

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIA NATURALES Y EXACTAS

Estudio de las condiciones cinéticas para la generación de especies oxidantes en un sistema TiO_2/BDD y su aplicación en la degradación de colorantes tipo azo

TESIS

Que para obtener el título de

Maestría en Ciencias Químicas

Presenta:

Martín Oscar Armando Pacheco Álvarez

Guanajuato, Gto., 30 de Julio de 2018

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título “Estudio de las condiciones cinéticas para la generación de especies oxidantes en un sistema TiO_2/BDD y su aplicación en la degradación de colorantes tipo azo”. Realizado por el I.Q. Martín Oscar Armando Pacheco Álvarez, en las instalaciones del Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato, para obtener el título de **MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**, bajo la dirección de la Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, Dr. Ulises Morales Muñoz, Dra. Beatriz García Camacho.

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Director

Miembros del Jurado del Examen Profesional para obtener el título de Maestro en Ciencias Químicas presenta el IQ. Martín Oscar Armando Pacheco Álvarez, en el trabajo titulado:

“Estudio de las condiciones cinéticas para la generación de especies oxidantes en un sistema TiO_2/BDD y su aplicación en la degradación de colorantes tipo azo”

Nombre y Firma del Presidente, Secretario y Vocal

Dra. Katarzyna Wrobel
Presidente

Dr. Oracio Serrano Torres
Secretario

Dr. Kazimierz Wrobel
Vocal

RESUMEN

El tratamiento de aguas residuales o descontaminación de cuerpos de agua a nivel mundial es actualmente un campo de estudio, esto debido a que afecta drásticamente al cambio climático, haciendo daño a especies acuáticas y finalmente afectando también a los seres humanos. Por lo que en esta investigación se realizó el acoplamiento de dos procesos avanzados de oxidación, electro oxidación y fotocátalisis, para tratar agua contaminada con compuestos orgánicos persistentes.

El acoplamiento se logró haciendo películas de dióxido de titanio (TiO_2) sobre la superficie de un electrodo de diamante dopado con boro (BDD). Para su preparación se utilizó el método de electroforesis, seguido de sinterización. En este sistema el proceso de oxidación principal para la degradación de compuestos orgánicos persistentes consiste en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) formados a través de la oxidación del agua, esta oxidación se puede llevar a cabo ya sea por la oxidación anódica o por los pares electrón-hueco producidos por la fotocátalisis.

La deposición del TiO_2 se estudió a partir de un proceso electroforético que produce compuestos binarios de TiO_2 /BDD. Se estudiaron diferentes tamaños de depósitos de TiO_2 y el mejor obtenido se caracterizó física y electroquímicamente.

En esta investigación se observaron las características superficiales del mejor electrodo preparado por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía óptica (MO), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) donde se distinguió la fase anatasa del TiO_2 depositado sobre el electrodo de BDD, también se analizaron los electrodos mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y respuesta fotoelectroquímica (PEC) para probar y comparar la producción de radicales heterogéneos $\cdot\text{OH}$ a partir de la descarga del agua a un potencial anódico de 1.4 V vs Ag/AgCl, además se estudió si la producción de éstos radicales se ve favorecida por una superficie ácida mediante la técnica de Boehm. Además, se determinó la vida media de los electrodos aplicando una corriente

constante de 1 A/cm^2 y se demostró que el electrodo con un depósito de TiO_2 de $11.34 \mu\text{m}$ tiene un mejor desempeño PEC.

Posteriormente, el electrodo con mejor desempeño se aplicó en la degradación de un colorante azoico típico naranja de metilo (MO), mediante procesos de fotocátalisis, electrooxidación y fotoelectrocátalisis. Los resultados mostraron que la tasa de degradación en el proceso de fotoelectrocátalisis fue mayor que la fotocátalisis y que el proceso de electrooxidación. Se determinó que la disminución en concentración del colorante naranja de metilo mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), obteniendo una cinética de pseudo-primer orden. Además, utilizando la técnica de spin trap se obtuvo evidencia de que al irradiar luz UV al sistema se genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo lo cual promueve una mayor degradación del compuesto orgánico, mejorando la eficiencia de mineralización del colorante. También se determinaron las especies intermediarias y finales del proceso mediante espectrometría de masas (MS). Estos resultados ponen en evidencia la conveniencia de usar este tipo de electrodos para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, ya que contaminantes de este tipo son muy utilizados por las industrias textiles, tenerías, papeleras, alimenticias y de cosméticos.

ABSTRACT

The treatment of wastewater or decontamination is currently a worldwide important researcher field, because contamination causes several problems to the environment and finally also affects humans. Therefore, in this research the coupling of two advanced processes of oxidation, electro oxidation and photocatalysis was performed to treat wastewater contaminated with organic compounds.

The coupling was carried out by depositive of titanium dioxide (TiO_2) film on the surface of boron doped diamond (BDD) electrode. The electrophoresis method was used to deposit TiO_2 onto BDD surface. The main oxidation process for the degradation of persistent organic compounds consists of the hydroxyl radicals generation ($\cdot\text{OH}$) through the oxidation of water, performed either by anodic oxidation or electron-hole pairs produced by photocatalysis.

The deposition of TiO_2 was studied based on electrophoretic process that produces binary TiO_2 /BDD compounds. Different sizes of TiO_2 deposits were examined and the best obtained was characterized physically and electrochemically.

In this research, the surface characteristics of the obtained electrode was acquired by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), optical microscopy (MO), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), where the major proportion is the anatase phase of the TiO_2 deposited on the BDD electrode. The electrodes were also analyzed by electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), linear voltammetry (LV) and photoelectrochemical response (PEC) to test and compare the production of heterogeneous $\cdot\text{OH}$ radicals from the discharge of water to anodic potentials of 1.4 vs Ag / AgCl, it was also studied whether the production of these radicals is favored by an acidic surface using the Boehm technique. In addition, the half life of the electrodes was determined by applying a constant current of 1 A cm^{-2} and it was demonstrated that the electrode with a TiO_2 deposit of $11.34 \mu\text{m}$ has an extended life, remaining stable and extended than the others.

Subsequently, the electrode with the best properties was applied in the degradation of a typical azoic dye, such as methyl orange (MO), through photocatalysis, electrooxidation and photoelectrocatalysis processes. The results showed that the degradation rate in the photoelectrocatalysis process was greater than the photocatalysis and the electrooxidation process. It was determined that the decrease in concentration of the methyl orange dye by high performance liquid chromatography (HPLC) and its discoloration follow a of pseudo-first kinetic order. In addition, by spin trap technique, evidence was obtained under irradiating UV light to the system to generate a greater amount of hydroxyl radicals which promotes more degradation of the organic compound, improving the mineralization efficiency of the dye. The intermediary and final species of the process were determined by mass spectrometry (MS). These results show the convenience of using this type of electrodes for the degradation of persistent organic pollutants, since contaminants of this type are widely used by the textile, tanneries, paper, food and cosmetics industries.

Contenido

1. Lista de Figuras.....	10
2. Lista de Tablas	13
3. Introducción.	14
4. Justificación y planteamiento del problema.....	17
5. Hipótesis.....	18
6. Objetivo general.....	18
7. Objetivos particulares.....	18
8. Capítulo 1.....	20
8.1. Antecedentes.....	20
8.1.1. Aguas residuales y su tratamiento mediante métodos convencionales.	20
8.1.2. Compuestos Orgánicos Persistentes	23
8.1.3. Clasificación de los COP's.....	23
8.1.4. Colorantes	28
8.1.4.1. Colorantes Inorgánicos.	29
8.1.4.2. Colorantes Orgánicos.....	29
8.1.4.3. Producción y consumo de colorantes en México y en el mundo	30
8.1.4.4. Colorantes tipo Azo.....	31
8.1.4.5. Efluentes de la Industria Textil	32
8.1.4.6. Impacto ambiental.....	34
8.1.4.7. Legislación ambiental.....	36
8.1.5. Procesos de Oxidación Avanzada.	38
8.1.5.1. Electro-oxidación	40
8.1.5.1.1. Electrodo de diamante dopado con boro.....	41
8.1.5.2. Fotocatálisis.....	46
8.1.5.3. Acoplamiento de POA	52
9. Capítulo 2. Reactivos y Equipos utilizados.	62
9.1. Reactivos.....	62
9.2. Equipos	62
10. CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....	69
10.1. Preparación del compuesto BDD/TiO ₂	69
10.1.1. Electrodeposición y Deposición Electroforética.....	59
10.1.2. Parte experimental	69

10.1.2.1.	Pretratamiento.....	69
10.1.2.2.	Preparación de electrodo BDD/TiO ₂	70
10.1.2.3.	Optimización de depósito de TiO ₂	70
10.1.3.	Resultados.....	71
10.2.	Caracterización superficial.....	74
10.2.1.	Microscopía Óptica.....	74
10.2.1.1.	Parte experimental.....	75
10.2.1.2.	Resultados.....	75
10.2.2.	Microscopia de barrido electrónico SEM-EDS.....	79
10.2.2.1.	Parte experimental.....	80
10.2.2.2.	Resultados.....	80
10.2.3.	Microscopía de fuerza atómica.....	82
10.2.3.1.	Parte experimental:.....	83
10.2.3.2.	Resultados:.....	83
10.2.4.	Caracterización por difracción de rayos X DRX.....	86
10.2.4.1.	Parte experimental.....	87
10.2.4.2.	Resultados.....	88
10.2.5.	Caracterización de sitios ácidos por la técnica de Boehm.....	89
10.2.5.1.	Parte experimental.....	89
10.2.5.2.	Resultados:.....	90
10.3.	Caracterización electroquímica del electrodo.....	90
10.3.1.	Parte experimental.....	91
10.3.2.	Resultados.....	91
10.4.	Detección de radicales hidroxilo por UV-Vis.....	93
10.4.1.	Velocidad aparente de reacción en producción de radicales hidroxilo.....	94
10.4.2.	Parte experimental.....	95
10.4.3.	Resultados.....	96
10.5.	Vida media.....	99
10.5.1.	Parte experimental.....	99
11.	Capítulo 4. Aplicación en degradación de colorante Naranja de Metilo.....	100
11.1.	Degradación de naranja de metilo mediante fotólisis, fotocátalisis, oxidación anódica y foto electrocátalisis.....	100
11.1.1.	Efecto de la conductividad en los ensayos.....	103
11.1.2.	Efecto de la densidad de corriente aplicada.....	103
11.1.3.	Efecto de la concentración inicial de colorante Naranja de Metilo en el sistema.....	105
11.1.4.	Efecto sinérgico generado en el composito BDD/TiO ₂	107
11.2.	Cinética de proceso de degradación de colorante Naranja de Metilo.....	108

11.4. Degradación de la molécula MO e identificación de ácidos carboxílicos mediante HPLC	
109	
11.5. Seguimiento de Demanda Química de Oxígeno (DQO)	114
11.6. Detección de intermediarios mediante espectrometría de masas (MS)	116
11.7. Eficiencia de corriente de mineralización	124
12. Conclusión y trabajo a futuro.	126
13. Bibliografía.	130

1. Lista de Figuras.

Figura 1. Estructura del colorante Naranja de Metilo.....	32
Figura 2. Capas adyacentes al ánodo (Vatistas, 2012)	42
Figura 3. a) Voltamperogramas cíclicos de un electrodo BDD en ácido perclórico 0.1 M, b) comparación entre un electrodo de BDD y un electrodo de grafito (Montilla, Morallón, & Gamero-Quijano, 2014).	44
Figura 4. Generación de especies oxidantes aislada con TiO ₂ -UV (García, 2010).	47
Figura 5. Esquema de proceso acoplado de fotocatalisis y electrooxidación	53
Figura 6. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor antes de la unión (Chandra, Wood, Woodard, & Eastman, 1979).....	56
Figura 7. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor (Chandra, Wood, Woodard, & Eastman, 1979).	58
Figura 8. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor con una aplicación de potencial (Chandra, Wood, Woodard, & Eastman, 1979).	59
Figura 9. Elementos que intervienen en un proceso electrolítico.	60
Figura 10. Partículas cargadas positivamente migran y se depositan sobre una superficie cargada negativamente (Randall & Lanagan, 2014).	61
Figura 11. a) Balanza analítica, b) fuente de poder de corriente directa, c) mufla.	63
Figura 12. Equipo de microscopía óptica KEYENCE VH-Z500R	63
Figura 13. Equipo de microscopía de fuerza atómica Nanosurf.	64
Figura 14. Sistema típico de 3 electrodos para estudios de microelectrolisis.	64
Figura 15. Potenciostato acoplado a espectrofotómetro UV-Vis.....	65
Figura 16. Sistema utilizado en los experimentos de degradación.	66
Figura 17. Reactor utilizado en los experimentos de degradación	66
Figura 18. UV-visible marca GBC Scientific Equipment modelo Cintral 1010.	67
Figura 19. Equipo de cromatografía de alta eficiencia.	67
Figura 20. Equipo de espectrometría de masas.	68
Figura 21. Limpieza de electrodos	69
Figura 22. Proceso electroforético para depositar el TiO ₂ sobre el BDD.....	70
Figura 23. a) Grafico de masa adherida al electrodo con respecto al tiempo de depósito, b) Electrodo a diferentes tiempos de depósito I) 50 segundos, II) 20 segundos, III) 10 segundos.	73
Figura 24. Curvas CV de compuestos de TiO ₂ /BDD en una solución 20 mM K ₄ Fe(CN) ₆ + 0,5 M H ₂ SO ₄ a una velocidad de barrido de 20 mV s ⁻¹	74
Figura 25. Superficie de electrodo BDD a) 500X y escala de 250 μm, b) 1000X y escala de 100μm, c) 2000X y escala de 100 μm, d) 2000X y escala de 10 μm.	76
Figura 26. Superficie de electrodo TiO ₂ /BDD a) 500X y escala de 100 μm, b) 1000X y escala de 50 μm, c) 2000X y escala de 50 μm.	77

Figura 27. Superficie de electrodo TiO ₂ /BDD después de pruebas de vida acelerada a), b) y c) 500X y escala de 100 μm, d) 1000X y escala de 50 μm.	78
Figura 28. Componentes del microscopio electrónico de barrido	79
Figura 29. Imagen SEM de electrodo TiO ₂ /BDD a) Imagen transversal 1000X y escala de 10 μm, b) 100X y escala de 100 μm, c) 1000X y escala de 10 μm, d) electrodo de BDD 100X y escala de 100 μm.	82
Figura 30. Imagen Transversal EDS de electrodo TiO ₂ /BDD a) 1000X escala 40 μm, b) 100X 500 μm.	82
Figura 31. Micrografías en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo BDD tamaño de escala 10 μm..	84
Figura 32. Micrografías en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo TiO ₂ /BDD con 5%TiO ₂ , 4.8 V y 10 segundos. Tamaño de escala 10 μm.	85
Figura 33. Micrografías en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo TiO ₂ /BDD con las mejores condiciones. Tamaño de escala 10 μm.	85
Figura 34. Componentes de un equipo de difracción de rayos X	87
Figura 35. Análisis de difracción de rayos-X del electrodo TiO ₂ /BDD.	88
Figura 36. Espectro Raman de película de TiO ₂ después de ser calcinado a 350 °C.....	89
Figura 37. Voltamperograma lineal de una solución de KCl 1 M en un intervalo de 0.5 a 1.8 V. a una velocidad de barrido de 20 mV/s.	92
Figura 38. Voltamperograma cíclico de una solución 20mM (K ₄ [Fe(CN) ₆] · H ₂ O) sobre TiO ₂ /BDD en un intervalo de -0.1 a 1 V. a una velocidad de barrido de 50 mv/s.....	93
Figura 39. Reacción de N,N Dimetil nitrosoanilina y radical Hidroxilo	94
Figura 40. Espectro de adsorción de solución RNO [2x10 ⁻⁵ M] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4. En intervalos de tiempo de 10 minutos durante 2 horas. Sobre los electrodos a) BDD, b) TiO ₂ /BDD, c) TiO ₂ /BDD/hv. d) Curva de decoloración de RNO [2x10 ⁻⁵ M] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4.....	97
Figura 41. Gráfico de comportamiento cinético de detección de radicales hidroxilo.....	98
Figura 42. Esquema general de especies oxidantes generadas en el sistema.....	100
Figura 43. Curva de calibración de Naranja de Metilo con espectrómetro UV-Vis.	101
Figura 44. Porcentaje de disminución del colorante Naranja de Metilo de acuerdo con los diferentes sistemas 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05. M.	102
Figura 45. Cinética de disminución del colorante Naranja de Metilo de acuerdo con los diferentes sistemas 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M.....	103
Figura 46. Grafica de efecto de aumento de densidad de corriente 40 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, ánodo de TiO ₂ /BDD /hv.	104
Figura 47. Cinética de aumento de densidad de corriente 40 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, ánodo de TiO ₂ /BDD /hv.	105
Figura 48. Efecto de la concentración de naranja de metilo en la degradación pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M, ánodo TiO ₂ /BDD.	106
Figura 49. Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M, ánodo TiO ₂ /BDD.	107

Figura 50. Cinética de efecto de la concentración de naranja de metilo en la degradación pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M, ánodo TiO ₂ /BDD.....	107
Figura 51. Efecto sinérgico durante la degradación del colorante Naranja de Metilo vía fotoelectrocatalisis utilizando un ánodo de TiO ₂ /BDD/hv a 25 mA/cm ² y 125 mA/cm ² . 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M.....	108
Figura 52. Disminución de la concentración de Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	111
Figura 53. Porcentaje de degradación de Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	112
Figura 54. Comportamiento cinético de la degradación del colorante Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	113
Figura 55. Gráfica de formación de ácidos oxálico durante la fotoelectrocatalisis de Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, j=125 mA/cm ² , Na ₂ SO ₄ 0.05 M.....	114
Figura 56. Grafica de disminución de DQO, Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	115
Figura 57. Grafica de porcentaje de disminución de DQO, Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	116
Figura 58. Espectros recolectados a diferentes tiempos de degradación de naranja de metilo en un sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO ₂ /BDD/hv a) 0 minutos, b) 40 minutos, c) 80 minutos, d) 120 minutos.....	118
Figura 59. Comportamiento de los intermediarios detectados mediante MS en la degradación de MO en un Sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO ₂ /BDD/hv con una concentración inicial del contaminante de 100 mgL ⁻¹ en 0.05 M Na ₂ SO ₄ a un pH 3, j=125 mA cm ⁻²	122
Figura 60. Secuencia de reacción propuesta para la oxidación electroquímica del anión del colorante Naranja de Metilo a un pH de 3 utilizando un ánodo de TiO ₂ /BDD. Las especies químicas entre corchetes no fueron detectadas por MS.....	123
Figura 61. Gráfica de %MCE 100 mg/L de Naranja de metilo, pH 3, Na ₂ SO ₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm ² , ánodo de TiO ₂ /BDD/hv.....	125

2. Lista de Tablas

Tabla 1. Desventajas de diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales	21
Tabla 2. Clasificación, estructura química, y longitudes de absorción de algunos COP's.	24
Tabla 3. Transacciones electrónicas de algunos cromóforos.	29
Tabla 4. Producción mundial de colorantes en 1974.	30
Tabla 5. Empresas fabricantes de colorantes en México.	30
Tabla 6. Consumo de varias clases de colorantes producidos en México en toneladas.	31
Tabla 7. Nivel de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida al efluente (INEGI, 2014).	34
Tabla 8. Normas Oficiales Mexicanas de aguas residuales de la Industria de Pigmentos y Colorantes (NOM-065-ECOL-1994).....	36
Tabla 9. Normas Oficiales Mexicanas de aguas residuales de la Industria Textil (NOM-CCA-014-ECOL/1993).	37
Tabla 10. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.	38
Tabla 11. Potencial de Oxidación (E°) de diferentes especies.	39
Tabla 12. Remoción de contaminantes mediante el proceso de electro-oxidación.....	44
Tabla 13. Variables y valores utilizados en la deposición del TiO_2	71
Tabla 14. Registro de peso del electrodo antes y después de la aplicación del TiO_2	72
Tabla 15. Determinación de los sitios ácidos en la superficie de los electrodos BDD y TiO_2 /BDD por titulación de Boehm.....	90
Tabla 16. Constantes cinéticas y factor de correlación RNO [$2 \times 10^{-5} M$] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4	98
Tabla 17. Constantes cinéticas obtenidas con las diferentes variables.	108
Tabla 18. Proporciones y tiempos utilizados para la separación del colorante Naranja de Metilo a diferentes tiempos de degradación en un sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO_2 /BDD/hv.	110
Tabla 19. Mejores condiciones instrumentales utilizadas para la detección de intermediarios de la degradación del colorante Naranja de Metilo.	117
Tabla 20. Compuestos identificados por MS durante la oxidación fotoelectroquímica del colorante Naranja de Metilo utilizando como ánodo un electrodo de TiO_2 /BDD irradiado con luz UV.	118

3. Introducción.

Actualmente la contaminación del agua es uno de los principales problemas, ya que este recurso natural es uno de los más indispensables en nuestra vida cotidiana, una de las mayores amenazas a la calidad de éste es la contaminación debida a diversos compuestos químicos producidos por las industrias.

Gracias al aumento de la población mundial aumenta la demanda de industrias las cuales son las principales fuentes de contaminación de agua, ya que se incrementan las descargas de compuestos de difícil degradación como lo son los colorantes, por lo que es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que sean eficientes para solucionar este problema. Una de las tecnologías más utilizadas actualmente es el tratamiento biológico, el cual es insuficiente cuando se trata de compuestos orgánicos persistentes, debido a que estas moléculas como lo son los colorantes demandan un gran tiempo de residencia solamente para su decoloración, rompiendo su estructura molecular solamente de forma parcial, pudiendo generar así especies de mayor toxicidad o más difíciles de degradar.

Una nueva alternativa que ha sido investigada durante los últimos años son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) los cuales tienen como principal objetivo oxidar la materia orgánica presente gracias a la producción del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), degradando así la molécula en su totalidad y evitando problemas de formación de compuestos recalcitrantes.

Dentro de los POA encontramos a la fotocatalisis, ésta ha demostrado ser una buena alternativa en el tratamiento de aguas residuales.

El dióxido de titanio (TiO_2) es el semiconductor más utilizado en la fotocatalisis heterogénea gracias a la generación del $\cdot\text{OH}$ el cual puede ser utilizado para los POA ya que es una especie con alto poder oxidante. En la superficie del TiO_2 , se generan huecos a una longitud de onda de 400 nm los cuales reaccionan tanto con agua (H_2O) absorbida como con grupos hidroxilo (OH^-) para formar el $\cdot\text{OH}$, además los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno también se pueden aprovechar dado que poseen poder oxidativo. Sin embargo, el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ generado, es el que provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas.

Ahora bien, los electrodos de diamante dopado con boro (BDD) son considerados de los mejores materiales anódicos para la oxidación anódica (OA) y OA- H_2O_2 , además pueden mineralizar un gran número de ácidos aromáticos y alifáticos (Guinea et al., 2008) a través de la formación del radical hidroxilo fisisorbido sobre su superficie BDD($\cdot\text{OH}$).

Pero también se ha demostrado que en los electrodos de BDD el potencial de la reacción de evolución de oxígeno es alrededor de 2.3 V vs SHE (Michaud et al., 2003). A este potencial es termodinámicamente posible formar el $\cdot\text{OH}$.

En ausencia de compuestos orgánicos los $\cdot\text{OH}$ electro-generados pueden reaccionar con cualquier otra para formar peróxido de hidrógeno. El peróxido puede ser oxidado a oxígeno ya sea por la descarga directa de la superficie del electrodo o por asistencia de $\cdot\text{OH}$.

Para la determinación de concentración de $\cdot\text{OH}$ durante la oxidación de compuestos orgánicos se utiliza la oxidación de compuestos orgánicos R a cuál se lleva a cabo solamente por la asistencia de los $\cdot\text{OH}$ cerca de la superficie del electrodo.

En esta investigación se realizó el acoplamiento de dos procesos avanzados de oxidación electro oxidación y la fotocátalisis para crear un sinergismo entre ambos hacia la generación de especies oxidantes, realizando películas de TiO_2 sobre la superficie de un electrodo de BDD.

Para su preparación se utiliza el método de electroforesis. Se realizaron estudios de caracterización superficial y electroquímica a los electrodos a diferentes condiciones de preparación utilizando la actividad fotoelectroquímica como variable de respuesta y se utilizó el electrodo que mostró mayor actividad fotoelectroquímica en un reactor de laboratorio tipo tanque agitado (CSTR), donde se realizaron pruebas de degradación utilizando el colorante Naranja de Metilo como molécula de prueba. La degradación se llevó a cabo en tres etapas para verificar la mejora del sistema con los nuevos electrodos, fotocátalisis, electrooxidación y fotoelectrocátalisis. Teniendo en la primera parte la degradación el material original

(BDD), después utilizando los electrodos con la película de TiO_2 (TiO_2/BDD) y por último activando el TiO_2 en la superficie del electrodo utilizando luz UV ($\text{TiO}_2/\text{BDD}/h\nu$), donde se demostró que al irradiar luz UV al sistema se genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo lo cual favorece la mineralización de los compuestos orgánicos. Finalmente se detectaron los intermediarios generados durante el proceso y algunos ácidos carboxílicos finales en la oxidación del colorante. Para finalmente evaluar las eficiencias de mineralización obtenidas.

4. Justificación y planteamiento del problema.

En los últimos años la preocupación hacia la contaminación ambiental ha aumentado de manera importante, esto debido a que los problemas medioambientales como lo es la contaminación del agua, de ríos y mantos acuíferos en general han ido incrementando con el transcurso de los años.

En México la industria textil es característica por los altos volúmenes de agua que utiliza. Además, la industria textil es una de las industrias que utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos.

Estos problemas han provocado el incremento en la investigación hacia nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, buscando una posible solución a este problema.

Desgraciadamente los sistemas más utilizados en la actualidad son los más baratos, el problema de estos sistemas es que siguen siendo insuficientes para el tratamiento de compuestos de difícil degradación, un ejemplo de estos son los colorantes, estos compuestos químicos son vertidos como agua residual en diversas industrias textiles y los métodos tradicionales no son lo suficientemente agresivos como para lograr su completa degradación.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este proyecto nos enfocamos en buscar una posible ruta para remediar la contaminación de los diversos mantos acuíferos antes mencionados utilizando dos Procesos de Oxidación Avanzada acoplados, los cuales en investigaciones recientes han demostrado ser una muy buena alternativa en el tratamiento de aguas residuales.

Los resultados de la investigación permitirán utilizar las mejores medidas para el tratamiento de efluentes de empresas conservadoras, cambiando los métodos convencionales o añadiendo este método para optimizar sus procesos de tratamiento, dándoles la oportunidad de reciclar su agua residual, y así generar un ahorro para la empresa.

Además, este proyecto tiene una relevancia social ya que contribuye directamente al impacto ambiental, esto gracias a que su aplicación no se limita solamente a industrias textiles, también puede utilizarse en otra gran mayoría de efluentes industriales existentes como lo

pueden ser, efluentes de la industria alimenticia, curtidora, galvánica, agua residual doméstica, purificación de agua potable, haciendo que así que disminuya la contaminación y el agotamiento de uno de los recursos vitales del planeta.

5. Hipótesis.

En un sistema de películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre electrodos de BDD para formar un compuesto TiO_2/BDD se promueve una mayor generación de especies oxidantes como el radical hidroxilo que ambos individualmente.

6. Objetivo general.

Realizar la cuantificación de especies oxidantes generadas en un sistema de películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre electrodos de BDD mediante la aplicación de técnicas espectroscópicas y analíticas.

7. Objetivos particulares.

- Fabricar una fiable y estable heterounión p-n, haciendo películas uniformes de TiO_2 .
- Analizar la micro-estructura, propiedades e identificar las fase de TiO_2 depositada en la superficie del electrodo.
- Estudiar la heterounión, y fotoelectroactividad.
- Determinar los dominios de potencial y densidad de corriente, a través de estudios de micro-electrólisis, donde se favorezca la formación de radicales hidroxilo en la superficie del electrocatalizador.
- Caracterizar los electrodos por técnicas de titulación Boehm en estado sólido.
- Detectar la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ producidos sobre el electrodo de BDD, TiO_2/BDD y TiO_2/BDD irradiando luz UV; mediante técnicas cualitativas.
- Detectar la producción de peróxido durante pruebas de electrólisis mediante técnicas colorimétricas.
- Analizar el desempeño del electrodo TiO_2/BDD , durante la degradación masiva de una molécula persistente, como es el colorante tipo azo Naranja de Metilo, empleando un reactor de laboratorio de tipo tanque agitado.

- Llevar a cabo un seguimiento de la oxidación del colorante Naranja de Metilo, mediante técnicas espectrofotométricas y cromatográficas, medición de decaimiento de color, demanda química de oxígeno.
- Determinar el tiempo de vida media de los electrodos mediante pruebas de vida acelerada.

8. CAPÍTULO 1.

8.1. Antecedentes

8.1.1. Aguas residuales y su tratamiento mediante métodos convencionales.

Actualmente la contaminación del agua ha provocado una gran preocupación, ya que éste es el recurso natural más indispensable nuestra vida cotidiana, utilizándola no solamente para consumo humano sino para muchas otras actividades como lo son la limpieza personal, el cultivo de peces, mariscos o cualquier tipo de vida acuática, agricultura, etc.

Gracias a la actividad humana la calidad del agua ha ido disminuyendo considerablemente, debido a la masiva generación de aguas residuales domésticas e industriales. En estos residuos líquidos encontramos especies contaminantes como partículas coloidales, caracterizadas por poseer un tamaño comprendido entre los 1 y 1000 nm (Baalousha, Kammer, Motelica-Heino, Hilal, & Le Coustumer, 2006; Chin, Yiacoumi, & Tsouris, 1998) sin olvidar que una de las principales fuentes de contaminación son los disolventes, colorantes, pesticidas, y toda clase de compuestos producidos por las industrias.

El agua es un recurso primordial para la actividad industrial, su utilización ha variado a lo largo del tiempo, disminuyendo su aprovechamiento local o puntual como fuente de energía primaria, pero continúa siendo imprescindible para el desarrollo industrial usada como medio de reacción y disolvente o como regulador térmico en calderas y torres de refrigeración.

El uso del agua en la industria en México representa aproximadamente el 5% de la extracción del agua en el país. El 90% aproximadamente es abastecido por fuentes propias y el resto se abastece de tomas especiales para uso industrial, que proveen las redes municipales (Conagua, 2014).

En la actualidad existen una gran cantidad de industrias que descargan sus desperdicios líquidos a los cuerpos de agua superficiales. Dependiendo de la naturaleza de la industria y el uso que tenga el cuerpo de agua receptor, se determina qué clase de contaminante será necesario remover de las aguas servidas antes de llegar éstas al cuerpo receptor.

Normalmente, el tratamiento de las aguas, previo a su vertido en medios acuáticos naturales, consiste en la aplicación de una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo eliminar los contaminantes del modo más económico posible.

De este modo, son comunes en el tratamiento de aguas procesos unitarios físicos, tales como la sedimentación y la filtración; químicos, como la precipitación y la oxidación; y biológicos, tales como la bio-oxidación y la fermentación anaerobia, entre otros, los cuales tienen ventajas y desventajas como se puede apreciar en la Tabla 1.

Tabla 1. Desventajas de diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales

Proceso	Desventajas	Referencia
Coagulación	Producción de lodos, ineficiente para el tratamiento de colorantes, ácidos, básicos, reactivos y tipo azo.	(Hao, Kim, & Chiang, 2000)
Adsorción con carbono activado	La remoción depende del pH. No recomendado para colorantes dispersos, ácidos. Existe pérdida del adsorbente.	(Y. Fu & Viraraghavan, 2001)
Oxidación Química	Limitaciones termodinámicas y cinéticas. No es adecuado para colorantes dispersos. Bajo porcentaje de mineralización. Producción de intermediarios y aminas tóxicas	(Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001)
Filtración por membrana	Costo elevado. Gran producción de lodos. Los sólidos disueltos no se pueden separar por este método	(Lamminen, Walker, & Weavers, 2004)
Procesos aerobios y anaerobios	Tiempos de residencia muy altos (semanas). Inhibición producida por el sustrato. Requieren tratamientos posteriores.	(Fatima, Farooq, Lindström, & Saeed, 2017)
UV/H ₂ O ₂	No es aplicable para todos los tipos de colorantes. Proceso limitado por la penetración de la luz UV. Requiere un pretratamiento de separación de sólidos	(Gogate & Pandit, 2004)

Lamentablemente no hay un método específico que elimine todos los contaminantes del agua, el proceso más utilizado hasta ahora es el método biológico debido a sus buenos resultados en el tratamiento de aguas residuales domésticas (León, Aguilar, & Nava, 2014; Oller, Malato, & Sánchez-Pérez, 2011).

Esta degradación biológica se lleva a cabo a través de microorganismos como bacterias y hongos, utilizando los contaminantes presentes como fuentes de alimentación. Estos microorganismos son los mejores candidatos para la degradación de contaminantes orgánicos, sin embargo, los procesos biológicos requieren de periodos de residencia muy amplios que pueden ir de meses hasta años, dependiendo de los compuestos presentes (Janssen, A. Scheper, & Witholt, 1985).

Además, en los métodos biológicos hay que considerar la inhibición producida por el sustrato, el metabolismo complejo de los microorganismos, que éstos trabajan en condiciones controladas (Ji, Fan, & Zhao, 2016). Otro problema de este proceso se presenta con las estructuras químicas de las moléculas de compuestos persistentes como los colorantes ya que estos resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que en la mayoría de los casos resultan también resistentes a la degradación microbiana.

En décadas recientes, los procesos para el tratamiento de aguas residuales industriales en donde utilizan colorantes han tenido dificultades, ya que más del 90% de los estos aún existen después del tratamiento con lodos activados y son recalcitrantes a la acción de depuración con dichos tratamientos (Aguilar Ascon, 2015) por lo que con frecuencia se necesita más que un proceso biológico de tratamiento para su remoción total y los subproductos generados, los cuales es necesario verificar su toxicidad, ya que en ocasiones se generan compuestos más tóxicos que los originales (Alvariño, 2006; Oller et al., 2011), haciendo a este proceso relativamente ineficaz en la decoloración de efluentes ya que estos compuestos pasan a través del sistema de tratamiento en gran parte sin ser degradados (Ozcan, 2010) por lo que se hace indispensable la mineralización del colorante, mientras que los procesos físico- químicos como los POA los cuales se detallarán más adelante, son menos complicados, y ofrecen la posibilidad de degradación eficiente y completa de las especies contaminantes. Estas tecnologías químicas, fotoquímicas, fotocatalíticas, electroquímicas y fotoelectroquímicas son medioambientalmente amigables, se basan en la producción de $\cdot\text{OH}$ y pueden ser utilizadas para remover contaminantes tóxicos y/o biorecalcitrantes de las aguas residuales de diferentes orígenes (Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009).

8.1.2. Compuestos Orgánicos Persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes o de difícil degradación (COP's) son llamados así debido a que no son degradados por las plantas de tratamiento convencionales ya que son resistentes a la degradación química y fotolítica, además estos tratamientos sufren altos costos de operación, tienen propiedades tóxicas, se bio-acumulan, pueden ser acarreados en el agua, y la eliminación incompleta de COP's al utilizar tratamientos biológicos, ya que solo los descomponen parcialmente, produce intermediarios e incluso generación de contaminantes tóxicos secundarios (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010) que, como ya se mencionó anteriormente pueden ser más peligrosos que los contaminantes iniciales, por lo que presentan una elevada persistencia en el medio ambiente; consecuentemente generan problemas al dañar el medio ambiente y tienen influencia negativa en los peces e invertebrados del agua donde se hacen descargas con este tipo de contaminantes (Homem & Santos, 2011; Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014; Sirtori, 2010), por lo general los COP's son fármacos, productos de cuidado personal, pesticidas, herbicidas, compuestos organoclorados de origen natural o antropogénico y colorantes (Martínez-Huitl & Ferro, 2006; Verlicchi, Galletti, Petrovic, & Barceló, 2010).

