⁻¹).

El color se eliminó en un 100% en las tres densidades de corriente (j) probadas, y la rapidez de decoloración aumentó a medida que se incrementa j . La Tabla 17 destaca los valores de k de decoloración de 0.0861, 0.0799, y 0.0692 min⁻¹, con valores de $R^2 > 0.95$. Esto representa un aumento de 0.019 veces de k cuando j aumentó de 25 a 50 mA cm⁻², lo que puede atribuirse a la mayor generación de DSA(\bullet OH) y HClO, al aumentar j .

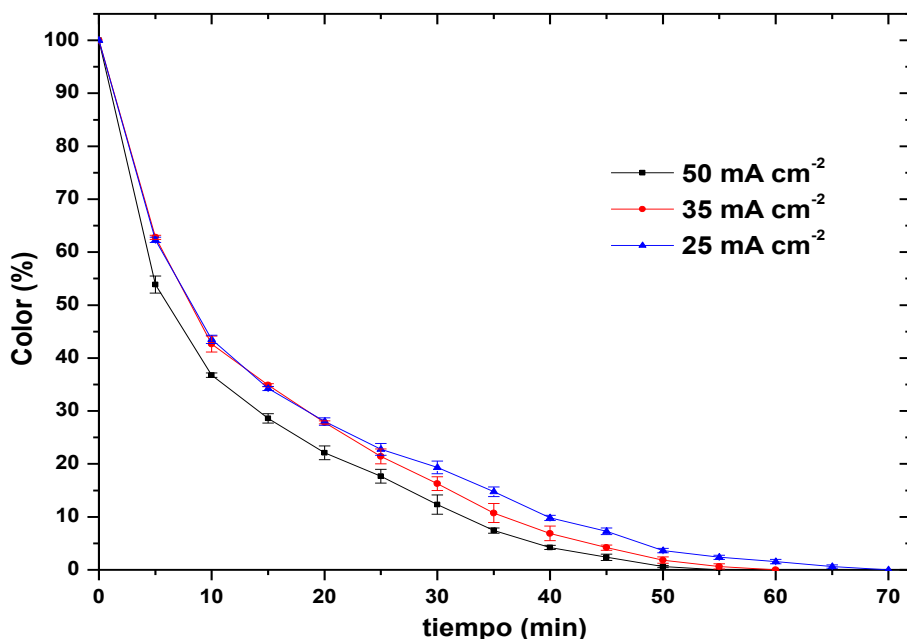


Figura 30 Remoción de color de 240 mg L^{-1} mezcla de colorantes, a pH 3, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = (\blacksquare) 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $(\blacklozenge) 35 \text{ mA cm}^{-2}$, y $(\blacktriangle) 25 \text{ mA cm}^{-2}$.

Tabla 17 Constantes cinéticas de decoloración de 240 mg L^{-1} mezcla de colorantes, a pH 3, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; y $j = (\blacksquare) 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $(\blacklozenge) 35 \text{ mA cm}^{-2}$, y $(\blacktriangle) 25 \text{ mA cm}^{-2}$.

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
$(\blacksquare) j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$,	0.0861	0.959
$(\blacklozenge) j = 35 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0799	0.959
$(\blacktriangle) j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0692	0.957

4.3.3.1 Remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La remoción de la DQO de la mezcla de colorantes (331 mg L^{-1}), con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ se presenta en la Figura 31. Una remoción del 90% se observa en los primeros 60 minutos de electrólisis, evidenciando el gran poder oxidativo de los OH y HClO para destruir la mayoría de los productos de la oxidación de los colorantes.

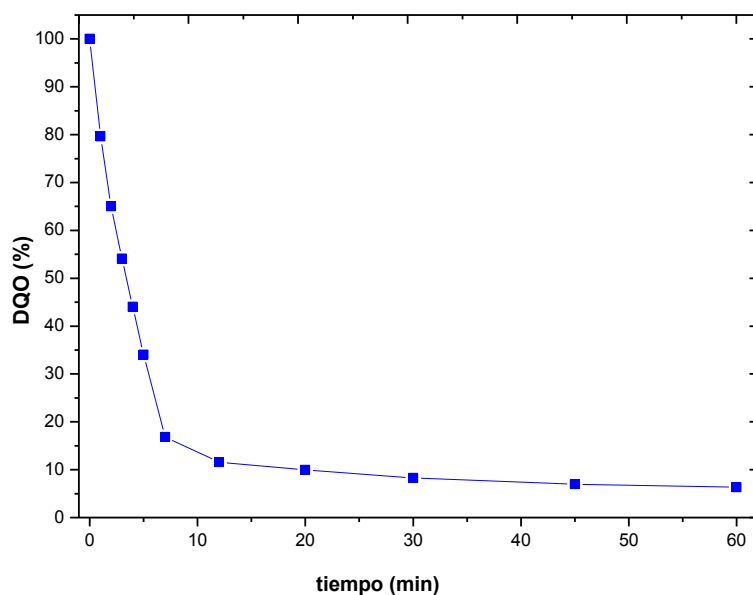


Figura 31 Remoción de 331 mg L^{-1} de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$,

4.3.3.2 Eficiencia de corriente y consumo energético.

Con los valores obtenidos en la remoción de DQO de la mezcla de colorantes (Figura 31) se calculó la eficiencia de corriente promedio (EC, %), y el consumo de energía por unidad de DQO (CE, kWh (g(DQO))^{-1}) (Ec. 28 y 29).

La Figura 32 presenta la eficiencia de corriente que, en 10 min es cercana al 40%, sin embargo, este valor cae hasta el 3%, a los 60 minutos. Este descenso está asociado con la presencia de menor materia orgánica y la formación de compuestos recalcitrantes [35]. La tendencia opuesta se observa en la Figura 33, en donde se produjo un aumento gradual de la CE, alcanzando un máximo de $0.080 \text{ kWh (g(DQO))}^{-1}$ a los 60 min. Este es un consumo de energía aceptable debido al poco tiempo necesario para lograr una reducción del 90% de DQO [202][203].

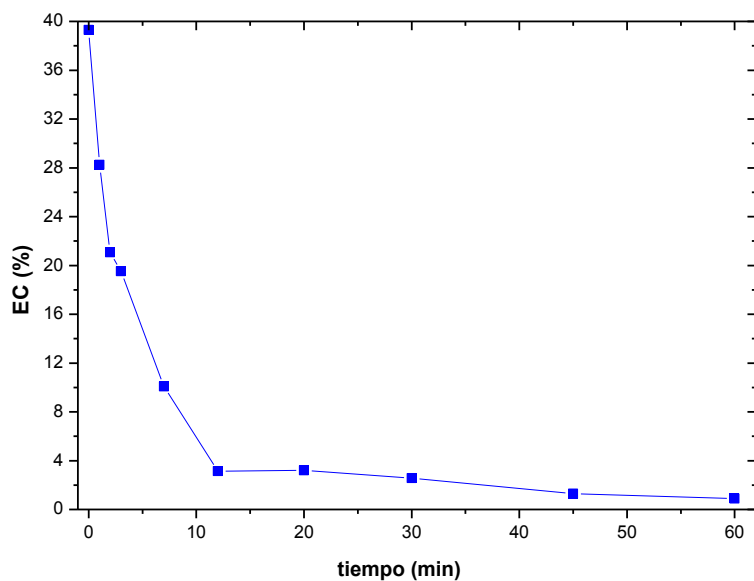


Figura 32 Eficiencia de corriente de remoción de 331 mg L⁻¹ de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 10 mM NaCl + 50 mM Na₂SO₄.

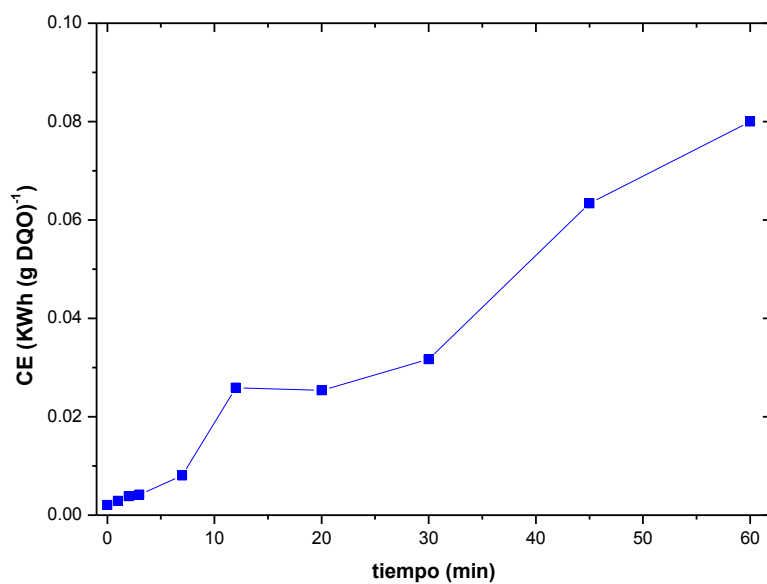


Figura 33 Consumo de energía de la remoción de 331 mg L⁻¹ de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 10 mM NaCl + 50 mM Na₂SO₄.

