



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

División Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Oxidación electroquímica para la degradación de ciprofloxacino asistida con radiación ultravioleta utilizando ánodos dimensionalmente estables.

Idónea comunicación de resultados que presenta:

I. M. Ángel Eduardo Yáñez Ríos

2173802878

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias e Ingeniería

Directora:

Dra. Rosa María Luna Sánchez (UAM-A)

Co-director:

Dr. Juan Edgar Carrera Crespo (UPIBI-IPN)

Ciudad de México a 21 de febrero de 2020

Contenido.

Agradecimientos.	5
Dedicatorias.	6
1. Resumen.	7
2. Introducción.	8
3. Antecedentes y estado del arte.	10
3.1. Contexto actual.	10
3.2. Plantas de tratamiento de aguas.	10
3.3. Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal como contaminantes emergentes.	12
3.4. Quinolonas.	14
3.5. Introducción de los AOPs.	13
3.5.1. Procesos de oxidación Fenton.	13
3.5.2. Procesos de ozonación catalítica.	14
3.5.3. Procesos de oxidación sonoquímica.	15
3.5.4. Procesos de oxidación fotolítica.	16
3.5.5. Procesos de oxidación por UV/cloro.	16
3.5.6. Procesos de oxidación fotocatalítica.	17
3.5.7. Procesos de oxidación electroquímica.	19
3.5.8. Acoplamiento de AOPs en procesos híbridos.	22
3.5.9. Acoplamiento de procesos de oxidación electroquímica.	22
3.5.10. Procesos de oxidación sono-electroquímica.	23
3.5.11. Procesos de oxidación por electro-Fenton.	23
3.5.12. Procesos de oxidación foto-electrocatalíticos.	25
3.5.13. Procesos de oxidación por Foto-Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton asistido con radiación solar.	25
3.5.14. Proceso de oxidación electroquímico por especies de cloro activo acoplado a radiación ultravioleta.	27
4. Justificación.	28
5. Hipótesis.	28
6. Objetivos.	28
6.1. Objetivo general.	28
6.2. Objetivos específicos.	28
7. Metodología experimental.	30

7.1 Preparación de soluciones precursoras para DSAs	30
7.2 Pretratamiento de las placas de titanio	31
7.3 Deposición de óxidos metálicos por el método Pechini.	31
7.4 Caracterización electroquímica de los DSAs en <i>NaCl</i> ó <i>Na2SO4</i>	32
7.5 Análisis yodométrico.	33
7.6 Evaluaciones del sistema fotolítico.....	33
7.7 Evaluaciones del sistema electroquímico.	34
7.7.1 Evaluación del sistema electrocatalítico por análisis yodométrico.....	34
7.7.2 Evaluación de la degradación electrocatalítica de CIP.	34
7.8 Evaluaciones del sistema electroquímico foto-asistido.	34
7.8.1 Evaluación del sistema electrocatalítico foto-asistido por análisis yodométrico	34
7.8.2 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.	35
7.9 Sistema electrolítico foto-asistido para evaluación de la influencia del pH y densidad de corriente.	35
7.10 Evaluación por cromatografía de líquidos de alta resolución.	36
7.10.1 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.	36
7.10.2 Evaluación de la producción electrocatalítica foto-asistida de ácidos orgánicos.	36
7.11 Evaluación por carbono orgánico total.	37
8. Resultados y discusión.....	38
8.1 Análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) y térmico- diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis).	38
8.2 Caracterización por SEM.	40
8.3 Caracterización por EDS.	44
8.4 Caracterización por XRD.	49
8.5 Caracterización por voltamperometría cíclica.	52
8.6 Caracterización por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	54
8.7 Evaluación de especies oxidantes por análisis yodométrico.	58
8.8 Evaluación de sistemas de degradación para CIP por espectroscopía UV-Vis.	60
8.9 Evaluación de parámetros en la degradación de ciprofloxacino por sistema acoplado por espectroscopía UV.	64
8.10 Evaluaciones por cromatografía de líquidos de alta resolución.	66
8.10.1 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.	66

8.10.2 Evaluación de la producción electrocatalítica foto-asistida de ácidos orgánicos.	69
8.11 Carbono orgánico total.	71
9. Conclusiones.	73
10. Apéndices.	74
11. Referencias.	95

Agradecimientos.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la beca No. 488381, que me fue otorgada para realizar los estudios de posgrado.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco**, por haberme dado la oportunidad de recorrer sus pasillos con tal de continuar mi formación académica.

Al posgrado de **Ciencia e Ingeniería de Materiales** por los conocimientos que me impartió durante mi estancia.

Al **Instituto Politécnico Nacional**, por haberme permitido realizar gran parte de mis estudios dentro de sus laboratorios.

Al **SECTEI-CDMX-MEXICO** (concesión CM 289 / 2019) y **ciencia básica CONACYT 2018** (concesión A1-S-21608) por el financiamiento que fue proveído para la realización de este proyecto.

Dedicatorias.

A mi amorosa, fabulosa y respetable madre, **Juana Ríos Mejía**, quién me ha brindado apoyo y amor incondicional en todo momento. Cada uno de mis logros los dedico a ti.

A mi padre, **Sabino Yáñez Mérida**, has sido claro ejemplo de perseverancia en todo momento.

A mis adorables hermanitas, **Diana Laura** y **Paola Monserrat**, quienes considero mis motores para superar la adversidad.

A mi súper poderosas tías **María Lucía Mérida Tolentino** y **María Mayola Yáñez Pérez**, les agradezco permitirme sentir parte de sus familias y compartir siempre los más gratos momentos.

A la **Dra. Rosa María Luna Sánchez** y **Dr. Juan Edgar Carrera Crespo**, les agradezco por el tiempo que han invertido en mi formación, así como el seguimiento que han dedicado al proyecto; cada consejo, revisión y corrección los llevaré siempre conmigo. Su apoyo es inmensurable, tienen mi eterno agradecimiento y apoyo como colaborador y amigo.

Un agradecimiento especial a los doctores **Jorge Gabriel Vázquez Arenas**, **Ricardo Enrique Palma Goyes** e **Issis Claudette Romero Ibarra** por creer en mí e incentivar me a seguir adelante en esta noble profesión. Es el más grande honor compartir logros con ustedes y con los compañeros del grupo **MATEA-IPN**, entre quienes encontré excelentes colaboradores y maravillosos amigos, esto continúa.

M. Sc. Francisco Javier Almazán Ruiz, el apoyo que dirige a nosotros sus alumnos es admirable, los viejos tiempos en el edificio W de la UAM-I los recuerdo con cariño.