En años recientes con las ventajas de diseño simple y fácil operación, los procesos de oxidación avanzada, los cuales una vez optimizados no generan productos secundarios nocivos, se presentan como una gran alternativa para la remediación de aguas residuales, debido a su compatibilidad ambiental, versatilidad, alta eficiencia energética y posibilidades de automatización (Borràs, Oliver, Arias, & Brillas, 2010). Y se han considerado una prometedora tecnología para la descontaminación del agua. Esta investigación se centra en la degradación de un colorante que también es parte de los COP's.

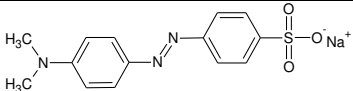
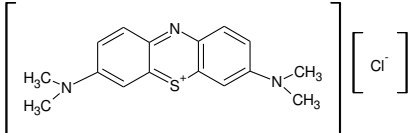
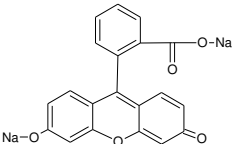
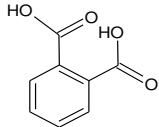
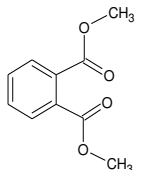
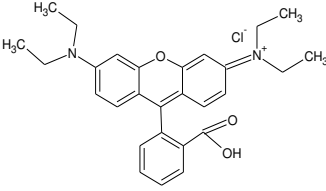
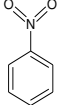
8.1.3. Clasificación de los COP's

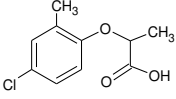
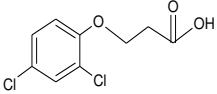
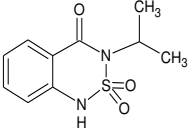
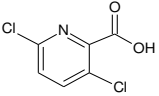
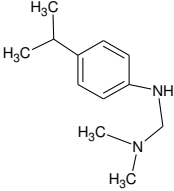
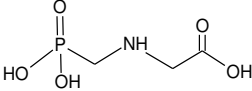
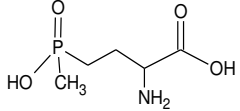
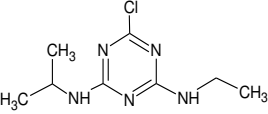
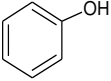
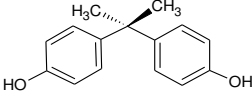
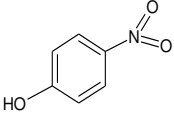
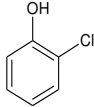
Los COP's pueden clasificarse en sustancias tóxicas persistentes (PTS), pesticidas y herbicidas, fenoles, antibióticos, etc. Las clasificaciones, las estructuras químicas y las longitudes de onda de absorción de los COP's se resumen en la Tabla 2.

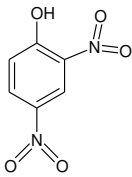
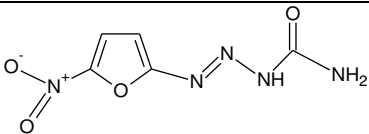
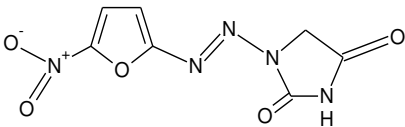
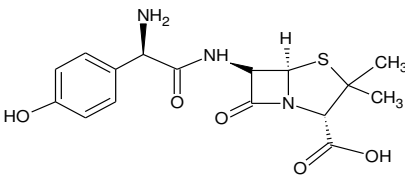
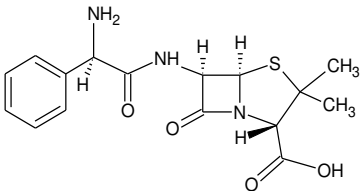
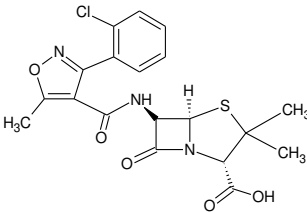
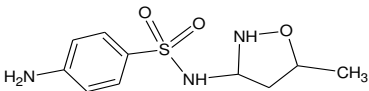
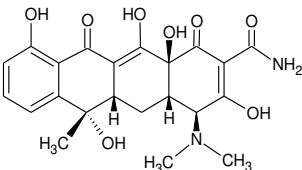
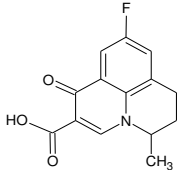
PTS se refiere a una clase de contaminantes químicos orgánicos que son altamente tóxicos y resistentes a biodegradable en el entorno natural (Pokhrel et al., 2018). La mayoría de los

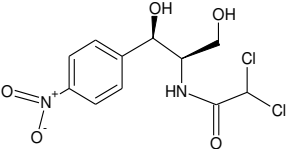
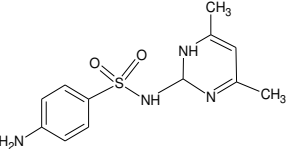
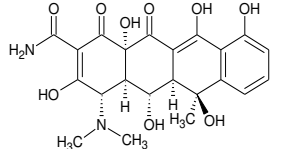
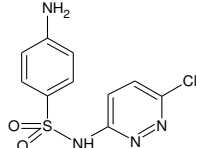
PTS son compuestos aromáticos formados por dos o más anillos de benceno y generalmente sustituidos con cloro. La clasificación, la fuente y los peligros de las PTS comunes se enumeran en Tabla 2. La eliminación de PTS de colores del agua es significativa ya que la calidad del agua es muy afectada por el color, e incluso una pequeña cantidad de colorante es obviamente visible y considerado de alta toxicidad y extremadamente peligroso para los organismos vivos acuáticos (Crini, 2006; Mittal, Malviya, Kaur, Mittal, & Kurup, 2007; Yao, Bing, Feifei, & Xiaofeng, 2011).

Tabla 2. Clasificación, estructura química, y longitudes de absorción de algunos COP's.

Nombre del contaminante	Estructura química	Absorción (λ_{max})
Naranja de Metilo (MO)		467
Azul de metileno (BM)		672
Fluoresceína		493
Sustancias Tóxicas Persistentes	<p>Ácido ftálico (H2-PA)</p> 	280
	<p>Dimetil ftalato (DMP)</p> 	254
	<p>Rodamina B (RhB)</p> 	552
	<p>Nitrobenceno (NB)</p> 	267

		280
		280
Ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D)		
Bentazón		238
Clopiralid		240
Isoproturon		240
Pesticidas y herbicidas		
Glyphosate (GP)		243
Glufosinate (GF)		360
Atrazina		470
Fenol		270
Bisfenol-A (BPA)		276
p-Nitrofenol (PNP)		317
Fenoles		
2-Clorofenol		313

2,4-Dinitrophenol (2,4-DNP)		356
Nitrofurazone (NZF)		375
Nitrofurantoin (NFT)		370
Amoxicilina (AMX)		325
Ampicilina (AMP)		240
Cloxacilina (CLX)		247
Antibióticos		
Sulfamethoxazole (SMZ)		257
Tetraciclina (TC)		358
Flumequine (FLU)		324

Chloramphenicol (CAP)		278
Sulfamethazine (SMZ)		240/265
Oxytetracycline (OTC)		254
Sulfachloropyridazine (SCP)		263

Los pesticidas y herbicidas se usan principalmente para controlar plagas agrícolas y urbanas, así como el crecimiento de las plantas (Hedegaard, Arvin, Corfitzen, & Albrechtsen, 2014; Ignatowicz, 2009). Casi todos los pesticidas y herbicidas son tóxicos y persistentemente estables, lo que daña seriamente ecosistemas y ponen en peligro la salud humana cuando se infiltran en el agua (Mohagheghian, Karimi, Yang, & Shirzad-Siboni, 2016).

El agua residual fenólica se deriva principalmente de la industria petroquímica, resina, plásticos, sintéticos fibra y las industrias de coquización, así como las refinerías de petróleo, etc. Se considera que los fenoles son peligrosos y carcinogénicos, generalmente con influencias negativas incluso en soluciones diluidas (B. Liu, Yang, Zou, & Peng, 2014).

Los antibióticos provienen principalmente de la excreción humana, descarga de aguas residuales de plantas farmacéuticas y hospitales, alimentación animal y acuicultura. Dependiendo de las estructuras químicas de los antibióticos, se puede clasificar a -lactamas, aminoglucósidos, macrólidos, amidas alcoholes, tetraciclinas, polipéptidos, lincosamidas, antibióticos polifosfato, etc. El consumo anual de antibióticos se estima entre 100.000 y 200.000 toneladas por año (Baran, Adamek, Ziemiańska, & Sobczak, 2011). Los niveles de trazas de antibióticos en el medio acuático pueden conducir a antibióticos resistencia y el

resultado en un efecto adverso a la vida silvestre acuática, el ecosistema y la salud (Kümmerer, 2004; Oberlé, Capdeville, Berthe, Budzinski, & Petit, 2012).

Los COP's tienen muchas similitudes en la estructura, lo que los hace factibles de ser eliminados o degradados por POA como la fotocatalisis y la electrooxidación de manera efectiva.

Uno o más anillos aromáticos están comúnmente presentes en la estructura básica de varios COP's. La conjugación π de compuestos aromáticos proporciona un ambiente rico en electrones para reaccionar.

Los COP's aromáticos, como la uranina, el bisfenol-A (BPA) y la flumequina (Gripe) pueden ser oxidados por el $\cdot\text{OH}$ y otras especies oxidantes activas. El segundo campo común característico de los COP es el fragmento azo ($-\text{N} = \text{N}-$), ampliamente presente en naranja de metilo (MO), nitrofurazona (NZF), sulfocloropiridazina (SCP), etc. La alta polaridad del fragmento azo lo hace adsorber sobre adsorbentes funcionales a través de la interacción polar-polar, interacción donante-receptor de electrones, atracción electrostática y enlaces de hidrógeno, etc. Además, los enlaces $-\text{N} = \text{N}-$ son extremadamente propensos a ser oxidados por el radical peroxi ($\cdot\text{O}_2^-$) así como también por $\cdot\text{OH}$.

8.1.4. Colorantes

Los colorantes son sustancias que cuando son aplicadas a un substrato, le imparten color a este. Los colorantes son retenidos en el substrato por absorción, retención mecánica o por un enlace iónico o covalente. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales, el cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de fotones, dándole la propiedad de color a la molécula; los auxocromos, responsable de la fijación a la superficie e intensifican el color; y por último el solubilizador, que les da afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones como $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, $-\text{SO}_2^-\text{NH}_2$, $-\text{O}^-\text{Na}^+$. En la Tabla 3 se presentan las transiciones electrónicas de algunos cromóforos (Marcano, 1990).

Los colorantes pueden clasificarse según su origen en: Orgánicos e Inorgánicos (Robinson et al., 2001).

Tabla 3. Transacciones electrónicas de algunos cromóforos.

Cromóforo	Longitud de onda	Transición electrónica
-N=N-	340	$\eta \rightarrow \pi^*$
-NO ₂	271	$\eta \rightarrow \pi^*$
-SH	210	$\eta \rightarrow \sigma^*$
-NH ₂	190	$\eta \rightarrow \sigma^*$
-C=C-	180	$\pi \rightarrow \pi^*$

8.1.4.1. Colorantes Inorgánicos.

Son aquellos colorantes constituidos por compuestos inorgánicos encontrados en la naturaleza. Los mismos se pueden modificar por métodos físicos como la pulverización o la desecación (arcillas coloreadas por óxidos metálicos), mientras que otros son productos de fabricación industrial. Se clasifican en:

Naturales: son óxidos metálicos de amplio uso en cerámica y pintura.

Sintéticos: son sales de metales como hierro, cobre, cromo y mercurio. Utilizados en la coloración de tejidos, cerámicas, esmaltes, papeles y otros.

8.1.4.2. Colorantes Orgánicos.

Sintéticos: obtenidos por lo general por la destilación del alquitrán de hulla se conocen cerca de 3000, se clasifican de acuerdo con el grupo funcional que contiene su molécula. Los más ampliamente utilizados son los azo colorantes.

Los colorantes sintéticos son muy utilizados por las excelentes propiedades como son:

- Proporcionar un color persistente
- Ofrecer colores variados y uniformes
- Tener colores de la intensidad que se desee
- Ser de alta pureza y de bajo costo
- Se pueden obtener grandes cantidades

Estos colorantes eran los que hasta principios del siglo se utilizaban las industrias textiles y que fueron sustituidos paulatinamente por los colorantes sintéticos.

Hoy en día los colorantes son muy utilizados en la industria textil, curtidora y papelera.

8.1.4.3. Producción y consumo de colorantes en México y en el mundo

Entre los principales países productores de colorantes, se encuentran: Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón y Taiwán, aunque también India, Brasil y México. Al inicio del Siglo XX, el 85% de la producción mundial de colorantes fue fabricada en Alemania. Países europeos como Suiza, Reino Unido y Francia, aportaron más del 10% de la producción.

A pesar de que la producción mundial actual de colorantes no ha sido publicada, los datos de la Tabla 4 son representativos (Hammami, Bellakhal, Oturan, Oturan, & Dachraoui, 2008).

Tabla 4. Producción mundial de colorantes en 1974.

Países	Producción en 10 ³ de toneladas métricas
Europa occidental (Alemania, Reino Unido, Suiza, Francia, Italia, España, Bélgica entre otros)	300
Estados Unidos de América	138
Euroasia	200
Japón	68
Otros	44
Total	750

La Tabla 5 muestra las empresas productoras de pigmentos y colorantes en México y la Tabla 6, el consumo de varias clases de colorantes también producidos en nuestro país (EPA, 2014).

Tabla 5. Empresas fabricantes de colorantes en México.

Empresa	Tipo de colorantes
Basf Mexicana, S.A de C.V.	Disperso
Bayer de México, S.A de C.V	Acido, básico, directo, disperso y otros colorantes
Ciba Especialidades, S.A de C.V	Acido, básico, directo y disperso
Clariant de México, S.A de C.V	Otros colorantes
Pyosa, S.A de C.V	Directo, disperso y para alimentos
Warner Jenkenson, S.A de C.V	Para alimentos

Tabla 6. Consumo de varias clases de colorantes producidos en México en toneladas.

Toneladas (t)	Ácidos	Básicos	Directos	Dispersos	Alimentos	Otros
Producción	250	2448	306	2137	1100	3205
Importación	1822	1137	1171	2363	161	6480
Exportación	155	1160	15	999	270	27
Consumo	1917	2425	1462	3501	991	9658

La producción de la industria de colorantes está relacionada con el crecimiento sobre todo de la industria textil de manera que un incremento en la producción de fibras requerirá mayor producción de colorantes, aunque no en la misma proporción. La producción de tejidos ha aumentado constantemente en los últimos años y se ha centrado en la producción de algodón y poliéster. Esto explica que la industria de los colorantes tienda a concentrar sus esfuerzos en la producción de colorantes para estos dos tipos de fibras.

Actualmente el crecimiento del uso de los colorantes en nuevas tecnologías, como en las tintas de impresión, está suponiendo un impacto para el sector, puesto que, aunque los volúmenes de producción sean pequeños respecto a los usos tradicionales, el valor es significativo por los altos precios de los productos (EPA, 2014).

8.1.4.4. Colorantes tipo Azo.

Estos colorantes son los más empleados en la industria textil. Se caracterizan por su grupo funcional cromóforo que está representado por $-N=N-$. En esta clase destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas existe con diferentes propiedades. Así encontramos los colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, dispersos y pigmentos, siendo los colorantes monoazo dispersos los que mayor consumo tienen debido a que se usan para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico (Marcano, 1990).

Los principales colorantes utilizados en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica son los de tipo azo de los que existen aproximadamente 3000 tipos (Buitrón, Quezada, & Moreno, 2004), éstos representan el 30% sobre el total de los colorantes existentes (Rodríguez, Fernández, Bermúdez, & Morris, 2003) la mayoría poseen una compleja estructura química encontrado así a aquellos que contienen grupos azo, diazo, antraquinonas y complejos metálicos, los cuales generalmente se aplican como mezclas.

Según sus propiedades, los colorantes azo pueden ser clasificados como ácidos, básicos, dispersos, reactivos, directos, a la tinta, sulfurosos y sobre mordente (Nawar & Doma, 1989).

El colorante Naranja de metilo es un colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4. El nombre del compuesto químico del indicador es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. Este colorante fue seleccionado para su estudio en esta investigación debido a que este es un compuesto orgánico el cual es ampliamente utilizado. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorantes de teñido al 5% en telas y plásticos, y determinante de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros.

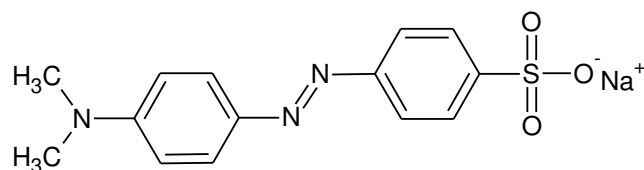


Figura 1. Estructura del colorante Naranja de Metilo.

8.1.4.5. Efluentes de la Industria Textil

El sector textil es uno de los principales generadores de contaminantes que se vierten al agua. Esta industria utiliza una gran variedad de sustancias químicas que contaminan el agua de proceso, generando agua residual donde los contaminantes son extremadamente diversos y varían de acuerdo con el tipo de fibra, hilo o tela, proceso o productos químicos usados. La industria textil mexicana se caracteriza por el alto volumen de agua que usa en sus procesos, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas (Conagua, 2014).

En los efluentes de la industria textil se pueden encontrar sales, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, colorantes, metales, entre otros compuestos, los cuales provienen de distintas etapas del proceso, principalmente las etapas de:

1. Desengomado
2. Descrude y mercerizado
3. Blanqueo, teñido y lavado.

El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua, y la descarga de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causa gran daño a los cuerpos receptores de agua (Nawar & Doma, 1989), por lo cual es necesario un tratamiento antes de ser vertidos.

La industria textil tiene un alto consumo de agua potable y subterránea en sus procesos de teñido. El volumen y la composición de sus efluentes son unas de las más contaminantes en todos los sectores industriales y tienen un gran impacto en los cuerpos receptores que son descargados, ya que contienen gran cantidad de contaminantes tóxicos (colorantes), agentes orgánicos disueltos, sales inorgánicas, alta temperatura en el agua, pH que van desde 5 a 10 unidades (Colotta, Nacional, & San, 2003).

La presencia de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe principalmente a que, durante el proceso de acabado de telas e hilos, particularmente durante el teñido, el colorante no es fijado completamente, en procesos típicos de teñido y estampado, de 50 a 100% de color se fija a la fibra, esto se debe a la competencia entre la reacción de coloración y la hidrólisis del grupo reactivo, así en el proceso resulta una pérdida de colorante no fijado, lo que genera una pérdida durante el proceso de coloración; el resto es desechado en forma de baños gastados de colorante o en el agua residual de operaciones subsecuentes de lavado.

Incluyendo el teñido, la limpieza posterior y los procesos de enjuague, puede afirmarse que se producen entre 12 y 17 galones de agua residual por libra de producto en el caso del teñido disperso, mientras que la cifra más común para la coloración reactiva y directa se encuentra en el orden de 15 a 20 galones por libra (Moeller Gabriela & Sandoval Luciano, 2013).

Se estima que entre el 10-15% de los colorantes usados en estas industrias son arrojados en las aguas residuales (Nidheesh & Gandhimathi, 2012; Pearce, Lloyd, & Guthrie, 2003). Con base a la Tabla 7 se puede observar que los colorantes reactivos tienen el más bajo porcentaje de fijación, mientras que los colorantes básicos tienen una mayor fijación. Se hace notar que los colorantes reactivos son los que mayor contaminación generan en las aguas residuales.

Tabla 7. Nivel de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y perdida al efluente (INEGI, 2014).

Colorante aplicado	Fibra	Grado de fijación	% residual efluente textil
Ácido	Poliamida	89-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo metálico	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De azufre	Celulosa	60-90	10-40
De tinta	Celulosa	80-95	5-20

8.1.4.6. Impacto ambiental.

La principal fuente de contaminación en los efluentes textiles está constituida por la presencia de colorantes que son difíciles de degradar en sistemas de tratamiento convencional (Weber & Adams, 1995). Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen características recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente, su presencia en el agua residual textil en bajas concentraciones es muy visible e indeseable.

En general, los reactivos químicos utilizados en las operaciones de teñido y acabado muestran una amplia diversidad de estructuras químicas y composiciones variables de compuestos orgánicos e inorgánicos, que por la complejidad estructural que presentan, las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, ya que persisten bajo condiciones naturales de oxidación y reducción, exposición a la luz y a la biodegradación. Razón por la cual generan un problema serio cuando estos efluentes son descargados al medio ambiente (Cruz-González et al., 2010).

Una gran proporción de los colorantes no son directamente tóxicos para los organismos vivos; sin embargo, la fuerte coloración que imparten a los medios de descarga puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cuerpos de agua, haciendo necesario que su presencia sea controlada.

La descarga de este tipo de efluentes constituye uno de los mayores problemas en el tratamiento del agua, esto es debido principalmente a que incluso una pequeña cantidad de colorante ($10\text{-}20\text{ mg L}^{-1}$) es sumamente visible afectando así la transparencia del agua y la cantidad de oxígeno disponible en el ecosistema (Kayan, Gözmen, Demirel, & Gizir, 2010).

Algunos pigmentos y tintes son considerados por la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos, como residuos peligrosos. Entre éstos se encuentran los colorantes tipo azo, que como ya se mencionó son los más utilizados (Marcano, 1990).

Estudios previos han reportado que estos colorantes pueden contener sustancias como ácido benzoico y ácido acetilsalicílico, las cuales pueden inducir alergias y reacciones asintomáticas en personas sensibles (Enayatzamir, Alikhani, Yakhchali, Tabandeh, & Rodríguez-Couto, 2010), de igual manera se encontró que algunos colorantes y subproductos pueden ser cancerígenos (S. Y. Kim, An, & Kim, 2008) y mutagénicos, los cuales deterioran estéticamente los cuerpos de agua e impactan la flora y la fauna.

La utilización de colorantes textiles cada vez más resistentes provoca la generación de elevados volúmenes de efluentes fuertemente coloreados, constituidos por moléculas complejas que deben ser degradadas antes de su vertido.

Debido al alto impacto que generan estos colorantes sintéticos, el tratamiento de efluentes que los contengan es de vital importancia, en donde el proceso de decoloración representa un primer paso para la remediación ya que los subproductos producidos son usualmente biodegradables y mucho menos tóxicos que los colorantes iniciales (García-Segura et al., 2011).

Los métodos típicos para la eliminación del agua residual no son eficientes debido a que oxidaciones o reducciones parciales de estas sustancias pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Por tal motivo, se han realizado diversas investigaciones en torno a la remoción de color y toxicidad en el agua residual originada por el uso de colorantes en la industria textil (Rodríguez et al., 2003).

8.1.4.7. Legislación ambiental

En los últimos años muchos gobiernos han implementado una legislación que establezca y limite la emisión de contaminantes y, por lo tanto, ha habido un notable incremento en la investigación del tratamiento de efluentes industriales.

De acuerdo con la ley se ha establecido la normatividad que instituye los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores de las industrias de pigmentos y colorantes, así como para la industria textil, siendo las Normas Oficiales Mexicanas NOM-065-ECOL-1994 y NOM-CCA-014-ECOL/1993 respectivamente. La Tabla 8 y Tabla 9 muestran los parámetros establecidos para las normas.

Tabla 8. Normas Oficiales Mexicanas de aguas residuales de la Industria de Pigmentos y Colorantes (NOM-065-ECOL-1994).

Parámetros	Intervalo
pH	6-9
DQO (mg/L)	300
Grasas y aceites (mg/L)	40
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	200

Dentro de la Norma Oficial Mexicana (NOM-CCA-014-ECOL/1993) únicamente se menciona al color, conductividad eléctrica, demanda bioquímica de oxígeno, fosforo total, metales pesados, nitrógeno total, sustancias activas al azul de metileno, temperatura y tóxicos orgánicos, como parámetro particular de descarga, cuyos límites máximos permisibles son establecidos por la comisión Nacional del Agua. Las NOM's consideran que las descargas de aguas residuales provenientes de la Industria Textil deben cumplir con las siguientes especificaciones.

Tabla 9. Normas Oficiales Mexicanas de aguas residuales de la Industria Textil (NOM-CCA-014-ECOL/1993).

Parámetros	Intervalo
pH	6-9
DBO (mg/L)	100-120
DQO (mg/L)	200-240
Grasas y aceites (mg/L)	20-30
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0-1.2
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	100-120
Cromo Total (mg/L)	1.0-1.2
Sulfuros (mg/L)	0.2-0.4
Fenoles (mg/L)	0.1-0.2

Algunos países como Estados Unidos, Canadá, y Australia tienen legislación ambiental nacional, la cual, como en Europa, establece los valores máximos en aguas de descarga. En estos países solo 6 parámetros para la Industria Textil son considerados, los cuales son:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Sólidos Suspendidos (SS)
- Salinidad (Sulfatos o Cloro)
- **Color**
- Detergentes o Aceites

Como se mencionó anteriormente aproximadamente el 15% del total de los colorantes utilizados es pérdida en los efluentes industriales. La persistencia del color en las aguas residuales representa uno de los mayores problemas ambientales ya que estos son generalmente visibles aún por debajo de 10 mg/L. A pesar de que la normatividad mexicana no regula en la descarga de agua el color que éstos producen, por protección a los cuerpos de agua y ecosistemas, es importante su eliminación debido a la toxicidad de sus moléculas y a los efectos estéticos que el color causa.

Los tratamientos para la remoción de color de los efluentes industriales consisten en la aplicación de procesos físicos (adsorción con carbón activado, radiación UVA,

electroquímica), químicos (oxidación con cloro, ozono, etc.) o biológicos (sistemas anaerobios y aerobios de biomasa suspendida y fija entre otros). Estos métodos pueden ser clasificados como destructivos y no destructivos, como se pueden apreciar en la Tabla 10 (Matthews, Abdullah, & Low, 1990).

Tabla 10. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales.

Métodos no destructivos	Métodos destructivos
Adsorción (Carbón Activado)	Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
Extracción líquido-líquido	Oxidación Química
Coagulación y Precipitación	Procesos de Oxidación Avanzada
Osmosis Inversa	
Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)	

8.1.5. Procesos de Oxidación Avanzada.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), son de manera generalizada procesos químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de contaminantes recalcitrantes y que tienen por objetivo la generación y aplicación de especies altamente oxidables (Tabla 11). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al. (Glaze, Kang, & Chapin, 1987), quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies oxidantes transitorias.

Como se puede apreciar en la Tabla 11 el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) tiene un alto potencial de oxidación 2.8 V vs ENH, siendo el segundo oxidante más fuerte conocido después del Flúor, este alto potencial de oxidación confiere a este radical un gran poder oxidante para una destrucción no selectiva, haciendo posible que reaccione con la mayoría de los compuestos orgánicos, dando lugar a derivados deshidrogenados o hidroxilados, los cuales pueden a su vez ser completamente mineralizados, es decir, convertidos en dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos (Hamza, Abdelhedi, Brillas, & Sirés, 2009).

Sin embargo, algunas moléculas orgánicas simples de bajo peso molécula, al no poseer estructura de cadena larga con varios enlaces insaturados no son susceptibles a la oxidación,

como lo son el ácido acético, maléico y oxálico, la acetona, el cloroformo y el tetracloroetano (Guinea et al., 2008).

Tabla 11. Potencial de Oxidación (E°) de diferentes especies.

Potenciales estándar de reducción	
Especies	Volts
Flúor	2.9
Radical Hidroxilo	2.8
Radical Sulfato	2.6
Ozono	2.1
Persulfato	2.01
Peróxido de Hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Ácido Hipocloroso	1.6
Cloro	1.4
Oxígeno	1.2

Actualmente existen una gran variedad de eficaces métodos de oxidación avanzada (POA) que han sido propuestos para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos y/o biorecalcitrantes en aguas residuales.

Entre estas técnicas, encontramos a la electrooxidación y la fotocatalisis, que han recibido una gran atención en la remediación de aguas residuales por su compatibilidad medioambiental, versatilidad, alta eficiencia energética, posibilidades de automatización y la seguridad debido a que operan en condiciones moderadas de temperatura y presión (Borràs, Arias, Oliver, & Brillas, 2011).

Gracias a esto los POA electroquímicos se consideran como tecnologías prometedoras y ambientalmente amigables ya que son capaces de electro-generar el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual no implica el uso de reactivos químicos dañinos que puedan ser peligrosos para el medio ambiente ya que el reactivo principal es el electrón (Huang, Dong, & Tang, 1993).

Las velocidades de reacción y las vías de transformación química dependen de la estructura molecular del contaminante, la densidad de corriente aplicada, la composición y geometría

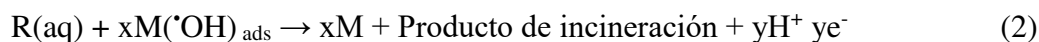
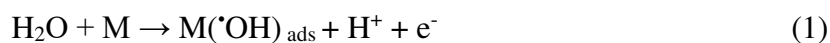
del electrodo, del diseño del reactor electroquímico, entre otros factores (Palma-Goyes et al., 2010).

Algunas ventajas en la utilización de los PAO son:

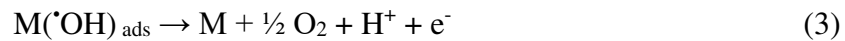
- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado) si no que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente al biológico.

8.1.5.1. Electro-oxidación

El proceso electroquímico de oxidación avanzada más simple en el tratamiento del agua es la electro-oxidación (EO) u Oxidación Anódica (OA). La electro-oxidación es un proceso limpio y de fácil aplicación, en este método los contaminantes son oxidados por la transferencia directa de electrones hacia el ánodo y/o mediante la oxidación con los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) generados a partir de la descarga de agua en la superficie del ánodo a una determinada corriente. La generación del radical $\cdot\text{OH}$ se da a partir de la oxidación del agua, en la superficie del material anódico empleado (M), de tal forma que los $\cdot\text{OH}$ electrogenerados reaccionan directamente con los contaminantes orgánicos presentes (R) en la solución acuosa (M Panizza & Cerisola, 2009; Ramírez et al., 2013; Zhou, Särkkä, & Sillanpää, 2011). De esta manera generando moléculas más pequeñas y si es posible su total mineralización (CO_2 y H_2O), tal como muestra la reacción 1. Al mismo tiempo, la reacción de combustión, reacción 2, de la materia orgánica entra en competencia con la descomposición del $\cdot\text{OH}$ en la evolución de oxígeno, según la reacción 3 (Bedolla-Guzman et al., 2016).



“x” y “y” son coeficientes estequiométricos



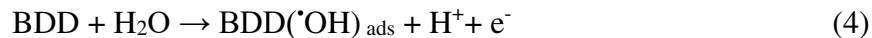
8.1.5.1.1. Electrodo de diamante dopado con boro

Para alcanzar un rendimiento óptimo de los POA es necesario el uso de electrodos fabricados con materiales que soporten altos voltajes, estabilidad a la corrosión en medios ácidos, gran conductividad de electrones y con un alto sobre potencial de formación de $\cdot\text{OH}$ (Marselli, Garcia-Gomez, Michaud, Rodrigo, & Comninellis, 2003).

Los ánodos de película delgada de diamante dopado con boro (BDD) se presentan como una gran opción para realizar procesos de oxidación electroquímica. Este tipo de electrodos presentan las características antes mencionadas y otras más, tales como (Oturán, Brillas, & Oturán, 2012):

- Superficie inerte con bajas propiedades de adsorción.
- Estabilidad a la corrosión en medios fuertemente ácidos.
- Buena conductividad térmica.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Gran conductividad de electrones.
- Alta sobretensión en la evolución de oxígeno.

Estas características mejoran notablemente la degradación del contaminante, mediante el BDD($\cdot\text{OH}$) producido a través de la reacción 10 y 11, en donde la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos entra en competencia con la reacción de evolución de oxígeno, reacción 12, haciendo al ánodo de BDD lo suficientemente potente como para mineralizar los contaminantes aromáticos y sus ácidos carboxílicos generados (Borràs et al., 2010).



“x” y “y” son coeficientes estequiométricos



Ahora bien, el efecto de la interacción ánodo-radical hidroxilo se define como “Capa de adsorción”. El término de adsorción se refiere al proceso por el cual especies son acumuladas en la superficie de un ánodo y forman una capa adyacente a esta superficie. En el caso de un ánodo, las especies adsorbidas de la solución deben ser transportadas desde la misma solución en la capa de adsorción, mientras que las especies que se producen en el ánodo están inmediatamente disponibles. Cuando dicha adsorción es generada por la débil interacción de van der Waals, una multicapa de estas especies es formada, y se define como adsorción física, mientras que cuando una más fuerte y más específica interacción ocurre entre una especie y el electrodo, se asume que una monocapa es adsorbida y el proceso es definido como adsorción química (Vatistas, 2012).

Entonces, cuando el ánodo está en operación, las especies oxidantes son generadas en la superficie anódica, y dichas especies entran a la capa de adsorción. Normalmente, estas especies oxidativas reaccionan entre sí u oxidan otras especies, y la consecuencia de la larga permanencia en la capa de adsorción es el alto consumo de estas especies. El efecto final es que una pequeña fracción de las especies generadas escapan de la capa de adsorción y alcanzan la región adyacente. La Figura 2 (Vatistas, 2012) muestra un esquema del ánodo con las capas adyacentes de la solución:

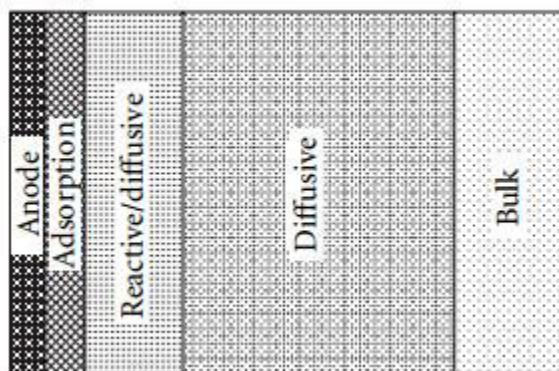


Figura 2. Capas adyacentes al ánodo (Vatistas, 2012)

El flujo de las especies oxidativas generadas está relacionado al valor de la densidad de corriente aplicada al ánodo (Enache, Chiorcea-Paquim, Fatibello-Filho, & Oliveira-Brett, 2009; Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2009).

Estas especies de radicales hidroxilos generados por el ánodo BDD no son consumidas en la capa de adsorción y entonces están disponibles para oxidar los compuestos orgánicos, que en este caso son contaminantes en el agua (Vatistas, 2012).

Por otro lado, los electrodos de BDD muestran una mayor estabilidad química en comparación con electrodos de materiales comunes de carbono con hibridación sp^2 (es decir, el grafito y electrodos de carbón vítreo, etc.). Además de una larga vida útil, la baja reactividad química resulta en una ventana de potencial electroquímico más amplio.