4.3.3.3 Determinación de ácidos carboxílicos.

La destrucción de compuestos aromáticos como los colorantes Violeta RL, Pardo DR, y Verde A, por lo general, genera ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta [204][17]. Para confirmar esto, se analizó la EOx de mezcla de colorantes, con $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, y pH 3, mediante HPLC de exclusión iónica. Los ácidos Maleico,

Oxálico y Oxámico se detectaron mediante dicha técnica (Figura 34). El ácido Maleico se forma a partir de la destrucción de los anillos bencénico y naftalénico, convirtiéndose posteriormente en ácido oxálico. El ácido Oxámico procede de la degradación de N-derivados. Los ácidos Oxálico y Oxámico pueden ser directamente oxidados a CO_2 [35][205].

La Figura 34 muestra la continua acumulación de los ácidos Maleico y Oxámico, hasta cantidades de 0.23 y 0.24 mM, respectivamente, luego de 100 min de electrólisis. Por su parte, el ácido Oxálico se acumuló en una mayor cantidad, 1.80 mM a los 60 min , pero, fue removido a los 100 min. La gran estabilidad de los ácidos Maleico y Oxámico imposibilitan la completa mineralización de la mezcla de colorantes mediante EOx.

4.4 ELECTRÓLISIS DE COLORANTES DE LA INDUSTRIA DE LA CURTIDURÍA EN UN REACTOR FM01-LC.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la degradación electroquímica de los colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR, mediante EOx utilizando como ánodo BDD y Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅; y, electro-Fenton (BDD/BDD). En los ensayos se emplearon 2 velocidades de flujo de 12 L min⁻¹, y 7.5 L min⁻¹, para analizar su influencia en la decoloración de los colorantes industriales. La velocidad de flujo se relaciona directamente con el transporte de masa de los reactivos a la superficie del ánodo [168].

4.4.1 ELECTRO-OXIDACIÓN DE COLORANTES INDUSTRIALES.

En estos experimentos se empleó como electrolito soporte 10 mM de NaCl + 50 mM de Na₂SO₄, y un pH de 3.

4.4.1.1 EOx de Violeta RL.

Como se observa en la Figura 34 se analizaron 2 densidades de corriente (50 y 25 mA cm⁻²) y 2 velocidades de flujo (12 y 7.5 L min⁻¹); en todas las electrolisis, con estas condiciones, se alcanzó el 100 % de remoción de color. Sin embargo, se observa una tendencia en cuanto a la velocidad de flujo, a mayor caudal menor velocidad de decoloración. Tal como se observa en la Tabla 18, con una densidad de corriente (j) de 50 mA cm⁻² y 12 L min⁻¹ se tiene $k_{\text{decoloración}} = 0.1743 \text{ min}^{-1}$ y con igual j , y caudal de 7.5 L min⁻¹ se obtuvo 0.1807 min⁻¹, esto indica que, la hidrodinámica es un factor que incide en la oxidación del colorante Violeta RL. Con una velocidad de flujo de 7.5 L min⁻¹ se mejora el transporte de masa hacia el electrodo de trabajo.

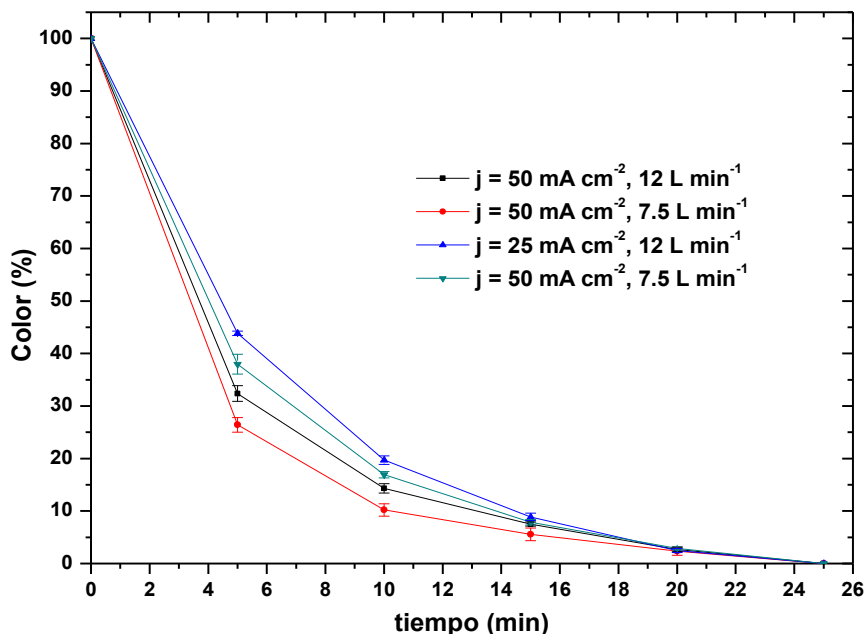


Figura 34 Remoción de color de 80 mg L^{-1} de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y 25 mA cm^{-2} ; y velocidades de flujo de 12 L min^{-1} y 7.5 L min^{-1} .

Tabla 18 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L^{-1} de Violeta RL, a pH 3, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y 25 mA cm^{-2} ; y velocidades de flujo de 12 L min^{-1} y 7.5 L min^{-1} .

Condiciones de electrólisis	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
(■) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}, 12 \text{ L min}^{-1}$	0.1743	0.992
(♦) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}, 7.5 \text{ L min}^{-1}$	0.1807	0.980
(▲) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}, 12 \text{ L min}^{-1}$	0.1797	0.990
(▼) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}, 7.5 \text{ L min}^{-1}$	0.1734	0.999

4.4.1.2 EOx de mezcla de colorantes.

En la Figura 35 se puede observar la remoción de color de la mezcla de colorantes Violeta RL, Verde A, y Pardo DR (80 mg L^{-1} de cada colorante), con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y velocidad de flujo de 7.5 L min^{-1} . La remoción del 100% ocurre en los primeros 50 minutos de

electrólisis, evidenciando el gran poder oxidativo de los $\bullet\text{OH}$ y especies activas de Cloro para eliminar los productos de la oxidación de los colorantes.

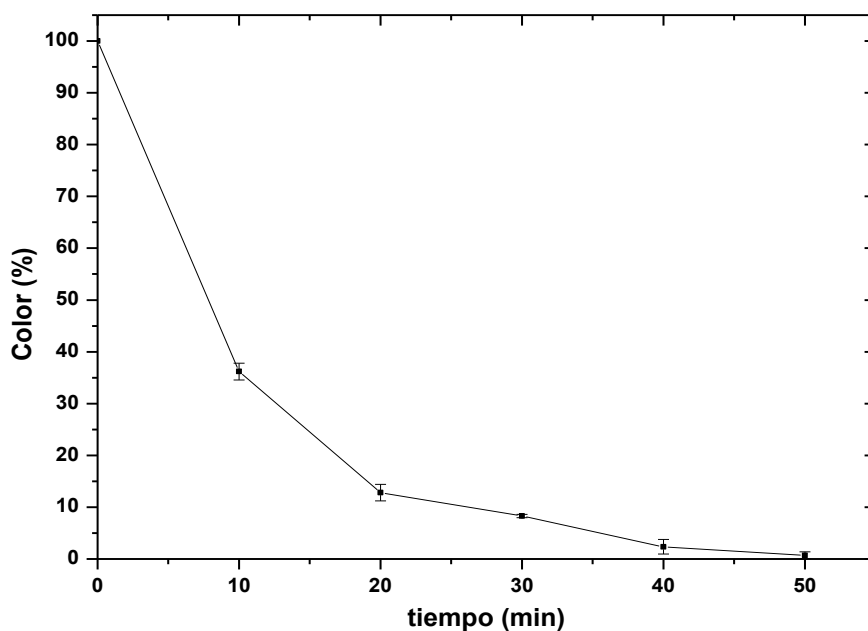


Figura 35 Remoción de color de 240 mg L^{-1} de mezcla de colorantes, a pH 3, con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, y velocidad de flujo de 7.5 L min^{-1} .

La Figura 36 indica la remoción de DQO de la mezcla de colorantes (335 mg L^{-1}), con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ y velocidad de flujo de 7.5 L min^{-1} . La remoción del 95% de DQO ocurre en los primeros 80 minutos de ensayo, sin embargo, la gran estabilidad de ácidos carboxílicos de cadena corta y compuestos intermediarios imposibilitan la completa mineralización de la mezcla de colorantes.

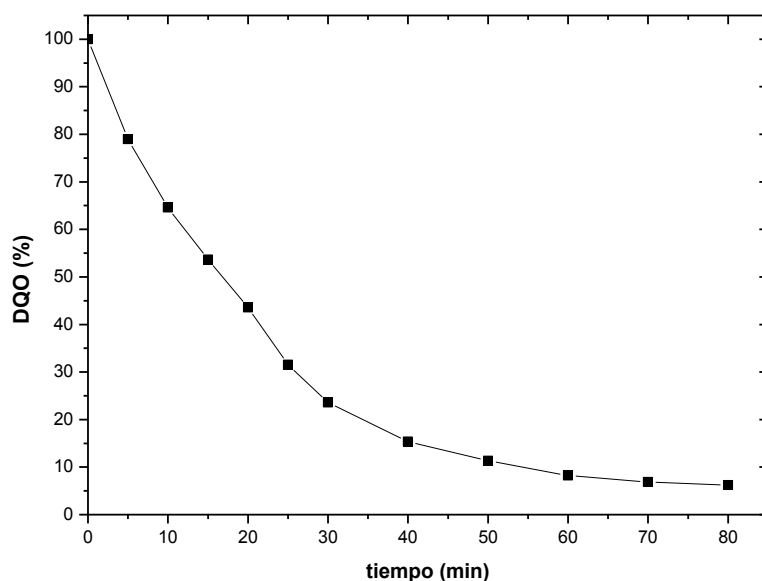


Figura 36 Remoción de 335 mg L^{-1} de DQO mediante EOx, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$.