A los profesores del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en especial los doctores **María Guadalupe Montes de Oca Yemha**, **Mario Alberto Romero Romo**, **Manuel Eduardo Palomar Pardavé**, **Deyanira Ángeles Beltrán** y **Mirella Gutiérrez Arzaluz**, por auxiliarme a comprender satisfactoriamente los distintos contenidos.

A las personas que me motivaron a crecer como investigador y ser humano, **Emmanuel Ávalos**, **Ricardo Iván Rodríguez**, **Claudia Marissa Aguilar**, **Vanessa Nicole Gallardo** y **Arely Areanelly Cruz**, parte del recorrido se lo debo también a ustedes.

1. Resumen.

Numerosos reportes han descrito un aumento de los productos farmacéuticos y de cuidado personal, detectados en diversos cuerpos de agua durante los últimos años. Su continua detección es un riesgo, ya que puede significar una afectación directa hacia el ecosistema. La presencia de este tipo de contaminantes en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, demuestran las bajas eficiencias de degradación por los métodos convencionales. Debido a lo anterior, alternativas como los procesos de oxidación avanzada (AOPs, Advanced Oxidation Processes) han ganado interés, por la producción de especies oxidantes capaces de degradar compuestos altamente recalcitrantes. El acoplar dos o más AOPs, puede favorecer el aumento en la producción de agentes oxidantes (HOCl, \bullet OH), así como incrementar la eficiencia de degradación y mineralización de contaminantes.

Con este último propósito, se realizó la degradación de ciprofloxacino (20 ppm) al implementar un sistema electroquímico foto-asistido, donde se utilizó un electrodo de RuO_2 como ánodo dimensionalmente estable (DSA, Dimensionally Stable Anode), sintetizado mediante el método de Pechini, en conjunto con una fuente de radiación de 254 nm y soluciones de 0.05M de NaCl como fuente de cloruros. Además, se estudió el comportamiento del sistema foto-electrocatalítico en condiciones de pH 3, 6 y 9, con ayuda de la imposición de densidades de corriente de 5 y 10 $mA\ cm^{-2}$, ocurriendo entonces, la electrogeneración de especies de cloro activo, así como reacciones de homólisis de las mismas para la degradación del ciprofloxacino. Los productos de los sistemas se evaluaron por medio de espectroscopía UV (UV-Vis, Ultraviolet-Visible Spectroscopy), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) y carbono orgánico total (TOC, Total Organic Carbon). Los resultados indicaron mayor eficiencia durante el proceso a condiciones de pH 6 e imposición de 10 $mA\ cm^{-2}$, obteniendo una mineralización promedio del $69.4 \pm 5.6\%$, del contaminante a 60 minutos, mientras que la degradación del contaminante ocurrió durante los primeros 5 minutos del proceso.

2. Introducción.

El estudio de la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes disueltos en aguas se ha intensificado durante las últimas décadas, debido a una gran preocupación por los riesgos ambientales con los que estos se relacionan. Entre tales contaminantes se encuentran los compuestos farmacéuticos, compuestos producidos en masa, dado que su uso es clave en el control de enfermedades infecciosas. Sin embargo, los tratamientos convencionales aplicados a aguas residuales presentan deficiencias para lograr la completa remoción de los contaminantes recalcitrantes, debido a bajos límites de detección y estabilidad química, motivando su continua acumulación [1,2].

Los procesos de remoción de compuestos recalcitrantes comprenden procesos destructivos (biológicos y químicos), y no destructivos (físicos). Uno de los procesos biológicos más populares son los procesos por lodos activos, mientras que, los procesos físicos comprenden a los de filtros empacados (arena, carbón activado); lamentablemente, la capacidad de remoción de los compuestos por estas metodologías es lograda solo parcialmente o, en ciertos casos el compuesto no sufre cambio alguno por lo que sólo es transportado de un medio a otro [1,3]. Entre los procesos químicos se ubican los AOPs, como procesos fotoquímicos, ya sean, ozonación, oxidación Fenton, tratamiento UV, electroquímica, entre otros [1,4–6]. Estas tecnologías alternativas son eficientes en la degradación de compuestos orgánicos, debido a que muestran altos niveles de remoción y, sobre todo cuentan con una gran versatilidad en la desinfección de aguas por la generación de agentes con alto poder de oxidación. La Tabla 2.1 presenta AOPs empleados en la degradación de algunos antibióticos.

Tabla 2.1. AOPs utilizados para la degradación de fármacos de prescripción.		
AOPs	Compuesto orgánico	Ref.
Ozonación	Sulfametoxazol, diclofenaco, naproxeno, ofloxacín	[1]
Oxidación Fenton	Ampicilina, penicilina, sulfametoxazol, ofloxacín, ...	[1]
Oxidación electroquímica	Norfloxacín, amoxicilina, cloranfenicol	[7], [3]
Oxidación electroquímica asistida por luz UV	Sulfametoxazol	[8]

Algunos de los AOPs más empleados en los últimos años, por su capacidad de degradación, son los procesos de oxidación electroquímica indirecta, que consisten en la electrogeneración de agentes oxidantes a partir de especies que actúan como intermediario para la degradación de contaminantes ($HOCl$, OCl^- , Cl_2). Una parte fundamental de estos procesos, es la utilización de DSAs, debido a sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas y eléctricas, capaces de producir las especies de cloro activo a sobrepotenciales relativamente bajos [8]. El soporte de titanio es uno de los más utilizados, ya que al ser sometido a tratamientos térmicos, presenta un crecimiento de óxido menor a los que se generan por el empleo de tántalo, zirconio, niobio, entre otros, el cual se comporta como una barrera energética, además de ser un material costeable y su uso ha sido llevado a procesos relacionados con la industria cloro-alkalina en medios de 1 M de H_2SO_4 o 1 M de $NaOH$. [8–11].

Debido a la capacidad de los sistemas electrocatalíticos para generar especies de cloro activo, se ha planteado acoplarlo con un proceso de irradiación, de forma tal que se promuevan reacciones de foto-descomposición del cloro activo electrogenerado, para la producción de $\bullet OH$. Además de evaluar el desempeño de degradación del sistema al realizar variaciones de pH y, densidad de corriente en la degradación y mineralización de CIP por caracterizaciones UV-Vis, HPLC y TOC, los cuales indican el decremento del contaminante, la evolución del compuesto y el grado de mineralización, respectivamente [8,12–15].