En los últimos años, los electrodos de BDD se han convertido en objeto de varios trabajos de investigación y con ellos se han desarrollado una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas y electroquímicas. El impulso detrás de estos esfuerzos se atribuye a sus características peculiares como: amplia ventana de trabajo (WPW, por sus siglas en inglés), baja capacitancia de doble capa (C_{dl}), resistencia química y mecánica (alta resistencia a la pasivación por la escasa adsorción de moléculas polares) y estabilidad morfológica y microestructural a elevados potenciales. Todo esto a consecuencia de la alta estabilidad de los enlaces de carbón sp^3 (C- sp^3) (Espinoza-Montero, Vasquez-Medrano, Ibanez, & Frontana-Uribe, 2013).

La Tabla 12 muestran un listado de algunos trabajos, en donde se utiliza EO para mineralizar colorantes.

Tabla 12. Remoción de contaminantes mediante el proceso de electro-oxidación.

Contaminante	Electrodo	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Agua residual sintética con colorantes	Grafito	90.47	(Yue et al., 2014)
Violeta de metilo 2B	Pt	74	(Hamza et al., 2009)
Agua residual sintética con colorantes	Ti/IrO ₂	100	(Marco Panizza & Cerisola, 2006)
Cibacron Marine FG	Sb-SnO ₂	99	(Da Silva, Gonc, alves, Teles, & Franco, 2014)
Agua residual con colorantes	BDD	100	(Andrade et al., 2009)
Naranja de metilo	BDD	100	(Zhou et al., 2011)
Naranja G	BDD	100	(El-Ghenymy et al., 2014)

La Figura 3 muestra voltamperogramas cíclicos de un electrodo de BDD inmerso en una solución acuosa, que contiene ácido perclórico como electrólito de soporte.

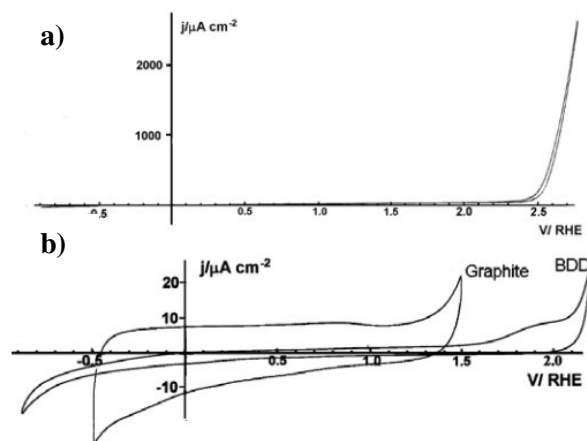


Figura 3. a) Voltamperogramas cíclicos de un electrodo BDD en ácido perclórico 0.1 M, b) comparación entre un electrodo de BDD y un electrodo de grafito (Montilla, Morallón, & Gamero-Quijano, 2014).

En el rango de la alta escala potencial, el electrodo de BDD tiene una muy amplia ventana de la estabilidad electroquímica que alcanzan hasta +2.5V a potenciales positivos. Se lleva a cabo por encima de ese potencial de la reacción de evolución de oxígeno (REO). Este alto

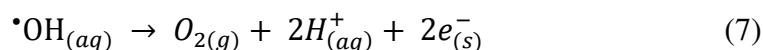
sobrepotencial para el REO hace que este electrodo sea muy adecuado para la degradación electroquímica de compuestos orgánicos, y también para su electroanálisis.

La Figura 3 a) se muestra la comparación entre un electrodo de BDD y un electrodo de grafito. Se puede observar que el electrodo BDD se caracteriza por una baja densidad de corriente en la carga de doble capa, si se compara con la corriente capacitiva obtenida con electrodos de grafito. El proceso de oxidación observado a 1.9V se ha relacionado con la reactividad de las especies de carbono sin diamantes (carbono sp^2). El diamante sin dopar no tiene estados electrónicos dentro de su intervalo de banda, que cubra la mayor parte de la escala potencial electroquímico. En cambio, el dopaje de boro introduce estados "midointervalo" que aumentan las tasas de transferencia de electrones y conductividad. De esa manera el BDD es capaz de transferir electrones a la mayoría de las sondas redox comunes.

Sin embargo, un modelo adecuado para la comprensión de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos también debe tener en cuenta la reacción de la competencia que se produce durante la oxidación anódica del compuesto orgánico, que es la reacción de evolución de oxígeno (REO).

El mecanismo de la producción electroquímica de oxígeno en medios acuosos se ha estudiado ampliamente y se han propuesto diferentes mecanismos, en la ecuación 7, hay una transferencia de un electrón al disolvente y la generación de un $\cdot\text{OH}$ radical en un electrodo de superficie sitio activo.

Los siguientes pasos del mecanismo depende de la naturaleza del electrodo utilizado, concretamente en su afinidad por el $\cdot\text{OH}$ formado. En este punto podemos identificar dos tipos de mecanismos, dependiendo de si las especies de oxígeno se adsorbe débilmente (físisorbido) o fuertemente adsorbido (quimisorbido) en el electrodo. Si el radical hidroxilo es físisorbido, el $\cdot\text{OH}$ se libera a la solución en forma de oxígeno:



Un intermedio de reacción de este paso es la formación de un radical peróxido ($\cdot\text{O}_2$) y requiere una importante acumulación de radicales hidroxilos físisorbidos y tiene lugar en el potencial de la pareja red/ox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (+1.77V/NHE). La producción de oxígeno por esta

vía no está influenciada por la naturaleza química de la superficie de los electrodos, debido a que el estado químico del electrodo no es modificado por la reacción de transferencia de electrones, sino que proporciona un sitio de adsorción física para el radical $\cdot\text{OH}$. Estos electrodos se llaman electrodos "no activos". Este comportamiento es típico de materiales de electrodos con la ausencia de sitios electroactivos en el intervalo de potenciales entre el potencial termodinámico para la producción de oxígeno (+1.23V/NHE) y el potencial de la pareja red/ox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$, como, por ejemplo, óxidos de metal en el estado de oxidación más alto (tales como PbO_2 o SnO_2). Los electrodos de BDD no presentan sitios activos red/ox en ese rango de potenciales y se pueden clasificar como electrodos no activos (Montilla et al., 2014).

Así pues, estas son las razones que complementan la idea del uso del BDD como ánodo para el proceso de electro-oxidación.

8.1.5.2. Fotocatálisis.

Por otro lado, también esta como POA la oxidación en fase heterogénea. Esta se basa en la foto-excitación de un semiconductor en estado sólido (generalmente TiO_2 , ZnO , CdS) como resultado de la absorción de radiación electromagnética en la región del ultravioleta cercano (Baran, Adamek, & Makowski, 2008; Konstantinou & Albanis, 2004; Sakkas, Islam, Stalikas, & Albanis, 2010). La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación elevado (Augugliaro, Litter, Palmisano, & Soria, 2006; Blanco Galvez & Rodriguez Malato, 2003). En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo (Figura 4) (García, 2010).

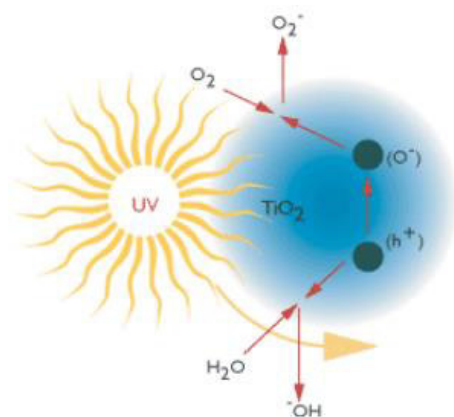


Figura 4. Generación de especies oxidantes aislada con TiO₂-UV (García, 2010).

A partir del siglo XX la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental (Garcés Giraldo & Rodríguez Restrepo, 2004).

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos. La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde ésta interactúa con un fotón (ecuación 8), en la que A representa el estado fundamental de la molécula, $h\nu$ es el fotón absorbido y A^o la molécula en estado excitado (Garcés Giraldo & Rodríguez Restrepo, 2004).



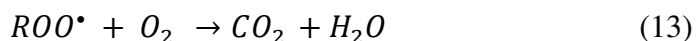
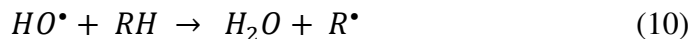
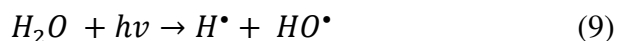
Por otra parte, los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones.

En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-C (210– 230nm) y se basa en la formación de radicales centrados; es decir, radicales libres (Garcés Giraldo & Rodríguez Restrepo, 2004).

La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. En los procesos de oxidación fotolíticos normalmente se utilizan lámparas de mercurio de baja presión (254nm, 471 KJ/mol) empleadas tanto en la desinfección como en la depuración de las aguas. Sin embargo, es necesario llevarlas a longitudes de onda más bajas (170-200nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704-598 KJ/mol) y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos (Herrmann, 1918).

Igualmente, la eficiencia de degradación de compuestos a partir de la luz absorbida se mide a través del rendimiento cuántico, el cual se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos (Herrmann, 1918).

Un aspecto para tener en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente. Durante el proceso de fotólisis de la materia orgánica se presentan las siguientes reacciones (Garcés Giraldo & Rodríguez Restrepo, 2004).:

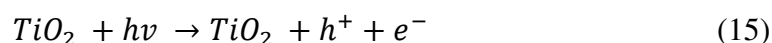


Si los radicales libres (R^{\bullet}) reaccionan con el oxígeno, forman radicales peroxilo (ROO^{\bullet}) los cuales son bastante estables. Si el oxígeno disuelto es ausente o insuficiente, estos radicales libres pueden reaccionar bien por recombinación o dismutación.

Ahora bien, como ya se ha mencionado, la fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa P25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que este presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras de este (Espinola-Portilla et al., 2017).

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par red/ox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interface sólido/liquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+) (Espinola-Portilla et al., 2017).

Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada el radical $\bullet OH$ es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del TiO_2 el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor. Para el caso del TiO_2 , en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia (ecuación 15) (Espinola-Portilla et al., 2017).



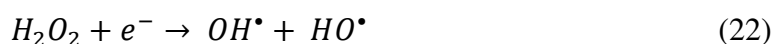
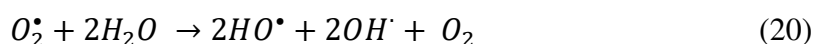
En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O absorbida (ecuación 16) como con grupos OH⁻ (ecuación 17) para formar radicales hidroxilo ([•]OH).



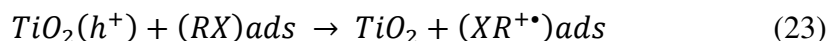
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (ecuación 18) y peróxido de hidrógeno (ecuación 19).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo [•]OH generado, es el que provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (ecuación 23) (Espinola-Portilla et al., 2017).



Ahora bien, hablando sobre la longitud de onda e intensidad de la luz, el dióxido de titanio absorbe a longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la

partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de estos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada (Sanz et al., 2015).

Por lo tanto, el catalizador, cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado (Etacheri, Di Valentin, Schneider, Bahnemann, & Pillai, 2015).

Asimismo, la utilización de partículas de TiO_2 ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de TiO_2 de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo este uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación.

Por otro lado, para el efecto del oxígeno, los huecos generados en la fotocátalisis producen radicales hidroxilo en la interface del semiconductor con el agua. Los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos.

Hablando acerca de la temperatura y el pH, la variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el TiO_2 (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

En conclusión, la fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este último caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. Una partícula semiconductor será el catalizador ideal para una reacción determinada si: los productos se forman con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el proceso, si se requiere la formación de pares electrón-hueco y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada.

8.1.5.3. Acoplamiento de POA

Los procesos de oxidación avanzada que se han propuesto en la literatura son capaces de mineralizar contaminantes orgánicos presentes en el medio, mediante la formación *in situ* de radicales $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, son escasos los trabajos de investigación reportados en el que se conforme acoplando EO y fotocatalisis, utilizando electrodos de TiO_2/BDD , como se muestra en la Figura 5.

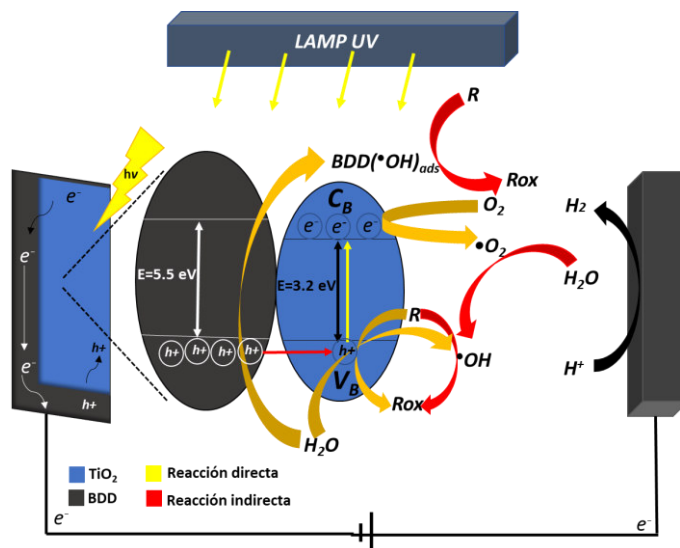


Figura 5. Esquema de proceso acoplado de fotocatalisis y electrooxidación

Como se mencionó anteriormente la tecnología de oxidación fotocatalítica es un método popular de descontaminación de aguas residuales, el cual tiene grandes ventajas y bajos costos, altas eficiencias y completas degradaciones de los contaminantes en cortos tiempos comparado con las tecnologías tradicionales (Chakrabarti & Dutta, 2004; Gaya & Abdullah, 2008; Murcia-López et al., 2017). En el proceso fotocatalítico de degradación de los contaminantes en aguas residuales, algunos semiconductores como lo es el TiO_2 pueden convertir energía absorbida en energía química, y hacer que reacciones difíciles sucedan en condiciones moderadas (Etacheri et al., 2015; Fujishima & Honda, 1972; Gao, Liu, Sun, & Ng, 2013; J. Kim, Lee, & Choi, 2010; Tsai, Liu, Fan, Hsi, & Chang, 2017; Ying, Song, Huang, & Peng, 2013; Zheng et al., 2015). El TiO_2 es uno de los semiconductores más utilizados en el mundo gracias a sus características, además puede producir pares electron-huecos fotoinducidos generando especies oxidantes como el radical hidroxilo, el cual puede degradar contaminantes orgánicos rápidamente. En un sistema fotocatalítico convencional, los electrones y huecos excitados pueden migrar a la superficie del fotocatalizador o recombinarse de otro modo. Si los electrones de la banda de conducción sobreviven a una mayor recombinación en la superficie del catalizador, los electrones y los agujeros pueden experimentar reacciones red/ox con especies adsorbidas tales como agua, iones de hidróxido, oxígeno y contaminantes atmosféricos (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995). Desafortunadamente, bajo esta condición, la mayoría de los electrones y huecos excitados se

recombinan antes de que tengan lugar las reacciones red/ox, lo que resulta en una eficiencia deficiente en el proceso fotocatalítico (Sanz et al., 2015), además de que el TiO_2 en forma de polvo se aglomera muy fácil y puede perder actividad. Además, es difícil reutilizarlo ya que puede perderse durante el proceso. Gracias a estas deficiencias las aplicaciones del TiO_2 en procesos fotocatalíticos para descontaminación de aguas residuales se ven limitados (French et al., 2009; G. Li et al., 2010).

Un método directo de resolver estos problemas es preparar películas de TiO_2 en diversos sustratos.

Sin embargo, la formación de una película densa de TiO_2 nos guía a un decremento del área superficial específica, la cual resulta en una pérdida de actividad fotocatalítica (Y. Li, Li, Li, & Yin, 2006).

En la mayoría de los sistemas fotoelectrocatalíticos, un electrodo de película de titania se usa generalmente como un ánodo de fotodiodeo recubriendo partículas de nano titania en medios de soporte conductores tales como vidrio de óxido de indio-estaño (ITO), óxido de estaño dopado con F (FTO) o materiales metálicos. En los últimos años, los electrodos de película delgada de diamante dopado con boro (BDD) depositados en diferentes sustratos se han investigado ampliamente (Dai, Long, Huang, & Zhang, 2007; Dogan, Tuncel, Uslu, & Özkan, 2007; He et al., 2013). Gracias a las amplias ventajas del electrodo de BDD hay varios trabajos centrados en la preparación de electrodos de película de BDD revestidos con titania y su actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz UV (Qu & Zhao, 2008; H. Yu, Chen, Quan, Zhao, & Zhang, 2008).

Para reducir la tasa de recombinación de carga y por lo tanto aumentar la eficiencia cuántica del TiO_2 , se puede realizar una heterounión tipo n-p entre un metal y un semiconductor (Chandrasekharan & Kamat, 2000; G. Liu et al., 2014; Roy, Sohn, Pradhan, & Al, 2013; Schneider et al., 2014), es bien sabido que la unión n-p causa una región en la unión donde se agotan los electrones. Esta región de agotamiento se conoce como la región de carga espacial. Las cargas espaciales establecen un campo electrostático dentro del semiconductor que facilita el transporte de electrones del semiconductor tipo n al semiconductor tipo p. Recientemente, se mostró que la recombinación de electrones libres y agujeros en el proceso

fotocatalítico de semiconductores se puede reducir usando una unión n-p y su potencial electrostático (Chen, Hackney, Sutter, & Hand, 2005; H. G. Kim, Borse, Choi, & Lee, 2005).

El TiO_2 es un material tipo n con un valor de banda prohibida de 3.2 eV (Roy, Sohn, Leung, & Pradhan, 2014). Por otro lado, el BDD es un material tipo p con un valor de banda prohibida de 5.5 eV (Zhang, Zhu, Nathanson, & Hamers, 2014). A pesar de la posición tener una banda de conducción muy alta, la banda de valencia del BDD está cerca de +1.5 V frente a SHE, lo que la convierte en un pobre catalizador foto-oxidante, a diferencia del TiO_2 que es un buen foto-oxidante (Roy et al., 2014). Sin embargo, la gran estabilidad del BDD puede ser utilizada en una unión tipo n-p con un foto-oxidante muy potente de tipo n TiO_2 para potenciar su actividad fotoelectroquímica en la descomposición del agua.

En un artículo de revisión reciente, se ha discutido a fondo sobre el diseño y desarrollo de varios fotocatalizadores de heterounión de semiconductores eficientes y estables para la producción de hidrógeno, la degradación de contaminantes y la desinfección fotocatalítica (Wang et al., 2014). Un sistema de heterounión ideal debería tener una relación de rectificación alta con una pequeña corriente de fuga. La relación de rectificación depende en gran medida de la naturaleza de los semiconductores y de la transferencia de carga en la heterounión. Se encuentran muy pocos trabajos relacionados al estudio de heterouniones n-p utilizando BDD como material tipo p. (Han et al., 2011; H. Li et al., 2013; H. Yu et al., 2008). Por lo tanto, aún falta un diseño confiable de heterounión tipo n-p TiO_2 / BDD (Q. Yu et al., 2014).

Por lo tanto, sin duda se necesita una mejora adicional de la actividad fotocatalítica de la titania. Se ha demostrado que el acoplamiento con un proceso electroquímico (es decir, un proceso fotoelectrocatalítico) es un método apropiado para mejorar la fotoactividad de la titania (Esbenshade, Cardoso, & Zaroni, 2010; Esquivel, Arriaga, Rodríguez, Martínez, & Godínez, 2009; Marugán, Christensen, Egerton, & Purnama, 2009). El proceso fotoelectrocatalítico aprovecha el proceso fotocatalítico heterogéneo al aplicar un voltaje polarizado a través de un fotoelectrodo en el que se depositaron los fotocatalizadores. Esta tecnología ha demostrado ser un método eficiente en la degradación de contaminantes orgánicos. En el proceso fotoelectrocatalítico, los electrones y huecos foto-generados pueden separarse bien, aplicando un campo eléctrico (J. Li et al., 2007).

Cuando dos metales que tienen diferentes funciones de trabajo se ponen en contacto entre sí, un breve flujo de corriente transitoria transferirá electrones desde el metal con la mayor energía de Fermi a la que tiene la menor energía de Fermi. Por lo tanto, se generará una diferencia de potencial de contacto de equilibrio entre los dos metales. El semiconductor difiere de una sustancia metálica, sin embargo, puede existir un campo eléctrico dentro del semiconductor. Por esta razón, la caída de potencial del contacto entre el metal y el semiconductor puede suceder dentro del semiconductor en lugar de en la interfaz de contacto.

En el caso más simple posible, lo que puede suceder se ilustra en las Figuras 6 y 7 para el caso de contacto entre un metal y un cristal semiconductor de tipo n, donde el trabajo del metal, Φ_m , es mayor que la función de trabajo asociada con el semiconductor. El campo que surge debido a la diferencia de potencial de contacto existe ahora dentro del semiconductor.

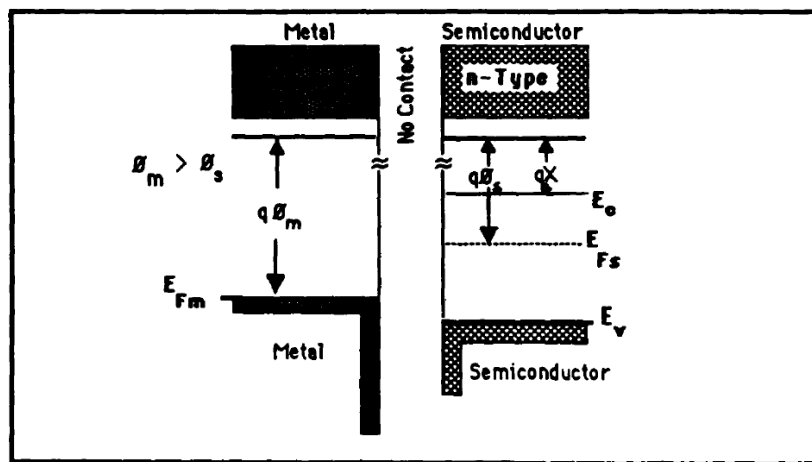


Figura 6. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor antes de la unión (Chandra, Wood, Woodard, & Eastman, 1979).

La energía potencial de un electrón en reposo en el interior de la banda de conducción en el interior del cristal difiere así de la energía potencial de dicho electrón en la superficie por la cantidad $e(\Phi_m - \Phi_s)$. Como resultado, la banda de conducción y valencia los bordes se desplazan con respecto al nivel de Fermi como se muestra en la Figura 7. El espacio de la densidad de carga positiva en la región de la superficie, debido al exceso de concentración de átomos donantes ionizados sobre la población de electrones es suficiente para producir un campo suficiente para mantener la diferencia de potencial $\Phi_m - \Phi_s$ entre los dos materiales (Chandra et al., 1979).

Cuando un metal se pone en contacto con un semiconductor de tipo n, el nivel de energía de Fermi permanece constante a través del límite metal-semiconductor como se muestra en el diagrama de la banda de energía de la Figura 5. El valor mínimo del nivel de la banda de conducción del semiconductor comienza a una distancia W del metal y luego se eleva a una altura de barrera $q\Phi_B$ en la superficie del metal, donde q es la carga electrónica y Φ_B es el potencial de barrera. El potencial incorporado V_{bi} es la diferencia entre el potencial en la superficie del metal y el potencial en W, que se llama región de agotamiento. La diferencia entre la banda de conducción y el nivel de Fermi está dada por (Chandra et al., 1979):

$$E_C - E_F = kT \ln \left[\frac{N_C}{N(W)} \right] \quad (24)$$

Donde:

k= Constante de Boltzmann.

T= Temperatura.

N_C = Densidad de estados en la banda de conducción mínima.

$N(W)$ = Concentración de acarreadores en la zona de agotamiento W.

La concentración de los acarreadores N es:

$$N = N_D - N_A - n + p \quad (25)$$

Donde:

N_D = Concentración de impurezas del donador.

N_A = Concentración del aceptor.

n= Concentración de electrones.

p= Concentración de huecos.

El potencial incorporado es entonces:

$$V_{bi} = \Phi_B - \left(\frac{kT}{q}\right) \ln \left[\frac{N_C}{N_D - N_A} \right] \quad (26)$$

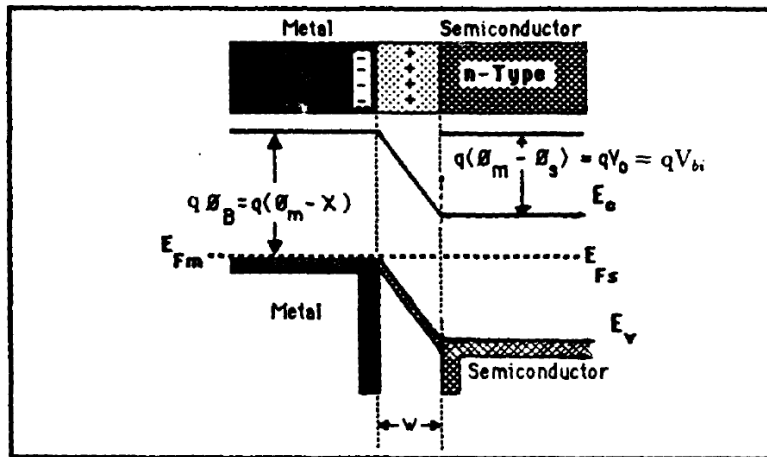


Figura 7. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor (Chandra et al., 1979).

Cuando se aplica un voltaje de polarización inversa al contacto, más electrones dejan el semiconductor en el metal, extendiendo la región de agotamiento como se muestra en la Figura 8. La región de carga espacial puede tratarse como un condensador de placa paralela dependiente de voltaje. Con capacitancia:

$$C = \epsilon\epsilon_0 A/x \quad (27)$$

Donde:

C= capacitancia en Faradays.

ϵ_0 = Es la permitividad del espacio libre en F/cm

ϵ = Es la constante dieléctrica relativa

A= Es el área del contacto del metal en cm^2

x= Es el ancho de reducción en cm.

A medida que aumenta el voltaje de polarización aplicada V, x aumenta y C disminuye.

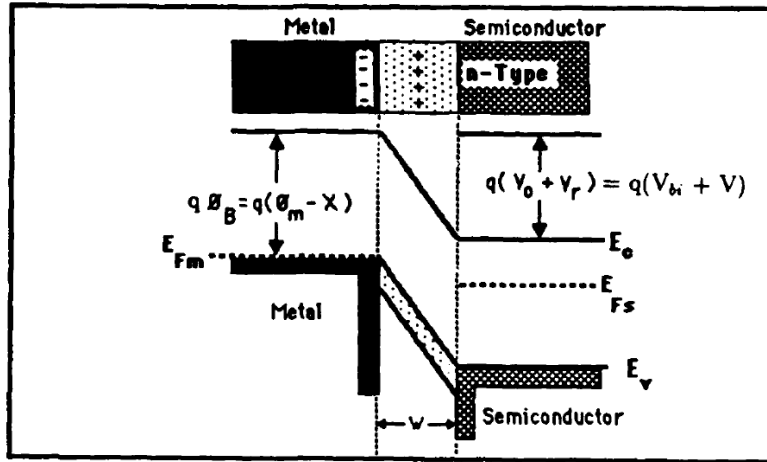


Figura 8. Diagrama de energía de banda para un contacto de metal-semiconductor con una aplicación de potencial (Chandra et al., 1979).

Por tal razón, en este proyecto se contempla utilizar la técnica de deposición electroforética, la cual se explicará a continuación, en la cual se plantea depositar en el ánodo de BDD una película de TiO_2 , con la finalidad de reducir el entorpecimiento del proceso.

8.1.6. Electrodeposición y Deposición Electroforética.

La electrodeposición es el método de cubrir objetos con una película fina de otro metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis. La electrodeposición implica la reducción (disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora.

Ahora bien, el proceso electrolítico consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, entre dos electrodos conductores denominados ánodo y cátodo. Donde los cambios ocurren en los electrodos. Cuando conectamos los electrodos con una fuente de energía (generador de corriente directa), el electrodo que se une al polo positivo del generador es el ánodo y el electrodo que se une al polo negativo del generador es el cátodo. Una reacción de electrólisis puede ser considerada como el conjunto de dos medias reacciones, una oxidación anódica y una reducción catódica (Figura 9).

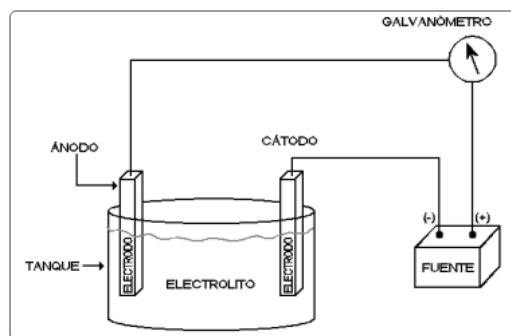


Figura 9. Elementos que intervienen en un proceso electrolítico.

A los revestimientos obtenidos a través de un proceso de electrodeposición, se les conoce como depósitos electrolíticos. Estos electrodeósitos pueden estar compuestos de uno o más elementos, cada uno de ellos sobre un metal base, según la aplicación que se desee.

Ahora bien, la deposición electroforética (EPD) es un procesos coloidal confiable y entre varios métodos de fabricación, es el más simple, debido a su bajo costo relativo, así como a su alto rendimiento de fabricación (Lin et al., 2013; N. Parsi Benekohal & Demopoulos, 2012; Nima Parsi Benekohal, Gomez, Gauvin, & Demopoulos, 2013), puede ser utilizado para adherir polvos de metal submicrónicos y cerámicos a capas delgadas de película y de revestimiento (Randall & Lanagan, 2014)

En la EPD, las partículas son directamente afectadas por un campo eléctrico. Las partículas también son suspendidas en un solvente y se les aplica químicamente una carga electrostática. La aplicación de un campo eléctrico a la suspensión causa entonces que las partículas cargadas migren hacia el electrodo opuestamente cargado. Ahí las partículas son agrupadas en una forma fina por medio del campo eléctrico impuesto, el cual es independiente del solvente suspendido. Si las partículas se mantienen separadas dentro de la suspensión y llegan a la deposición individualmente, se pueden obtener altas densidades con una excelente uniformidad de grosor de deposición y de empaquetado de partículas (Randall & Lanagan, 2014).

La EPD es un proceso de partículas y debe ser distinguido de los procesos químicos como la electroformación, la electrodeposición y la deposición sin electrodos. El proceso de deposición química deposita materiales; un átomo o molécula a la vez. Los procesos de

deposición química tienen la ventaja de producir una capa densa, pero están limitados a elementos o compuestos simples, normalmente metales. La EPD deposita partículas que contiene billones de átomos cada una y por lo tanto es capaz de controlar tasas de deposición de masa más altas en magnitud que los procesos químicos. La EPD no está tampoco limitado a cualquier clase de materiales. Los polímeros, la aleación de metales y las partículas de óxido complejas han sido todas depositadas (Randall & Lanagan, 2014).

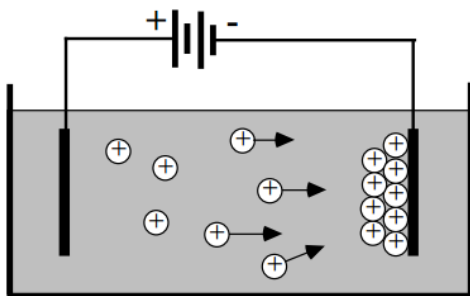


Figura 10. Partículas cargadas positivamente migran y se depositan sobre una superficie cargada negativamente (Randall & Lanagan, 2014).

Entonces, la idea de este proyecto consiste utilizar el electrodo de BDD como cátodo, para realizarle una deposición electroforética de TiO_2 , para terminar con el problema de retirar la suspensión de TiO_2 en la fotocatalisis de la degradación de los compuestos orgánicos contaminantes en el agua.

9. CAPÍTULO 2. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS.

9.1. Reactivos

A continuación, se mencionan los reactivos necesarios para elaborar los electrodos a través del método electroforético; Para llevar a cabo el pretratamiento del electrodo se utilizó ácido perclórico (HClO_4) marca Jalmek, mientras que para el depósito se utilizó dióxido de titanio (TiO_2) Degussa (P25, 80% anatasa, 20% rutilo, diámetro promedio de partícula 20 nm), electrodos de BDD soportados sobre Nb con un área geométrica de 3.5 cm^2 comprados en MetakenTM, Alemania.

Los reactivos utilizados para la caracterización electroquímica fueron ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), cloruro de potasio (KCl) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Para las pruebas de detección de radicales hidroxilo se utilizaron los reactivos N,N dimetil p-nitrososanilina (RNO), buffer de fosfatos a pH 7.4, ambos marca Sigma Aldrich.

Los reactivos utilizados para la electrolisis fueron las siguientes, hidróxido de sodio (NaOH), sulfato de sodio (NaSO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4), naranja de metilo (MO).

Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura, usando un Millipore Milli-Q.

Finalmente, los reactivos utilizados en HPLC, ácido sulfúrico (H_2SO_4) ácido maléico, ácido succínico, ácido oxálico y ácido fumárico, marca Signa Aldrich.

Todos los reactivos en esta investigación fueron de grado HPLC o grado reactivo.

9.2. Equipos

Para la preparación de los electrodos se utilizó una mufla marca Thermo Scientific, una balanza analítica marca Sartorius y una fuente de poder marca BK Presicion.

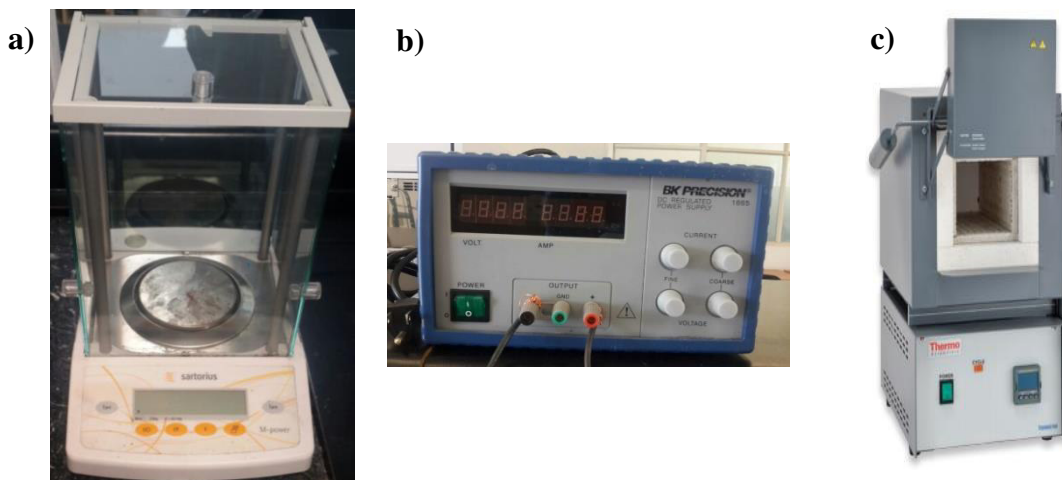


Figura 11. a) Balanza analítica, b) fuente de poder de corriente directa, c) mufla.

En la caracterización superficial de los electrodos se utilizaron los siguientes equipos Microscopio electrónico de barrido con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.

También se utilizó el microscopio óptico marca KEYENCE VH-Z500R (Figura 10) y microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf (Figura 11), y en difracción de rayos X se utilizó un Difractómetro INEL-EQUINOX con un tubo de rayos-X con ánodo de cobre.