4.4.2 ELECTRO-FENTON (BDD/BDD) Y EOx (BDD) DE COLORANTES INDUSTRIALES.

4.4.2.1 Electro-Fenton (BDD/BDD) y EOx (BDD) de Violeta RL.

En este apartado se analiza la EOx de Violeta RL con ánodos de BDD y $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$; y electro-Fenton empleando como ánodo BDD. Este estudio se realizó con el objetivo de analizar el comportamiento de diferentes POAs y electrodos en el tratamiento de soluciones de colorantes industriales.

En la Figura 37 se muestra la electrolisis de 80 mg L^{-1} de Violeta RL mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF (BDD/BDD). Los ensayos se realizaron con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ para la EOx, y $50 \text{ mM de Na}_2\text{SO}_4$ en EF (BDD) y EOx (BDD); $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3; y una velocidad de flujo de 7.5 L min^{-1} . En los tres POAs se logra el 100% de la decoloración, pero, en diferente tiempo de electrólisis. La EOx empleando el electrodo DSA alcanza el 90% de decoloración en los primeros 10 minutos, mientras que, la EOx (BDD) y el EF tan solo logran el 50 y 60 % de decoloración, respectivamente, Esto marca una tendencia de un mayor poder oxidativo de la EOx (DSA), debido a que, las especies electro-

generadas de $\bullet\text{OH}$ y Cloro activo se generan en suficiente cantidad para decolorar la concentración inicial del colorante.

La Tabla 19 resume las constantes de decoloración ($k_{\text{decoloración}}$) obtenidas en cada POA. La cinética corresponde a una reacción de pseudo primer orden, en donde, el valor de $k_{\text{decoloración}}$ para EOx (DSA) muestra una velocidad de decoloración superior a EOx (BDD) y EF.

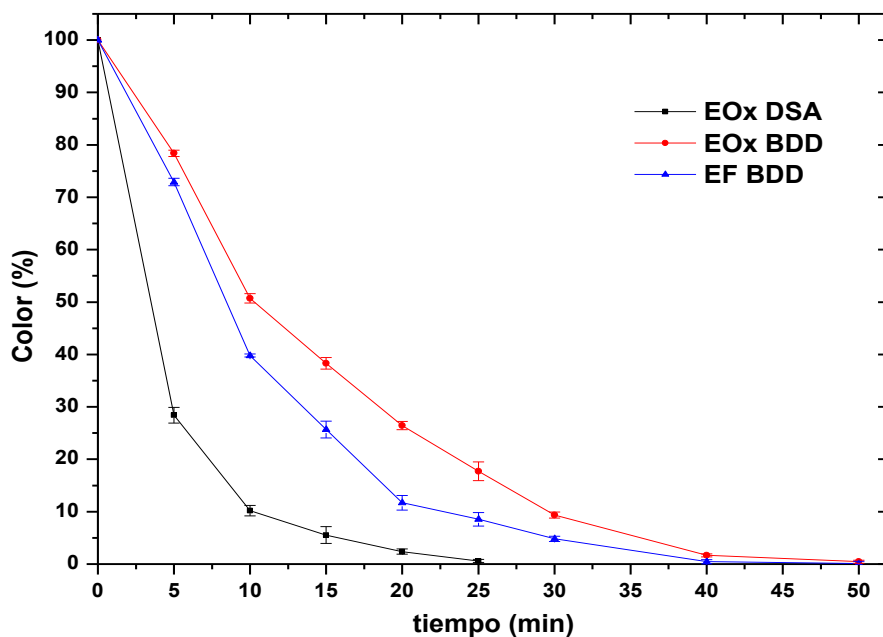


Figura 37 Remoción de 80 mg L^{-1} de Violeta RL mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min^{-1} de velocidad de flujo.

Tabla 19 Constantes cinéticas de decoloración de 80 mg L^{-1} de Violeta RL mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min^{-1} de velocidad de flujo.

POA	$k_{\text{decoloración}}$ (min^{-1})	R^2
(■) EOx DSA	0.1922	0.987
(♦) EOx BDD	0.1048	0.957
(▼) EF BDD	0.1368	0.971

4.4.2.2 Electro-Fenton (BDD/BDD) y EOx (BDD) de mezcla de colorantes.

La Figura 38 presenta la electrólisis de la mezcla de Violeta RL, Verde A, y Pardo DR (240 mg L^{-1}), mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF (BDD/BDD). Los ensayos se realizaron con electrolito soporte de $10 \text{ mM NaCl} + 50 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$, y $50 \text{ mM de Na}_2\text{SO}_4$; $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3; y una velocidad de flujo de 7.5 L min^{-1} .

El color se eliminó en un 100% en los tres POAs, y la rapidez de decoloración aumenta según la secuencia EOx (DSA) > EF (BDD) > EOx (BDD). La Tabla 20 muestra los valores de k de decoloración de 0.0953 , 0.0426 , y 0.0434 min^{-1} , con valores de $R^2 > 0.95$. La decoloración total de la mezcla y el valor más alto de k en la EOx (DSA), se puede atribuir a la generación constante de DSA($\bullet\text{OH}$) y cloro activo [206].

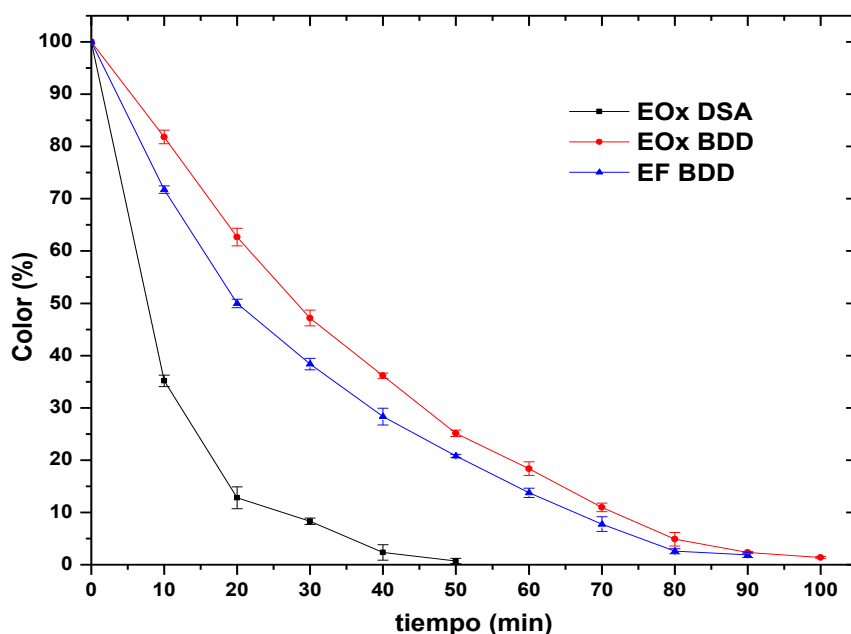


Figura 38 Remoción de 240 mg L^{-1} de mezcla de colorantes mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min^{-1} de velocidad de flujo.

Tabla 20 Constantes cinéticas de decoloración de 240 mg L⁻¹ de mezcla de colorantes mediante EOx (DSA), EOx (BDD), y EF, con $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, pH 3, y 7.5 L min⁻¹ de velocidad de flujo.

POA	k_{decoloración} (min⁻¹)	R²
(■) EOx DSA	0.0953	0.987
(♦) EOx BDD	0.0426	0.950
(▼) EF BDD	0.0434	0.954

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES.

Las placas de titanio fueron recubiertas satisfactoriamente con una mezcla de IrO_2 , SnO_2 , y Sb_2O_5 mediante el método de Pechini. El análisis SEM-EDS y Difracción de Rayos X de los dos electrodos sintetizados (E1 y E2), muestran un recubrimiento regular con algunas imperfecciones y pequeñas grietas que aumentan el área electroactiva.

Las pruebas de voltamperometría cíclica y determinación de $\bullet\text{OH}$, revelan una gran electro-actividad del electrodo E2. Mientras que, el test de vida acelerada a 1000 mA cm^{-2} indica que, el ánodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ puede alcanzar una vida útil de 14.2 años.

El gran poder oxidativo del electrodo DSA($\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) para la decoloración individual y en mezcla de soluciones de Violeta RL, Verde A, y Pardo DR, se debe a la gran producción de DSA($\bullet\text{OH}$) y especies de cloro activo. La decoloración se intensificó en este orden: Pardo DR < Verde A < Violeta RL. El mismo orden de decoloración se observa con el aumento de la densidad de corriente de 25 a 50 mA cm^{-2} , con una cinética de pseudo primer orden. La decoloración de la mezcla sigue un similar comportamiento, se alcanza un 100% de decoloración y un 90% de disminución de DQO, en 60 minutos.

Los ácidos Oxálico, Maleico y Oxámico se identificaron como producto final de electrólisis, los cuales por su gran estabilidad no permiten una mineralización total de los compuestos orgánicos.