3. Antecedentes y estado del arte.

3.1. Contexto actual.

La demanda de los recursos hídricos a nivel mundial ha aumentado debido al continuo desarrollo de la urbanización, recayendo en la práctica de actividades domésticas, de agricultura e industriales [16]. El gobierno mexicano comunicó en 2017 a través de la comisión nacional del agua, que la disposición de agua renovable fue de $451,582 \text{ hm}^3/\text{año}$. Sin embargo, al contrastar con los datos publicados por la misma institución en 2004, se puede apreciar una disminución del recurso cercana al 20%, la cual se traduce en una cantidad de $3,656 \text{ m}^3/\text{hab}/\text{año}$. En 2004 se publicó en el diario oficial de la federación la presencia de 653 acuíferos en aguas subterráneas; sin embargo, el último reporte marcó que del total informado se tienen 448 en condiciones de disponibilidad. Durante los años 2001 y 2017, la cifra de los acuíferos en calidad de sobre explotación se ha mantenido entre 100 y 106, los cuales son destinados casi en completamente a sectores de la agricultura, energía eléctrica, abastecimiento público e industria autoabastecida. Asimismo, se estimó un 39% de pérdidas de agua subterránea, posterior a su implementación en las actividades comprometidas.

A pesar de los esfuerzos para establecer sistemas de colección de agua por medio de sistemas de alcantarillado, estos no son aprovechados eficientemente, pues el volumen que ingresa en las plantas de tratamiento de aguas urbanas no sobrepasa siquiera el 58% del agua tratada, mientras que, en aquellas plantas de tratamiento que no comprenden a los núcleos poblacionales como la industria autoabastecida, el porcentaje correspondiente es menor al 39% [17–19].

3.2. Plantas de tratamiento de aguas.

En 2017 la comisión nacional del agua indicó que se tienen 2,526 plantas de aguas residuales y, 3,025 plantas de tratamiento para aguas residuales industriales, las cuales se encuentran en operación a nivel nacional; en el primer caso se indicó que el caudal de las plantas de tratamiento fue de $215 \text{ m}^3/\text{s}$, aunque, de este total se trató 63% del influente; mientras que en el segundo caso, se trató un caudal de $83.7 \text{ m}^3/\text{s}$ [18].

Los procesos involucrados en el tratamiento de aguas en plantas municipales, son mostrados en la Figura 3.2.1, en tanto los que comprenden a las plantas de tratamiento de aguas industriales se especifican en la Tabla 3.2.1. En su mayoría estos procesos son utilizados por convención, aunque, desafortunadamente presentan limitaciones importantes al enfrentarse con compuestos de baja concentración, estabilidad química y solubles en agua [1,6]. Estos compuestos son

conocidos como contaminantes emergentes, entre los cuales se encuentran compuestos farmacéuticos como los antibióticos, que han sido detectados después de pasar por los procesos de tratamiento de aguas convencionales entre concentraciones de ng/L y $\mu g/L$ [20].

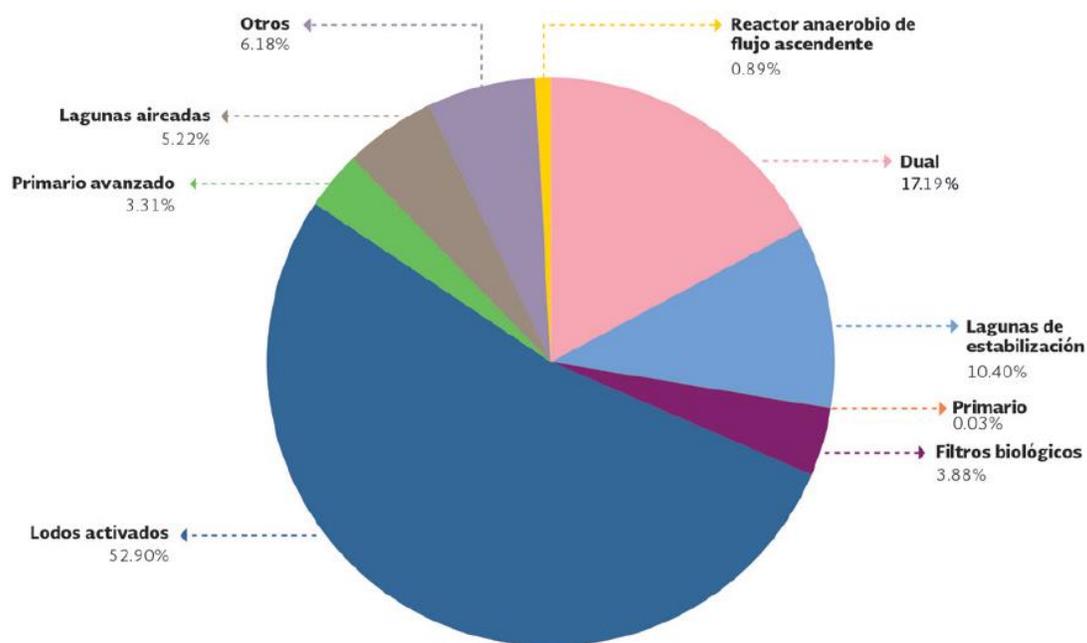


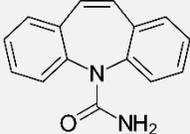
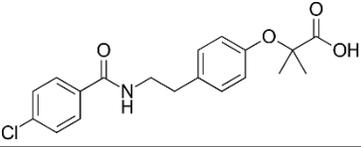
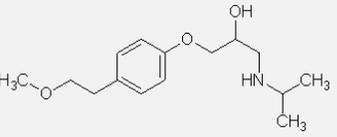
Figura 3.2.1. Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, por caudal tratado, 2017. [18]

Tipo de tratamiento	Propósito	Número de plantas	Porcentaje
Primario	Ajustar pH y remover materiales orgánicos y/o inorgánicos en suspensión con tamaño mayor o igual a 0.1 mm.	951	31.44%
Secundario	Remover materiales orgánicos coloidales y disueltos	1,833	60.59%
Terciario	Remover materiales disueltos que incluyen gases, sustancias orgánicas naturales y sintéticas, iones, bacterias y virus.	91	3.01%
No especificado		150	4.96%
	Total	3025	100.00%

3.3. Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal como contaminantes emergentes.

Dentro de los compuestos que se han detectado en los efluentes de aguas residuales, se encuentran los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs, Pharmaceutical and Personal Care Products), este grupo de compuestos han sido denominados como contaminantes emergentes en relación con su alta estabilidad y por los riesgos ambientales asociados en función de su persistencia, bioacumulación y toxicidad dependiendo del entorno. La diversa información reportada en la literatura, indica que al día de hoy estos contaminantes son prácticamente omnipresentes en los ambientes acuáticos dentro de los cinco continentes. Los PPCPs están compuestos por amplios grupos de productos; estos pueden ser o no ser de prescripción, algunos ejemplos de estos son los analgésicos, hormonas sintéticas, esteroides, fragancias, detergentes, cosméticos, entre otros. Estrictamente, los productos farmacéuticos se componen por aquellos medicamentos utilizados exclusivamente para prevenir o tratar enfermedades ya sean humanas o del tipo animal; algunos de estos se encuentran en la Tabla 3.3.1. Sin embargo, el cuerpo humano es incapaz de metabolizarlos por completo, y por ende, al ingresar a los sistemas de colección de aguas residuales para ser tratados por plantas de tratamiento de aguas, se ha fomentado su acumulación en el ambiente [1,21,22].