Figura 12. Equipo de microscopía óptica KEYENCE VH-Z500R

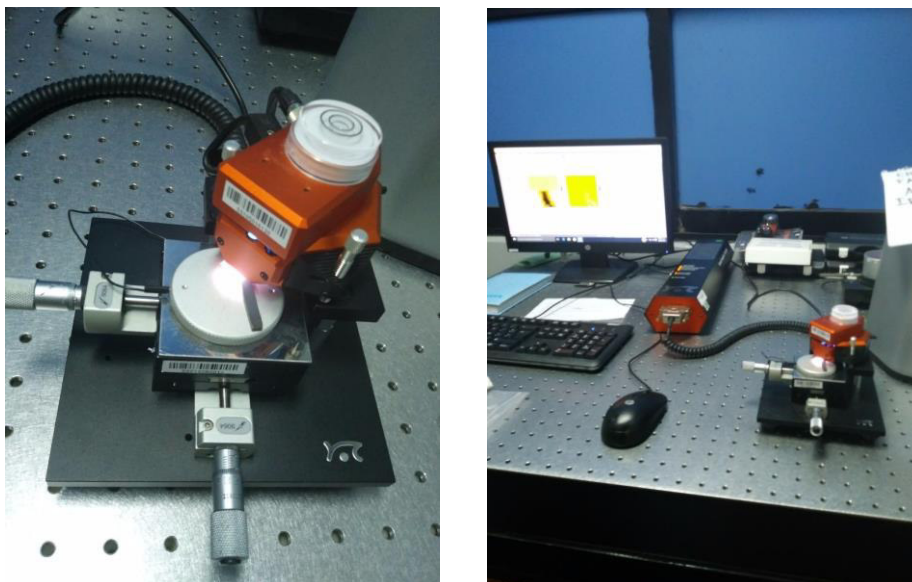


Figura 13. Equipo de microscopía de fuerza atómica Nanosurf.

En los estudios de micro- electrólisis se empleó un Potenciostato/Galvanostato marca Epsilon que cuenta con el software Epsilon versión 2.0. Se empleó una celda típica de tres electrodos mostrada en la Figura 12, con una capacidad de 40 ml; se utilizaron los electrodos fabricados en esta investigación y se trabajó con un área de 1 cm^2 . Se utilizó una barra de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl de la marca BASi.



Figura 14. Sistema típico de 3 electrodos para estudios de microelectrolisis.

Para los experimentos de cuantificación de radicales hidroxilo se empleó el RNO, el cual se trabajó *in situ* y se acopló el potencióstato a un espectrofotómetro UV-visible marca GBC Scientific Equipment modelo Cintral 1010, como se muestra en la Figura 13, este equipo tiene un intervalo de longitud de onda comprendida entre 200 y 1000 nm y cuenta con el software Cintral versión 2.6.



Figura 15. Potencióstato acoplado a espectrofotómetro UV-Vis.

Para las pruebas de macro-electrolisis se utilizó un reactor tipo tanque agitado (CSTR) encaquetado como se muestra en la Figura 14, trabajando con el electrodo TiO_2/BDD de 2 cm^2 ($0.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) de área expuesta mostrado en la Figura 15, el espacio entre los electrodos es de 1 cm y se utilizó una fuente de poder marca BK PRECISION. El reactor con el que se trabajó se le acopló una lámpara UV marca STEREN de 75 mW con una $\lambda=365 \text{ nm}$ conectada en la parte superior del reactor, además cuenta con un encaquetamiento por el cual se recircula agua que mantiene estable la temperatura.



Figura 16. Sistema utilizado en los experimentos de degradación.



Figura 17. Reactor utilizado en los experimentos de degradación

En las pruebas de detección de peróxido, el seguimiento de color y el seguimiento del DQO en la macro electrólisis se utilizó el espectrofotómetro UV/Vis GBC Scientific equipment Cintral 1010, Figura 16.



Figura 18. UV-visible marca GBC Scientific Equipment modelo Cintral 1010.

Para seguir la degradación del colorante y la detección de ácidos carboxílicos se utilizó el equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) marca Agilent 1260 infinity (Figura 17).



Figura 19. Equipo de cromatografía de alta eficiencia.

Para la identificación de intermediarios se utilizó el equipo de espectrometría de masas (MS) maXis impact ESI-QTOF-MS equipado con Data Analysis 4.1, marca Bruker Daltonics.



Figura 20. Equipo de espectrometría de masas.

10. CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.

10.1. Preparación del compuesto TiO₂/BDD

En el presente capítulo se describen brevemente los métodos utilizados en la parte experimental así como las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización superficial y electroquímica de los electrodos obtenidos mediante la técnica de electroforesis; además se llevan a cabo experimentos de micro-electrólisis con el propósito de poder elegir el dominio de potencial donde se favorece la generación de TiO₂/BDD ([•]OH), se comprueba la producción de radicales [•]OH sobre los electrodos estudiados y finalmente se valora su estabilidad para encontrar el electrodo con las mejores características que pueda ser escalado para su utilización en la oxidación de contaminantes persistentes.

10.1.1. Parte experimental

10.1.1.1. Pretratamiento.

Los electrodos de BDD, al contener ciertas impurezas como suciedad externa y/o grasas, es preferible realizarles un lavado como pretratamiento antes de su utilización. Esto se lleva a cabo mediante un ataque ácido con una solución 1M de Ácido Perclórico (HClO₄) en agua destilada en una Celda electrolítica introduciendo los electrodos de BDD y conectarlos indistintamente como ánodo y cátodo aplicando un amperaje de 100 mA por 30 minutos, después se invierten los electrodos y se realiza nuevamente la electrolisis, por último, se voltean los electrodos y se realiza nuevamente lo anterior.

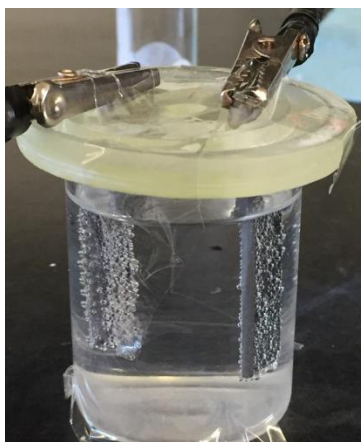


Figura 21. Limpieza de electrodos

Al finalizar se lavan los electrodos con agua destilada y se dejan secar para a continuación hacer la deposición del TiO₂.

10.1.1.2. Preparación del compósito TiO₂/BDD

Como se explicó anteriormente, la deposición electroforética, es en esencia similar a la electrodeposición, a diferencia que en la deposición electroforética el analito que se desea depositar en el electrodo se encuentra en suspensión. Por tal razón, como contra electrodo, siendo este el ánodo (+) se utiliza una pieza de aluminio, para de esta manera cerrar el circuito. Se sigue el procedimiento sugerido por J. M. Peralta (Peralta-Hernández et al., 2007), en el cual se prepara una solución 5%, en proporción volumen/volumen (V/V) de Alcohol isopropílico (CH₃CH(OH)CH₃) en agua destilada, después se agrega a la solución el TiO₂ en una proporción masa/volumen (m/v) del 5%. Como el TiO₂ no es soluble en agua, a cierto tiempo, este se llega a sedimentar por tal razón se debe agitar vigorosamente para que las partículas de TiO₂ no se precipiten, después utilizando como ánodo aluminio y como cátodo nuestro electrodo de BDD al cual se le quiere aplicar la deposición electroforética, se le aplica un voltaje de 2.4 - 4.8 V por aproximadamente 10- 50 segundos, una vez terminado se retira el electrodo de TiO₂/BDD lentamente de la solución y se deja secar por aproximadamente media hora, una vez seco el electrodo se sinteriza a una temperatura de 350 °C por media hora.



Figura 22. Proceso electroforético para depositar el TiO₂ sobre el BDD

10.1.1.3. Optimización de depósito de TiO₂.

Para la optimización de la película de TiO₂ se variaron 3 parámetros, concentración de alcohol isopropílico, concentración de TiO₂ en la solución, voltaje aplicado y tiempo de

deposición, siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado, se utilizó como variable de respuesta la actividad foto electroquímica de acuerdo con la Tabla 13.

Tabla 13. Variables y valores utilizados en la deposición del TiO₂.

Variabes	1	2	3
Concentración de alcohol isopropílico (%V/V)	2.5	2.5	2.5
Concentración de TiO ₂ (%m/V)	1	5	10
Voltaje aplicado (V)	2.4	4.8	7.2
Tiempo de depósito (segundos)	5	20	50

10.1.2. Resultados.

Se observó que el tiempo de deposición y el potencial aplicado afecta la morfología del electrodo TiO₂/BDD

La Figura 23 muestra la masa de TiO₂ depositada sobre el BDD en función del tiempo de depósito.

Claramente la masa de TiO₂ fue incrementando de 0.0004 a 0.0016 g/cm² cuando se incrementa el tiempo de depósito de 5 a 50 segundos. También la cantidad de TiO₂ depositado incremento con el incremento del voltaje aplicado. El exitoso depósito de TiO₂ sobre el electrodo de BDD se puede atribuir a las partículas de TiO₂ cargadas positivamente en la solución de alcohol isopropílico. La velocidad de depósito del TiO₂ está dada en función del voltaje aplicado. Así la cantidad de TiO₂ depositado sobre el electrodo de BDD durante el proceso electroforético se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$w = \int_{t_1}^{t_2} \mu E A C dt \quad (28)$$

En donde w es la masa depositada, μ es la movilidad electroforética, E es el potencial aplicado, A es el área superficial del electrodo y C es la concentración de la masa en suspensión.

De la ecuación 28 se puede apreciar que la cantidad de TiO₂ depositada será directamente proporcional al voltaje y tiempo aplicado en el proceso electroforético.

El seguimiento de la aplicación de TiO₂ sobre el electrodo de BDD se registró en la Tabla 14, obteniendo el peso del electrodo antes de aplicar el depósito (M₁) y después de finalizar el depósito de TiO₂ (M₂); además en esta tabla también se muestra el porcentaje en peso de la mezcla de TiO₂ depositado (%M_{depósito}), el cual se determinó mediante la fórmula mostrada a continuación. Todas las muestras se llevaron a cabo por triplicado obteniendo resultados similares, y en la Tabla 14 se muestran los promedios.

$$\%M_{depósito} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} * 100 \quad (29)$$

Tabla 14. Registro de peso del electrodo antes y después de la aplicación del TiO₂.

Electrodo	M ₁ (g)	M ₂ (g)	%M _{depósito}	ΔM	g/cm ²
(TiO ₂ /BDD) _{5segundos}	3.4123	3.4131	0.023	0.0008	0.0004
(TiO ₂ /BDD) _{10segundos}	3.4123	3.4135	0.034	0.0012	0.0006
(TiO ₂ /BDD) _{15segundos}	3.4123	3.4141	0.052	0.0018	0.0009
(TiO ₂ /BDD) _{20segundos}	3.4123	3.4144	0.061	0.0021	0.00105
(TiO ₂ /BDD) _{50segundos}	3.4123	3.4155	0.093	0.0032	0.0016

Con base en los resultados obtenidos se puede observar que el porcentaje de TiO₂ del electrodo que se adhiere al BDD es muy pequeño, ya que la adherencia promedio es solamente del 0.00075833 g.

Los cambios de peso mostrados en la Tabla 14, expresan que la metodología de preparación, como el tiempo de depósito y el cambio de concentración de TiO₂ afecta la cantidad de TiO₂ depositado en la superficie del BDD. El menor depósito se observa en el electrodo en el cual el tiempo de electroforesis fue de 5 segundos, mientras que la mayor deposición de TiO₂ recae en electrodo 3 el cual tuvo un tiempo de 50 segundos, consiguiendo hasta 0.0016 g/cm² de TiO₂. De esta manera notamos que podemos tener un cierto control del TiO₂ depositado variando las condiciones de preparación, ya que si el depósito es muy grande comienza a aglomerarse en la superficie del electrodo haciendo que este se agriete y comience a desprenderse.

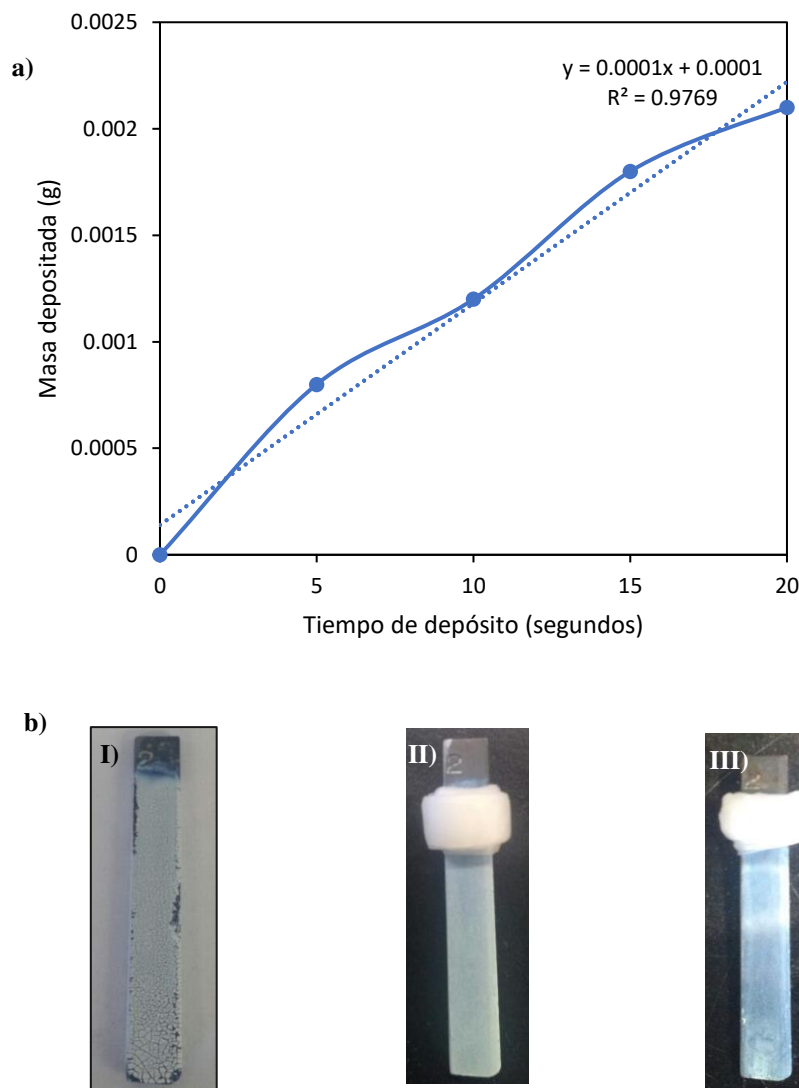


Figura 23. a) Grafico de masa adherida al electrodo con respecto al tiempo de depósito, b) Electrodo a diferentes tiempos de depósito I) 50 segundos, II) 20 segundos, III) 10 segundos.

El conocimiento sobre la superficie electroquímica específica del área del electrodo es importante para los estudios electroquímicos de electrodos sólidos.

En este trabajo, la evaluación la actividad fotoelectroquímica para el electrodo TiO_2/BDD se obtuvo a partir de mediciones de CV usando una solución de 20 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0.5 M H_2SO_4 en el rango potencial de - 0.009 - 1 V \times Ag / AgCl / KCl (sat) a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , irradiando con una lámpara UV de 75mW de $\lambda=365$ nm. Las curvas CV compuestas de TiO_2/BDD correspondientes se muestran en la Fig. 24, que presenta un comportamiento reversible, considerando la diferencia de potencial entre picos anódicos y

catódicos, la relación de las alturas de los picos de corriente anódica y catódica cerca de la unidad. Las respuestas electroquímicas compuestas mejoraron con el depósito de TiO_2 . La reversibilidad mejoró con el aumento del tiempo de deposición.

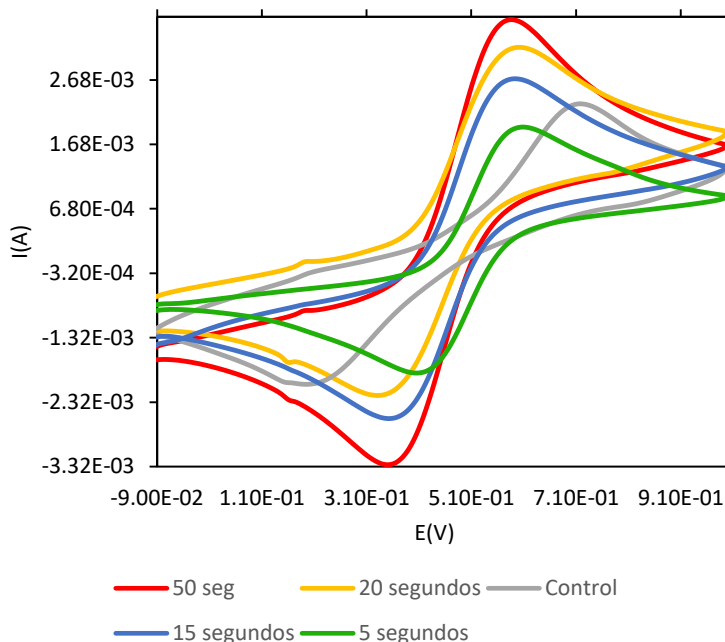


Figura 24. Curvas CV de compuestos de TiO_2/BDD en una solución 20 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

Aunque el electrodo con un tiempo de depósito de 50 segundos mostró una mejor actividad, éste tuvo problemas con el depósito, ya que a partir de los 25 segundos el TiO_2 depositado sobre el electrodo al tener una superficie pequeña se comenzaba a aglomerar en la superficie formando cúmulos y a la hora de realizar el sinterizado el TiO_2 comenzaba a desprenderse quedando completamente agrietado y quebradizo. Por lo cual se optó por trabajar con el que tuviera la mejor morfología y una aceptable mejora en la actividad electrocatalítica, el cual fue el electrodo con un tiempo de depósito de 20 segundos.

10.2. Caracterización superficial

10.2.1. Microscopía Óptica

El microscopio óptico es un instrumento óptico constituido por dos o más lentes convergentes destinado a observar de cerca objetos extremadamente pequeños. La combinación de sus lentes produce el efecto que la estructura que se observa aparezca con dimensiones muy aumentadas, haciéndose perceptible lo que no se ve a simple vista.

La iluminación es proporcionada por una lámpara de Tungsteno-Haluro posicionado en el portalámparas, que emite luz que pasa primero a través de una lente colectora y luego en un camino óptico en la base del microscopio. También estacionado en la base del microscopio se encuentra una serie de filtros que condicionan la luz emitida por la lámpara incandescente antes de que se refleje en un espejo y pase a través del diafragma de campo y en el condensador de platina inferior. El condensador forma un cono de iluminación que baña la muestra, que se encuentra en la platina del microscopio, y posteriormente entra en el objetivo.

La luz que va dejando el objetivo es desviada por un haz divisor y por una combinación de prismas ya sea por los oculares para formar una imagen virtual, o directamente a través de la lente de proyección montada en el tubo de extensión tri-ocular, donde entonces se puede formar una imagen sobre la matriz de fotodiodos CCD posicionada dentro del sistema de imagen digital. Los componentes ópticos y mecánicos del microscopio, incluyendo el espécimen montado en un portaobjetos de vidrio y de micro cubreobjetos, forman un tren óptico con un eje central que atraviesa la base del microscopio.

10.2.1.1. Parte experimental

Por medio de la microscopía óptica se analizó la superficie de los electrodos, debido a que la resolución de este equipo permite estudiar la estructura, la organización microscópica y estructura de la película obtenida, así como observar las diferencias entre los electrodos de BDD y los obtenidos con el depósito de TiO_2 , presentado en este trabajo las imágenes más significativas.

Se analizó el electrodo de BDD y el que mostró mejor actividad fotoelectroquímica con el depósito de TiO_2 , observando varios puntos de la superficie de los electrodos a diferentes acercamientos desde 100 X hasta 2000 X.

10.2.1.2. Resultados

A continuación, se muestran las imágenes de microscopía óptica obtenidas en un aumento de 500X, 1000X y 2000X y en donde se analiza la superficie del electrodo obtenido con las mejores condiciones encontradas, antes del depósito, después del depósito y después de llevar

a cabo las pruebas de vida acelerada, lo cual permite ver el desgaste que sufren los electrodos al finalizar su tiempo de vida.

La Figura 25 a) muestra la micrografía de la superficie del electrodo de BDD desnudo, en la Figura 25 b) se observa que antes de la obtención del depósito la superficie es muy rugosa ya que está llena de poros, en la Figura 25 c) podemos observar claramente la película microcristalina del diamante que se encuentra en el electrodo.

Asimismo, en la Figura 25 d) se logran apreciar más de cerca la estructura del electrodo, la alta rugosidad observada puede ser la responsable de darle al BDD características tales como su estabilidad química, así como su aumento en generación de radicales hidroxilo débilmente fisisorbidos BDD(\cdot OH) por su contacto con el agua y el paso de energía eléctrica sobre él.

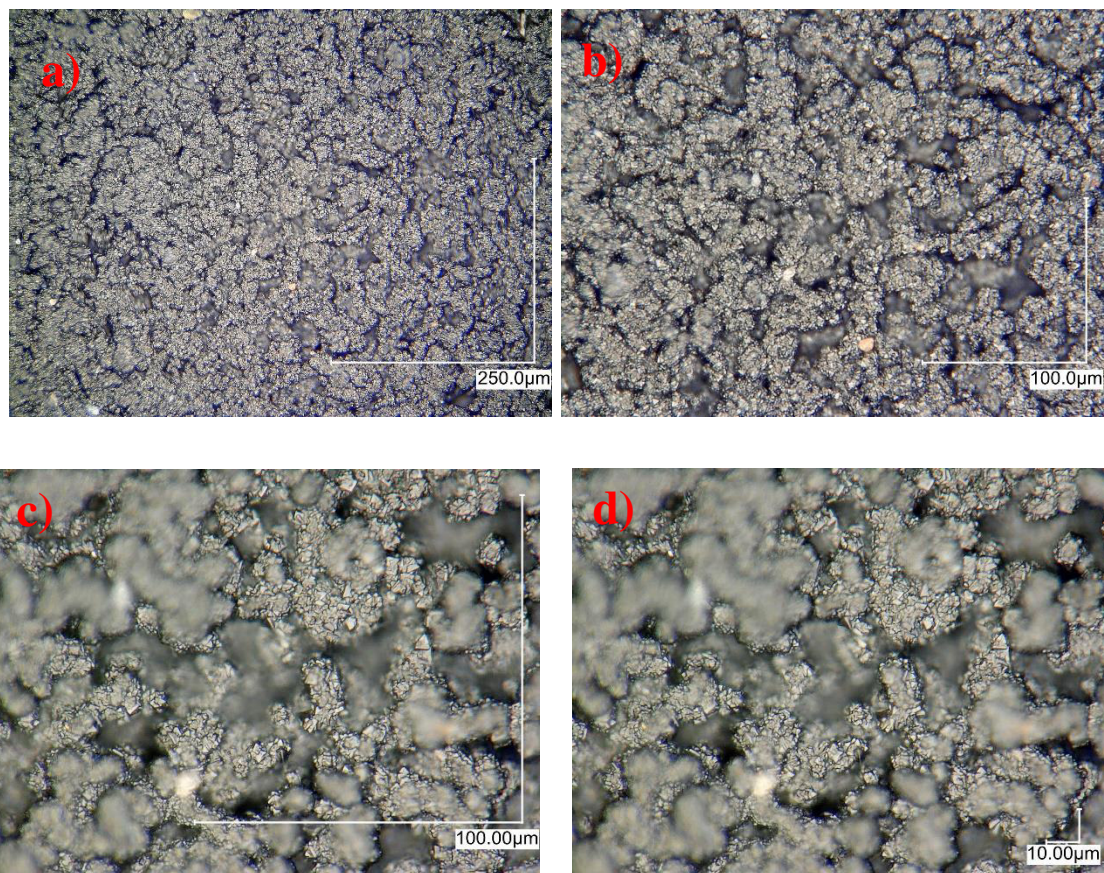


Figura 25. Superficie de electrodo BDD a) 500X y escala de 250 µm, b) 1000X y escala de 100µm, c) 2000X y escala de 100 µm, d) 2000X y escala de 10 µm.

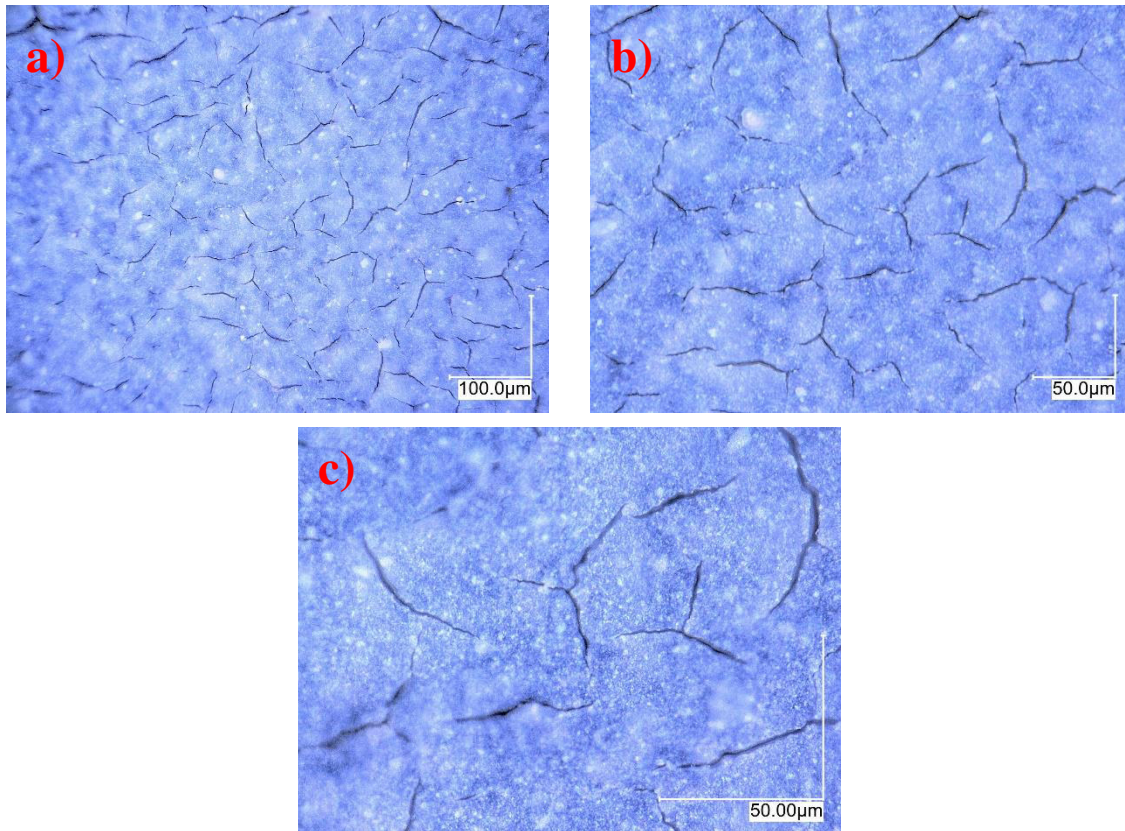


Figura 26. Superficie de electrodo TiO_2/BDD a) 500X y escala de 100 μm , b) 1000X y escala de 50 μm , c) 2000X y escala de 50 μm .

Observando la Figura 25 y la Figura 26 claramente se nota la diferencia de rugosidad. En la imagen del BDD desnudo, se logran observar los microcristales de diamante que provocan una mayor rugosidad en la superficie del electrodo. Ahora bien, en la Figura 26 a) observamos al electrodo de TiO_2/BDD con una mucho menor la rugosidad en la superficie, ya que las partículas que se depositan en el electrodo logran introducirse en los huecos provocados por los microcristales de diamante.

Asimismo en la Figura 26 b) observamos que, a comparación del electrodo de BDD desnudo, en el electrodo de TiO_2/BDD se aprecia una superficie más homogénea, y en la Figura 26 c) se logran observar ciertos huecos pequeños en donde se encuentra la superficie del electrodo BDD donde se van a generar los radicales hidroxilo mediante electro-oxidación.

El TiO_2 en la superficie del electrodo provoca un aumento de área superficial del electrodo.

Entonces, se puede esperar que exista una mayor producción de radicales hidroxilo incidiendo luz UV en el electrodo de BDD con el recubrimiento de la película de TiO_2 , tanto por los huecos ya mencionados donde se encuentra la superficie de BDD como por las partículas del TiO_2 al ser irradiadas.

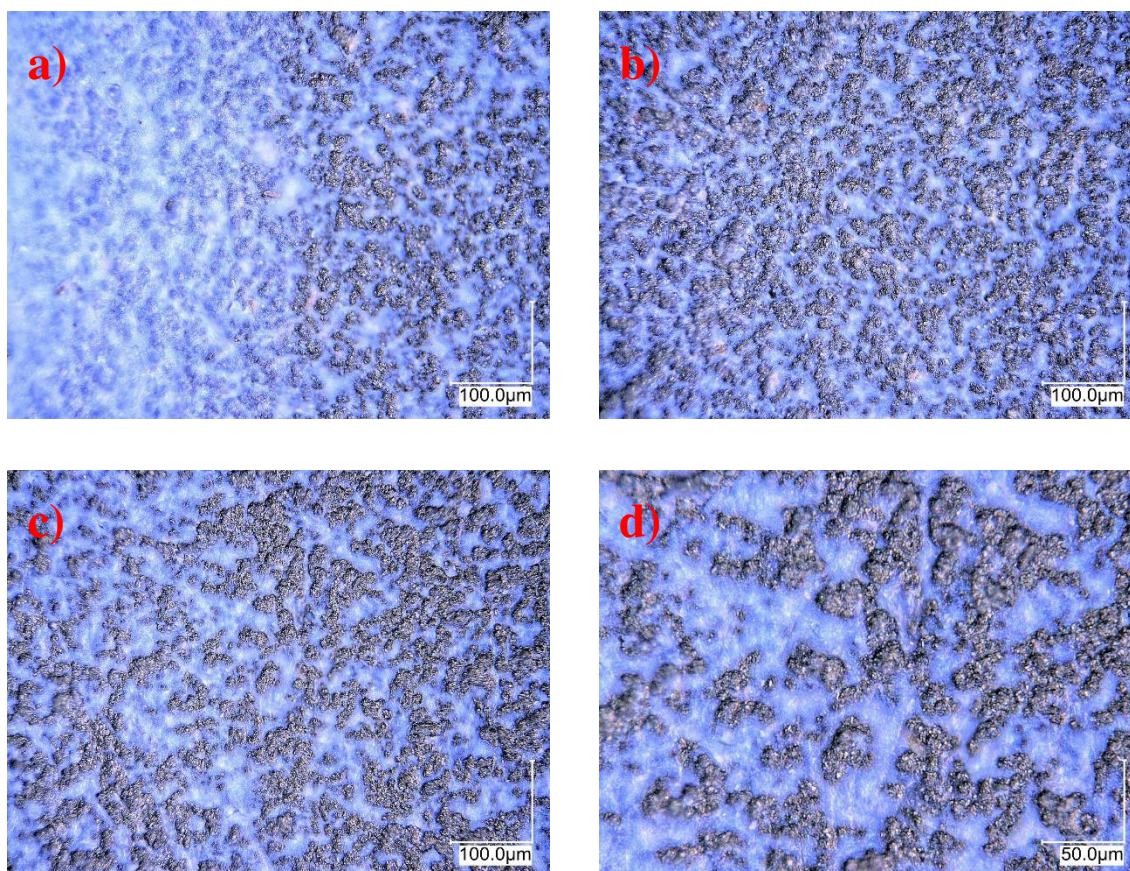


Figura 27. Superficie de electrodo TiO_2/BDD después de pruebas de vida acelerada a), b) y c) 500X y escala de 100 μm , d) 1000X y escala de 50 μm .

La Figura 27 muestra las imágenes obtenidas por la microscopía óptica del electrodo recubierto de TiO_2 después de realizar las pruebas de vida acelerada, como se puede apreciar la cantidad de TiO_2 disminuye ya que durante la electrólisis se va perdiendo, esto ocasiona que el área superficial disminuya por lo tanto disminuye la producción de radicales hidroxilo y su eficiencia de degradación, para evitar la disminución de la eficiencia lo único que se tiene que hacer es repetir el proceso electroforético.

10.2.2. Microscopia de barrido electrónico SEM-EDS

Por medio de la microscopia de barrido electrónico se analiza la morfología de los electrodos, debido a que es posible ver en el equipo la superficie del electrodo, el tamaño de partícula y conocer la distribución de los componentes. El principio del sistema SEM consiste en la incidencia de un haz de electrones finamente enfocados sobre una muestra. Consecuencia de la incidencia se emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódico (Kirkland et al., 2007).

Los componentes principales del microscopio de barrido SEM son los siguientes (Figura 28):

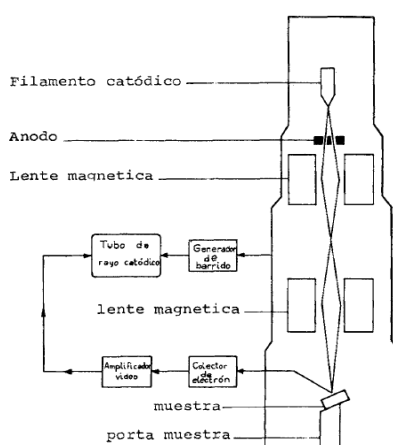


Figura 28. Componentes del microscopio electrónico de barrido

Con un SEM el barrido se lleva a cabo mediante dos pares de bobinas localizadas entre los lentes del objetivo. Uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes (Kane & Larrabee, n.d.).

Mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones. Las señales que comandan las bobinas pueden ser analógicas o digitales. Los barridos digitales tienen la ventaja de que ofrecen un movimiento y una colocación muy reproducible del haz de electrones, además la señal S de la muestra poder ser codificada y almacenada en la S (X, Y) (Kane & Larrabee, n.d.).

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interactúa con el sólido. Estas interacciones pueden ser elásticas que afectan las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías, e inelásticas que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones. Entonces, debido a estas interacciones el sólido excitado emite electrones secundarios, electrones de Auger, rayos X y a veces fotones de longitud de onda larga (catodoluminiscencia) (Kirkland et al., 2007).

Además, en esta técnica se acopla la espectroscopia por discriminación de energía o espectroscopia de energía dispersa (EDS), permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos en la superficie (Kirkland et al., 2007), como detectar elementos químicos con número atómico mayor a cuatro de manera cualitativa y semi-cuantitativa (De Oliveira-Sousa, Da Silva, MacHado, Avaca, & De Lima-Neto, 2000).

10.2.2.1. Parte experimental

Se analizó la morfología del electrodo, debido a que la resolución del equipo permite estudiar las características de los materiales ya sean puros o mezclas, es posible ver el electrodo sin dañar la superficie y así saber el grosor de nuestra película de TiO_2 depositada sobre el electrodo de BDD.

Se analizó el electrodo con mejor actividad foto electroquímica, observando varios puntos en la superficie del electrodo a diferentes acercamientos desde 100X hasta 5000X, presentado en este trabajo las imágenes más significativas.

A continuación, para el análisis elemental EDS, se utilizó el mismo equipo acoplado a un detector de rayos X donde se determinó la composición porcentual de los elementos presentes haciendo un análisis puntual en varias zonas del electrodo.

10.2.2.2. Resultados

En seguida se describirá la imagen que nos presenta la prueba de SEM para el electrodo de BDD recubierto con las partículas de TiO_2 , lo que se observa son las partículas de TiO_2

completamente depositadas en el electrodo de BDD. En esta imagen podemos observar igualmente una estructura muy poco rugosa y mucho menos cristalina.