5.2 RECOMENDACIONES.

Examinar la posibilidad de trabajar con electrodos de una mayor área electroactiva y generación de especies oxidantes.

5.3 ARTÍCULOS PUBLICADOS Y EVENTOS.

5.3.1 ARTÍCULOS.

Electrochemical abatement of atrazine solutions using an undivided stirred tank cell with pt or BDD anode, **Nelson P Bravo-Yumi**, Patricio Espinoza-Montero, Enric Brillas, Juan M Peralta-Hernández. J. Mex. Chem. Soc. 62 (2018).

Synthesis and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/SnO₂-IrO₂ anodes toward efficient degradation tannery dyes by in situ generated oxidizing species. **Nelson Bravo-Yumi**, Patricio, Espinoza-Montero, Alain Picos-Benítez, Ricardo Navarro-Mendoza, Enric Brillas, Juan M Peralta-Hernández. Electrochim. Acta. (2020) 136904.

Comparison and statistical analysis wastewater degradation using different electrochemical processes. **Nelson Bravo-Yumi**, Tzayam Pérez-Segura, Martin A Pacheco-Álvarez, Alain Picos-Benitez, Oscar M Rodriguez-Narvaez, Juan M Peralta-Hernández. Chem Eng. Process (2020).

Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters, Oscar M Rodríguez-Narváez, Alain R Picos, **Nelson Bravo-Yumi**, Martín Pacheco-Alvarez, Carlos A Martínez-Huitle, Juan M Peralta-Hernández. Current Opinion in Electrochemistry. 29 (2021) 10080.

5.3.2 EVENTOS.

XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Degradación de la mezcla de colorantes de la industria de la curtiduría mediante POAs. **Nelson Bravo-Yumi**, Tzayam Pérez-Segura, Juan M Peralta-Hernández. Octubre de 2020.

XLI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Preparation of Sb-Doped Ti/Ir-Sn Electrodes for Tannery Dye Degradation by Means Hydroxyl Radicals. **Nelson Bravo-Yumi**, Tzayam Pérez-Segura, Juan M Peralta-Hernández. 22 al 24 de octubre de 2020.

6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M.A. Sandoval, N. Zúñiga-Mallea, L.C. Espinoza, J. Vidal, P. Jara-Ulloa, R. Salazar, Decolorization and Degradation of a Mixture of Industrial Azo Dyes by Anodic Oxidation Using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ (DSA-Cl₂) Electrode, *ChemistrySelect*. 4 (2019) 13856–13866. <https://doi.org/10.1002/slct.201903150>.
- [2] S. Garcia-segura, J.D. Ocon, M. Nan, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2017) 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.
- [3] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA® anodes, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.032>.
- [4] S. Alcocer, A. Picos, A.R. Uribe, T. Pérez, J.M. Peralta-Hernández, Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor, *Chemosphere*. 205 (2018) 682–689. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.155>.
- [5] S.O. Ganiyu, S. Sable, M. Gamal El-Din, Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway, *Chem. Eng. J.* 429 (2022) 132492. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132492>.
- [6] M. Cocha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, D. Vione, Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, *Chem. Eng. J.* 414 (2021) 128668. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128668>.
- [7] A. Thiam, I. Sirés, E. Brillas, Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton, *Water Res.* 81 (2015) 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.057>.

- [8] R. Salazar, S. Garcia-Segura, M.S. Ureta-Zañartu, E. Brillas, Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 6371–6379. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.021>.
- [9] T.X.H. Le, T. Van Nguyen, Z.A. Yacouba, L. Zoungrana, F. Avril, E. Petit, J. Mendret, V. Bonniol, M. Bechelany, S. Lacour, G. Lesage, M. Cretin, Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: Toward an optimization of Electro-Fenton treatment, *Chemosphere.* 161 (2016) 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.108>.
- [10] V. Khandegar, A.K. Saroha, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review, *J. Environ. Manage.* 128 (2013) 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.
- [11] G. Durai, M. Rajasimman, Biological treatment of tannery wastewater - A review, *J. Environ. Sci. Technol.* 4 (2011) 1–17. <https://doi.org/10.3923/jest.2011.1.17>.
- [12] P. Tamilchelvan, S. Mohan, Anaerobic digestion treatment of tannery waste water, in: 2013 Int. Conf. Curr. Trends Eng. Technol. ICCTET 2013, 2013: pp. 152–156. <https://doi.org/10.1109/ICCTET.2013.66759032>.
- [13] R.P.R.L. Singh, P.K. Singh, R.P.R.L. Singh, Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes - A review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 104 (2015) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.027>.
- [14] Y. di Chen, X. Duan, X. Zhou, R. Wang, S. Wang, N. qi Ren, S.H. Ho, Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 128207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>.
- [15] M. Kurian, Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Clean. Eng. Technol.* 2 (2021) 100090. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090>.
- [16] F.F. Rivera, C.P. De León, J.L. Nava, F.C. Walsh, The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications, *Electrochim. Acta.* 163 (2015) 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.179>.

- [17] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.
- [18] C. Amor, J.R. Fernandes, M.S. Lucas, J.A. Peres, Hydroxyl and sulfate radical advanced oxidation processes: Application to an agro-industrial wastewater, *Environ. Technol. Innov.* 21 (2021) 101183. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101183>.
- [19] M.O. Pacheco-álvarez, O.M. Rodríguez-Narváez, K. Wrobel, R. Navarro-Mendoza, J.L. Nava-Montes de Oca, J.M. Peralta-Hernández, Improvement of the degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/BDD composite electrode to promote electrochemical and photoelectro-oxidation processes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11549–11567. <https://doi.org/10.20964/2018.12.70>.
- [20] S. Garcia-Segura, Á.S. Lima, E.B. Cavalcanti, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell, *Electrochim. Acta.* 198 (2016) 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.057>.
- [21] M.A. Oturan, Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25 (2021) 100925. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>.
- [22] F. Sopaj, N. Oturan, J. Pinson, F. Podvorica, M.A. Oturan, Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.035>.
- [23] R. de Mello, M.A. Rodrigo, A.J. Motheo, Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA®-Cl₂, *Chemosphere.* 273 (2021) 129696. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129696>.

- [24] G. Singh, S.K. Kaushik, S. Mukherji, Revelations of an overt water contamination, *Med. J. Armed Forces India.* 73 (2017) 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.mjafi.2016.08.013>.
- [25] M. Mokarram, A. Saber, V. Sheykhi, Effects of heavy metal contamination on river water quality due to release of industrial effluents, *J. Clean. Prod.* 277 (2020) 123380. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123380>.
- [26] S. Muhammad, K. Ahmad, Heavy metal contamination in water and fish of the Hunza River and its tributaries in Gilgit–Baltistan: Evaluation of potential risks and provenance, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101159. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101159>.
- [27] A.C. Mulder, E. Franz, S. de Rijk, M.A.J. Versluis, C. Coipan, R. Buij, G. Müskens, M. Koene, R. Pijnacker, B. Duim, L. van der G. van Bloois, K. Veldman, J.A. Wagenaar, A.L. Zomer, F.M. Schets, H. Blaak, L. Mughini-Gras, Tracing the animal sources of surface water contamination with *Campylobacter jejuni* and *Campylobacter coli*, *Water Res.* 187 (2020) 116421. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116421>.
- [28] L. Liu, Z. Chen, J. Zhang, D. Shan, Y. Wu, L. Bai, B. Wang, Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review, *J. Water Process Eng.* 42 (2021) 102122. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102122>.
- [29] A. Fouda, S.E.-D. Hassan, M.A. Abdel-Rahman, M.M.S. Farag, A. Shehaldeen, A.A. Mohamed, S.M. Alsharif, E. Saied, S.A. Moghanim, M.S. Azab, Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (α -Fe₂O₃) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles, *Curr. Res. Biotechnol.* 3 (2021) 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2021.01.004>.
- [30] A. Cruz-Rizo, S. Gutiérrez-Granados, R. Salazar, J.M. Peralta-Hernández, Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes, *Sep. Purif. Technol.* 172 (2017) 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.029>.