<i>Tabla 3.3.1. Lista de productos farmacéuticos más prescritos. [23]</i>			
<i>Tipos de farmacéuticos</i>	Función	Compuesto	Estructura química
<i>Analgésicos</i>	Reducir el dolor y la inflamación	Diclofenaco Naproxeno	
<i>Citostáticos</i>	Tratamiento de tumores	Ciclofosfamida Ifosfamida	
<i>Antibióticos</i>	Eliminar bacterias	Amoxicilina Ciprofloxacina Claritromicina Eritromicina Sulfametoxazol	
<i>Contraste de rayos X</i>	Mejorar la visualización de los órganos en rayos X	Diatrizoato Iopamidol Iopromida	

<i>Tranquilizantes</i>	Controlar desordenes de humor	Carbamazepina	
<i>Reguladores de lípidos</i>	Regulación de triglicéridos y colesterol en la sangre	Bezafibrato	
<i>Beta-bloqueadores</i>	Inhibir la hormona de la adrenalina y el neurotransmisor de la noradrenalina	Atenolol	

La toxicidad de los productos farmacéuticos es uno de los factores que más preocupación ha generado, pues estos han sido diseñados específicamente para actuar en pequeñas dosis en contra de actividad biológica, atacando así mecanismos metabólicos, enzimáticos, endócrinos o de señalización celular [21,23–25]. La industria farmacéutica satisface las demandas en las áreas médicas, ganaderas y acuícolas. En la última década se registró una variedad de alrededor de 5000 compuestos farmacéuticos [22], los cuales comprenden una producción más allá de 20,000,000 de toneladas por año [26,27]. Los productos farmacéuticos han jugado un papel importante en el control de enfermedades infecciosas [2,28], pero por otra parte, sus propiedades hacen complicada su degradación y remoción [23,25].

Aunque se conoce la existencia de fármacos disueltos en aguas residuales en la república mexicana como indicaron Peña-Álvarez et al., 2015 [29] y Rivera-Jaimes, 2018 [20], por la detección de compuestos farmacéuticos en distintos puntos de la Ciudad de México y en el río Apatlaco en el estado de Morelos, lamentablemente aún no se cuenta con una base de datos que indique el panorama actual que enfrenta la sociedad, ya sean aguas residuales, aguas subterráneas o aguas superficiales, así como el desconocimiento de los compuestos y concentraciones a las que está expuesta la población. A pesar de ello, mediante la perspectiva indicada por la gran cantidad de reportes a nivel mundial, puede encontrarse que prevalece una correspondencia con los antibióticos, ya que son frecuentemente detectados en aguas residuales urbanas, entre ellos se encuentran las quinolonas [30,31].

3.4. Quinolonas.

Las quinolonas fueron admitidas clínicamente en los años 60s con la introducción del ácido nalidíxico como antibiótico, dando lugar a la producción de los grupos de agentes antibacterianos. Las quinolonas pueden clasificarse en tres generaciones; la primera generación, cuenta con una estructura central de dos anillos aromáticos, en la posición 1 se ubica un átomo de nitrógeno, en la posición 4 un grupo carbonilo y en la posición 3 un grupo carboxílico (Figura 3.4.1).

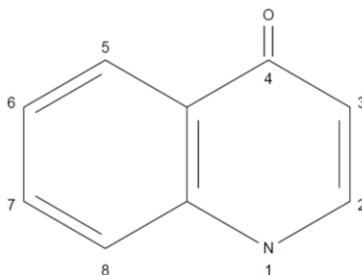


Figura 3.4.1. Estructura de la 4 quinolona. [32]

Esta estructura presenta actividad en contra de enterobacterias y bacterias gramnegativas, pero se vuelve nula ante bacterias grampositivas y patógenos atípicos, así como anaerobios. La segunda generación corresponde a las flouroquinolonas (FQs), nombre que recibe por la incorporación de un átomo de flúor en la posición 6 en la estructura central de anillos aromáticos, por lo que presenta una mayor actividad frente a bacterias gramnegativas; sin embargo, son deficientes ante bacterias anaerobias. La tercera presentación conserva características de la segunda generación, la diferencia radica en que esta generación presenta mayor actividad a bacterias grampositivas y patógenos atípicos, permitiendo su implementación en el tratamiento de infecciones sistémicas [32]. Las FQs representan el 17% en el mercado global de antibióticos producidos por año [22], estos compuestos ingresan al ambiente por mecanismos de descargas de agua directa relacionados a los sectores como la acuicultura o mediante su descarga por vía renal, ya sean del tipo animal o humano. En este último mecanismo se estima una incapacidad de metabolización en el cuerpo humano mayor al 70% [22,32]. La interacción de las FQs con los humanos en largos tiempos de exposición lleva consigo el riesgo a presentar convulsiones y generar estimulaciones en el sistema nervioso. Otro riesgo es la posible provocación de hipoglucemia y/o hiperglucemia al usarse con antidiabéticos orales o insulina, además del hecho de que conlleva al incremento de la resistencia microbiana en el medio [2,22,33–35].

Entre los antibióticos más prescritos se encuentra el ciprofloxacino (CIP) [2,21,30,31,36]. El CIP (Figura 3.4.2) es una quinolona de tercera generación que contiene un grupo piperacínico en la posición 7, por lo que es una de las FQs sintéticas más prescritas para combatir enfermedades de transmisión sexual, infecciones tracto-urinarias, dermatológicas, gastrointestinales, óseas y sistémicas [32,37]. Éste se encuentra entre los compuestos farmacéuticos con mayor concentración en aguas residuales hospitalarias y urbanas (Figura 3.4.3), así como aguas superficiales [37–39]. El CIP puede estar presente en solución en tres estructuras; en forma catiónica con $pH < 5.90 \pm 0.15$, zwitterionica $5.90 \pm 0.15 < pH < 8.89 \pm 0.11$ e iónica $pH < 8.89 \pm 0.11$ [40]. Se ha indicado que las concentraciones máximas de este antibiótico están alrededor de los 50 mgL^{-1} , en efluentes de aguas residuales cercanos a plantas de fabricación de medicamentos [22,28,38], generando un aumento en la resistencia de microorganismos patógenos (p.e. E. Coli) a estos antimicrobianos [26].