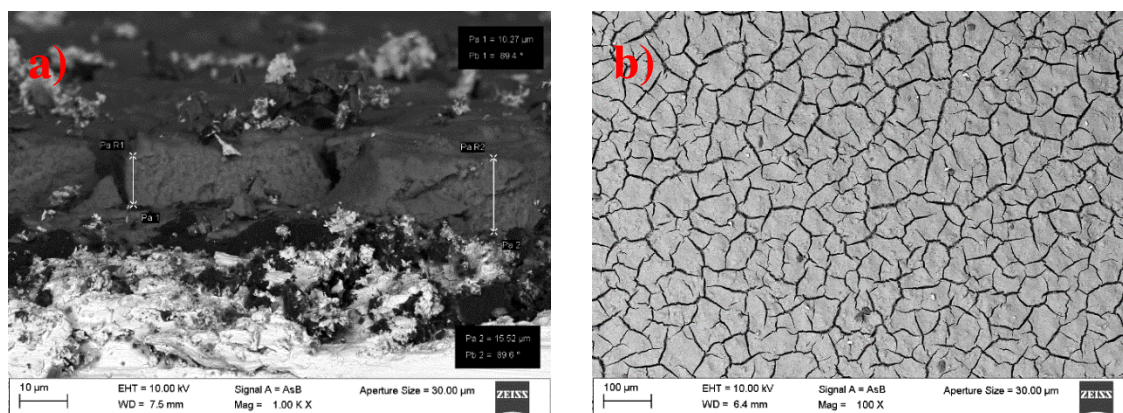
Asimismo, se logran comprobar la existencia de pequeños huecos en los cuales se puede decir que se encuentra el espacio por donde el BDD va a poder generar los radicales hidroxilo como se observó también en la microscopía óptica.

En la Figura 29 a) podemos apreciar el grosor de la película de TiO_2 el cual fue de $11.34 \mu\text{m}$ aproximadamente.

Con esta película de TiO_2 , junto con los huecos ya mencionados donde se encuentra el electrodo de BDD se espera lograr obtener un mayor rendimiento en la generación de especies oxidantes mediante la incidencia de luz UV.

Por último, se compararán las dos imágenes de la microscopía de barrido para los electrodos de BDD y TiO_2/BDD .

Todo esto se podrá comprobar mediante la caracterización electroquímica de los electrodos.



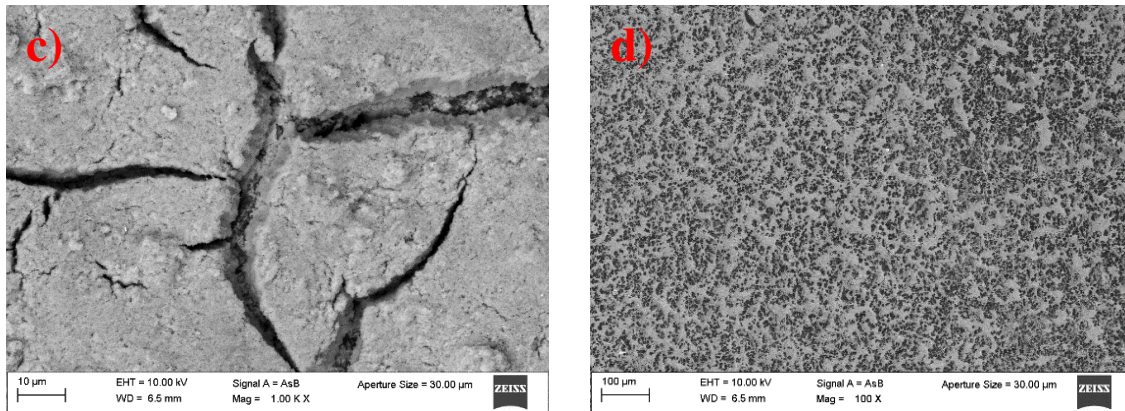


Figura 29. Imagen SEM de electrodo TiO₂/BDD a) Imagen transversal 1000X y escala de 10 µm, b) 100X y escala de 100 µm, c) 1000X y escala de 10 µm, d) electrodo de BDD 100X y escala de 100 µm.

En la Figura 30 a) se puede observar claramente como el electrodo de BDD queda recubierto con la película de TiO₂, identificándose perfectamente las fases de Oxígeno, Carbon, Niobio, Titanio y Selenio.

En la Figura 30 b) podemos apreciar como electrodo de BDD logra aparecer levemente en la superficie bajo el TiO₂, esto nos indica que efectivamente el agua puede permear hacia el BDD sobre la superficie del electrodo y generar especies oxidantes mediante la electro-oxidación directa del agua.

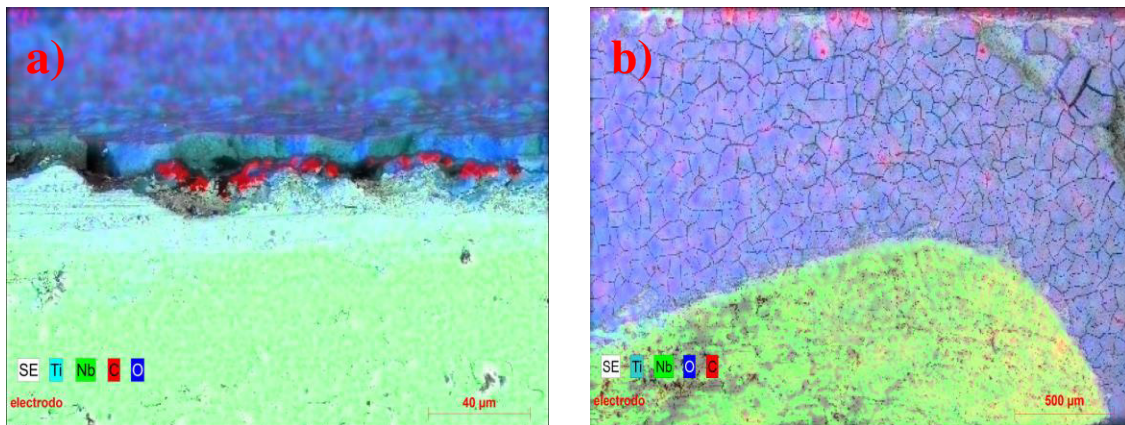


Figura 30. Imagen Transversal EDS de electrodo TiO₂/BDD a) 1000X escala 40 µm, b) 100X 500 µm.

10.2.3. Microscopía de fuerza atómica

Es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano Newton. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud, la fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz laser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. Esta técnica permite formar una imagen topográfica en escalas que pueden ir desde cientos de micras (1×10^{-6} m) hasta la escala nanométrica (1×10^{-9} m), e incluso a escala atómica (1×10^{-10} m) sobre la superficie de un material conductor o semiconductor mediante el barrido de una punta sumamente aguda conductora de una corriente eléctrica a una distancia de unos pocos nanómetros, pudiendo obtener así la topografía y valores de rugosidad.

10.2.3.1. Parte experimental:

Por medio de la microscopía de fuerza atómica se analizó topología del electrodo y se realizó una imagen tridimensional que nuestra película de TiO_2 depositada sobre el electrodo de BDD. Obteniendo micrografías en 3D en modo de contacto de electrodo BDD y TiO_2/BDD a un tamaño de escala de 10 μm .

Se analizó el electrodo de BDD, el que mostró mejor actividad fotoelectroquímica con el depósito de TiO_2 y uno con menor tiempo de depósito para verificar si existe alguna diferencia en la superficie del electrodo al aumentar el grosor de la película de TiO_2 , se hizo el análisis en varios puntos de la superficie de los electrodos, presentado en este trabajo las imágenes y valores más significativos.

10.2.3.2. Resultados:

En primera instancia se observa en la micrografía del electrodo BDD la cual muestra un alto valor de rugosidad, ya que como se puede apreciar en la Figura 31 existen pequeños y

profundos huecos en su superficie, los cuales se pudieron apreciar de manera cualitativa en la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido.

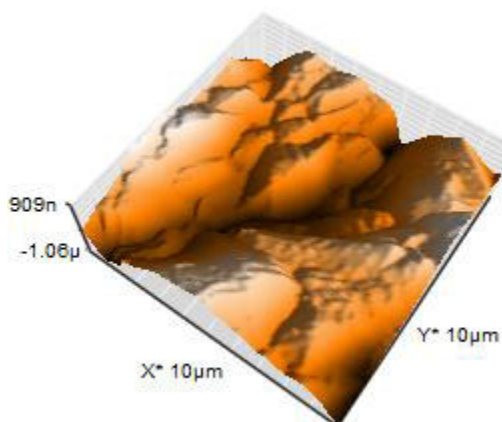


Figura 31. Micrografía en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo BDD tamaño de escala 10 μm.

En la Figura 32 la micrografía del electrodo TiO_2/BDD con 10 segundos de depósito, se puede observar que su superficie pasó de tener huecos a ser homogénea ya que los pequeños huecos del BDD fueron rellenados, aunque aún quedan pequeños espacios sin TiO_2 , esto se hace con el propósito de generar especies oxidantes en la superficie descubierta del electrodo de BDD.

El valor de rugosidad del electrodo disminuye gracias a la película de TiO_2 depositada.

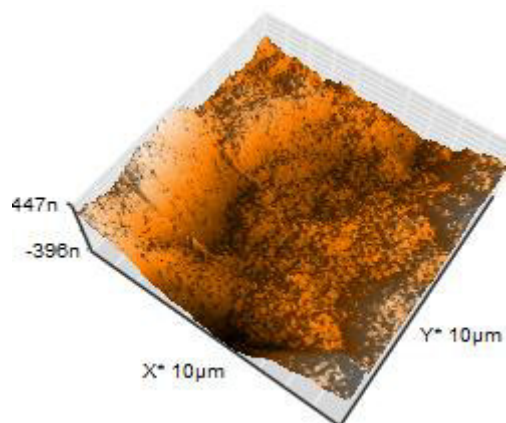


Figura 32. Micrografía en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo TiO_2/BDD con 5% TiO_2 , 4.8 V y 10 segundos. Tamaño de escala 10 μm .

En la Figura 33 se observa la micrografía del electrodo TiO_2/BDD con el mejor tiempo de depósito (20 segundos), una vez que los pequeños huecos del BDD fueron rellenos, el TiO_2 sigue llegando a la superficie gracias a la movilidad electroforética por lo que el material sigue depositándose en el electrodo haciendo más gruesa la película que lo recubre y por lo tanto éste recupera un poco su rugosidad, a pesar del aumento en la masa del TiO_2 aún quedan pequeños espacios libres, manteniendo el propósito de generar especies oxidantes en la superficie descubierta del electrodo de BDD.

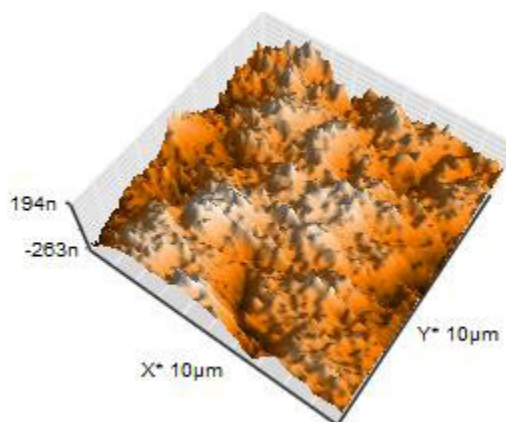


Figura 33. Micrografía en 3D de AFM en modo de contacto de electrodo TiO_2/BDD con las mejores condiciones. Tamaño de escala 10 μm .

Como se pudo observar en la parte experimental de la preparación del depósito de TiO_2 mediante electroforesis, conforme el tiempo aumenta existe una mayor cantidad de masa sobre el electrodo y éste al mismo tiempo aumenta su fotoelectroactividad, analizando los

electrodos mediante AFM podemos concluir que el aumento de masa de TiO_2 provoca un aumento en la rugosidad la cual causa un aumento en su área electroactiva.

10.2.4. Caracterización por difracción de rayos X DRX

Para la caracterización de DRX se analizó el mejor electrodo obtenido, ésta técnica permite determinar su sistema cristalino, y número de patrón de referencia de la Base de Datos ICDD de los elementos que tenemos presentes y la fase en la que se encuentran por lo cual complementa a los estudios superficiales del electrodo.

La DRX se basa en la dispersión característica de las ondas cuando éstas interactúan con un objeto de propiedades ordenadas (Cuevas et al., 2016).

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Por este motivo la difracción de rayos X se puede utilizar como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

Los rayos X se producen cuando una molécula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las moléculas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige a estos hacia el ánodo, y cuando chocan con la superficie anódica, con una elevada velocidad, producen rayos X en el punto de impacto que se irradian en todas direcciones (Amigó, 2002).

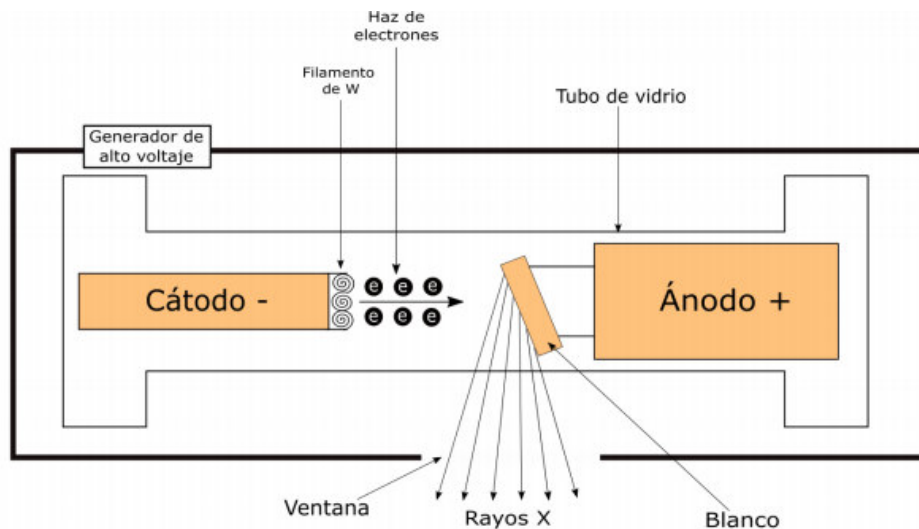


Figura 34. Componentes de un equipo de difracción de rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X.

Sobre la estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie de puntos. Si tomamos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar “d”.

Cada familia de planos tiene una distancia “d” y se detecta estos planos a diferentes ángulos, los resultados serán diferentes según la estructura de lo que se esté midiendo, por lo que se puede caracterizar las fases que componen la muestra con base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase. Para una rápida detección se tiene tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos.

10.2.4.1. Parte experimental.

Se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de la estructura del material, permitió conocer la posición que ocupan los átomos, iones o moléculas que lo forma.

Se realizó el análisis en un difractómetro INEL-EQUINOX con un tubo de rayos-X con ánodo de cobre, se operó a 30 kV y 20 mA.

10.2.4.2. Resultados.

Los resultados de DRX se contrastan con las señales características de TiO_2 fase Anatasa y Rutilo, Al parecer las señales pueden ser atribuidas fundamentalmente a Anatasa con señales minoritarias de las otras fases, se pudieron determinar las fases de Oxido de Titanio (Anatasa) TiO_2 , Oxido de Titanio (Rutilo) TiO_2 , Carbón (C) y Niobio (Nb) en el electrodo TiO_2/BDD preparado mediante el método de electroforesis como se puede apreciar en la Figura 35 en la cual se etiqueta cada uno de los picos representativos del espectro. La determinación de las fases se logró comparando los picos con la base de datos del equipo. Con esto comprobamos que efectivamente el TiO_2 forma parte del electrodo de BDD mientras que este mantiene sus fases iniciales después de la calcinación a 350°C .

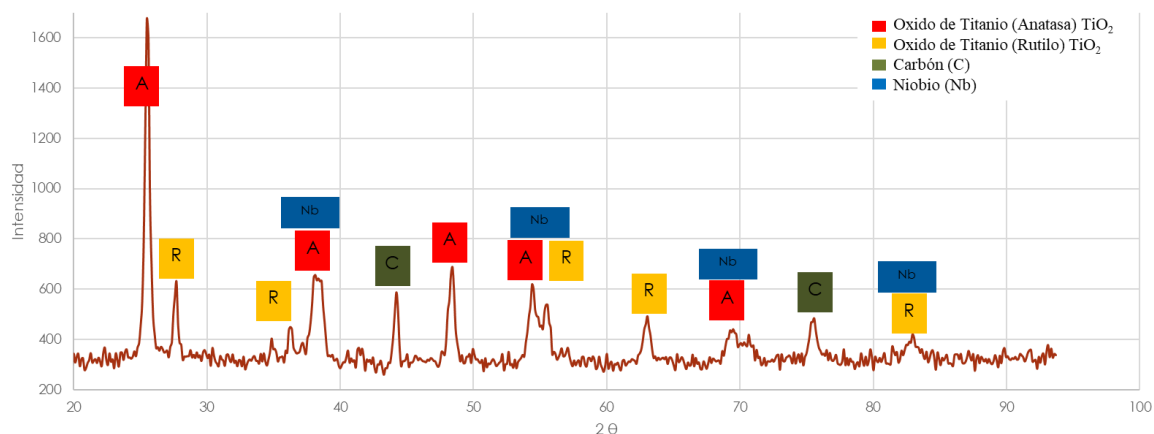


Figura 35. Análisis de difracción de rayos-X del electrodo TiO_2/BDD .

Con respecto a la presencia de TiO_2 se realizó el análisis RAMAN, la Figura 36 muestra varios picos característicos a las vibraciones de fase anatasa en 620 , 511 , 398 y 150 cm^{-1} , que corresponden A, B, C y D respectivamente (Pereira, Couto, Almeida, & Ferreira, 2017). El pico más fuerte que surge a 150 cm^{-1} es característico de la vibración externa de la estructura anatasa, esto nos indica que no se cambió la fase del TiO_2 al calcinar la muestra a 350°C . Los picos observados son principalmente originados a partir de la vibración simétrica de estiramiento, vibración simétrica de flexión, y vibración de flexión antisimétrica de O-Ti-O en TiO_2 .

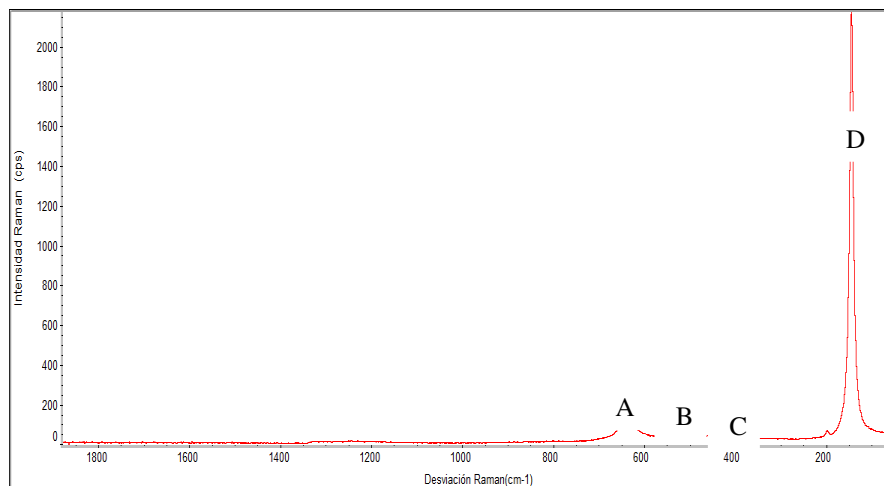


Figura 36. Espectro Raman de película de TiO_2 después de ser calcinado a $350\text{ }^\circ\text{C}$

10.2.5. Caracterización de sitios ácidos por la técnica de Boehm

La determinación de los sitios ácidos se realizó mediante la titulación de Boehm (Mukherjee, Zimmerman, & Harris, 2011). La técnica de Boehm es utilizada para la determinación de la acidez en sólidos para superficies de óxidos metálicos, materiales de sílice, así como carbón activado, en nuestro caso utilizamos TiO_2 , esta técnica se utiliza sobre todo para superficies porosas y áreas expuestas. Nuestro propósito con esta técnica es averiguar si es posible correlacionar las propiedades de acidez de los electrodos con su capacidad de formación de radicales hidroxilo.

10.2.5.1. Parte experimental.

Se llevó a cabo añadiendo el electrodo a 40 ml de una solución de base NaOH a una concentración 0.01 M. Las soluciones se valoraron 24 horas después de la adición del electrodo, y también se valoró una solución blanco para tener la comparación antes y después de la adición del sólido que se titula.

La titulación se hizo con HCl 0.1 M de solución patrón ácida e indicador de fenolftaleína.

Después de cada adición de titulante se midió el pH y se dejó que el pH de la solución alcanzara el equilibrio. Finalmente, con estos datos se hace el cálculo de los equivalentes como lo muestra la ecuación 32.

$$Eqgr_{NaOH} = N * V \quad (30)$$

$$Eqgr_{H^+} = eq gr_{NaOH(blanco)} - eqgr_{NaOH} \quad (31)$$

$$\#Eqgr^{-1} = \frac{Eqgr_{H^+}}{\text{masa de cada electrodo (gr)}} \quad (32)$$

Es necesario obtener los equivalentes de la solución blanco de cada base y a continuación de las soluciones de las bases con el material de electrodo. Se aplica la ecuación 31 y se obtiene el total de los equivalentes que indicará si se tienen grupos ácidos presentes.

Finalmente, los meq-gr en la superficie de cada electrodo son determinados, al dividir entre los gramos que se utilizaron en cada caso.

10.2.5.2. Resultados:

Bajo la hipótesis de que los sitios activos de los electrodos son sitios ácidos de estos, y que estos promueven la producción de los radicales $\cdot\text{OH}$; se realizó la determinación de estos sitios mediante la titulación de Boehm la cual permite determinar grupos ácidos superficiales de los electrodos BDD y TiO_2/BDD que se muestran en la Tabla 15.

Se observa que la mayor cantidad de sitios ácidos son localizados en el electrodo TiO_2/BDD con $7.31 \times 10^{-6} \#eqgr^{-1}$, por lo que este electrodo debería ser el que mayor cantidad de radicales hidroxilo genere; si se cumpliera la hipótesis de que los sitios activos para la generación de estos radicales, fuesen los sitios ácidos del recubrimiento.

Tabla 15. Determinación de los sitios ácidos en la superficie de los electrodos BDD y TiO_2/BDD por titulación de Boehm.

Electrodo	#eq gr ⁻¹
BDD	4.39×10^{-6}
TiO_2/BDD	7.31×10^{-6}

10.3. Caracterización electroquímica del electrodo.

La caracterización del estado superficial del electrocatalizador se lleva a cabo a través de voltamperometría lineal (VL) y voltamperometría cíclica (VC).

10.3.1. Parte experimental.

La VL se realizó empleando una solución de cloruros como electrolito soporte (cloruro de potasio 1M) en un potenciostato marca BASI modelo Epsilon para un electrodo de BDD desnudo, para un electrodo de TiO₂/BDD y para un electrodo de TiO₂/BDD Iluminado mediante UV para activar el TiO₂ en la superficie del electrodo.

Mediante voltamperometría lineal a través del análisis de la pendiente obtenida, se determinan los dominios de la densidad de corriente donde se favorece la formación del radical hidroxilo. Los voltamperogramas lineales, se llevan a cabo en el dominio del potencial comprendidos entre $0.4 \leq E \leq 1.8$ V vs Ag/AgCl a temperatura ambiente.

La VC se realizó también en un potenciostato marca BASI modelo Epsilon. Se realiza una voltamperometría cíclica, para un electrodo de BDD desnudo, para un electrodo de TiO₂/BDD y para un Electrodo de TiO₂/BDD e Iluminado mediante UV para activar el TiO₂ en la superficie del electrodo.

Primero se determinó el electrolito soporte y a que concentración sería el más indicado para la realización de la prueba. Teniendo así que el electrolito sería una solución 0.02 M de Ferrocianuro de Potasio (K₄[Fe(CN)₆] · H₂O).

Fueron introducidos el electrodo de trabajo (Carbón Vítreo, Electrodo BDD desnudo, recubierto e irradiado con luz UV), el electrodo de referencia de Ag/AgCl, y el contraelectrodo de platino.

Se comparó el comportamiento de los electrodos sin el depósito y con el depósito de TiO₂ e iluminándolo con luz UV y se observó la conducta de estos electrodos y la modificación de su actividad en VL y VC.

10.3.2. Resultados.

En la Figura 37 se comparó el comportamiento del electrodo desnudo y con el depósito de TiO₂, se observa la modificación de su actividad, ocasionados por el depósito de TiO₂ el cual le confiere una mayor electroactividad.

Estas diferencias en el potencial de activación se atribuyen a el área electroactiva perteneciente a cada electrodo. Después de conocer el dominio de potencial en el cual los electrodos se activan, es necesario observar la cantidad de radicales hidroxilo que se producen en su superficie, para lo cual a continuación se utilizan las pruebas de spin trap.

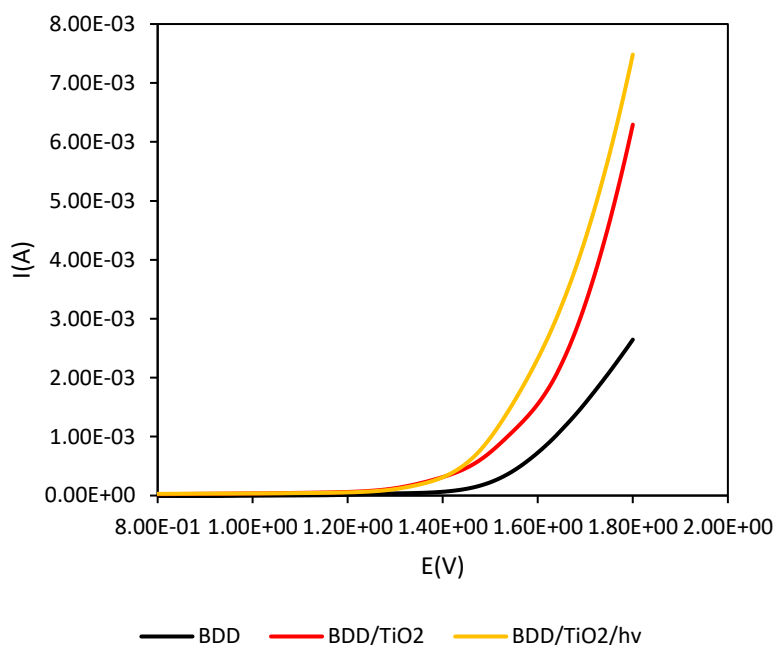


Figura 37. Voltamperograma lineal de una solución de KCl 1 M en un intervalo de 0.5 a 1.8 V. a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Figura 38 observamos la gráfica de las VC para los electrodos con y sin depósito, se puede determinar que se produce una reacción del tipo óxido-reducción irreversible. Esto se puede deducir simplemente por la diferencia entre el voltaje iniciales, donde se realiza la reducción. y el voltaje final donde se realiza la oxidación; en otras palabras, el $E_{\text{aniónico}} - E_{\text{catódico}}$ es alta.

En la voltamperometría del electrodo de TiO₂/BDD, se pude determinar que, igualmente que en la prueba del electrodo de BDD, la reacción de óxido-reducción entre el $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$ y el $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$ que se lleva acabo, es una reacción evidentemente irreversible.

Asimismo, se nota claramente que la característica de la electro-actividad es mucho mayor en el electrodo de TiO₂/BDD. Ahora bien, comparando la electro-actividad entre la prueba del

electrodo de BDD y el BDD/TiO₂, se observa que tanto la parte de la reducción, así como la parte de la oxidación entre la reacción red/ox del compuesto $Fe^{3+}(CN)_6^{3-}$ y el $Fe^{2+}(CN)_6^{4-}$, será mayor en el electrodo de TiO₂/BDD que el electrodo de BDD desnudo.

Por tales motivos, se observa claramente que en las pruebas de voltamperometría cíclicas realizadas, el acoplamiento que existe entre los dos procesos de oxidación avanzada, electro-oxidación y fotocátalisis, utilizando los electrodos de TiO₂/BDD, nos conlleva a una determinación de una capacidad de electro-actividad mayor que si únicamente se llevara a cabo la utilización de alguno de los dos procesos por separado. Entonces, lo que se puede esperar con estas pruebas realizadas en la caracterización electroquímica es que este acoplamiento entre ambos procesos de oxidación avanzada sí sea capaz de llevarnos a una mayor producción de radicales hidroxilo.

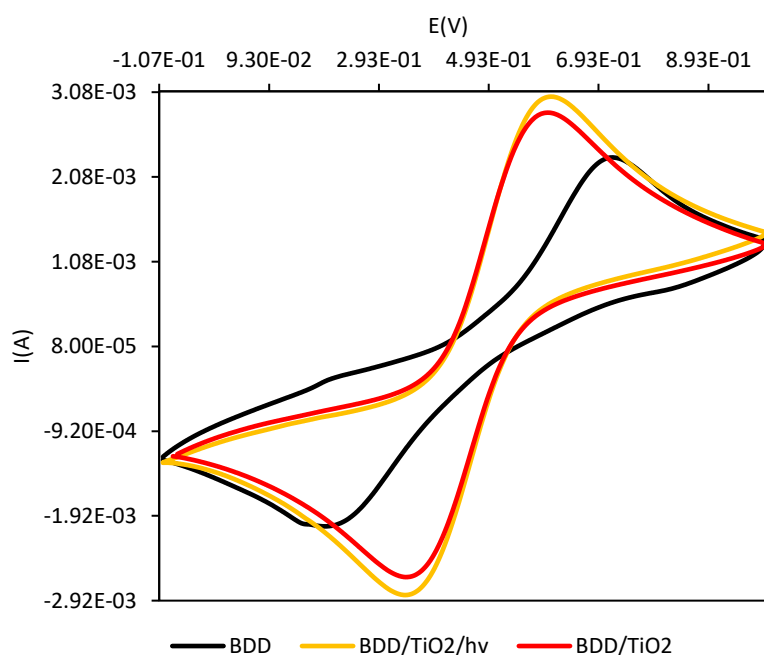


Figura 38. Voltamperograma cíclico de una solución 20mM ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$) sobre TiO₂/BDD en un intervalo de -0.1 a 1 V. a una velocidad de barrido de 50 mv/s.

10.4. Detección de radicales hidroxilo por UV-Vis

Los radicales hidroxilos se detectan de forma cualitativa por medio de la técnica de spin trap, utilizando la molécula de N,N dimetil p-nitrosoanilina en un espectrofotómetro en una banda de absorción de 440 nm en la región visible (Comninellis, 1994; Muff, Bennedsen, & Søggaard, 2011). La reacción de RNO en presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ en la Figura 39 muestra que el radical hidroxilo se adhiere al Nitrógeno, lo que ocasiona la decoloración de la solución.

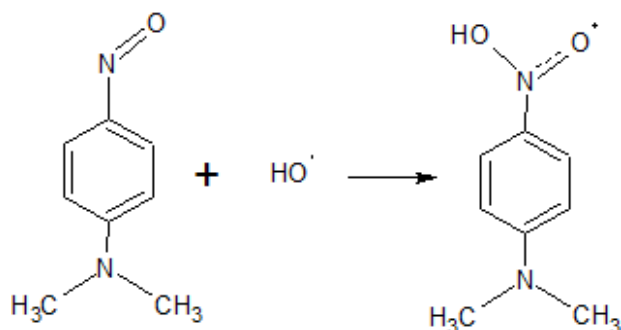


Figura 39. Reacción de N,N Dimetil nitrosoanilina y radical Hidroxilo

10.4.1. Velocidad aparente de reacción en producción de radicales hidroxilo.

El estudio cinético de una reacción busca establecer la ecuación de velocidad de un sistema, la cual depende de los órdenes de reacción y de la constante de velocidad. En este caso se trata de establecer una relación entre la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ y el decremento de color del RNO.

La reacción de RNO en presencia de radicales $\cdot\text{OH}$ en la Figura 40 muestra que el radical se adhiere al Nitrógeno, lo que ocasiona la decoloración de la solución. La ecuación cinética para esta reacción está dada por la Ecuación 33.

$$-\frac{d[\text{RNO}]}{dt} = k[\text{HO}\cdot][\text{RNO}] \quad (33)$$

Donde k se refiere a la constante cinética aparente de la reacción, $[\cdot\text{OH}]$ y $[\text{RNO}]$ se refieren a las concentraciones de los reactivos y t es el tiempo.

Debido a que se puede considerar que la concentración de radicales hidroxilo permanece constante durante todo el tiempo del estudio, la reacción de segundo orden se puede considerar como una cinética de reacción de pseudo-primer orden y es posible determinar la k aparente como $k_{app}=k[{}^{\bullet}\text{OH}]$. Esta k_{app} se muestra a continuación en la Ecuación 35 (F. Fu, Wang, & Tang, 2010; Hammami et al., 2008; Hammami, Oturan, Bellakhal, Dachraoui, & Oturan, 2007). Las medidas de la concentración del reactivo se obtienen de la relación con la absorbancia, que es directamente proporcional a la concentración.

$$[HO^{\bullet}] = cte. \quad (34)$$

$$-\frac{d[RNO]}{dt} = k_{app}[RNO] \quad (35)$$

$$-\int \frac{d[RNO]}{[RNO]} = k_{app} \int dt \quad (36)$$

$$\ln\left(\frac{[RNO]}{[RNO_0]}\right) = -k_{app}t \quad (37)$$

10.4.2. Parte experimental

Debido a la dificultad de mantener la densidad de corriente constante, por la resistencia en el sistema debido a una gran cantidad de burbujas generadas, se optó por mantener el potencial constante, trabajando en 1.4 V, un potencial donde se sabe que se tendrá una buena producción de radicales hidroxilo debido a que anteriormente se determinó la zona de activación de estos electrodos y se observó que la reacción de evolución de oxígeno comienza desde 1.3 V en TiO_2/BDD .

La reacción de RNO en presencia de radicales ${}^{\bullet}\text{OH}$ se lleva a cabo en una solución buffer de fosfatos, para evitar la producción de algún otro radical oxidante que trabaje en conjunto con los ${}^{\bullet}\text{OH}$, por la misma razón se optó por trabajar en un arreglo de celda típica de 3 electrodos y trabajando con un electrodo con área de 0.25 cm^2 para evitar que una posible reducción generada por el cátodo perturbe los resultados; la concentración de $[\text{RNO}]$ es $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, y se tomaron muestras durante 2 horas en intervalos de tiempo de 10 minutos.

El arreglo mediante el cual se trabajó se muestra en la Figura 13 adaptando la celda del espectrofotómetro para realizar la electrólisis. Se trabajó con los electrodos dentro del

espectrofotómetro y se acopló al potenciostato, en un sistema de celda típica de 3 electrodos utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl, platino como contraelectrodo y BDD, TiO₂/BDD, TiO₂/BDD/hv como electrodo de trabajo.

10.4.3. Resultados.

En la Figura 40 a) se observa una disminución constante de la absorbancia con respecto al tiempo para 1.4 V vs Ag/AgCl. Los resultados obtenidos demuestran que los dos electrodos son capaces de generar radicales hidroxilo, ya que la absorbancia de la solución disminuye en todos los casos. Sin embargo, si analizamos cada electrodo, en la Figura 40 b) la absorbancia se reduce más rápidamente en el electrodo con la película de TiO₂ y en la Figura 40 c) se reduce aún más rápido cuando se activa el TiO₂ con luz UV, lo que se atribuye a una mayor producción de radicales en este potencial, en la Figura 40 d) observamos la disminución de RNO presente debido a la producción de los radicales hidroxilo y la formación del aducto el cual se muestra en la Figura 39.