- [31] M.O.A. Pacheco-álvarez, A. Picos, T. Pérez-segura, J.M. Peralta-hernández, Proposal for highly efficient electrochemical discoloration and degradation of azo dyes with parallel arrangement electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 838 (2019) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.004>.
- [32] S. Jallouli, A. Wali, A. Buonerba, T. Zarra, V. Belgiorno, V. Naddeo, M. Ksibi, Efficient and sustainable treatment of tannery wastewater by a sequential electrocoagulation-UV photolytic process, *J. Water Process Eng.* 38 (2020) 101642. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101642>.
- [33] S. Fang, G. Feng, Y. Guo, W. Chen, H. Qian, Synthesis and application of urethane-containing azo disperse dyes on polyamide fabrics, *Dye. Pigment.* 176 (2020) 108225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108225>.
- [34] G. Tereucan, S. Ercoli, P. Cornejo, P. Winterhalter, B. Contreras, A. Ruiz, Stability of antioxidant compounds and activities of a natural dye from coloured-flesh potatoes in dairy foods, *Lwt.* 144 (2021) 111252. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111252>.
- [35] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [36] Z.M. Şenol, N. Gürsoy, S. Şimşek, A. Özer, N. Karakuş, Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads, *Int. J. Biol. Macromol.* 148 (2020) 635–646. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.166>.
- [37] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon.* 6 (2020) e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [38] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Sci. Total Environ.* 717 (2020) 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [39] R. Gester, A. Torres, C. Bistafa, R.S. Araújo, T.A. da Silva, V. Manzoni,

- Theoretical study of a recently synthesized azo dyes useful for OLEDs, *Mater. Lett.* 280 (2020) 128535. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128535>.
- [40] V. Selvaraj, T. Swarna Karthika, C. Mansiya, M. Alagar, An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications, *J. Mol. Struct.* 1224 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>.
- [41] H. Zhang, J. Wang, K. Xie, L. Pei, A. Hou, Synthesis of novel green reactive dyes and relationship between their structures and printing properties, *Dye. Pigment.* 174 (2020) 108079. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108079>.
- [42] C. Zhang, H. Chen, G. Xue, Y. Liu, S. Chen, C. Jia, A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment, *J. Clean. Prod.* 321 (2021) 128971. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128971>.
- [43] E.O.M. Rufchahi, A.G. Gilani, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new azo disperse dyes derived from 4-hydroxybenzo[h]quinolin-2-(1H)-one as a new synthesized enol type coupling component, *Dye. Pigment.* 95 (2012) 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.06.008>.
- [44] M. Dissanayake, N. Liyanage, C. Herath, S. Rathnayake, E.Y. Fernando, Mineralization of persistent azo dye pollutants by a microaerophilic tropical lake sediment mixed bacterial consortium, *Environ. Adv.* 3 (2021) 100038. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100038>.
- [45] A. Maroudas, P.K. Pandis, A. Chatzopoulou, L.R. Davellas, G. Sourkouni, C. Argirusis, Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction, *Ultrason. Sonochem.* 71 (2021) 105367. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105367>.
- [46] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review, *Reg. Stud. Mar. Sci.* 45 (2021) 101802. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- [47] M.H. Cui, W.Z. Liu, Z.E. Tang, D. Cui, Recent advancements in azo dye decolorization in bio-electrochemical systems (BESs): Insights into

- decolorization mechanism and practical application, *Water Res.* 203 (2021) 117512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117512>.
- [48] A. Serrano-Martínez, M.T. Mercader-Ros, I. Martínez-Alcalá, C. Lucas-Abellán, J.A. Gabaldón, V.M. Gómez-López, Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light, *J. Water Process Eng.* 37 (2020) 101530. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101530>.
- [49] H. Pan, J. Feng, G.X. He, C.E. Cerniglia, H. Chen, Evaluation of impact of exposure of Sudan azo dyes and their metabolites on human intestinal bacteria, *Anaerobe.* 18 (2012) 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2012.05.002>.
- [50] D.A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 1193–1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>.
- [51] H. Xu, T.M. Heinze, D.D. Paine, C.E. Cerniglia, H. Chen, Sudan azo dyes and Para Red degradation by prevalent bacteria of the human gastrointestinal tract, *Anaerobe.* 16 (2010) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2009.06.007>.
- [52] M.O.A. Pacheco-Álvarez, A. Picos, T. Pérez-Segura, J.M. Peralta-Hernández, Proposal for highly efficient electrochemical discoloration and degradation of azo dyes with parallel arrangement electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 838 (2019) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.004>.
- [53] M.J. Chan-Bacab, P. Sanmartín, J.C. Camacho-Chab, K.B. Palomo-Ascanio, H.E. Huitz-Quimé, B.O. Ortega-Morales, Characterization and dyeing potential of colorant-bearing plants of the Mayan area in Yucatan Peninsula, Mexico, *J. Clean. Prod.* 91 (2015) 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.004>.
- [54] A. Reyes-Serrano, J.E. López-Alejo, M.A. Hernández-Cortázar, I. Elizalde, Removing contaminants from tannery wastewater by chemical precipitation using CaO and Ca(OH)₂, *Chinese J. Chem. Eng.* 28 (2020) 1107–1111.

- <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.023>.
- [55] C. Ji, Y. Fan, L. Zhao, Review on biological degradation of mycotoxins, *Anim. Nutr.* 2 (2016) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2016.07.003>.
- [56] C.A. Igwegbe, O.D. Onukwuli, J.O. Ighalo, C.J. Umembamalu, Electrocoagulation-flocculation of aquaculture effluent using hybrid iron and aluminium electrodes: A comparative study, *Chem. Eng. J. Adv.* 6 (2021) 100107. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100107>.
- [57] B. Özyurt, Ş. Camcioğlu, Applications of Combined Electrocoagulation and Electrooxidation Treatment to Industrial Wastewaters, *Wastewater Water Qual.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.75460>.
- [58] F.E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. Ait Akbour, P.V. Nidheesh, M. Hamdani, An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes, *J. Water Process Eng.* 41 (2021) 102040. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102040>.
- [59] N. Barhoumi, H. Olvera-vargas, N. Oturan, D. Huguenot, *Applied Catalysis B: Environmental Kinetics of oxidative degradation / mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite*, "Applied Catal. B, Environ." 209 (2017) 637–647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.034>.
- [60] T.R. Waghmode, M.B. Kurade, R.T. Sapkal, C.H. Bhosale, B.H. Jeon, S.P. Govindwar, Sequential photocatalysis and biological treatment for the enhanced degradation of the persistent azo dye methyl red, *J. Hazard. Mater.* 371 (2019) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.004>.
- [61] G. Lofrano, S. Meriç, G.E. Zengin, D. Orhon, Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 265–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>.
- [62] E. Isarain-Chávez, C. De La Rosa, L.A. Godínez, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Comparative study of electrochemical water treatment processes

- for a tannery wastewater effluent, *J. Electroanal. Chem.* 713 (2014) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.016>.
- [63] A. Giwa, A. Yusuf, H.A. Balogun, N.S. Sambudi, M.R. Bilad, I. Adeyemi, S. Chakraborty, S. Curcio, Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review, *Process Saf. Environ. Prot.* 146 (2021) 220–256. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.015>.
- [64] C. Ramírez, A. Saldaña, B. Hernández, R. Acero, R. Guerra, S. Garcia-Segura, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.010>.
- [65] D.S.M. Kamal Mohamed, V. Perumal, Removal of pesticides from wastewater by electrochemical methods A comparative approach, 2011.
- [66] A.A. Elbatea, S.A. Nosier, A.A. Zatout, I. Hassan, G.H. Sedahmed, M.H. Abdel-Aziz, M.A. El-Naggar, Removal of reactive red 195 from dyeing wastewater using electro-Fenton process in a cell with oxygen sparged fixed bed electrodes, *J. Water Process Eng.* 41 (2021) 102042. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102042>.
- [67] E.P. Rivero, P. Granados, F.F. Rivera, M. Cruz, I. González, Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 3042–3049. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.01.030>.
- [68] T. Pérez, M.I. León, J.L. Nava, Numerical simulation of current distribution along the boron-doped diamond anode of a filter-press-type FM01-LC reactor during the oxidation of water, *J. Electroanal. Chem.* 707 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.08.014>.
- [69] N. Borràs, R. Oliver, C. Arias, E. Brillas, Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 6613–6621. <https://doi.org/10.1021/jp1035647>.

- [70] A. Brink, C. Sheridan, K. Harding, Combined biological and advanced oxidation processes for paper and pulp effluent treatment, *South African J. Chem. Eng.* 25 (2018) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2018.04.002>.
- [71] F.D. Castro, J.P. Bassin, M. Dezotti, Treatment of a simulated textile wastewater containing the Reactive Orange 16 azo dye by a combination of ozonation and moving-bed biofilm reactor: evaluating the performance, toxicity, and oxidation by-products., *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24 (2017) 6307–6316. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7119-x>.
- [72] A. Bedolla-Guzman, R. Feria-Reyes, S. Gutierrez-Granados, J.M. Peralta-Hernández, Decolorization and degradation of reactive yellow HF aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 12506–12514. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7286-9>.
- [73] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [74] W. Calzadilla, L.C. Espinoza, M.S. Diaz-Cruz, A. Sunyer, M. Aranda, C. Peña-Farfal, R. Salazar, Simultaneous degradation of 30 pharmaceuticals by anodic oxidation: Main intermediaries and by-products, *Chemosphere.* 269 (2021) 128753. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128753>.
- [75] Y. Jiang, H. Zhao, J. Liang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, Q. Liu, S. Lu, A.M. Asiri, Z. Gong, X. Sun, Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review, *Electrochem. Commun.* 123 (2021) 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.
- [76] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *Water Res.* 45 (2011) 2975–2984. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.017>.