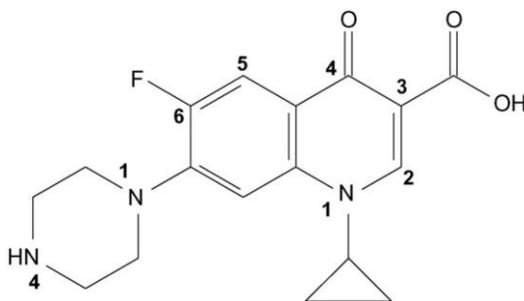


Figura 3.4.2. Estructura química del CIP. [41]

Por lo anterior, en referencia a las bajas eficiencias de remoción de CIP, así como de otro tipos de PPCPs por métodos convencionales de tratamiento de aguas, se han implementado los AOPs para incrementar la remoción de contaminantes emergentes, en el caso del CIP, se han utilizados procesos como la osmosis inversa [42], ultrafiltración [43], adsorción por óxido de grafeno [44], adsorción por zeolitas [45], UV/peroximonosulfatos [39], fotocatalisis [46], acoplamientos con procesos Fenton [28], electrooxidación-ozonación [47], electrocoagulación [38] y la oxidación electroquímica [37] (Tabla 3.3).

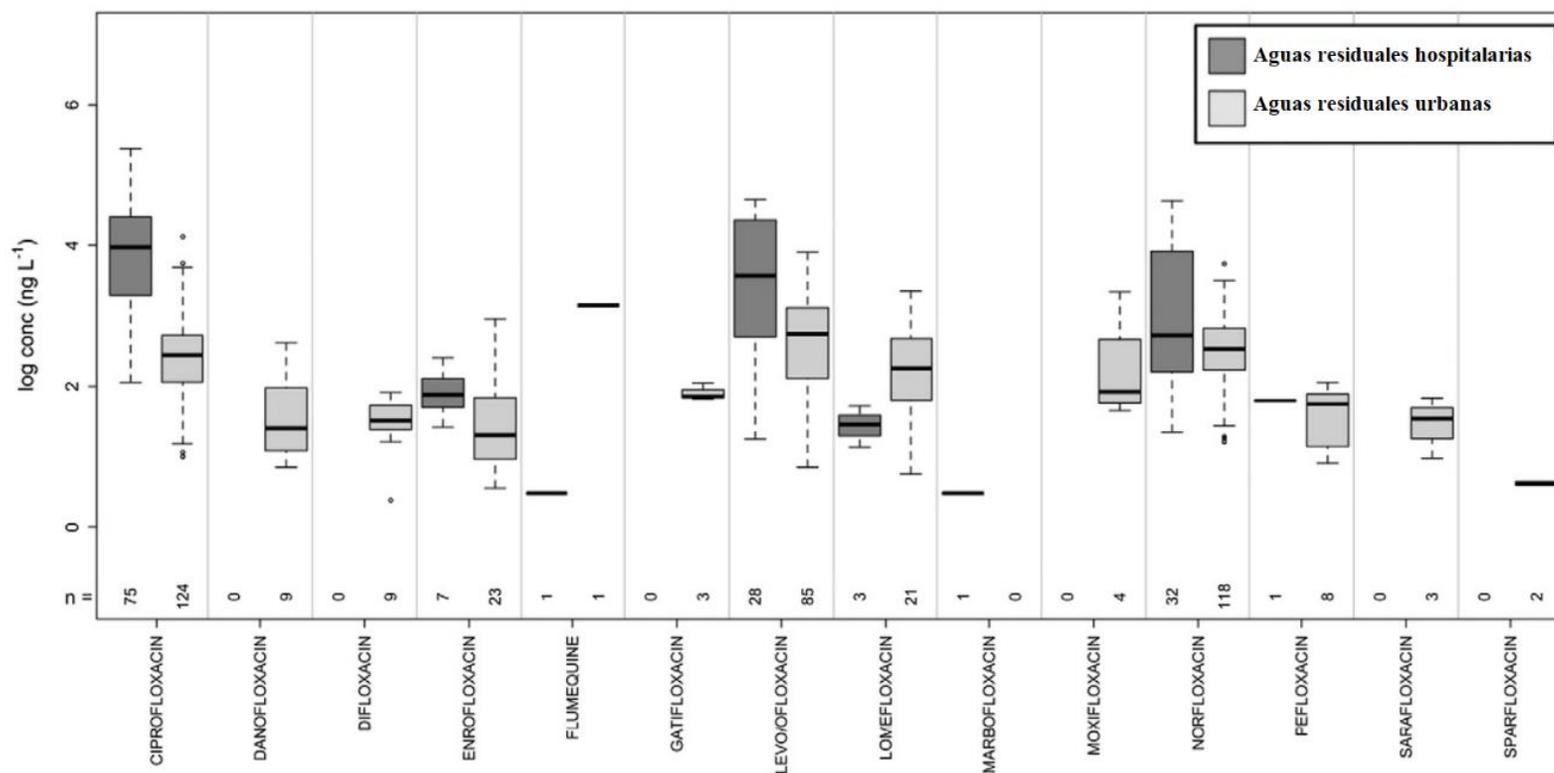


Figura 3.4.3. Diagramas de tipos de FQs determinadas en efluentes hospitalarios y urbanos versus su concentración (ng L^{-1}), en aguas residuales hospitalarias (gris oscuro) y aguas residuales urbanas (gris claro) (n = número de muestras). [22]

Tabla 3.4.1. AOPs utilizados para la remoción de CIP.

Método	AOPs	Concentraciones iniciales	Remoción	Especificaciones	Ref.
No destructivos	Ósmosis inversa	0.05 mg/L CIP 0.2 mg/L CIP 0.5 mg/L CIP	97.8%, $T = 30^{\circ}C$ 98.3%, $T = 30^{\circ}C$ 99.7%, $T = 29^{\circ}C$	Presión constante: 39.5 bar Velocidad de alimentación constante: 0.25 m^3/h Flujo de permeado constante: 0.02 m^3/h Tiempo del proceso = 3 hrs Membrana de ósmosis inversa en cuerda espiral	[42]
	Ultrafiltración	40 mg/L CIP	78.12% (CP1) 79.14% (CP2) 80.32% (CP3)	Tres membranas distintas (CP1, CP2, CP3) $pH = 5$ $P = 3.5$ bares Proporción molar (CPx:CIP 20:1)	[43]
	Adsorción por óxido de grafeno	200 mg/L CIP	597.14 $mg\ g^{-1}$ 25°C 880.09 $mg\ g^{-1}$ 35°C 946.88 $mg\ g^{-1}$ 45°C	$T = 25^{\circ}C$ Tiempo del proceso = 12 hrs	[44]
	Adsorción por zeolitas	150 mg/L CIP	92 – 94% ácido acético 27 – 61% HCl	$pH = 3$ 10 mg de zeolita (LTA, FAU-X, FAU-Y)	[45]
Destructivos	UV/ Peroximonosulfatos	0.05 mM CIP	100%	Tiempo del proceso = 1 hr Proporción molar (PMS/CIP) = 20 $\lambda = 254\ nm$ PMS = 1mM $pH = 7$	[46]
	Fotocatálisis	0.02 mM CIP	1% sin catalizador 5% P25 Degussa	Velocidad de flujo de 0.2 L/min Tiempo del proceso = 2 hrs	[39]

Tabla 3.4.1. AOPs utilizados para la remoción de CIP.