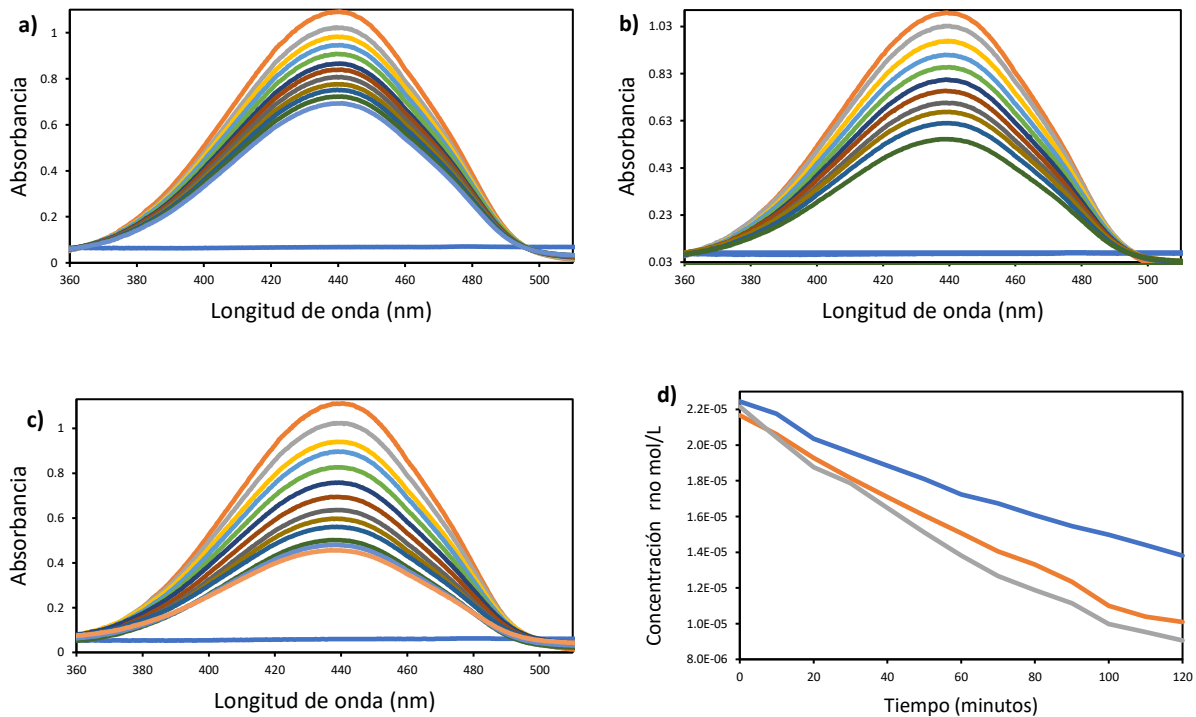


Figura 40. Espectro de adsorción de solución RNO [$2 \times 10^{-5} \text{M}$] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4. En intervalos de tiempo de 10 minutos durante 2 horas. Sobre los electrodos a) BDD, b) TiO_2/BDD , c) $\text{TiO}_2/\text{BDD}/h\nu$. d) Curva de decoloración de RNO [$2 \times 10^{-5} \text{M}$] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4

La Figura 41 muestra las diferentes cinéticas de reacción para cada uno de los electrodos, el BDD desnudo, BDD con el depósito de TiO_2 y activando el TiO_2 con luz UV. Podemos observar que efectivamente el proceso fotoelectrocatalítico es el que posee una mayor constante cinética. Atribuyéndose a la mayor producción de radicales hidroxilo.

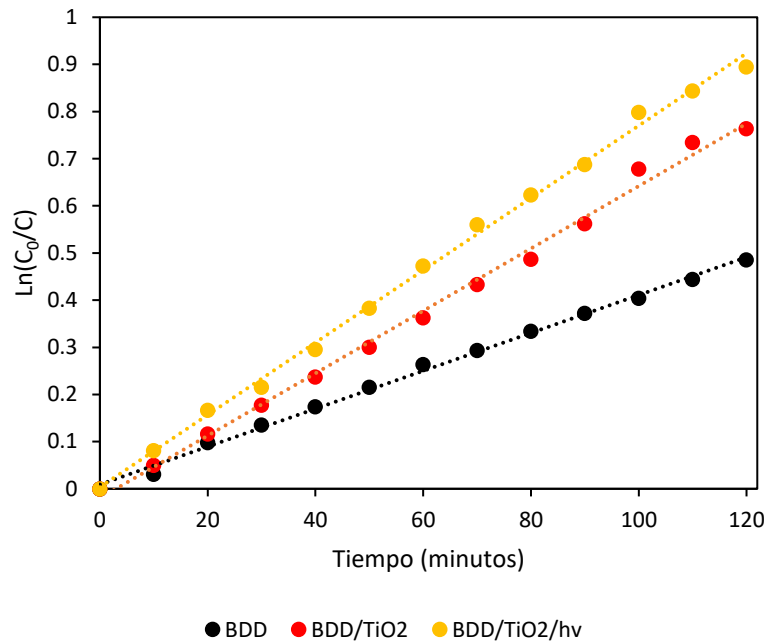


Figura 41. Gráfico de comportamiento cinético de detección de radicales hidroxilo.

En la Tabla 16 se resumen el cálculo de las constantes cinéticas aparentes de la producción de radicales hidroxilo utilizando un ánodo de BDD, TiO₂/BDD y activando el TiO₂ de la superficie del electrodo. Obteniendo que la mayor cantidad de radicales hidroxilo se produce activando la superficie del electrodo sintetizado con luz UV.

Tabla 16. Constantes cinéticas y factor de correlación RNO [$2 \times 10^{-5} \text{M}$] en buffer de fosfatos 1M, pH 7.4

Electrodo	Kapp/ s ⁻¹	R ²
BDD	0.004	0.997
TiO ₂ /BDD	0.0066	0.995
TiO ₂ /BDD/hv	0.0077	0.997

Con esto podemos concluir que efectivamente logramos generar una heterounión entre estos dos materiales como se muestra en la Figura 5, ya que por sí solos tienen una fotoelectroactividad baja y al acoplarse aumenta.

10.5. Vida media

Las pruebas de vida acelerada son llevadas a cabo con el propósito de evaluar la estabilidad química de estos electrodos, conducidas a condiciones extremas de electrólisis aplicando una densidad de corriente constante durante el tiempo que el electrodo mantenga un potencial constante.

10.5.1. Parte experimental.

La corriente aplicada es de 1 A/cm^2 en la solución electrolítica soporte (ácido perclórico 1M), en la celda típica de tres electrodos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Hammami et al., 2008; Song et al., 2010).

Resultados.

Después de 6 horas consecutivas de electrólisis utilizando el electrodo de BDD con el depósito de TiO_2 el voltaje del electrodo se va elevando gradualmente, ya que pierde parte del depósito de TiO_2 como se observa en la Figura 28, regresando al comportamiento del electrodo inicial de BDD.

Esto nos da un tiempo de vida media para el electrodo TiO_2/BDD de 600 horas de uso continuo a 10 mA cm^{-2} , después de este tiempo tendríamos que realizar nuevamente el depósito de TiO_2 .

Este tiempo de vida es relativamente bajo, ya que solamente podría funcionar durante 25 días con un uso continuo, la ventaja es que no se daña el sustrato del electrodo por lo que se puede realizar el depósito nuevamente con la metodología anteriormente descrita la cual es muy sencilla y muy rápida.

11. CAPÍTULO 4. APLICACIÓN EN DEGRADACIÓN DE COLORANTE NARANJA DE METILO.

Para los ensayos de degradación se utilizó un reactor tipo tanque agitado enchaquetado como se muestra en la Figura 43, provisto con el electrodo TiO_2/BDD de 1.5 cm^2 y un contra electrodo de carbón. El reactor en el que se trabajó se acopló una lámpara de luz UVA conectada en la parte superior como se muestra. La lámpara UVA solamente se utilizó en los experimentos de fotoelectrocatalisis, sin embargo, se mantuvo instalada durante todos los experimentos.

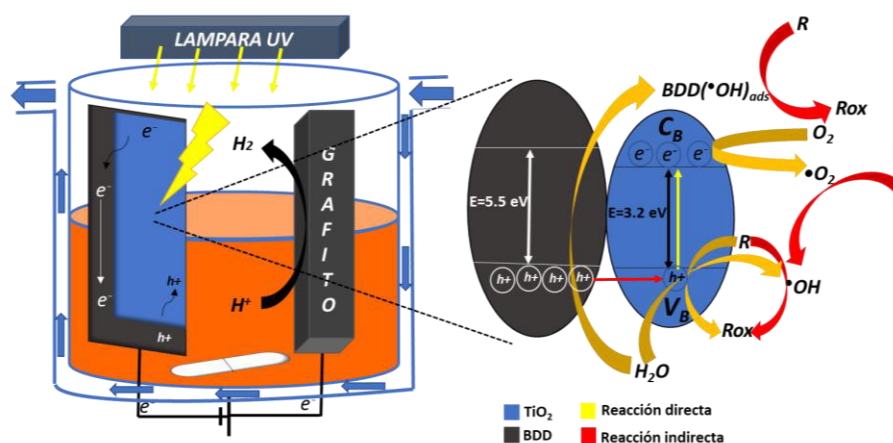


Figura 42. Esquema general de especies oxidantes generadas en el sistema.

Se trabajó con un volumen de 100 ml de solución con colorante naranja de metilo en todos los casos, sin embargo, se modificó la densidad de corriente y la concentración de colorante. Se trabajó con un electrolito soporte de Na_2SO_4 0.05 M, una densidad de corriente de 25, 50, 75, y 125 mA cm^{-2} y con una concentración de colorante de 100 ppm y 40 ppm. El pH se ajustó a 3 debido a que es el pH en el cual el color del colorante se mantiene constante en rojo y podemos seguir su decaimiento.

11.1. Degradación de naranja de metilo mediante fotólisis, fotocatalisis, oxidación anódica y foto electrocatalisis.

Se realiza un seguimiento de la disminución de color mediante espectrofotometría en el equipo ultravioleta visible utilizando el software Cintral versión 2.6. En la Figura 43 se hace observa una curva de calibración, con concentraciones conocidas del colorante naranja de metilo para determinar la disminución de concentración con respecto al tiempo, en la región

de absorción del colorante; en este caso se observa el pico característico relacionado al enlace del grupo cromóforo del colorante Naranja de Metilo pH 3, en una longitud de onda de 500 nm y el porcentaje de eliminación de color (% CR) o eficiencia de decoloración se calcula como sigue:

$$\%CR = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \quad (38)$$

Donde A_0 y A_t son la absorbancia al tiempo inicial y en el tiempo t , respectivamente.

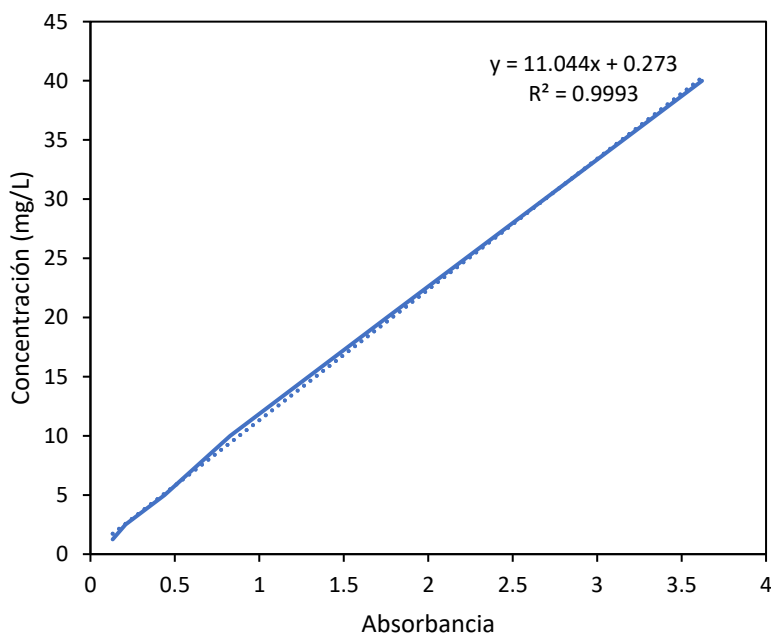


Figura 43. Curva de calibración de Naranja de Metilo con espectrómetro UV-Vis.

Los experimentos de degradación de naranja de metilo se estudiaron bajo luz ultravioleta y los resultados correspondientes se muestran en la Figura 44. También se investigó el experimento de fotólisis sin catalizadores.

En esta parte se evaluó el efecto de los diferentes sistemas, fotolítico, fotocatalítico, electroquímico, y fotoelectroquímico en la degradación del colorante MO.

Como se observa en la Figura 44, el porcentaje de degradación de naranja de metilo a los 30 minutos es de 19.89% (—●—), 85.16% (—●—), 95.22% (—■—) y 97.82% (—◆—) para

fotocatálisis, electrooxidación sin catalizador, electrooxidación y proceso de fotoelectrocatalisis en presencia de electrodo TiO₂/BDD respectivamente.

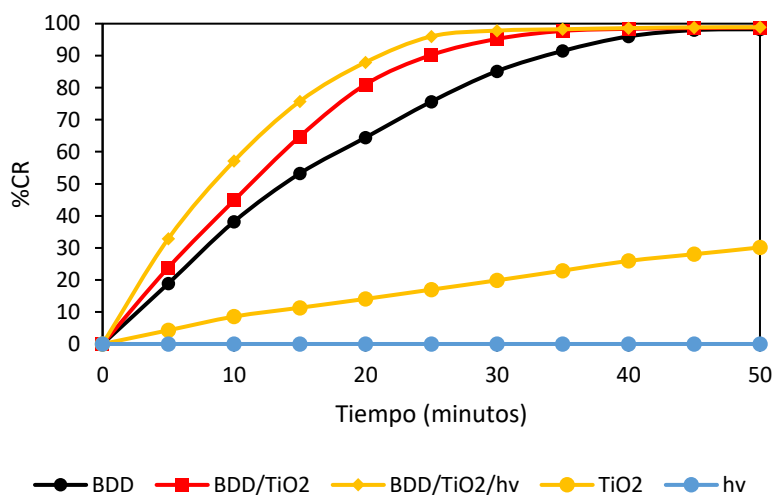


Figura 44. Porcentaje de disminución del colorante Naranja de Metilo de acuerdo con los diferentes sistemas 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M.

Además, se investigó el proceso cinético de la degradación de la naranja de metilo, los resultados correspondientes se muestran en la Figura 45. Las constantes de velocidad aparente obtenidas son 0.006 (—●—), 0.0686 (—●—), 0.0928 (—■—) y 0.127 (—◆—) min⁻¹ para fotocatalisis, electrooxidación sin catalizador, electrooxidación y fotoelectrocatalisis respectivamente.

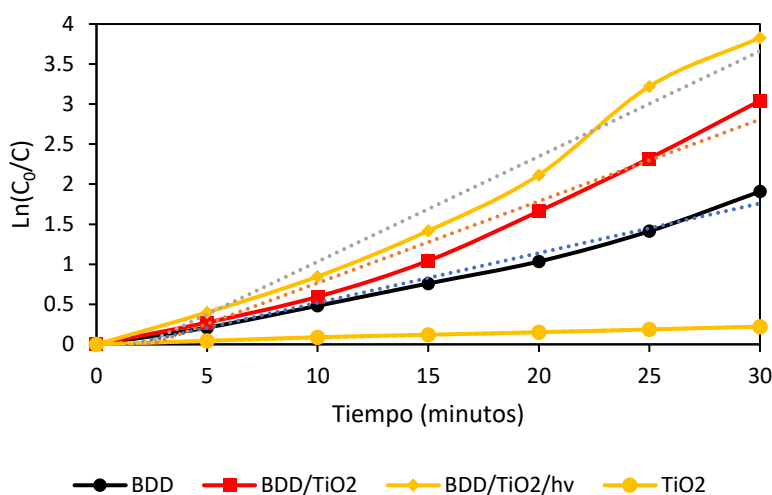


Figura 45. Cinética de disminución del colorante Naranja de Metilo de acuerdo con los diferentes sistemas 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M.

Esta mejora en el sistema es atribuida a la mayor generación de radicales hidroxilo como se mostró anteriormente, al llevarse a cabo la unión del material conductor BDD y el semiconductor TiO₂ se provoca un efecto sinérgico entre los dos teniendo como consecuencia una mayor electroactividad en el electrodo. En este caso, la degradación de Naranja de Metilo se compone de fotocátalisis, electrooxidación y la sinergia entre ambos.

11.1.1. Efecto de la conductividad en los ensayos

La conductividad juega un papel fundamental en los procesos de electroquímicos, al aumentar la conductividad disminuye el consumo de energía. Para un buen desempeño en el proceso, es necesario valores de conductividad por encima de 1000 μ S/cm, por lo tanto, la presencia o adición de Na₂SO₄ aumenta la cantidad de electrolitos en la solución, la cual es una fuente de iones SO₄⁻, que reducen significativamente los efectos adversos que pueden disminuir la conductividad.

Para los ensayos realizados, la conductividad al final de cada prueba se consideró constante, ya que llegaba un punto en donde el voltaje ya no cambiaba o cambiaba muy poco.

De acuerdo con la bibliografía cuando la conductividad de la solución aumenta, la resistencia para que fluya la energía disminuye haciendo que el voltaje utilizado sea bajo. Ya que el voltaje es parte de la energía utilizada en el sistema, si el voltaje es bajo los costos de operación son menores. Con esto podemos concluir que, necesitamos que nuestra solución a tratar tenga una buena conductividad, de no ser así debemos añadir un electrolito, en este caso fue Na₂SO₄ para garantizar la menor resistencia de flujo de energía.

11.1.2. Efecto de la densidad de corriente aplicada.

El potencial anódico es uno de los factores importantes que afectan la fotocorriente. Este potencial es la fuerza para que los fotoelectrones se transporten a través del electrodo de película, y los fotoelectrones sirven como acarreadores de corriente.

En esta sección, se investiga el efecto de la densidad de corriente (j) aplicada sobre la actividad fotoelectrocatalítica de TiO_2/BDD irradiado con luz UV.

Como se observa en la Figura 46, el porcentaje de degradación de naranja de metilo a los 30 minutos es de 81.97% (●), 85.56% (●), 91.79% (■) y 97.82% (◆) para 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , 75 mA cm^{-2} y 125 mA cm^{-2} respectivamente.

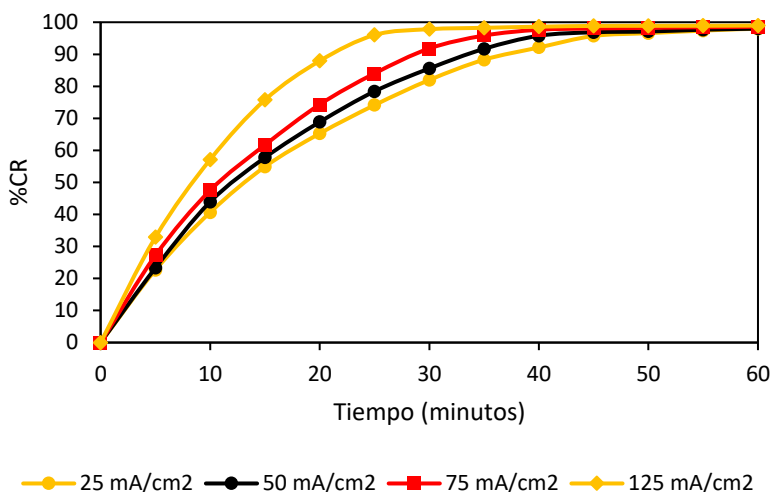


Figura 46. Grafica de efecto de aumento de densidad de corriente 40 mg/L , $\text{pH } 3$, Na_2SO_4 0.05 M , ánodo de $\text{TiO}_2/\text{BDD}/h\nu$.

Además, se investigó el proceso cinético de la degradación de la naranja de metilo a estas diferentes densidades de corriente, los resultados correspondientes se muestran en la Figura 47. Las constantes de velocidad aparente obtenidas son 0.0652 (●), 0.0653 (●), 0.0887 (■) y 0.127 (◆) min^{-1} para 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} , 75 mA cm^{-2} y 125 mA cm^{-2} respectivamente.

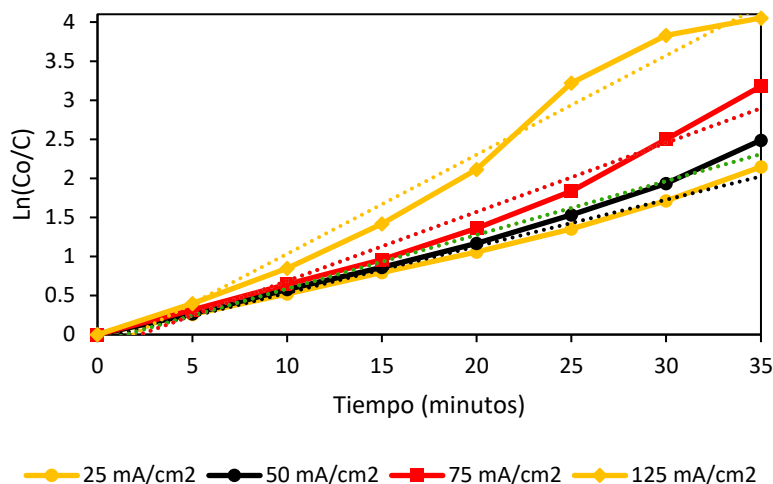


Figura 47. Cinética de aumento de densidad de corriente 40 mg/L, pH 3, Na₂SO₄ 0.05 M, ánodo de TiO₂/BDD /hv.

Con el aumento del potencial externo, la tasa de degradación de la naranja de metilo aumenta gradualmente. La aplicación de potenciales mayores que el potencial de banda plana aumenta la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados o radicales hidroxilo en la superficie disminuyendo la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

Por lo tanto, a medida que aumenta la densidad de corriente, aumenta la velocidad de degradación de naranja de metilo, hasta que la mayoría de los electrones fotoinducidos se transfieren al contraelectrodo o reaccionan con oxígeno disuelto.

El aumento adicional del potencial de polarización aplicado mayor que el potencial red/ox del colorante Naranja de Metilo mejora su tasa de degradación.

11.1.3. Efecto de la concentración inicial de colorante Naranja de Metilo en el sistema.

En esta sección se evaluó el efecto que tiene la concentración inicial del colorante MO en el sistema fotoelectrocatalítico para la degradación de este contaminante utilizando un electrodo de TiO₂/BDD irradiado con luz UV.

En la Figura 48 observamos la variación de ambas concentraciones del colorante MO respecto al tiempo de tratamiento, se aprecia que el colorante MO desaparece completamente en todos los casos a un tiempo de tratamiento de 90 minutos.

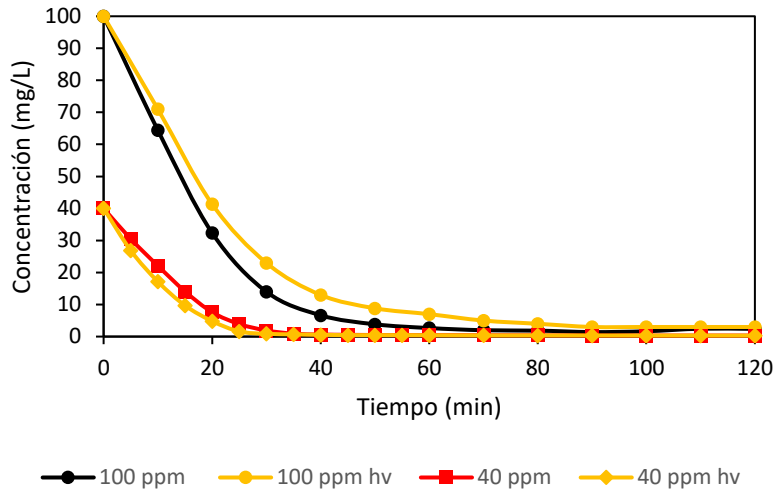


Figura 48. Efecto de la concentración de naranja de metilo en la degradación pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M, ánodo TiO₂/BDD.

En la Figura 49 se observa que el porcentaje de degradación de naranja de metilo a los 30 minutos es de 77.01% (●), 86.01% (●), 95.22% (■) y 97.82% (◆) para una concentración de 100 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ irradiando con luz UV, 40 mg L⁻¹ y 40 mg L⁻¹ irradiando con luz UV respectivamente.

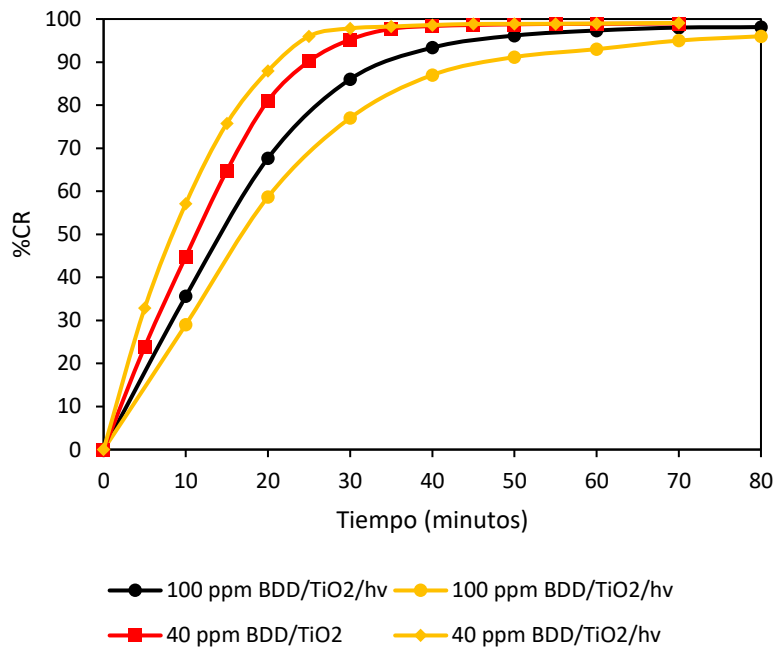


Figura 49. Porcentaje de decoloración a diferentes concentraciones pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M, ánodo TiO₂/BDD.

Además, se investigó el proceso cinético de la degradación de la naranja de metilo a estas diferentes concentraciones, los resultados correspondientes se muestran en la Figura 50. Las constantes de velocidad aparente obtenidas son 0.037 (●), 0.060 (●), 0.1223 (■) y 0.127 (◆) min⁻¹ para una concentración de 100 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ irradiando con luz UV, 40 mg L⁻¹ y 40 mg L⁻¹ irradiando con luz UV respectivamente.

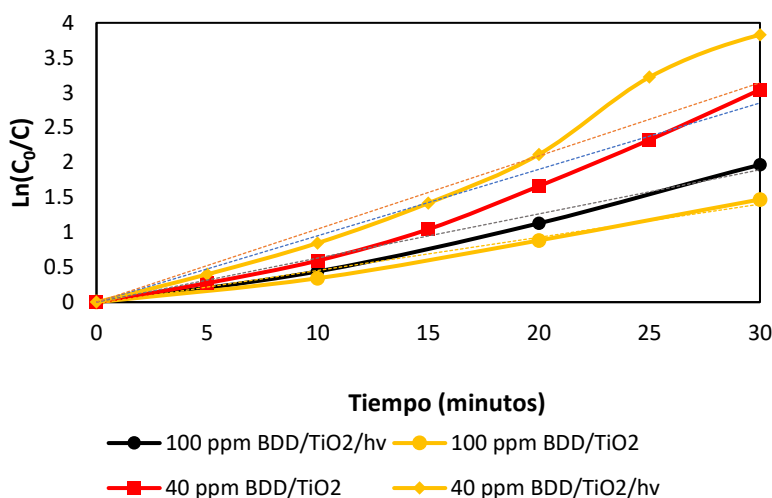


Figura 50. Cinética de efecto de la concentración de naranja de metilo en la degradación pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M, ánodo TiO₂/BDD.

Así podemos concluir que mientras disminuimos la concentración inicial del colorante MO el tiempo de tratamiento también disminuirá. Esta es una tendencia que se espera cuando se genera una cantidad constante de oxidante en el sistema, se mantiene una solución homogénea en el sistema y se garantiza el contacto directo del efluente con los electrodos ocurre la reacción como se mostró en la Figura 42. Por esta razón se requiere una mayor cantidad de tiempo para eliminar el colorante cuando su concentración aumenta

11.1.4. Efecto sinérgico generado en el compuesto TiO₂/BDD

En esta sección se calculó el efecto sinérgico que existe en el acoplamiento de estos dos POA durante la degradación del colorante MO en un sistema fotoelectrocatalítico utilizando un electrodo de TiO₂/BDD irradiado con luz UV, y a aplicando densidades de corriente de 25 y 125 mA cm⁻².

Este efecto de sinergia se determinó calculando el % de sinergia como se muestra en la siguiente ecuación (Berberidou, Poullos, Xekoukoulotakis, & Mantzavinos, 2007; Bringas, Saiz, & Ortiz, 2011):

$$\% \text{ Sinergia} = 1 - \frac{\text{Constante aparente de reacción(BDD)} + \text{Constante aparente de reacción(TiO}_2)}{\text{Constante aparente de reacción(TiO}_2/\text{BDD} /h\nu)} * 100 \quad (39)$$

Dado que el factor sinérgico es una contribución de los dos procesos, podemos calcular la contribución de cada uno de los factores individualmente usando las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ BDD} = \frac{\text{Constante aparente de reacción(BDD)}}{\text{Constante aparente de reacción(TiO}_2/\text{BDD} /h\nu)} * 100 \quad (40)$$

$$\% \text{ TiO}_2 = \frac{\text{Constante aparente de reacción(TiO}_2)}{\text{Constante aparente de reacción(TiO}_2/\text{BDD} /h\nu)} * 100 \quad (41)$$

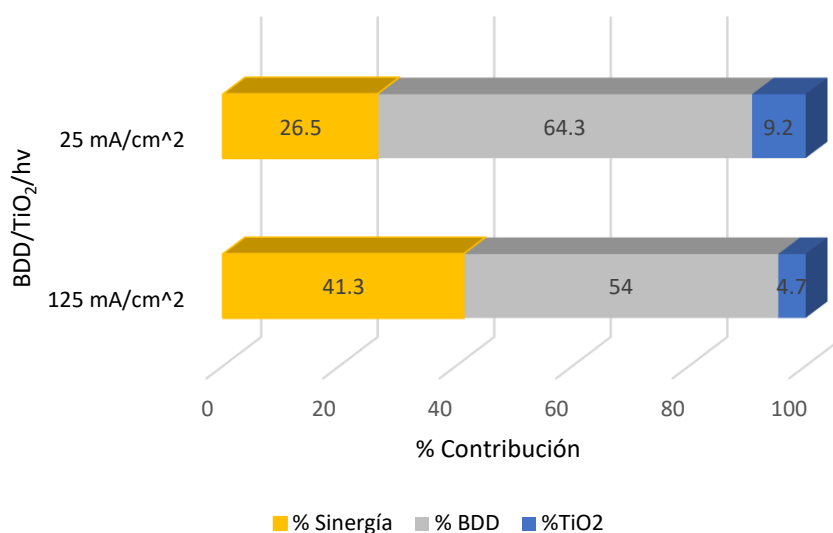


Figura 51. Efecto sinérgico durante la degradación del colorante Naranja de Metilo vía fotoelectrocatalisis utilizando un ánodo de TiO₂/BDD /hv a 25 mA/cm² y 125 mA/cm². 40 mg/L MO, pH 3, densidad de corriente= 33 mA/cm², Na₂SO₄ 0.05 M.

11.2. Cinética de proceso de degradación de colorante Naranja de Metilo.

Tabla 17. Constantes cinéticas obtenidas con las diferentes variables.

k	R ²
---	----------------

40 mg/L								
	25 mA/cm ²	50 mA/cm ²	75 mA/cm ²	125 mA/cm ²	25 mA/cm ²	50 mA/cm ²	75 mA/cm ²	125 mA/cm ²
BDD	0.0419	0.046	0.047	0.0686	0.99	0.98	0.98	0.97
TiO₂/BDD	0.0529	0.0557	0.069	0.1223	0.99	0.99	0.97	0.97
TiO₂/BDD/hv	0.0652	0.0653	0.0887	0.127	0.99	0.99	0.96	0.97
100 mg/L								
TiO₂/BDD	0.017	0.02	0.024	0.037	0.98	0.97	0.98	0.97
TiO₂/BDD/hv	0.02	0.021	0.025	0.060	0.98	0.98	0.98	0.98

Durante los experimentos el voltaje fue registrado, esto con la finalidad de tomarlo como una variable dentro de los experimentos. La densidad de corriente se mantuvo constante y se realizaron experimentos para 25, 50 y 75 y 125 mA/cm².

Como se aprecia en la Tabla 17 a mayor densidad de corriente y con el proceso fotoelectrocatalítico, se genera una cantidad de especies oxidantes, los cuales a la vez degradan el contaminante, por lo tanto, aumenta la eficiencia del proceso.

Esto se puede comprobar con los resultados obtenidos, ya que, como se puede apreciar en las figuras de concentración vs tiempo para los 3 procesos, la mayor eficiencia de degradación ocurrió con la mayor densidad de corriente aplicada al sistema, que en este caso es 125 mA/cm².

Aunque con el aumento de la corriente eléctrica existe una mayor eficiencia de remoción de color, también aumenta el costo energético del sistema y disminuye el tiempo de vida de los electrodos.

11.3. Degradación de la molécula MO e identificación de ácidos carboxílicos mediante HPLC

La cromatografía es un método que permite la separación e identificación de compuestos o sustancias a partir de una mezcla compleja, por lo cual se utilizó para seguir el decaimiento del colorante Naranja de Metilo. Esta técnica se basa en el desplazamiento de la muestra con la ayuda de una fase móvil a través de una fase estacionaria y el desplazamiento se lleva a cabo de acuerdo con la afinidad que tienen ambas fases entre sí; los componentes más afines a la fase estacionaria avanzan más lentamente, mientras que los compuestos menos afines

son retenidos menos tiempo en dicha fase. La diferencia en la movilidad de cada compuesto permite su separación y análisis cualitativo y /o cuantitativo de las muestras, por medio del análisis del tiempo de retención y el área de los picos (Kazakevich, 2006).

Se realizaron pruebas de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplado a un detector de arreglo de diodos (DAD), la cual es una técnica ampliamente utilizada en el seguimiento de procesos de degradación de contaminantes orgánicos debido a la sensibilidad de la técnica, la exactitud para determinaciones cuantitativas y su capacidad para la separar compuestos polares, no volátiles y termolábiles, de esta manera los estudios de HPLC son aplicables a un gran número de contaminantes ambientales de interés.

Parte experimental.

Para poder llevar a cabo el estudio de la cinética de degradación se utilizó un HPLC (Agilent Technologies 1200 Series), que permite un fácil y rápido seguimiento, ya que las muestras se inyectan después de un pretratamiento sencillo mediante la extracción en fase sólida (SPE), utilizando un cartucho Supel-Select HLB 54182-U el cual se lavó y se activó, pasándole primero a 5 mL de una solución al 5% de ácido fórmico en agua grado HPLC y luego a 5 mL de metanol grado HPLC. Una vez que se activó el cartucho HLB, se pasaron 3 mL de la muestra a través del cartucho, y posteriormente, se hicieron pasar 3 mL de una solución al 5% de ácido fórmico en agua grado HPLC para eliminar el exceso de sales. Una vez que el cartucho se lavó, se secó con aire y la muestra se eluyó con 3 mL de metanol, que se recolectó para un análisis posterior. Se utilizó el mismo procedimiento para cada una de las muestras.

Una vez obtenidas las muestras preconcentradas y limpias de sales, se introdujeron al HPLC. Se empleó una columna SORBAX SB-C18 (4.6 x 25 mm, 5 μ m), se utilizó como fase móvil metanol (A), ácido fórmico al 0.1% (B) con pH 3. La elución se llevó a cabo mediante un gradiente con un flujo de 1.2 mL min⁻¹ como se muestra en la Tabla 18 a una temperatura de 50°C.

Tabla 18. Proporciones y tiempos utilizados para la separación del colorante Naranja de Metilo a diferentes tiempos de degradación en un sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO₂/BDD/hv.