- [77] A. Li, J. Weng, X. Yan, H. Li, H. Shi, X. Wu, Electrochemical oxidation of acid orange 74 using Ru, IrO₂, PbO₂, and boron doped diamond anodes: Direct and indirect oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 898 (2021) 115622. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115622>.
- [78] Y.J. Liu, C.Y. Hu, S.L. Lo, Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes, *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 592–605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.037>.
- [79] J. Wang, T. Zheng, H. Liu, G. Wang, Y. Zhang, C. Cai, Direct and indirect electrochemical oxidation of ethanethiol on grey cast iron anode in alkaline solution, *Electrochim. Acta.* 356 (2020) 136706. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136706>.
- [80] J.D. García-Espinoza, P. Mijaylova-Nacheva, M. Avilés-Flores, Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity, *Chemosphere.* 192 (2018) 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.147>.
- [81] S. Garcia-Segura, J. Keller, E. Brillas, J. Radjenovic, Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 551–557. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.
- [82] A. Thiam, R. Salazar, E. Brillas, I. Sirés, Electrochemical advanced oxidation of carbofuran in aqueous sulfate and/or chloride media using a flow cell with a RuO₂-based anode and an air-diffusion cathode at pre-pilot scale, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.137>.
- [83] D. Rosestolato, J. Fregoni, S. Ferro, A. De Battisti, Influence of the nature of the electrode material and process variables on the kinetics of the chlorine evolution reaction. the case of IrO₂-based electrocatalysts, *Electrochim. Acta.* 139 (2014) 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.037>.
- [84] S. Neodo, D. Rosestolato, S. Ferro, A. De Battisti, On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate, *Electrochim. Acta.* 80 (2012)

- 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.017>.
- [85] J. Radjenovic, D.L. Sedlak, Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 11292–11302. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>.
- [86] R.E. Palma-Goyes, J. Vazquez-Arenas, R.A. Torres-Palma, C. Ostos, F. Ferraro, I. González, The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ anodes in a filter-press FM01-LC reactor, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 735–744. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.037>.
- [87] J.P. d. P. Barreto, K.C. d. F. Araujo, D.M. de Araujo, C.A. Martinez-Huitle, Effect of sp³/sp² Ratio on Boron Doped Diamond Films for Producing Persulfate, *ECS Electrochem. Lett.* 4 (2015) E9–E11. <https://doi.org/10.1149/2.0061512eel>.
- [88] A. Sánchez, J. Llanos, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, On the applications of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.022>.
- [89] S. Velazquez-Peña, C. Sáez, P. Cañizares, I. Linares-Hernández, V. Martínez-Miranda, C. Barrera-Díaz, M.A. Rodrigo, Production of oxidants via electrolysis of carbonate solutions with conductive-diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 230 (2013) 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.078>.
- [90] A. Kuleyin, A. Gök, F. Akbal, Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104782>.
- [91] D. Clematis, M. Panizza, Electro-Fenton, solar photoelectro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton: Degradation of Erythrosine B dye solution, *Chemosphere.* 270 (2021) 129480. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129480>.
- [92] T. Harrington, D. Pletcher, The Removal of Low Levels of Organics from

- Aqueous Solutions Using Fe(II) and Hydrogen Peroxide Formed In Situ at Gas Diffusion Electrodes , *J. Electrochem. Soc.* 146 (2019) 2983–2989. <https://doi.org/10.1149/1.1392039>.
- [93] N.T. Dung, L.T. Duong, N.T. Hoa, V.D. Thao, L.V. Ngan, N.N. Huy, A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine in water using CoFe₂O₄/carbon felt cathode, *Chemosphere*. 287 (2022) 132141. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132141>.
- [94] B. Ramírez-Pereda, A. Álvarez-Gallegos, J.G. Rangel-Peraza, Y.A. Bustos-Terrones, Kinetics of Acid Orange 7 oxidation by using carbon fiber and reticulated vitreous carbon in an electro-Fenton process, *J. Environ. Manage.* 213 (2018) 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.022>.
- [95] B. Ma, W. Lv, J. Li, C. Yang, Q. Tang, D. Wang, Promotion removal of aniline with electro-Fenton processes utilizing carbon nanotube 3D morphology modification of an Ag-loaded copper foam cathode, *J. Water Process Eng.* 43 (2021) 102295. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102295>.
- [96] Z. Wang, M. Liu, F. Xiao, G. Postole, H. Zhao, G. Zhao, Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment-review, *Chinese Chem. Lett.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.044>.
- [97] M. Zhou, M.A. Oturan, *Electro-Fenton: New Trends and Scale-Up*, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6406-7>.
- [98] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, Textile wastewater treatment by electro-fenton process in batch and continuous modes, *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste.* 19 (2015) 4014038. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000254](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000254).
- [99] A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J.M. Peralta-Hernández, S. Gutiérrez-Granados, E. Brillas, Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye, *Electrochim. Acta.* 206 (2016) 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.166>.

- [100] E. Brillas, S. Garcia-Segura, Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule, *Sep. Purif. Technol.* 237 (2020) 116337. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116337>.
- [101] M. Malakootian, A. Moridi, Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions, *Process Saf. Environ. Prot.* 111 (2017) 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.008>.
- [102] E. Brillas, Fenton-Electrochemical Treatment of Wastewaters for the Oxidation of Organic Pollutants Using BDD, *Synth. Diam. Film. Prep. Electrochem. Charact. Appl.* (2011) 405–435. <https://doi.org/10.1002/9781118062364.ch17>.
- [103] D. Kubo, Y. Kawase, Hydroxyl radical generation in electro-Fenton process with in situ electro-chemical production of Fenton reagents by gas-diffusion-electrode cathode and sacrificial iron anode, *J. Clean. Prod.* 203 (2018) 685–695. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.231>.
- [104] N.P. Bravo-Yumi, P. Espinoza-Montero, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Electrochemical abatement of atrazine solutions using an undivided stirred tank cell with pt or BDD anode, *J. Mex. Chem. Soc.* 62 (2018). <https://doi.org/10.29356/jmcs.v62i2.367>.
- [105] B. Bouzayani, E. Bocos, S.C. Elaoud, M. Pazos, M.Á. Sanromán, E. González-Romero, An effective electroanalytical approach for the monitoring of electroactive dyes and intermediate products formed in electro-Fenton treatment, *J. Electroanal. Chem.* 808 (2018) 403–411. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.035>.
- [106] M.D.N. Ramos, C.S. Santana, C.C.V. Velloso, A.H.M. da Silva, F. Magalhães, A. Aguiar, A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes, *Process Saf. Environ. Prot.* 155 (2021) 366–386. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.029>.
- [107] A. Cruz del Álamo, R. Zou, M.I. Pariente, R. Molina, F. Martínez, Y. Zhang,

- Catalytic activity of LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O₃ perovskite at circumneutral/basic pH conditions in electro-Fenton processes, *Catal. Today*. 361 (2021) 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.027>.
- [108] S. Midassi, A. Bedoui, N. Bensalah, Efficient degradation of chloroquine drug by electro-Fenton oxidation: Effects of operating conditions and degradation mechanism, *Chemosphere*. 260 (2020) 127558. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127558>.
- [109] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 382–394. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.016>.
- [110] G. Matyszczyk, A. Sędkowska, S. Kuś, Comparative degradation of Metanil Yellow in the electro-Fenton process with different catalysts: A simplified kinetic model study, *Dye. Pigment.* 174 (2020) 108076. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108076>.
- [111] N. Oturan, E. Brillas, M. Oturan, Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10311-011-0337-z>.
- [112] F. Ghanbari, M. Moradi, A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 499–506. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.018>.
- [113] O. Ganzenko, C. Trelu, N. Oturan, D. Huguenot, Y. Péchaud, E.D. van Hullebusch, M.A. Oturan, Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement, *Chemosphere*. 253 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126659>.
- [114] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, M.Á. Sanromán, Current advances

- and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review, *Chemosphere*. 201 (2018) 399–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.002>.
- [115] L.C. Almeida, S. Garcia-Segura, C. Arias, N. Bocchi, E. Brillas, Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process, *Chemosphere*. 89 (2012) 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.007>.
- [116] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, C.T. Aravindakumar, M.M.S. Paul, V.K. Sharma, M.A. Oturan, Electro-oxidation of the dye azure B: Kinetics, mechanism, and by-products, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8379–8386. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2772-4>.
- [117] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 877–890. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.023>.
- [118] R. Kunkel, M.M. Kovács, D. Müller, V.M. Schmidt, F. Simmat, J. Tübke, Electrochemical vanillin reduction in a plane parallel flow reactor: Characterization, modeling and process improvement, *Electrochim. Acta*. 391 (2021) 138923. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138923>.
- [119] M.A. Oturan, J.J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- [120] X. Lu, M. Ding, C. Zhang, W. Tang, Investigation on microstructure evolution and failure mechanism of boron doped diamond coated titanium electrode during accelerated life test, *Thin Solid Films*. 660 (2018) 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.039>.
- [121] N. Bravo-Yumi, P. Espinoza-Montero, A. Picos-Benítez, R. Navarro-

- Mendoza, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández, Synthesis and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/SnO₂-IrO₂ anodes toward efficient degradation tannery dyes by in situ generated oxidizing species, *Electrochim. Acta.* (2020) 136904. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136904>.
- [122] M.I. León, Z.G. Aguilar, J.L. Nava, Electrochemical combustion of indigo at ternary oxide coated titanium anodes, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 4 (2014). <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0061>.
- [123] Z.G. Aguilar, O. Coreño, M. Salazar, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava, Ti|Ir–Sn–Sb oxide anode: Service life and role of the acid sites content during water oxidation to hydroxyl radicals, *J. Electroanal. Chem.* 820 (2018) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.053>.
- [124] B.D. Soni, U.D. Patel, A. Agrawal, J.P. Ruparelia, Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation, *J. Water Process Eng.* 17 (2017) 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.009>.
- [125] R.K.B. Karlsson, A. Cornell, Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2982–3028. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>.
- [126] A.N. Subba Rao, V.T. Venkatarangaiah, Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 3197–3217. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2313-6>.
- [127] V. Krstić, B. Pešovski, Reviews the research on some dimensionally stable anodes (DSA) based on titanium, *Hydrometallurgy.* 185 (2019) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.018>.
- [128] W. Wu, Z.H. Huang, T.T. Lim, Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water, *Appl. Catal. A Gen.* 480 (2014) 58–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.035>.
- [129] A.I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical

- degradation of reactive dyes, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7282–7289. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.008>.
- [130] H. An, H. Cui, W. Zhang, J. Zhai, Y. Qian, X. Xie, Q. Li, Fabrication and electrochemical treatment application of a microstructured TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ anode in the degradation of C.I. Reactive Blue 194 (RB 194), *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.089>.
- [131] S.O. Ganiyu, N. Oturan, S. Raffy, M. Cretin, R. Esmilaire, E. van Hullebusch, G. Esposito, M.A. Oturan, Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin, *Water Res.* 106 (2016) 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.056>.
- [132] A. Baddouh, G.G. Bessegato, M.M. Rguiti, B. El Ibrahim, L. Bazzi, M. Hilali, M.V.B. Zanoni, Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 2041–2047. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.007>.
- [133] S. Chen, L. Zhou, T. Yang, Q. He, P. Zhou, P. He, F. Dong, H. Zhang, B. Jia, Thermal decomposition based fabrication of dimensionally stable Ti/SnO₂-RuO₂ anode for highly efficient electrocatalytic degradation of alizarin cyanin green, *Chemosphere.* 261 (2020) 128201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128201>.
- [134] D. Lim, Y. Kim, D. Nam, S. Hwang, S.E. Shim, S.H. Baeck, Influence of the Sb content in Ti/SnO₂-Sb electrodes on the electrocatalytic behaviour for the degradation of organic matter, *J. Clean. Prod.* 197 (2018) 1268–1274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.301>.
- [135] M. Moura, D.S. Pupo, L. Mirella, G. De Oliveira, S. Santos, K. Ivon, B. Eguiluz, G.R. Salazar-, Synthesis and characterization of ternary metallic oxide electrodes containing (SnO₂)₉₃ Sb₅ M₂ (M = Ce , ta , Bi , Gd) using an ionic liquid as the precursor solvent, *Chem. Eng. Commun.* 6445 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1680367>.
- [136] C.A. Martínez-Huitle, M. Panizza, Electrochemical oxidation of organic

- pollutants for wastewater treatment, *Curr. Opin. Electrochem.* 11 (2018) 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>.
- [137] J.R. Steter, E. Brillas, I. Sirés, On the selection of the anode material for the electrochemical removal of methylparaben from different aqueous media, *Electrochim. Acta.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.125>.
- [138] M. Moradi, Y. Vasseghian, A. Khataee, M. Kobya, H. Arabzade, E.N. Dragoi, Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.* 87 (2020) 18–39. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>.
- [139] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, I. González, MethodsX Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates, *MethodsX.* 5 (2018) 1613–1617. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020>.
- [140] S. Jie, X. Lin, Z. Chao, Z. Liu, Effective ternary copper-cerium-cobalt catalysts synthesized via a modified pechini method for selective oxidation of ethylbenzene, *Mater. Chem. Phys.* 214 (2018) 239–246. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.049>.
- [141] H.R. An, C. Kim, S.T. Oh, H.J. Ahn, Effect of sol-layers on Sb-doped SnO₂ thin films as solution-based transparent conductive oxides, *Ceram. Int.* 40 (2014) 385–391. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.013>.
- [142] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, I. González, Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates, *MethodsX.* 5 (2018) 1613–1617. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020>.
- [143] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, L. Lartundo-Rojas, I. González, Preparation and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ for dye decolorization by means of active chlorine, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 3153–3162. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2554-4>.
- [144] M. Shestakova, P. Bonete, R. Gómez, M. Sillanpää, W.Z. Tang, Novel Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics, *Electrochim. Acta.* 120 (2014) 302–307.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.113>.
- [145] L. Li, Z. Huang, X. Fan, Z. Zhang, R. Dou, S. Wen, Y. Chen, Y. Chen, Y. Hu, Preparation and Characterization of a Pd modified Ti/SnO₂-Sb anode and its electrochemical degradation of Ni-EDTA, *Electrochim. Acta.* 231 (2017) 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.072>.
- [146] E.A.R. Assirey, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharm. J.* 27 (2019) 817–829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>.
- [147] A. Moussaoui, D. V Bulyga, S.K. Evstropiev, A.I. Ignatiev, N. V Nikonorov, Y.F. Podruhin, R. V Sadovnichii, Modified Pechini method by PVP addition for Nd:Gd₂O₃ nanophosphors fabrication, *Ceram. Int.* (2021). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.341>.
- [148] S. Esposito, “Traditional” sol-gel chemistry as a powerful tool for the preparation of supported metal and metal oxide catalysts, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12040668>.
- [149] H.A. Abbas, A.M. Youssef, F.F. Hammad, A.M.A. Hassan, Z.M. Hanafi, Electrical properties of nano-sized indium tin oxide (ITO) doped with CuO, Cr₂O₃ and ZrO₂, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2518-8>.
- [150] M.R. Loghman-Estarki, S. Torkian, R.A. Rastabi, A. Ghasemi, Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology, structure and magnetic properties of Mg_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles prepared by the modified Pechini method, *J. Magn. Mater.* 442 (2017) 163–175. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.104>.
- [151] S. Ghorbani, R.S. Razavi, M.R. Loghman-Estarki, A. Alhaji, Synthesis of MgO-Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method, *Ceram. Int.* 43 (2017) 345–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.162>.
- [152] J. Bañuelos, F.J. Rodríguez, J. Manríquez, E. Bustos, L. Godínez, Evaluation of Electrochemical Reactors as a New Way to Environmental Protection

Chapter 6 A review on arrangement and reactors for Fenton-based water treatment processes., 2014.

- [153] Y. Chu, H. Su, R. Lv, X. Zhang, Enhanced electro-reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ by acidified carbon nanotube-modified graphite cathode and its application in a novel Fenton process for p-nitrophenol degradation, *J. Water Process Eng.* 40 (2021) 101912. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101912>.
- [154] J. Liang, Q. Xiang, W. Lei, Y. Zhang, J. Sun, H. Zhu, S. Wang, Ferric iron reduction reaction electro-Fenton with gas diffusion device: A novel strategy for improvement of comprehensive efficiency in electro-Fenton, *J. Hazard. Mater.* 412 (2021) 125195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125195>.
- [155] S. Komtchou, A. Dirany, P. Drogui, D. Robert, P. Lafrance, Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 125 (2017) 91–103. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.036>.
- [156] Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, A.A. Kagilev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov, Electrochemical methods for synthesis and in situ generation of organometallic compounds, *Coord. Chem. Rev.* 442 (2021) 213986. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213986>.
- [157] F.A. Rodríguez, M.N. Mateo, J.M. Aceves, E.P. Rivero, I. González, Electrochemical oxidation of bio-refractory dye in a simulated textile industry effluent using DSA electrodes in a filter-press type FM01-LC reactor, 2013. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.706645>.
- [158] O.M. Cornejo, M.F. Murrieta, L.F. Castañeda, J.L. Nava, Electrochemical reactors equipped with BDD electrodes: Geometrical aspects and applications in water treatment, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25 (2021) 100935. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100935>.
- [159] F.F. Rivera, C.P. De León, J.L. Nava, F.C. Walsh, The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications, *Electrochim. Acta.* 163 (2015) 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.179>.
- [160] F.F. Rivera, C.P. De León, F.C. Walsh, J.L. Nava, The reaction environment