Tabla 3.4.1. AOPs utilizados para la remoción de CIP.					
Destructivos			15% <i>nanotubos de ZnO</i>	300 W Xenon Lamp <i>pH = 8</i>	
	Foto-Fenton	10 <i>mg/L</i>	100%	Nanopartículas de hierro de valencia 0 Tiempo del proceso = 30-40 min $\lambda = 280 \text{ nm}$ 25 °C <i>pH = 7.0</i>	[28]
	Electrooxidación- Ozonación	0.12 <i>mM CIP</i>	94.1% 90.3% TOC en 2 hrs	<i>Ti/PbO₂</i> Tiempo del proceso = 1.5 hrs $J = 24 \text{ mA cm}^2$ Velocidad de flujo del ozono 120 <i>mg h⁻¹</i> 0.02 <i>M Na₂SO₄</i> <i>pH = 3</i> Consumo energético = 32.5 <i>kWh m⁻³</i>	[41]
	Electrocoagulación	32.5 <i>mg L⁻¹</i>	88.57%	<i>HCl: acetoniitrilo</i> → 80/20 <i>Vol%</i> Velocidad de flujo = 1 <i>mL/min</i> 0.07 <i>M NaCl</i> Tiempo del proceso = 20 min $\lambda = 272 \text{ nm}$ 0.613 <i>kWh m⁻³</i> <i>pH = 7.5</i> $J = 12.5 \text{ mA cm}^{-2}$	[38]
	Oxidación electroquímica	0.15 <i>mM CIP</i>	<i>Ti/SbRuZr</i> : 83% <i>Ti/RuO₂</i> : 45%	Tiempo del proceso = 0.5 hrs $J = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ 0.05 <i>M NaCl</i>	[37]

3.5. Introducción de los AOPs.

Los AOPs son métodos que han sido investigados y desarrollados especialmente durante las dos últimas décadas, para la degradación de compuestos recalcitrantes en aguas residuales. Estos procesos tienen la propiedad de generar radicales libres altamente oxidantes, como por ejemplo $\bullet OH$ (radical hidroxilo), los cuales son utilizados para degradar contaminantes no biodegradables, recalcitrantes y tóxicos [48,49]. Una definición más amplia de los procesos de oxidación avanzada involucra otras especies oxidantes como $SO_4^{\bullet-}$, $Cl\bullet$, o aquellas especies intermediarias que fomenten una transferencia de electrones con los PPCPs [49].

3.5.1. Procesos de oxidación Fenton.

Los procesos Fenton se remontan a los años 90s en el siglo XIX. Este proceso involucra la activación de H_2O_2 para generar $OH\bullet$ a partir de la reacción catalítica del par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} (Figura 3.5.1) [49,50]. El mecanismo de reacción fue posteriormente propuesto por Haber y Weiss en 1934; ellos sugirieron que ocurre una descomposición catalítica del H_2O_2 por el ión ferroso Fe^{2+} , dando lugar a un mecanismo en cadena que produce al $\bullet OH$ (reacción 1) [25,50,51].

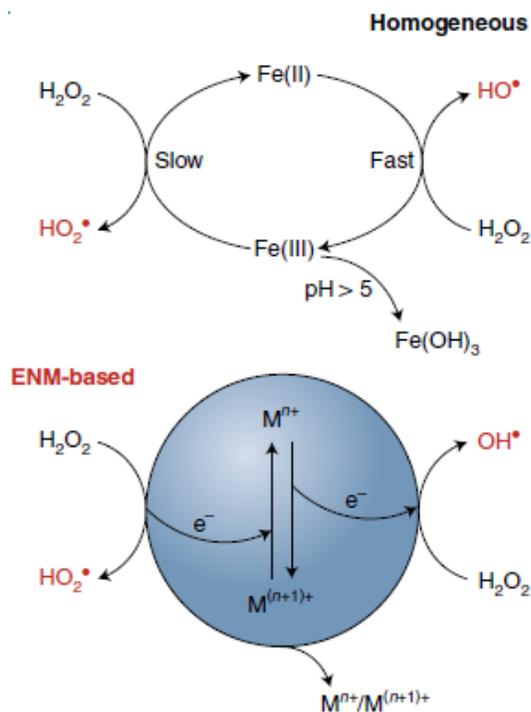
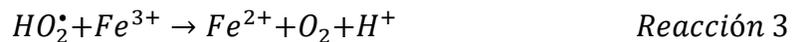
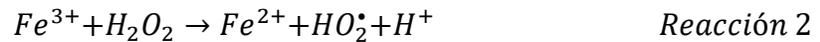


Figura 3.5.1.1 Ciclo redox de la reacción Fenton. [49]



Reacción 1

Diversos estudios han demostrado que la reacción Fenton puede ser aplicada para la degradación de una gran variedad de compuestos orgánicos. En 1993 Sun y Pignatello mostraron que la reacción Fenton es eficiente en la producción de $\bullet OH$ en intervalos de pH ácido, los cuales se ubican entre 2.8-3.0. De hecho, al tener un exceso de H_2O_2 en la solución, los iones ferrosos pueden ser generados acorde a las reacciones 2 y 3 para catalizar la reacción Fenton [25,50].



Por otra parte, los radicales HO_2^* tienen un poder de oxidación menor en comparación con los $\bullet OH$, y como consecuencia son menos reactivos con los compuestos orgánicos. Por añadidura, estas reacciones son más lentas que las reacciones Fenton, provocando una acumulación de iones ferrato Fe^{3+} en el medio y, dando lugar a la formación de precipitados en forma de $Fe(OH)_3$ [25,49,50].