Tiempo (minutos)	%A	%B	%C
1.00	5%	10%	85%
2.5	40%	10%	50%
8	80%	10%	10%
10	98%	2%	0%
10.8	5%	10%	85%

Como se observa en la Figura 52 el pico característico de naranja de metilo se detectó en un tiempo de retención de 8.9 minutos en 450 nm.

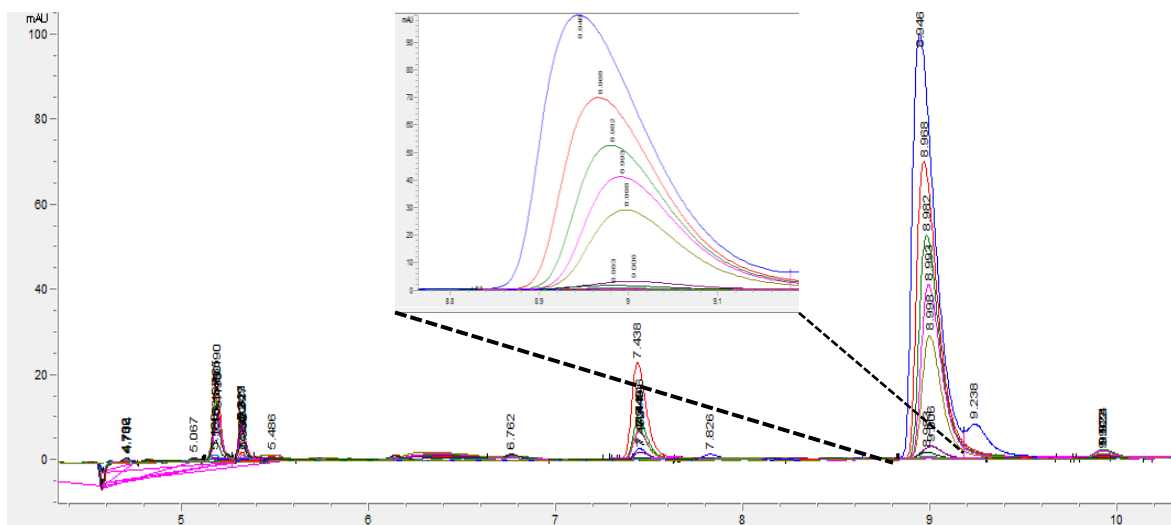


Figura 52. Disminución de la concentración de Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 3, Na_2SO_4 0.05 M, $j = 125 \text{ mA/cm}^2$, ánodo de $\text{TiO}_2/\text{BDD}/\text{hv}$.

Antes de llevar a cabo el seguimiento de degradación de la molécula se realiza una curva de calibración utilizando un estándar de Naranja de Metilo a concentraciones conocida. En todos los casos se inyectaron muestras de 20 μL . El equipo utilizado se muestra en la Figura 17.

El objetivo fue lograr la cuantificación de Naranja de Metilo para realizar el seguimiento de degradación de este, esperando que la concentración disminuyera con el paso del tiempo. Así para realizar el seguimiento de la concentración, se prepararon 7 soluciones de calibración mediante dilución del estándar de Naranja de Metilo (MO) en metanol al 5 % v/v. Estas soluciones contenían: 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de MO con un porcentaje de etanol al 5% v/v y se colocaron en viales de automuestreador. En el proceso de calibración se tomó el área de los picos cromatográficos como señal analítica. La función de calibración se obtuvo mediante el método de regresión lineal, el cual genera un coeficiente de regresión o

determinación (R^2) que es una medida del grado de linealidad (calidad) en el ajuste de la función respecto a los datos experimentales. Un ajuste perfecto está dado por un valor de R^2 de 1; de acuerdo con lo recomendado por la EPA para los procedimientos cromatográficos cuantitativos, R^2 debe ser mayor que o igual a 0.99. Para la calibración del colorante MO se obtuvo un valor de regresión lineal R^2 0.99.

Resultados:

En esta sección nuestro objetivo fue el verificar que efectivamente el colorante Naranja de Metilo se estaba degradando y no solamente se estaba decolorando, realizando el seguimiento del pico característico de nuestro compuesto.

En la Figura 53 se observa que el porcentaje de degradación de naranja de metilo a los 40 minutos es de 71.58% (●), 84.93% (●) para una concentración de 100 mg L^{-1} , irradiando con luz UV, respectivamente.

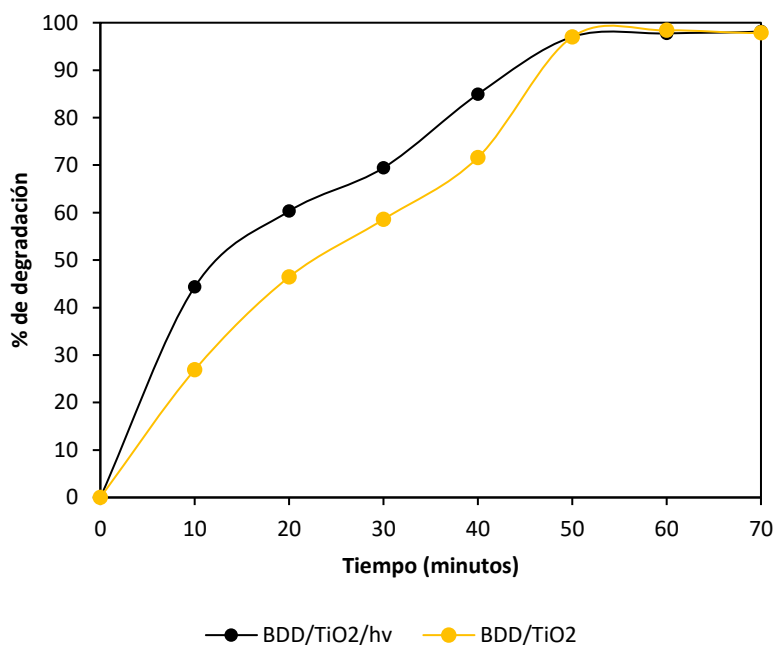


Figura 53. Porcentaje de degradación de Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L , $\text{pH } 3$, Na_2SO_4 0.05 M , $j = 125 \text{ mA/cm}^2$, ánodo de $\text{TiO}_2/\text{BDD}/\text{hv}$.

Además, se investigó el proceso cinético de la degradación de la naranja de metilo utilizando el método analítico HPLC para compararlo con la metodología utilizando el equipo UV-Vis, los resultados correspondientes se muestran en la Figura 54. Las constantes de velocidad

aparente obtenidas son 0.030 (—■—), 0.045 (—●—) para una concentración de 100 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ irradiando con luz UV, respectivamente.

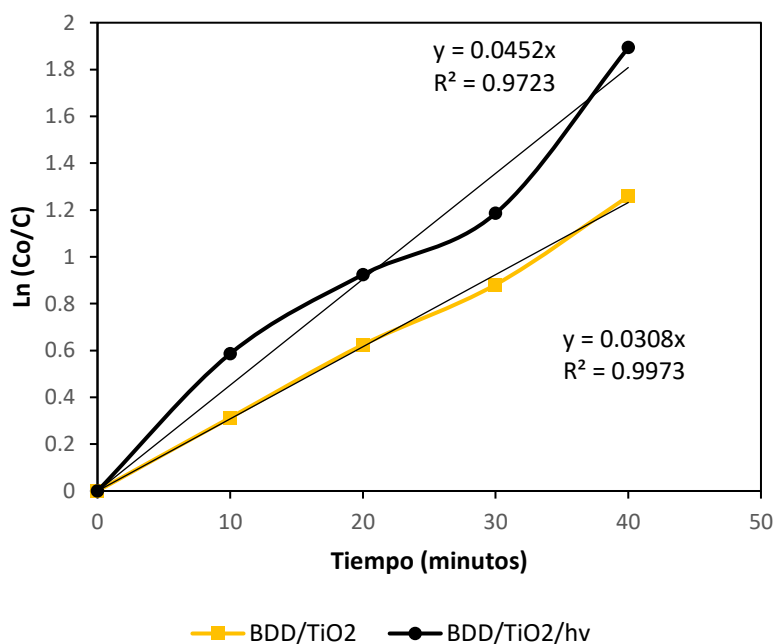


Figura 54. Comportamiento cinético de la degradación del colorante Naranja de Metilo con una concentración inicial de 100 mg/L, pH 3, Na₂SO₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm², ánodo de TiO₂/BDD/hv.

La identificación de ácidos carboxílicos durante la mineralización de Naranja de Metilo se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos por exclusión de iones. Para la determinación de ácidos carboxílicos, usamos un HPLC (Agilent Technologies 1200 Series) equipado con la columna de iones de exclusión Bio-Rad Aminex HPX 87H (300 mm x 7,8 mm) con un detector de UV ($\lambda = 210$ nm). La fase móvil consistió en 4 mM de H₂SO₄ con un caudal de 0,6 mL min⁻¹. La separación se realizó a 35 ° C. Igual que para el seguimiento de MO la función de calibración se obtuvo mediante el método de regresión lineal, el cual genera un coeficiente de regresión o determinación (R^2) que es una medida del grado de linealidad (calidad) en el ajuste de la función respecto a los datos experimentales. Así para realizar el seguimiento de la concentración de ácido oxálico en las muestras primero se realizaron 7 soluciones de calibración que varían de 0,1 a 1 μ M y de 1 μ M a 1 mM. Estas calibraciones arrojaron coeficientes de regresión lineal mayores a 0.99 para cada ácido carboxílico.

En la Figura 55 se observa el comportamiento del ácido oxálico durante la degradación del colorante naranja de metilo, se observa que a los 90 minutos alcanza su concentración máxima la cual es de 3.25 mM, después de este tiempo comienza a disminuir hasta llegar a 0.99 mM a los 120 minutos.

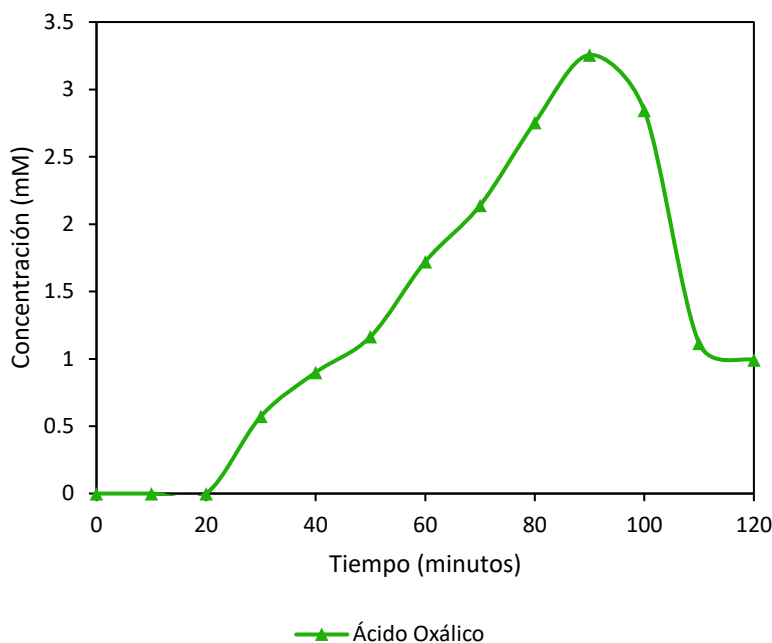


Figura 55. Gráfica de formación de ácidos oxálico durante la fotoelectrocatalisis de Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, $j=125 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0.05 M.

La formación de ácidos carboxílicos nos otorga información para verificar que efectivamente el colorante está siendo degradado en moléculas más pequeñas como lo son el ácido oxálico.

11.4. Seguimiento de Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de Oxígeno (DQO) se refiere a la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de sulfuro de plata (AgSO_4), que actúa como agente catalizador, y el sulfato mercurico (HgSO_4) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el remanente de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sin reducir se mide mediante espectrofotometría UV-Vis (Snoeyink, V.L. y D. Jenkins. Water Chemistry, 2008).

La DQO se utiliza para el análisis de eficiencia de corriente de mineralización (ecuación 43).

Parte experimental:

La demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras se midió directamente de acuerdo con el Método Estándar 5220D (Environment, 1999).

La Figura 56 muestra el decremento de DQO con respecto del tiempo, se aprecia que la demanda de oxígeno no está relacionada con la decoloración de la muestra, si bien la molécula de MO está siendo degradada en moléculas más pequeñas estas de igual manera tienen una demanda química de oxígeno.

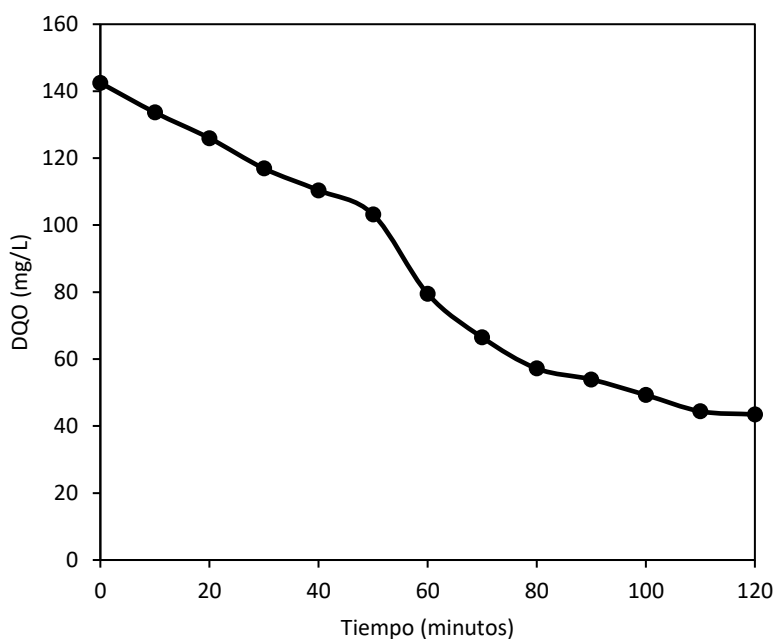


Figura 56. Grafica de disminución de DQO, Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, Na_2SO_4 0.05 M, $j= 125 \text{ mA/cm}^2$, ánodo de $\text{TiO}_2/\text{BDD}/\text{hv}$.

La Figura 57 muestra el porcentaje de DQO removido durante la fotoelectrocatalisis, recordamos que en el seguimiento por HPLC al minuto 60 el compuesto MO ya ha desaparecido por completo y observando el porcentaje de DQO a este tiempo solamente ha decaído en un 50 % lo que nos indica que aun estando el agua 100% cristalina no está del

todo descontaminada, aún existen especies químicas de menor peso molecular que son consideradas como contaminantes.

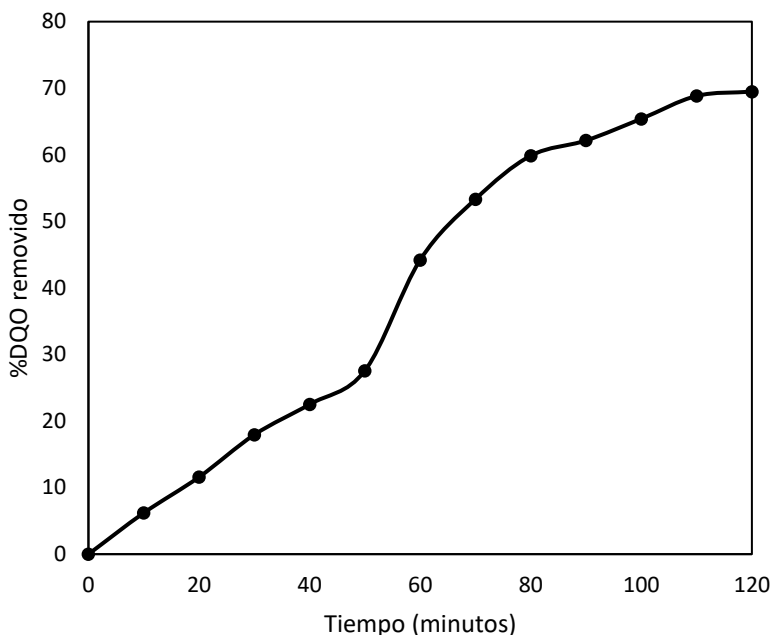


Figura 57. Grafica de porcentaje de disminución de DQO, Naranja de Metilo 100 mg/L, pH 3, Na_2SO_4 0.05 M, $j= 125 \text{ mA/cm}^2$, ánodo de $\text{TiO}_2/\text{BDD}/\text{hv}$.

Al final del proceso obtenemos un porcentaje de remoción de DQO de 69.5 %, lo cual nos indica que aún existen especies químicas que demandan oxígeno. Siguiendo la tendencia del porcentaje de remoción sería necesario continuar con el proceso más tiempo para lograr una mineralización completa.

11.5. Detección de intermediarios mediante espectrometría de masas (MS)

Con el uso de HPLC se confirmó que el colorante MO es oxidado, ahora, para verificar que el sistema en efecto está descontaminando el agua, es decir, está generando especies químicas menos tóxicas se procedió a identificar los nuevos compuestos formados haciendo varias soluciones con 100 mg/L del colorante Naranja de Metilo en 0.05 M de Na_2SO_4 a pH 3 los cuales fueron degradados en el sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO_2/BDD iluminado por una lámpara UV de 75 mW a $\lambda=365 \text{ nm}$, recolectando muestras cada 20 minutos durante 2 horas. Se utilizó la mayor concentración para tratar de obtener la mayor cantidad de productos oxidados.

Los grupos intermediarios que se forman durante la degradación de Naranja de Metilo se detectaron mediante masas (MS), la cual es una técnica analítica que se basa en la diferencia de masa/carga. Los fragmentos que se producen son característicos de cada sustancia, por lo cual pueden ser identificados al hacer una comparación en una base de datos de productos puros. En la Tabla 20 se recolectaron los productos oxidados obtenidos detectados, adjuntando su fórmula química y su valor de $[M-H]^-$.

Para la identificación de los intermediarios, primero se llevó a cabo un proceso de preconcentración utilizando el cartucho Supel-Select HLB 54182-U el cual se lavó y se activó, pasándole primero a 5 mL de una solución al 5% de ácido fórmico en agua grado HPLC y luego a 5 mL de acetonitrilo grado HPLC. Una vez que se activó el cartucho HLB, se pasaron 3 mL de la muestra a través del cartucho, una vez que se retenía la muestra, se hicieron pasar 3 mL de una solución al 5% de ácido fórmico en agua grado HPLC. Una vez que el cartucho se lavó, se secó con aire y la muestra se eluyó con 3 mL de acetonitrilo, que se recogió para un análisis posterior. Se utilizó el mismo procedimiento para cada una de las muestras.

Una vez obtenidas las muestras preconcentradas y limpias de sales, se introdujeron muestras mediante infusión directa ($3 \mu\text{L min}^{-1}$) a la fuente de ionización por electrospray de cuadrupolo: espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (maXis impact ESI-QTOF-MS equipado con Data Analysis 4.1, Bruker Daltonics). Como se puede apreciar en la Tabla 19 ESI se operó en un modo negativo con un voltaje de pulverización de iones de 4500 V, gas seco de nitrógeno 4 L min^{-1} , temperatura de secado de 180°C y presión de gas de nebulización 0.4 bar. La calibración de la masa se realizó en base a los grupos de formiato de sodio.

Tabla 19. Mejores condiciones instrumentales utilizadas para la detección de intermediarios de la degradación del colorante Naranja de Metilo.

Parámetro	Valor
Fuente de ionización	ESI
Voltaje de desplazamiento de placa	190 V
Voltaje en capilar de electro-nebulización	4500 V
Presión de gas nebulizador	0.4 bar
Velocidad de flujo de gas	4 L min^{-1}
Temperatura de secado	180°C

Modo de escaneo
 Intervalo de m/z
 Frecuencia de adquisición

Negativo
 20-1000 m/z
 0.25 Hz

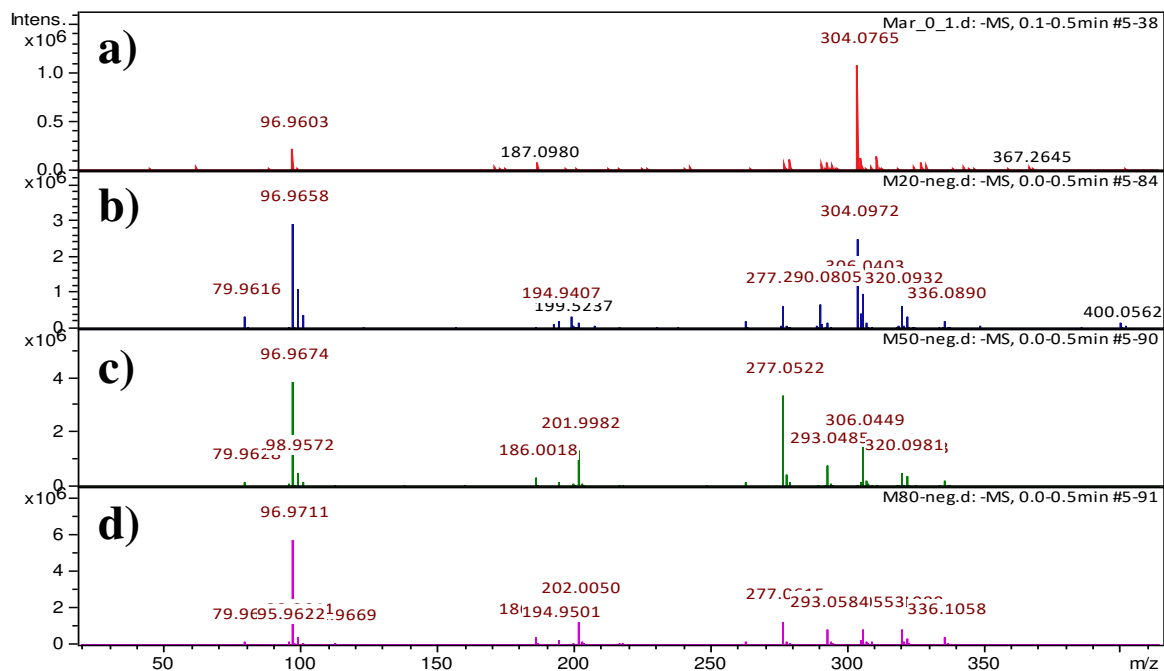
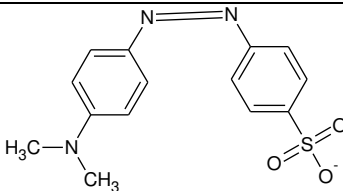
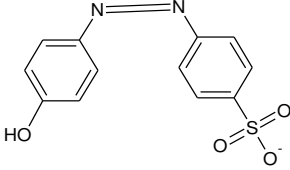
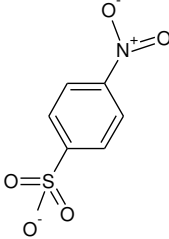
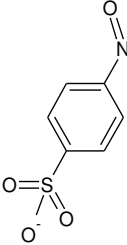
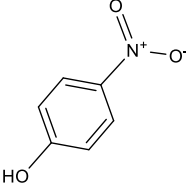
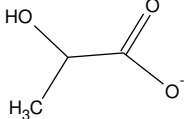


Figura 58. Espectros recolectados a diferentes tiempos de degradación de Naranja de Metilo en un sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de TiO₂/BDD/hv a) 0 minutos, b) 40 minutos, c) 80 minutos, d) 120 minutos.

Tabla 20. Compuestos identificados por MS durante la oxidación fotoelectroquímica del colorante Naranja de Metilo utilizando como ánodo un electrodo de TiO₂/BDD irradiado con luz UV.

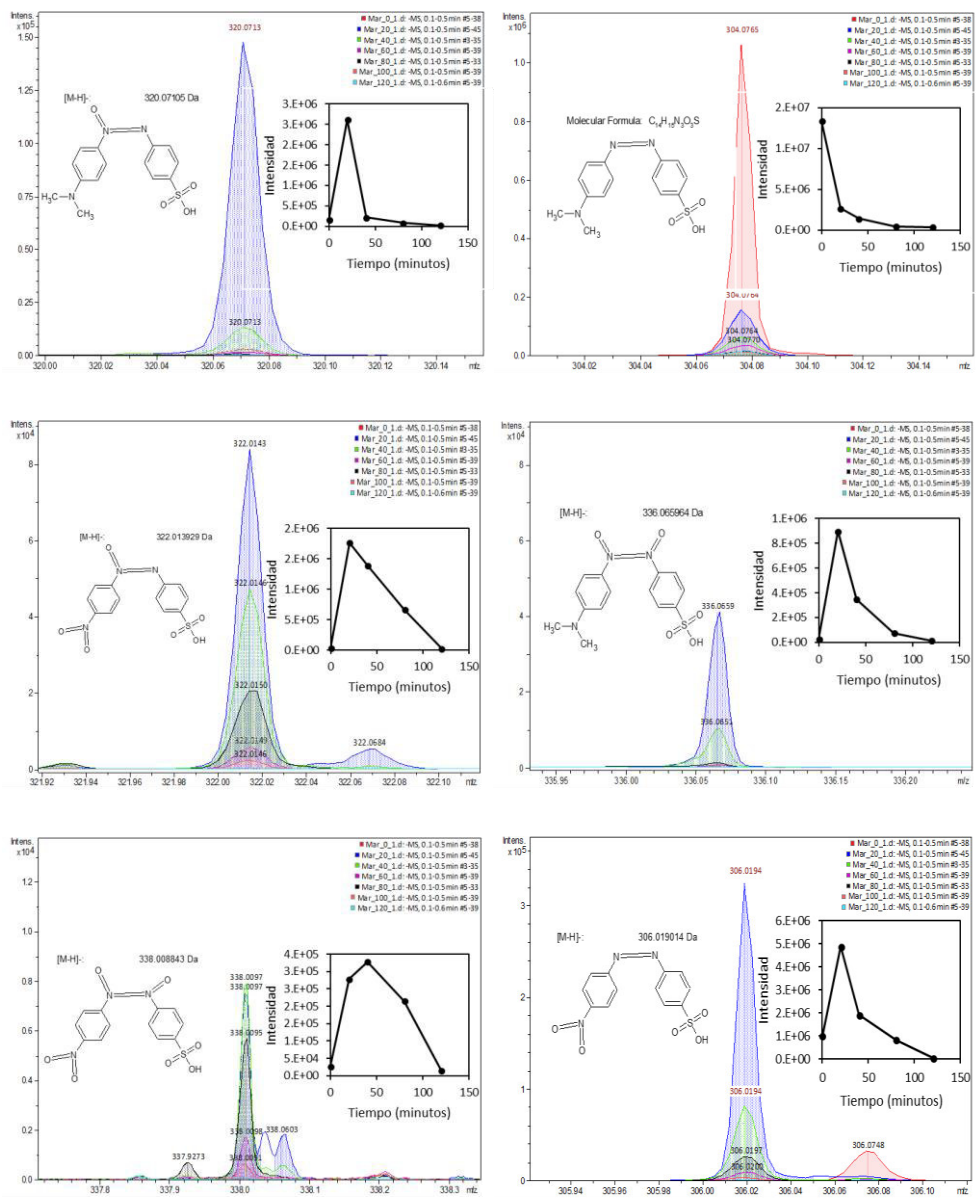
No.	Compuesto	Fórmula molecular	[M-H] ⁻ /Error (ppm)
(1)	4-((4 dimethylamino)phenyl)diazinyl)benzenesulfonate		304.076135 / 1.2003

(2) 1-(4-(dimethylamino)phenyl)-2-(4-sulfophenyl)diazene 1,2.dioxide		338.008843 / 2.5354
(3) 4-(2-(4-(dimethylamino)phenyl)-1,2-dioxidodiazen-1-yl)benzenesulfonate		336.065964 / 0.1904
(4) 4-(2-(4-nitrophenyl)-1-oxidodiazen-1-yl)benzenesulfonate		322.013929 / 1.1521
(5) 4-(2-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-oxidodiazen-1-yl)benzenesulfonate		320.07105 / 0.7810
(6) 4-((4-nitrophenyl)diazenyl)benzenesulfonate		306.019014 / 1.2613
(7) 4-(1-(4-hydroxyphenyl)-1-oxidodiazen-2-yl)benzenesulfonate		293.023765 / 14.2138

(8)	4-((4-hydroxyphenyl)diazinyl)benzenesulfonate		277.02885 / 0.9024
(9)	4-nitrobenzenesulfonate		201.981566 / 1.6536
(10)	4-nitrosobenzenesulfonate		185.986651/14.79134
(11)	4-nitrophenol		138.019667 / 3.1372
(12)	2-hydroxypropanoic acid		89.024418 / 4.2909

Los resultados de la Figura 59 nos indican que el ion de la molécula MO (1) es atacado por los radicales hidroxilos formados por el Sistema fotoelectrocatalítico (ecuaciones 4 y 16) para generar las especies (5), (6) y (8) en donde la molécula MO es directamente oxidada, estos nuevos compuestos siguen siendo atacados por más radicales hidroxilo generando las especies oxidadas (3), (2) y (7) una vez que la molécula ha sido oxidada, los radicales hidroxilo nuevamente atacan a la molécula ocasionando la ruptura del enlace tipo azo y por lo tanto la fragmentación de la molécula en dos partes generando las especies (9), (10) y (11), después estas siguen siendo oxidadas ocasionando la ruptura del anillo aromático para generar la especie (12) la que subsecuentemente se rompe en moléculas de muy bajo valor de m/z las cuales no pudieron ser detectadas. Utilizando la información anteriormente mencionada y los comportamientos de todos los intermediarios detectados se elaboró una

ruta de degradación mediante radicales hidroxilo para la molécula MO como se muestra en la Figura 60.



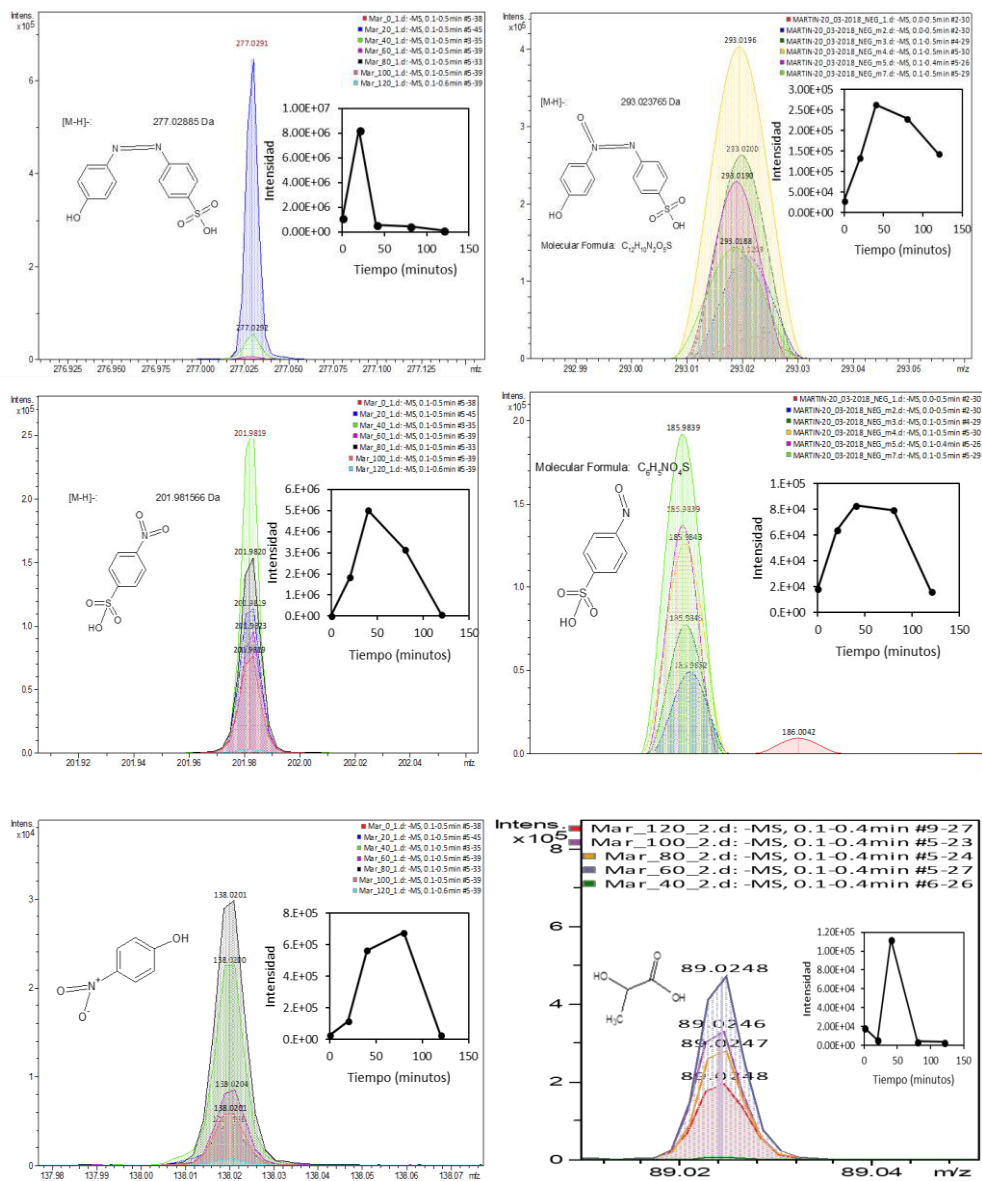


Figura 59. Comportamiento de los intermediarios detectados mediante MS en la degradación de MO en un Sistema fotoelectrocatalítico utilizando un ánodo de $TiO_2/BDD/h\nu$ con una concentración inicial del contaminante de 100 mgL^{-1} en $0.05\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a un $\text{pH } 3$, $j=125\text{ mA cm}^{-2}$.