- in a filter-press laboratory reactor: The FM01-LC flow cell, *Electrochim. Acta.* 161 (2015) 436–452. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.161>.
- [161] F.J. Almazán-ruiz, F. V Caballero, M.R. Cruz-díaz, E.P. Rivero, I. González, *Electrochimica Acta* Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu (II) recovery : Experimental and simulation study in turbulence regimen, *Electrochim. Acta.* 77 (2012) 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.003>.
- [162] T. Pérez, J.L. Nava, Numerical simulation of the primary, secondary and tertiary current distributions on the cathode of a rotating cylinder electrode cell. Influence of using plates and a concentric cylinder as counter electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 719 (2014) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.02.010>.
- [163] M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, F.J. Almazán-Ruiz, Á. Torres-Mendoza, I. González, Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD), *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 85 (2014) 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.07.010>.
- [164] T. Pérez, C. Ponce De León, F.C. Walsh, J.L. Nava, Simulation of current distribution along a planar electrode under turbulent flow conditions in a laboratory filter-press flow cell, *Electrochim. Acta.* 154 (2015) 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.166>.
- [165] J.E. Terrazas-Rodríguez, S. Gutiérrez-Granados, M.A. Alatorre-Ordaz, C. Ponce De León, F.C. Walsh, A comparison of the electrochemical recovery of palladium using a parallel flat plate flow-by reactor and a rotating cylinder electrode reactor, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 9357–9363. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.021>.
- [166] M.R. Cruz-Díaz, E.P. Rivero, F.A. Rodríguez, R. Domínguez-Bautista, Experimental study and mathematical modeling of the electrochemical degradation of dyeing wastewaters in presence of chloride ion with dimensional stable anodes (DSA) of expanded meshes in a FM01-LC reactor, *Electrochim. Acta.* 260 (2018) 726–737.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.025>.
- [167] E.P. Rivero, M.R. Cruz-Díaz, F.J. Almazán-Ruiz, I. González, Modeling the effect of non-ideal flow pattern on tertiary current distribution in a filter-press-type electrochemical reactor for copper recovery, *Chem. Eng. Res. Des.* 100 (2015) 422–433. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.036>.
- [168] E.P. Rivero, F.F. Rivera, M.R. Cruz-Díaz, E. Mayen, I. González, Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1969–1978. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.010>.
- [169] C. Barrera, *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales.*, Reverté, Barcelona, 2014. https://www.reverte.com/catalogo/ficha/aplicaciones_electroquimicas_al_tratamiento_de_aguas_residuales-8838.
- [170] T.É.S. Santos, R.S. Silva, C. Carlesi Jara, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.007>.
- [171] Y. Wang, H. Li, D. Huang, X. Wang, L. Cai, Y. Chen, W. Wang, Y. Song, G. Han, B. Zhen, A high-performance ethanol gas sensor based on Ce-doped SnO₂ nanomaterials prepared by the Pechini method, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 137 (2022) 106188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106188>.
- [172] A. Sinha, G. Ischia, G. Straffelini, S. Gialanella, A new sample preparation protocol for SEM and TEM particulate matter analysis, *Ultramicroscopy.* 230 (2021) 113365. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2021.113365>.
- [173] K. Tsutsui, H. Terasaki, K. Uto, T. Maemura, S. Hiramatsu, K. Hayashi, K. Moriguchi, S. Morito, A methodology of steel microstructure recognition using SEM images by machine learning based on textural analysis, *Mater. Today*

- Commun. 25 (2020) 101514. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101514>.
- [174] N. Bouzakher-Ghomrasni, O. Taché, J. Leroy, N. Feltin, F. Testard, C. Chivas-Joly, Dimensional measurement of TiO₂ (Nano) particles by SAXS and SEM in powder form, *Talanta*. 234 (2021) 122619. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122619>.
- [175] D.E. González-Santamaría, A. Justel, R. Fernández, A.I. Ruiz, A. Stavropoulou, J.D. Rodríguez-Blanco, J. Cuevas, SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions, *Appl. Clay Sci.* 212 (2021) 106223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106223>.
- [176] A. Cassetta, X-Ray Diffraction (XRD), in: *Encycl. Membr.*, 2014: pp. 1–3. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1102-2.
- [177] B. Thiodjio Sendja, D. Tchana Kamgne, G. Aquilanti, L. Olivi, J.R. Plaisier, Low-range thermal investigation of zincblende-type ZnS by combined extended X-ray absorption fine structure and X-ray diffraction techniques, *Phys. B Condens. Matter*. 545 (2018) 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.06.005>.
- [178] T. Hayashi, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, A. Fujii, S. Inada, H. Yamamoto, Spin-trapping analysis for thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer (Guildf)*. 217 (2021) 123416. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123416>.
- [179] M.H. Aufa, S.A. Watzele, S. Hou, R.W. Haid, R.M. Kluge, A.S. Bandarenka, B. Garlyyev, Fast and accurate determination of the electroactive surface area of MnO_x, *Electrochim. Acta*. 389 (2021) 138692. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138692>.
- [180] P. Zhu, Y. Zhao, Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect, *Mater. Chem. Phys.* 233 (2019) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.034>.
- [181] Q. Bi, Z. Zhang, Y. Sun, S. Jiang, Z. Wang, Y. Li, J. Xue, Preparation and performance of highly active and long-life mesopore Ti/SnO₂–Sb electrodes

- for electrochemical degradation of phenol, *J. Alloys Compd.* 889 (2022) 161657. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161657>.
- [182] E. Isarain, J.M. Peralta-hernández, R. Guerra, M. Ulises, Caracterización de ánodos de PtPdO x y RuO 2 usados en una celda electroquímica para la eliminación del cloruro de metiltionina en una solución sintética Characterization of PtPdO x and RuO 2 anodes in an electrochemical cell used for the removal of methy, 16 (2013).
- [183] S.R. Belding, J.G. Limon-Petersen, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, Cyclic voltammetry in the absence of excess supporting electrolyte offers extra kinetic and mechanistic insights: Comproportionation of anthraquinone and the anthraquinone dianion in acetonitrile, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 9242–9245. <https://doi.org/10.1002/anie.201004874>.
- [184] O.M. Cornejo, M. Ortiz, Z.G. Aguilar, J.L. Nava, Degradation of Acid Violet 19 textile dye by electro-peroxone in a laboratory flow plant, *Chemosphere.* 271 (2021) 129804. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129804>.
- [185] O.M. Rodríguez-Narváez, A.R. Picos, N. Bravo-Yumi, M. Pacheco-Alvarez, C.A. Martínez-Huitle, J.M. Peralta-Hernández, Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters, *Curr. Opin. Electrochem.* 29 (2021) 100806. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100806>.
- [186] L. Ciríaco, D. Santos, M.J. Pacheco, A. Lopes, Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 577–587. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0266-3>.
- [187] O.M. Rodriguez-Narvaez, M.O.A. Pacheco-Alvarez, K. Wróbel, J. Páramo-Vargas, E.R. Bandala, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernandez, Development of a Co²⁺/PMS process involving target contaminant degradation and PMS decomposition, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17 (2020) 17–26. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02427-y>.
- [188] S. Deng, Y. Dai, Y. Situ, D. Liu, H. Huang, Preparation of nanosheet-based spherical Ti/SnO₂-Sb electrode by in-situ hydrothermal method and its performance in the degradation of methylene blue, *Electrochim. Acta.* 398

- (2021) 139335. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139335>.
- [189] Z.G. Aguilar, E. Brillas, M. Salazar, J.L. Nava, I. Sirés, Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion, *Appl. Catal. B Environ.* 206 (2017) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.006>.
- [190] M. Moura de Salles Pupo, L.M. da Silva, G. de Oliveira Santiago Santos, K.I. Barrios Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, Synthesis and characterization of ternary metallic oxide electrodes containing (SnO₂)₉₃Sb₅M₂ (M = Ce, Ta, Bi, Gd) using an ionic liquid as the precursor solvent, *Chem. Eng. Commun.* 0 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1680367>.
- [191] X. Qin, F. Gao, G. Chen, Effects of the geometry and operating temperature on the stability of Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for O₂ evolution, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1797–1805. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0154-2>.
- [192] J. Li, X. Qin, G. Chen, G. Chen, The effect of ruthenium content on the stability and activity of Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ for oxygen evolution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 125 (2021) 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.06.020>.
- [193] H. yang Ding, Y. jie Feng, J. feng Liu, Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4920–4923. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.073>.
- [194] S. Chen, Y. Zheng, S. Wang, X. Chen, Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.059>.
- [195] X. Chen, G. Chen, Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 4155–4159. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.032>.
- [196] R.E. Palma-Goyes, J. Silva-Agreto, J. Vazquez-Arenas, I. Romero-Ibarra, R.A. Torres-Palma, The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃, *J. Environ. Chem.*

- Eng. 6 (2018) 3010–3017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.035>.
- [197] A. Jhones, S. Garcia-segura, S. Dosta, I. García, A ceramic electrode of $ZrO_2 - Y_2 O_3$ for the generation of oxidant species in anodic oxidation . Assessment of the treatment of Acid Blue 29 dye in sulfate and chloride media, Sep. Purif. Technol. 228 (2019) 115747. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115747>.
- [198] B.D. Soni, U.D. Patel, A. Agrawal, J.P. Ruparelia, Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation, J. Water Process Eng. 17 (2017) 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.009>.
- [199] S. Garcia-segura, E. Brillas, Applied Catalysis B : Environmental Combustion of textile monoazo , diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton : Decolorization , kinetics and degradation routes, "Applied Catal. B, Environ. 181 (2016) 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.042>.
- [200] S. Garcia-Segura, F. Centellas, C. Arias, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, E. Brillas, Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process, Electrochim. Acta. 58 (2011) 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.049>.
- [201] S. Cotillas, D. Clematis, P. Cañizares, M.P. Carpanese, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes, Chemosphere. 199 (2018) 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.001>.
- [202] A.S. Fajardo, J. Alexandro, E.C.T. De Araújo, R. Djalma, C.A. Martínez-huitle, Chemosphere Effect of anodic materials on solar photoelectro-Fenton process using a diazo dye as a model contaminant, Chemosphere. 225 (2019) 880–889. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.071>.
- [203] H. Hamad, D. Bassyouni, E.S. El-Ashtoukhy, N. Amin, M. Abd El-Latif, Electrocatalytic degradation and minimization of specific energy consumption of synthetic azo dye from wastewater by anodic oxidation process with an emphasis on enhancing economic efficiency and reaction mechanism,

- Ecotoxicol. Environ. Saf. 148 (2018) 501–512.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.061>.
- [204] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>.
- [205] E. Brillas, A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies, *Chemosphere.* 250 (2020) 126198.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>.
- [206] G. Li, M. Zhu, J. Chen, Y. Li, X. Zhang, Production and contribution of hydroxyl radicals between the DSA anode and water interface, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 744–748. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60470-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60470-6).