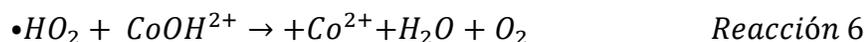
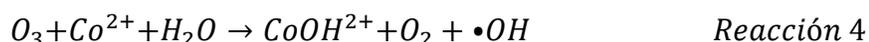
Las limitaciones del sistema están presentes cuando el proceso se lleva a cabo tanto en fase homogénea como en heterogénea, aunque en fase homogénea se reducen las limitaciones por transporte de masa, así como los obstáculos estéricos a como sucede en fase heterogénea. Aun cuando el sistema se mantenga a un pH menor a 4, éste es acompañado por la acumulación de lodos de hierro que deben ser removidos al finalizar el tratamiento. Por otro lado, el decaimiento en la eficiencia del proceso es asociado al presentarse reacciones parásitas, debido a que son parte de la producción de intermediarios, los cuales son más tóxicos que la de los compuestos iniciales y; finalmente, el proceso está acompañado de un bajo valor en la velocidad de reducción al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+} [25,49,50].

3.5.2. Procesos de ozonación catalítica.

Se han realizado investigaciones para la activación de oxidantes más débiles con motivo de generar radicales altamente reactivos, como en el caso del ozono. El ozono es un oxidante muy poderoso que reacciona de forma selectiva con doble enlaces y anillos aromáticos. La ozonación ha sido implementada como uno de los métodos principales para mejorar la biodegradabilidad y eficiencia de métodos de tratamiento subsecuentes [49]. Sin embargo, los procesos de ozonación tienen limitaciones importantes por la baja solubilidad del ozono, pues en el agua esto consiste apenas en $0.5 \text{ g} / 100 \text{ mL}$, disminuyendo la eficiencia en el proceso que como consecuencia propone un incremento considerable en el costo de la

operación. Además el proceso lleva consigo la formación de intermediarios e interferencias por atrapadores de radicales (scavengers), lo cual limita la reactividad de éstos con los compuestos orgánicos [25,50].

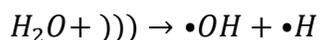
Hill entre los años de 1948 y 1949, realizó estudios sobre ozonación catalítica y, notó que al introducir iones de Co^{2+} catalizó la descomposición del O_3 para producir $\bullet OH$ en medio ácido. El definió el mecanismo como se describe en las reacciones de la 4 a 6 [52].



Posteriormente Hewes y Davison en 1972 se adentraron en los estudios de degradación de contaminantes y, mediante el empleo de iones metálicos de transición como Co^{2+} , Ti^{2+} y Mn^{2+} observaron un incremento en la mineralización del contaminante a CO_2 y H_2O [52].

3.5.3. Procesos de oxidación sonoquímica.

La irradiación por ultrasonido es un tratamiento que consiste en la producción de sonido cíclico en frecuencias más allá del límite humano (20,000 Hz). Esta radiación se basa en la formación, crecimiento e implosión de burbujas, fenómenos que toman lugar en tiempos y espacios muy pequeños, de forma que pueden considerarse adiabáticos. Dentro de las burbujas se consideran temperaturas mayores a 6000 K y presiones del orden de 10^4 kPa, debidas a la compresión del gas, por lo tanto, se establece que existe una concentración de energía conocida como "hot spot", esta energía es liberada a los alrededores y entonces, la temperatura del gas regresa inmediatamente a ambiente. La radiación de ultrasonido en el tratamiento de contaminantes puede producirse en periodos de tiempo muy cortos, ya que es posible producir cambios significativos en la composición del hot spot y formar nuevas especies radicales incrementando la reactividad del sistema, así como la pirolisis de contaminantes orgánicos. El mecanismo químico se encuentra a frecuencias altas (reacción 7) e involucra la fragmentación homolítica del H_2O y O_2 dando lugar a especies oxidantes como $\bullet OH$, $\bullet OH_2$ y $\bullet O$. [50]



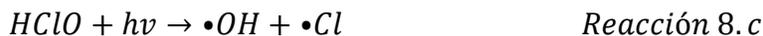
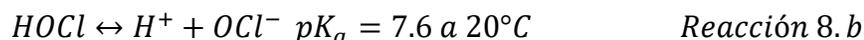
Reacción 7

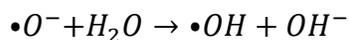
3.5.4. Procesos de oxidación fotolítica.

La fotólisis es un proceso en el cual las moléculas de los compuestos recalcitrantes se descomponen como resultado de la absorción de radiación. Aunque hay diferentes fuentes de luz que pueden ser utilizadas, la desinfección de agua por lámpara UV es la más utilizada. La fotólisis puede ocurrir de forma directa a través de la absorción de radiación de los contaminantes así como indirecta, que ocurre en presencia de fotosensibilizadores, como es el caso del peróxido de hidrógeno [25].

3.5.5. Procesos de oxidación por UV/cloro.

Los procesos de cloración en aguas residuales son métodos comúnmente empleados en la desinfección de aguas, éstos proveen un control de remoción en el sabor y olor del agua; por otro lado, estos procesos son capaces de remover color y su uso es de beneficio en trenes de tratamiento en procesos de coagulación y filtración al disminuir el crecimiento biológico. Al aplicar radiación UV, se es capaz de facilitar la destrucción de enlaces entre átomos de cloro ($Cl - Cl$) así como de compuestos nitrogenados ($NH_2 - Cl$), forzando alguno de los pares de electrones a excitaciones de anti-enlace. Esta inestabilidad genera que las moléculas se descompongan fácilmente a iones hidratados de Cl^- . La implementación de estos métodos en conjunto ha logrado ser implementada exitosamente, puesto que la presencia de compuestos clorados no es un parámetro que limite la incidencia de radiación UV [53]. Del mismo modo, otro de los mecanismos propuestos al someter especies oxidantes de cloro activo a radiación ultravioleta, es la fotólisis de los enlaces del cloro activo para favorecer la generación de las especies radicales descritas en las reacciones 8.a-8e [15,54–56].



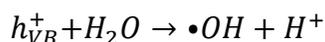


Reacción 8.e

Esta alternativa ha sido comparada a los procesos de oxidación de UV/H_2O_2 donde se obtuvieron reducciones entre 30-75% dependiendo de la composición química de los contaminantes emergente empleados [57]. Sin embargo, aunque la eficiencia de degradación de algunos compuestos como el CIP se ha logrado en procesos a 2 horas, al destruir el anillo piperacínico dentro de su estructura, la disminución de la concentración de carbono asociado a la materia orgánica es despreciable, por lo que es requerido incrementar la eficiencia del proceso [58].