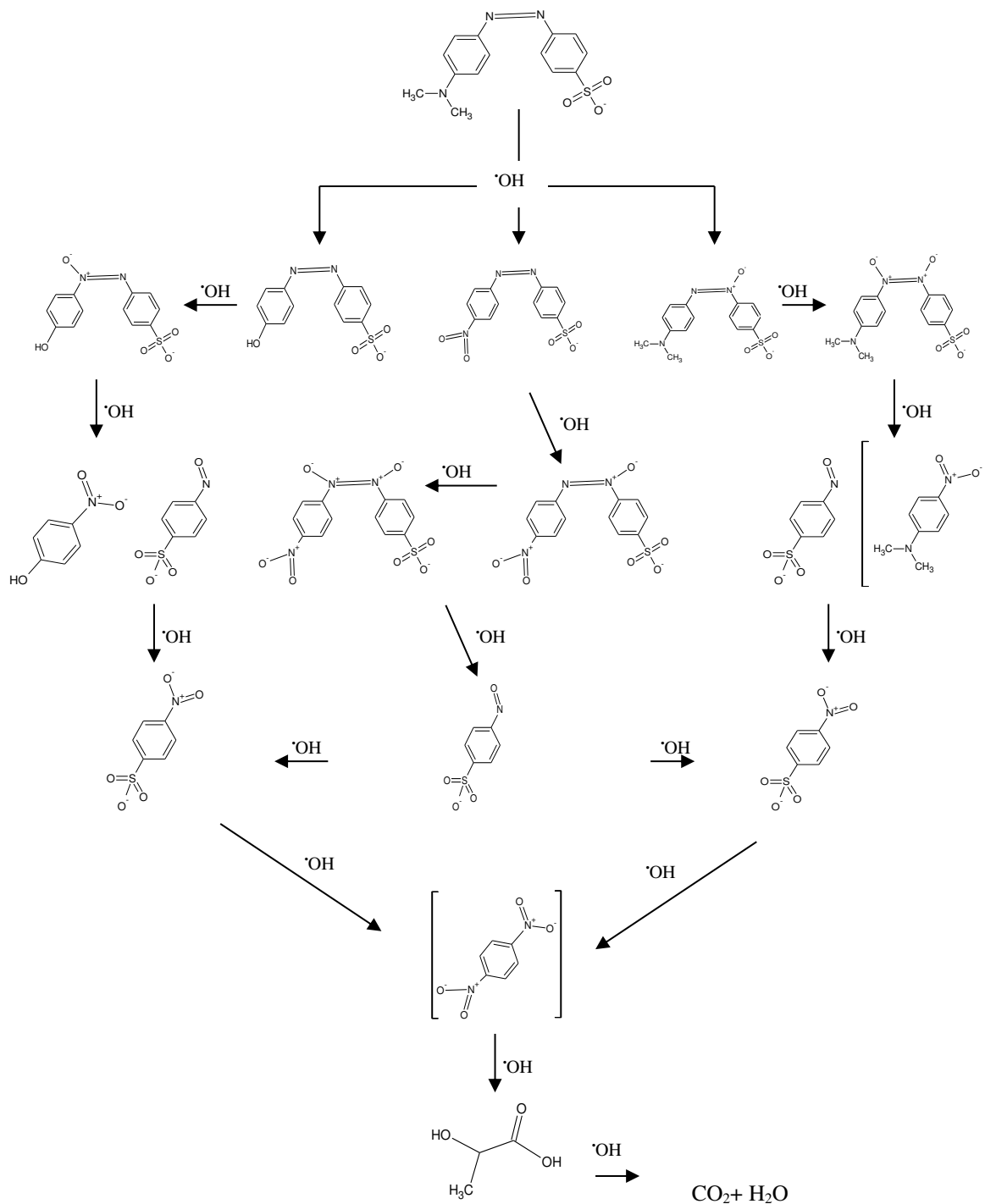


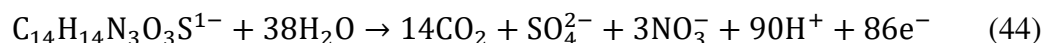
Figura 60. Secuencia de reacción propuesta para la oxidación electroquímica del anión del colorante Naranja de Metilo a un pH de 3 utilizando un ánodo de TiO_2/BDD . Las especies químicas entre corchetes no fueron detectadas por MS.

11.6. Eficiencia de corriente de mineralización

La eficiencia de la corriente aplicada para mineralizar los compuestos orgánicos se evaluó a través de la eficiencia de corriente de mineralización (MCE), esta eficiencia es una relación entre la cantidad experimental de compuesto mineralizado y la mineralización esperada de manera teórica, en caso de que toda la energía eléctrica suministrada se emplee en la oxidación el compuesto orgánico hasta CO₂, agua y iones inorgánicos. La MCE se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$MCE(\%) = \frac{(\Delta DQO)_{exp} n F V_s}{4.32 \times 10^7 m I t} * 100 \quad (43)$$

Donde n es el número de electrones consumido para mineralizar completamente el contaminante, determinado a partir de la ecuación (41) para el colorante Naranja de Metilo, F es la constante de Faraday (96487 C/mol), V_s es el volumen de disolución tratada (L), Δ(DQO)_{exp} es el descenso experimental del DQO (mg/L) , 4.36x10⁷ es un factor para homogeneizar unidades (obtenido de la multiplicación de 3600 s/h x 12000 mg/mol), m es el número de carbonos por molécula de contaminante, I es la corriente aplicada (A) y t es el tiempo de la electrólisis (h).



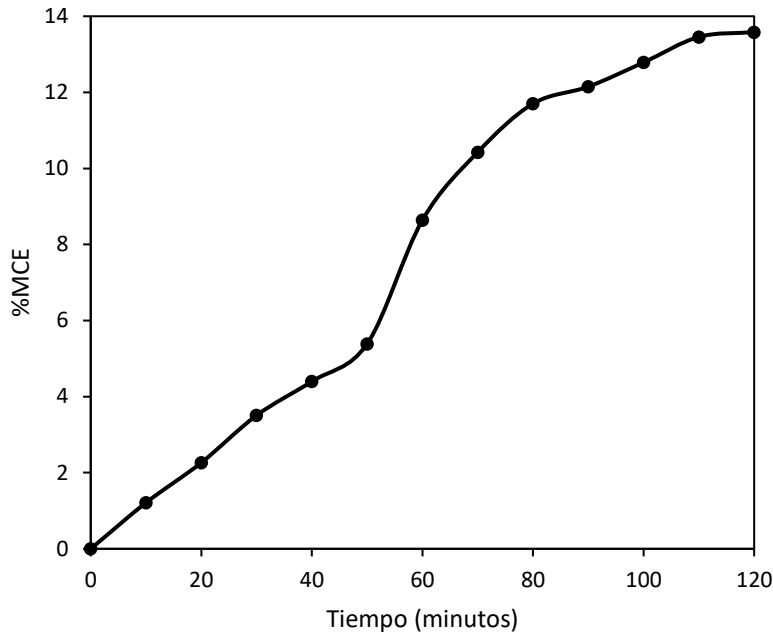


Figura 61. Gráfica de %MCE 100 mg/L de Naranja de metilo, pH 3, Na₂SO₄ 0.05 M, j= 125 mA/cm², ánodo de TiO₂/BDD/hv.

En la Figura 61 podemos notar que el %MCE para el proceso tiene un porcentaje máximo aproximadamente de 13.59% a un tiempo de 120 minutos.

Esta reportado que, por lo general, los procesos de electro-oxidación no tiene eficiencias de mineralización mayores a 12% (Bedolla-Guzman et al., 2016). Para el proceso acoplado, la eficiencia de mineralización logra llegar a 13.59%. Por tal, podemos observar mediante los resultados obtenidos que se lleva a cabo una mejor mineralización utilizando el proceso de la electro-fotocatálisis que utilizando el proceso de electro-oxidación y fotocátalisis por separado.

12. Conclusión y trabajo a futuro.

En esta investigación se realizó el acoplamiento de dos procesos avanzados de oxidación electro oxidación y fotocátalisis para crear un sinergismo entre ambos hacia la generación de especies oxidantes, realizando películas de TiO_2 sobre la superficie de un electrodo de BDD.

Para su preparación se utiliza el método de electroforesis. Se estudiaron diferentes tamaños de depósitos de TiO_2 variando las condiciones de preparación obteniendo las siguientes condiciones como las mejores, alcohol isopropílico 5% (v/v), 5 % (m/v) TiO_2 y tiempo de depósito 20 segundos. La adherencia promedio obtenida fue de 0.00075833 g de TiO_2 .

El tiempo de depósito y el cambio de concentración de TiO_2 afecta la cantidad de TiO_2 depositado en la superficie del BDD. Se logró tener un cierto control del TiO_2 depositado variando las condiciones de preparación, ya que si el depósito es muy grande comienza a aglomerarse en la superficie del electrodo haciendo que este se agriete y comience a desprenderse.

Se realizó la evaluación de la actividad fotoelectroquímica para el electrodo TiO_2/BDD , obteniendo que las respuestas electroquímicas compuestas mejoran con el depósito de TiO_2 . La reversibilidad de la reacción mejoró con el aumento del tiempo de deposición. Concluyendo que conforme el tiempo de deposición aumenta existe una mayor cantidad de masa depositada sobre el electrodo y al mismo tiempo aumenta su fotoelectroactividad,

Mediante microscopía óptica se observó la diferencia de la superficie entre los electrodos preparados. En los electrodos preparados se redujo la rugosidad de la superficie con respecto al BDD ya que las partículas de TiO_2 que se depositan logran introducirse en los huecos que provocan los microcristales de diamante. Asimismo, el TiO_2 en la superficie del electrodo provoca un aumento de área superficial del electrodo.

Mediante SEM se comprobó la existencia de pequeños huecos en los cuales el BDD genera los radicales hidroxilo. También se calculó el grosor de la película de TiO_2 el cual fue de 11.34 μm aproximadamente.

Mediante AFM se comprobó que el aumento de masa de TiO_2 provoca un aumento en la rugosidad la cual causa un aumento en su área electroactiva.

Mediante DRX se detectaron las fases de Oxido de Titanio (Anatasa) TiO_2 , Oxido de Titanio (Rutilo) TiO_2 , Carbón (C) y Niobio (Nb) en el electrodo TiO_2/BDD , y mediante RAMAN se analizó el TiO_2 después de la calcinación el cual mantuvo su estructura en fase anatasa.

Se realizó la determinación de los sitios ácidos mediante la titulación de Boehm en donde se obtuvo una mayor cantidad en los electrodos de TiO_2/BDD , desafortunadamente no se logró obtener una correlación entre los sitios ácidos y la generación de los radicales hidroxilo.

Mediante VL y VC se evaluó la electro-actividad, la cual es mucho mayor en el electrodo de TiO_2/BDD . Ahora bien, comparando la electro-actividad entre la prueba del electrodo de BDD y el TiO_2/BDD , se observó que tanto la reducción, como la oxidación en la reacción redox del compuesto $\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6^{4-}$, es mayor en el electrodo de TiO_2/BDD que el electrodo de BDD.

Se logró la detección de los radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la técnica de spin trap utilizando N,N dimetil p-nitrosoanilina como atrapador de radicales. Se logró generar una heterounión entre los materiales BDD y TiO_2 los cuales al ser acoplados aumentan su fotoelectroactividad.

Se obtuvieron las constantes cinéticas aparentes de la producción de radicales hidroxilo utilizando un ánodo de BDD, TiO_2/BDD y activando el TiO_2 de la superficie del electrodo. Obteniendo que la mayor cantidad de radicales hidroxilo se produce activando la superficie del electrodo preparado con luz UV. Su constante cinética aparente fue de 0.0077 s^{-1} .

También se llevó a cabo el cálculo de tiempo de vida media el cual fue relativamente bajo, ya que solamente podría funcionar durante 25 días con un uso continuo, la ventaja es que no se daña el sustrato por lo que se puede realizar nuevamente el depósito de TiO_2 .

Una vez caracterizado el electrodo este se utilizó en la degradación del colorante Naranja de Metilo en donde se obtuvo un mejor desempeño en el sistema fotoelectrocatalítico que en el sistema fotocatalítico y la electrooxidativo por separado.

Las constantes de velocidad aparente obtenidas fueron 0.006, 0.0686 y 0.0928 y 0.127 min^{-1} para fotocátalisis, electrooxidación sin catalizador, electrooxidación y fotoelectrocátalisis respectivamente.

Se evaluó el efecto de la densidad de corriente aplicada al sistema obteniendo que la tasa de degradación de la naranja de metilo aumenta con la aplicación de potenciales mayores que el potencial de banda plana gracias al aumento de la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados o radicales hidroxilo en la superficie disminuyendo la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

Concluyendo que aumentar la densidad de corriente, aumenta la velocidad de degradación de naranja de metilo.

También se evaluó el efecto de la concentración inicial del colorante obteniendo que se requiere una mayor cantidad de tiempo para eliminar el colorante cuando su concentración aumenta.

Se calculó la contribución de cada uno de los factores individualmente y la sinergia entre ambos a diferentes densidades de corriente, obteniendo que al utilizar la mayor densidad de corriente existe una mayor sinergia entre los dos materiales teniendo una contribución sinérgica de 41.3% en el proceso.

Se realizó el seguimiento del colorante Naranja de metilo mediante HPLC y se observó que no existe una diferencia significativa entre la metodología utilizada por UV-vis y HPLC, sin embargo, con este método analítico nos aseguramos de que la molécula efectivamente está siendo degradada. El pico característico de naranja de metilo en HPLC se observó en un tiempo de retención de 8.9 minutos a 450 nm.

Se realizó el seguimiento del DQO, donde se concluyó que la decoloración del contaminante no es proporcional la demanda química de oxígeno. Ya que el DQO removido durante la fotoelectrocátalisis al minuto 60 fue del 50% cuando el compuesto MO ya ha desaparecido por completo. Al final del proceso obtenemos un porcentaje de remoción de DQO de 69.5 %, lo cual nos indica que aún existen especies químicas que demandan oxígeno. Siguiendo

la tendencia del porcentaje de remoción sería necesario continuar con el proceso más tiempo para lograr una mineralización completa.

Los grupos intermediarios que se forman durante la degradación de Naranja de Metilo se detectaron mediante masas (MS). Se lograron identificar 12 intermediarios durante la reacción de oxidación del colorante Naranja de Metilo. Utilizando la información y los comportamientos de los intermediarios en la reacción de fotoelectrocatalisis se elaboró una ruta de degradación mediante radicales hidroxilo para la molécula MO.

Por último, se realizó el cálculo del MCE para el proceso, el cual fue de 13.59% a un tiempo de 120 minutos.

Mediante los resultados obtenidos podemos concluir que se lleva a cabo una mejor mineralización utilizando el proceso de la electro-fotocatalisis que utilizando el proceso de electro-oxidación y fotocatalisis por separado. También esta investigación muestra que un acoplamiento de diversos POA puede llegar a generar una degradación, tanto más efectiva, como más rápida y por tal, más económica de los compuestos orgánicos contaminantes en el agua.

Trabajo a futuro.

En esta investigación se logró la decoloración y oxidación de un colorante, con un electrodo hecho y caracterizado en esta misma investigación, sin embargo, aún se tienen áreas de oportunidad para continuar en investigaciones futuras. Como lo puede ser, utilizar TiO_2 modificado en el depósito para utilizar luz solar, también se podría utilizar otro tipo de semiconductores, y probar aguas residuales reales.

13. Bibliografía.

- Aguilar Ascon, E. A. (2015). Evaluación Analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua 2010, 89.
- Alvariño, C. R. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. (Spanish). *Revista CENIC Ciencias Biologicas*, 37, 25–31. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=27654367&lang=es&site=ehost-live>
- Amigó, J. (2002). La difracción de rayos X de materiales policristalinos desde la época del Profesor Amorós hasta la actualidad. *Boletín de La Real Sociedad Española de Historia Natural. Sección Geológica*, 97(January 2002), 97–112.
- Andrade, L. S., Tasso, T. T., da Silva, D. L., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2009). On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2024–2030. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.026>
- Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L., & Soria, J. (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7(4), 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.12.001>
- Baalousha, M., Kammer, F. V.D., Motelica-Heino, M., Hilal, H. S., & Le Coustumer, P. (2006). Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, 1104(1–2), 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.11.095>
- Baran, W., Adamek, E., & Makowski, A. (2008). The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal*, 145(2), 242–248.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.021>

- Baran, W., Adamek, E., Ziemiańska, J., & Sobczak, A. (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *Journal of Hazardous Materials*, *196*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.082>
- Bedolla-Guzman, A., Sirés, I., Thiam, A., Peralta-Hernández, J. M., Gutiérrez-Granados, S., & Brillas, E. (2016). Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye. *Electrochimica Acta*, *206*, 307–316. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.166>
- Berberidou, C., Poullos, I., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. (2007). Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *74*(1–2), 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.013>
- Blanco Galvez, J., & Rodriguez Malato, S. (2003). Solar detoxification. *Solar Energy*, *246*. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)81766-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)81766-X)
- Borràs, N., Arias, C., Oliver, R., & Brillas, E. (2011). Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode. *Chemosphere*, *85*(7), 1167–1175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.008>
- Borràs, N., Oliver, R., Arias, C., & Brillas, E. (2010). Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Physical Chemistry A*, *114*(24), 6613–6621. <https://doi.org/10.1021/jp1035647>
- Bringas, E., Saiz, J., & Ortiz, I. (2011). Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, *172*(2–3), 1016–1022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.016>
- Buitrón, G., Quezada, M., & Moreno, G. (2004). Aerobic degradation of the azo dye acid

- red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology*, 92(2), 143–149.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.09.001>
- Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>
- Chandra, A., Wood, C. E. C., Woodard, D. W., & Eastman, L. F. (1979). Surface and interface depletion corrections to free carrier-density determinations by hall measurements. *Solid State Electronics*, 22(7), 645–650. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(79\)90138-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(79)90138-2)
- Chandrasekharan, N., & Kamat, P. V. (2000). Improving the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured TiO₂ Films by Adsorption of Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(46), 10851–10857.
<https://doi.org/10.1021/jp0010029>
- Chen, Y., Hackney, S., Sutter, L., & Hand, D. W. (2005). Preparation of a Novel TiO₂-Based p-n Junction Nanotube Photocatalyst, 39(5), 1201–1208.
- Chin, C. J., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (1998). Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206(2), 532–545.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5737>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Colotta, G. S., Nacional, U., & San, M. De. (2003). Tratamiento Físico-Químico De Aguas Residuales. *Rev. Per. Quim. Ing. Quím*, 5(2), 64–71.
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion / Combustion of Organic Pollutants. *Electrochimica Acta*, 39(1), 1857–1862.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)

- Conagua. (2014). Estadísticas del Agua en México. *Conagua, 2014*, 242. Retrieved from <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM2014.pdf>
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology, 97*(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>
- Cruz-González, K., Torres-López, O., García-León, A., Guzmán-Mar, J. L., Reyes, L. H., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal, 160*(1), 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.043>
- Cuevas, O., Herrada, R. A., Corona, J. L., Olvera, M. G., Sepúlveda-Guzmán, S., Sirés, I., & Bustos, E. (2016). Assessment of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes for the electrokinetic treatment of hydrocarbon-contaminated soil using different electrode arrays. *Electrochimica Acta, 208*, 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.045>
- Da Silva, L. M., Gonçalves, I. C., Teles, J. J. S., & Franco, D. V. (2014). Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ for the electrochemical oxidation of Cibacron Marine FG using an SPE filter-press reactor. *Electrochimica Acta, 146*, 714–732. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.070>
- Dai, Y., Long, R., Huang, B., & Zhang, Z. (2007). Effect of boron on the superconducting transition of heavily doped diamond. *Diamond and Related Materials, 16*(2), 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.07.004>
- De Oliveira-Sousa, A., Da Silva, M. A. S., MacHado, S. A. S., Avaca, L. A., & De Lima-Neto, P. (2000). Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes. *Electrochimica Acta, 45*(27), 4467–4473. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00508-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00508-9)
- Dogan, B., Tuncel, S., Uslu, B., & Özkan, S. A. (2007). Selective electrochemical behavior

of highly conductive boron-doped diamond electrodes for fluvastatin sodium oxidation. *Diamond and Related Materials*, *16*(9), 1695–1704.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.05.001>

El-Ghenymy, A., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Sirés, I., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. *Electrochimica Acta*, *130*, 568–576.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.066>

Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A. M., Fatibello-Filho, O., & Oliveira-Brett, A. M. (2009). Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, *11*(7), 1342–1345.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.017>

Enayatzamir, K., Alikhani, H. A., Yakhchali, B., Tabandeh, F., & Rodríguez-Couto, S. (2010). Decolouration of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* immobilised into alginate beads. *Environmental Science and Pollution Research*, *17*(1), 145–153.
<https://doi.org/10.1007/s11356-009-0109-5>

Environment, W. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 INORGANIC NONMETALLIC CONSTITUENTS Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Esbenshade, J. L., Cardoso, J. C., & Zanoni, M. V. B. (2010). Removal of sunscreen compounds from swimming pool water using self-organized TiO₂nanotubular array electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *214*(2–3), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.005>

Espinola-Portilla, F., Navarro-Mendoza, R., Gutiérrez-Granados, S., Morales-Muñoz, U., Brillas-Coso, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2017). A simple process for the deposition of TiO₂ onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *802*(August), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.041>

- Espinoza-Montero, P. J., Vasquez-Medrano, R., Ibanez, J. G., & Frontana-Uribe, B. A. (2013). Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H₂O₂ at BDD Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, *160*(7), G3171–G3177. <https://doi.org/10.1149/2.027307jes>
- Esquivel, K., Arriaga, L. G., Rodríguez, F. J., Martínez, L., & Godínez, L. A. (2009). Development of a TiO₂modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Research*, *43*(14), 3593–3603. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.035>
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *25*, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- Fatima, M., Farooq, R., Lindström, R. W., & Saeed, M. (2017). A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery. *Journal of Molecular Liquids*, *246*, 275–281. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.063>
- French, R. a., Jacobson, A. R., Kim, B., Isley, S. L., Penn, R. L. E. E., & Baveye, P. C. (2009). Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, *43*(5), 1354–1359. <https://doi.org/10.1021/es802628n>
- Fu, F., Wang, Q., & Tang, B. (2010). Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1–3), 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.009>
- Fu, Y., & Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresource Technology*, *79*(3), 251–262. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00028-1)
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

- Gao, P., Liu, J., Sun, D. D., & Ng, W. (2013). Graphene oxide-CdS composite with high photocatalytic degradation and disinfection activities under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 412–420.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.003>
- Garcés Giraldo, L. F., & Rodríguez Restrepo, A. (2004). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista de Investigación*, 1, 54–60.
- García-Segura, S., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., & Brillas, E. (2011). Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, 58(1), 303–311.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.049>
- García, D. P. (2010). Tratamiento De Colorantes Azo Mediante Un Sistema Híbrido Químico Biológico, 185.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 9(9), 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 501–551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Guinea, E., Arias, C., Cabot, P. L., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Centellas, F., & Brillas, E. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped

diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*, 42(1–2), 499–511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.046>

Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., & Dachraoui, M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere*, 73(5), 678–684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.010>

Hammami, S., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., & Oturan, M. A. (2007). Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610(1), 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.07.004>

Hamza, M., Abdelhedi, R., Brillas, E., & Sirés, I. (2009). Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 627(1–2), 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.12.017>

Han, Y., Qiu, J., Miao, Y., Han, J., Zhang, S., Zhang, H., & Zhao, H. (2011). Robust TiO₂/BDD heterojunction photoanodes for determination of chemical oxygen demand in wastewaters. *Analytical Methods*, 3(9), 2003. <https://doi.org/10.1039/c1ay05193h>

Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>

He, X., Chai, Z., Li, F., Zhang, C., Li, D., Li, J., & Hu, J. (2013). Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(8), 1568–1575. <https://doi.org/10.1002/jctb.4006>

Hedegaard, M. J., Arvin, E., Corfitzen, C. B., & Albrechtsen, H. J. (2014). Mecoprop

(MCP) removal in full-scale rapid sand filters at a groundwater-based waterworks. *Science of the Total Environment*, 499, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.052>

Herrmann, J. M. (1918). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Solar Safe Water*, 153–170.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304–2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>

Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)

Ignatowicz, K. (2009). Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 953–957. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.061>

INEGI. (2014). El sector energético en México desde 1979 a la fecha ; Sistema de cuentas nacionales de México , Cuentas de bienes y servicios 2008 a 2013 ; Censos económicos 1999 ; Minería y extracción de petróleo ; Industria eléctrica Censos económicos 2009 . Resultado.

Janssen, D. B., A. Scheper, L. D., & Witholt, B. (1985). Degradation of halogenated aliphatic compounds by *Xantobacter autotrophicus*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49(3), 673–677.

Ji, C., Fan, Y., & Zhao, L. (2016). Review on biological degradation of mycotoxins. *Animal Nutrition*, 2(3), 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.aninu.2016.07.003>

- Kane, P. F., & Larrabee, G. B. (n.d.). *Characterization of Solid Surfaces Characterization of Solid Surfaces Edited by*.
- Kapałka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, *54*(7), 2018–2023.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.045>
- Kayan, B., Gözmen, B., Demirel, M., & Gizir, A. M. (2010). Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques. *Journal of Hazardous Materials*, *177*(1–3), 95–102.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.076>
- Kazakevich, Y. (2006). HPLC Theory. In *HPLC for Pharmaceutical Scientists* (pp. 25–74).
<https://doi.org/10.1002/9780470087954.ch2>
- Kim, H. G., Borse, P. H., Choi, W., & Lee, J. S. (2005). Photocatalytic nanodiodes for visible-light photocatalysis. *Angewandte Chemie - International Edition*, *44*(29), 4585–4589. <https://doi.org/10.1002/anie.200500064>
- Kim, J., Lee, C. W., & Choi, W. (2010). Supporting Information Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light, 5–8.
- Kim, S. Y., An, J. Y., & Kim, B. W. (2008). The effects of reductant and carbon source on the microbial decolorization of azo dyes in an anaerobic sludge process. *Dyes and Pigments*, *76*(1), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.042>
- Kirkland, A. I., Nellist, P. D., Reichelt, R., Botton, G., King, W. E., Ross, F. M., ... Aert, S. (2007). *Science of Microscopy*.
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *49*(1), 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

- Kümmerer, K. (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 54(2), 311–320. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh325>
- Lamminen, M. O., Walker, H. W., & Weavers, L. K. (2004). Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 237(1–2), 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.031>
- León, M. I., Aguilar, Z. G., & Nava, J. L. (2014). Electrochemical combustion of indigo at ternary oxide coated titanium anodes. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 4(4), 247–258. <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0061>
- Li, G., Lv, L., Fan, H., Ma, J., Li, Y., Wan, Y., & Zhao, X. S. (2010). Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(2), 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.045>
- Li, H., Sang, D., Cheng, S., Lu, J., Zhai, X., Chen, L., & Pei, X. Q. (2013). Epitaxial growth of ZnO nanorods on diamond and negative differential resistance of n-ZnO nanorod/p-diamond heterojunction. *Applied Surface Science*, 280, 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.126>
- Li, J., Zhang, X., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., & Lin, J. (2007). Efficient Visible Light Degradation of Rhodamine B by a Photo-Electrochemical Process Based on a Bi₂WO₆ Nanoplate Film Electrode. *J. Phys. Chem*, 111, 6832–6836. <https://doi.org/10.1021/jp070694z>
- Li, Y., Li, X., Li, J., & Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, 40(6), 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.12.042>
- Lin, W. C., Chen, C. H., Tang, H. Y., Hsiao, Y. C., Pan, J. R., Hu, C. C., & Huang, C. (2013). Electrochemical photocatalytic degradation of dye solution with a TiO₂-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.032>

- Liu, B., Yang, F., Zou, Y., & Peng, Y. (2014). Adsorption of phenol and p -nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: Effect of hydrogen bonding. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *59*(5), 1476–1482.
<https://doi.org/10.1021/je4010239>
- Liu, G., Yang, H. G., Pan, J., Yang, Y. Q., Lu, G. Q. M., & Cheng, H. M. (2014). Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical Reviews*, *114*(19), 9559–9612.
<https://doi.org/10.1021/cr400621z>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, *147*(1), 1–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Marcano, D. (1990). Introducción a la química de los colorantes Deanna Marcano.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, *150*(3), D79.
<https://doi.org/10.1149/1.1553790>
- Martínez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, *35*(12), 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>
- Marugán, J., Christensen, P., Egerton, T., & Purnama, H. (2009). Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, *89*(1–2), 273–283.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.007>
- Matthews, R. W., Abdullah, M., & Low, G. K.-C. (1990). Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Analytica Chimica Acta*, *233*(C), 171–179.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83476-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83476-5)
- Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., & Comninellis, C. (2003).

Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2), 151–154.
<https://doi.org/10.1023/A:1024084924058>

Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., Mittal, J., & Kurup, L. (2007). Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.028>

Moeller Gabriela, & Sandoval Luciano. (2013). Evaluación de Diferentes Procesos De Tratamiento Para La Remoción De Colorantes Sinteticos Utilizados En La Industria Textil. *Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales*, (777), 15–18. Retrieved from <http://repositorio.imta.mx:8080/cenca-repositorio/bitstream/123456789/1406/1/TC-1223.1.pdf>

Mohagheghian, A., Karimi, S. A., Yang, J. K., & Shirzad-Siboni, M. (2016). Photocatalytic degradation of diazinon by illuminated WO₃nanopowder. *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8262–8269. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017009>

Montilla, F., Morallón, E., & Gamero-Quijano, A. (2014). Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Water Treatment Electroodos de Diamante Dopado con Boro para el tratamiento electroquímico de aguas. *Bol. Grupo Español Carbón*, 31(March), 8–12.

Muff, J., Bennedsen, L. R., & Søgaaard, E. G. (2011). Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(5), 599–607. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0268-1>

Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., & Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3–4), 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.021>

Murcia-López, S., Bacariza, M. C., Villa, K., Lopes, J. M., Henriques, C., Morante, J. R., & Andreu, T. (2017). Controlled Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol

- through Surface Modification of Beta Zeolites. *ACS Catalysis*, 7(4), 2878–2885.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03535>
- Nawar, S. S., & Doma, H. S. (1989). Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Science of The Total Environment*, 79(3), 271–279.
[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90342-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90342-2)
- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Oberlé, K., Capdeville, M. J., Berthe, T., Budzinski, H., & Petit, F. (2012). Evidence for a complex relationship between antibiotics and antibiotic-resistant escherichia coli: From medical center patients to a receiving environment. *Environmental Science and Technology*, 46(3), 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es203399h>
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141–4166.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Oturan, N., Brillas, E., & Oturan, M. A. (2012). Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environmental Chemistry Letters*, 10(2), 165–170.
<https://doi.org/10.1007/s10311-011-0337-z>
- Ozcan, A. (2010). Degradation of hazardous organic compounds by using electro-fenton technology, 1–132.
- Palma-Goyes, R. E., Guzmán-Duque, F. L., Peñuela, G., González, I., Nava, J. L., & Torres-Palma, R. A. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81(1), 26–32.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.020>

- Panizza, M., & Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40(6), 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.020>
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Parsi Benekohal, N., & Demopoulos, G. P. (2012). Green Preparation of TiO₂-ZnO Nanocomposite Photoanodes by Aqueous Electrophoretic Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5), B602. <https://doi.org/10.1149/2.016206jes>
- Parsi Benekohal, N., Gomez, M. A., Gauvin, R., & Demopoulos, G. P. (2013). Enabling aqueous electrophoretic growth of adherent nanotitania mesoporous films via intrafilm cathodic deposition of hydrous zinc oxide. *Electrochimica Acta*, 87(3), 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.005>
- Pearce, C. I., Lloyd, J. R., & Guthrie, J. T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dyes and Pigments*, 58(3), 179–196. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00064-0)
- Peralta-Hernández, J. M., Manríquez, J., Meas-Vong, Y., Rodríguez, F. J., Chapman, T. W., Maldonado, M. I., & Godínez, L. A. (2007). Photocatalytic properties of nanostructured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 588–593. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.053>
- Pereira, L. A., Couto, A. B., Almeida, D. A. de L., & Ferreira, N. G. (2017). The influence of TiO₂ amount on the photoactivity response for the novel TiO₂/BDD/carbon fiber ternary composite. *Diamond and Related Materials*, 75, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.018>
- Pokhrel, B., Gong, P., Wang, X., Khanal, S. N., Ren, J., Wang, C., ... Yao, T. (2018). Atmospheric organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in urban areas of Nepal: Spatial variation, sources, temporal trends, and long-range transport

potential. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(2), 1325–1336.

<https://doi.org/10.5194/acp-18-1325-2018>

Qu, J., & Zhao, X. (2008). Design of BDD-TiO Hybrid Electrode with P # N Function for Photoelectrocatalytic Degradation of Organic Contaminants Design of BDD-TiO 2 Hybrid Electrode with P-N Function for Photoelectroalytic Degradation of Organic Contaminants, 42(13), 4934–4939. <https://doi.org/10.1021/es702769p>

Ramírez, C., Saldaña, A., Hernández, B., Acero, R., Guerra, R., Garcia-Segura, S., ... Peralta-Hernández, J. M. (2013). Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.010>

Randall, C. A., & Lanagan, M. T. (2014). Usos del Dispositivo Electrocerámico de Deposición Electroforética, (January 2000).

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)

Rodríguez, S., Fernández, M., Bermúdez, R. C., & Morris, H. (2003). Tratamiento de efluentes industriales coloreados con *Pleurotus* spp. *Revista Iberoamericana de Micología*, 20(Journal Article), 164–168.

Roy, N., Sohn, Y., Leung, K. T., & Pradhan, D. (2014). Engineered Electronic States of Transition Metal Doped TiO 2 Nanocrystals for Low Overpotential Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(51), 29499–29506. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84949116078&partnerID=40&md5=2011e919bc52fe978cee41ab9f66a479>

Roy, N., Sohn, Y., Pradhan, D., & Al, R. O. Y. E. T. (2013). Synergy of Low-Energy { 101 } and for Enhanced Photocatalysis, (Xx).

Sakkas, V. A., Islam, M. A., Stalikas, C., & Albanis, T. A. (2010). Photocatalytic

degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 33–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.050>

Sanz, R., Romano, L., Zimbone, M., Buccheri, M. A., Scuderi, V., Impellizzeri, G., ... Privitera, V. (2015). UV-black rutile TiO₂: An antireflective photocatalytic nanostructure. *Journal of Applied Physics*, 117(7). <https://doi.org/10.1063/1.4913222>

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

Sirtori, C. (2010). Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua, 304. Retrieved from http://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Calra_Sirtori.pdf

Snoeyink, V.L. y D. Jenkins. Water Chemistry, J. W. & S. (2008). Caracterización De Aguas Residuales Por Dbo Y Dqo. *Ingeniería de Tratamiento de Aguas Residuales*, 1–7.

Song, S., Zhan, L., He, Z., Lin, L., Tu, J., Zhang, Z., ... Xu, L. (2010). Mechanism of the anodic oxidation of 4-chloro-3-methyl phenol in aqueous solution using Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 614–621.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.051>

Tsai, C.-Y., Liu, C.-W., Fan, C., Hsi, H.-C., & Chang, T.-Y. (2017). Synthesis of a SnO₂/TNT Heterojunction Nanocomposite as a High-Performance Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(11), 6050–6059.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11005>

- Vatistas, N. (2012). Electrocatalytic Properties of BDD Anodes: Its Loosely Adsorbed Hydroxyl Radicals. *International Journal of Electrochemistry*, 2012, 1–7.
<https://doi.org/10.1155/2012/507516>
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3–4), 416–428.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., ... Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234.
<https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>
- Weber, E. J., & Adams, R. L. (1995). Chemical - and sediment - mediated reduction of the azo dye Disperse Blue 79. *Environ. Sci. Technol.*, 29(5), 1163–1170.
<https://doi.org/10.1021/es00005a005>
- Yao, Y., Bing, H., Feifei, X., & Xiaofeng, C. (2011). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.031>
- Ying, Y., Song, T., Huang, H., & Peng, X. (2013). Nanoporous ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Applied Physics A*, 110(2), 351–359.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-7273-z>
- Yu, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, H., & Zhang, Y. (2008). Fabrication of a TiO₂-BDD heterojunction and its application as a photocatalyst for the simultaneous oxidation of an azo dye and reduction of Cr(VI). *Environmental Science and Technology*, 42(10), 3791–3796. <https://doi.org/10.1021/es702948e>
- Yu, Q., Li, H., Wang, Q., Cheng, S., Jiang, L., Zhang, Y., ... Guo, C. (2014). Hydrothermal synthesis, characterization and properties of boron-doped ZnO sheets grown on p-diamond film. *Materials Letters*, 128, 284–286.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.184>

Yue, L., Wang, K., Guo, J., Yang, J., Luo, X., Lian, J., & Wang, L. (2014). Enhanced electrochemical oxidation of dye wastewater with Fe₂O₃ supported catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 725–731.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.001>

Zhang, L., Zhu, D., Nathanson, G. M., & Hamers, R. J. (2014). Selective Photoelectrochemical Reduction of Aqueous CO₂ to CO by Solvated Electrons. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(37), 9746–9750.
<https://doi.org/10.1002/anie.201404328>

Zheng, X., Jiao, Y., Chai, F., Qu, F., Umar, A., & Wu, X. (2015). Template-free growth of well-crystalline α-Fe₂O₃ nanopanutes with enhanced visible-light driven photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.023>

Zhou, M., Särkkä, H., & Sillanpää, M. (2011). A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78(3), 290–297.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.013>