3.5.6. Procesos de oxidación fotocatalítica.

Los procesos fotocatalíticos emplean el principio de transformación química por un catalizador, el cual es activado por la presencia de luz; este tipo de procesos mitiga las desventajas presentes en la fotólisis, como la baja velocidad de reacción, ya que el catalizador acelera la reacción sin ser parte de ella. Dentro del principio de la fotocatalisis se debe contar primeramente con un material semiconductor con un band-gap estrecho, de tal forma que al incorporarse una fuente de radiación (solar o ultravioleta), se obtiene una separación de carga ocasionada por la migración de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 3.5.6); mientras que, como consecuencia se genera una desestabilización de carga en la banda de valencia conocida como hueco. Esto genera $O_2^{\bullet -}$ por reducción heterogénea del oxígeno disuelto a través de la transferencia de un electrón en la banda de conducción y, por consecuente se produce un $OH\bullet$ por la oxidación del agua, debida a la presencia del hueco ubicado en la banda de valencia (reacción 9) [25,49,50].



Reacción 9

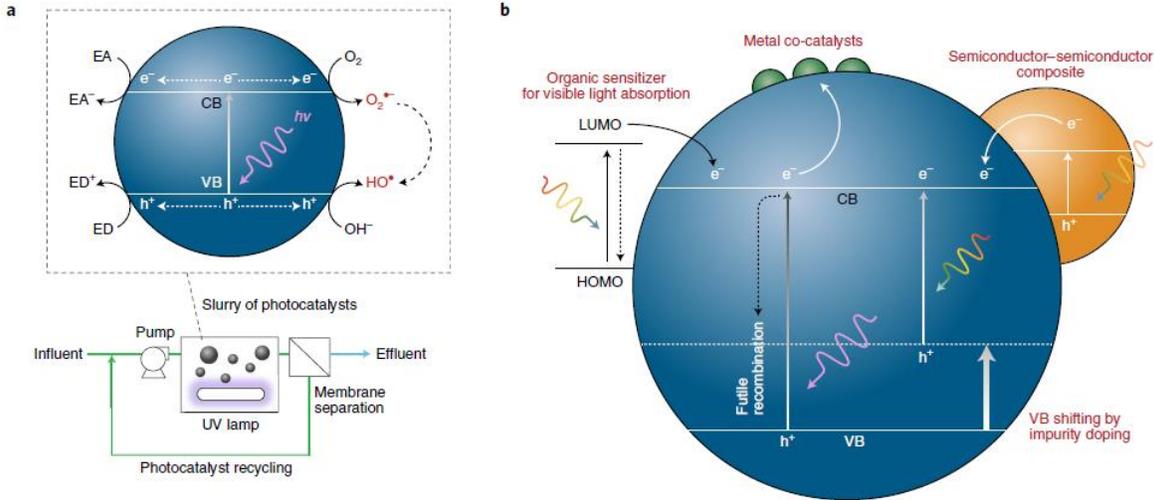


Figura 3.5.6.1. Proceso fotocatalítico de semiconductor fotoactivo suspendido con una fuente de luz (por ejemplo, lámpara UV sobre TiO_2), y filtración por membrana para la recuperación del catalizador. [49]

Uno de los materiales con mayor popularidad en el campo de los semiconductores es el P25 Degussa; éste es un polvo comercial que consiste en una mezcla de nanopartículas de óxido de titanio en fase rutilo y anatasa. Para mejorar la actividad fotocatalítica de los materiales, se ha trabajado como estrategia la unión de materiales co-catalizadores como nanopartículas de Pt, Pd y Au, su participación ha sido utilizada para facilitar la transferencia de carga y disminuir el costo en la carga de materiales. También se ha investigado el desarrollo de materiales que disminuyan los procesos de recombinación entre los electrones fotoinducidos, ya sea con los huecos o los $\bullet OH$ adsorbidos (reacciones 10 y 11). Este es el caso de las capas bidimensionales de oxihaluros de bismuto con campos eléctricos internos, implementados para formar uniones tipo p-n con otros semiconductores para prolongar los tiempos de vida de los portadores de carga [49].



Sin embargo, el potencial de la fotocatalisis en el intervalo del visible ha sido fuertemente criticado por limitar el potencial del tratamiento de aguas a escala municipal en regiones con infraestructura subdesarrollada. Los procesos de oxidación avanzada fotocatalíticos con lámparas de longitud de onda en el intervalo

del visible no ofrecen beneficios significantes en contraste con el uso de las de UV. Aunque la cantidad de publicaciones referentes al desarrollo de materiales es inmensa, lamentablemente, pocos sistemas fotocatalíticos son visibles comercialmente, e inclusive, el diseño de fotoreactores no ha progresado más allá de P25 Degussa suspendido con lámparas UV [49].

3.5.7. Procesos de oxidación electroquímica.

En comparación a los procesos basados en generación de agentes redox, ozonación catalítica, fotocátalisis, y demás, los procesos de oxidación avanzada electroquímicos permiten una transferencia de energía más directa a la oxidación de contaminantes. Los procesos electroquímicos fueron desarrollados durante los años 70s del siglo pasado y actualmente aún siguen vigentes. Estos procesos son puestos en marcha a partir de la aplicación de un potencial entre un ánodo y un cátodo, donde además se pueden aprovechar los constituyentes del agua como iones capaces de incrementar la conductividad del medio. La oxidación de contaminantes toma lugar en una celda electroquímica a partir de la transferencia de carga sobre la superficie del electrodo (ánodo) o también por medio de reacciones indirectas al interactuar con especies oxidantes generadas electroquímicamente, como los $\bullet OH$ [49,59–61].

La actividad de los $\bullet OH$ está fuertemente ligada en su interacción con la superficie del electrodo, mientras menor sea la interacción de los radicales sobre la superficie, menor será la actividad electroquímica en la evolución de oxígeno y, mayor será la reactividad química en la oxidación de los orgánicos. Entonces, si la interacción electrodo con el $\bullet OH$ es fuerte, éste tendrá por consecuencia una baja reactividad química a la oxidación de compuestos orgánicos [60]. En la Tabla 3.4 se muestra el potencial de oxidación de un ánodo en relación con el sobrepotencial para la evolución de oxígeno y, la entalpía de absorción de $\bullet OH$ sobre la superficie. No obstante, entre los materiales que comprenden el estado del arte para la oxidación electroquímica, se encuentran el diamante dopado con boro (BDD, Boron Diamond Dopped) y el PbO_2 , los cuales cuentan con desventajas relacionadas al alto costo de producción del BDD y una baja estabilidad del PbO_2 , por lo que no son buenos candidatos para la degradación de contaminantes.

Tabla 3.5.7.1 Potencial de oxidación para la evolución de oxígeno sobre diferentes ánodos en H_2SO_4 . [60]

Electrodo	Potencial de oxidación(V)	Sobrepotencial para la evolución de oxígeno(η)	Entalpía de absorción de M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO_2-TiO_2 (DSA - Cl_2)	1.4-1.7	0.18	Quimisorción de radical 	
$IrO_2-Ta_2O_5$ (DSA - O_2)	1.5-1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO_2	1.8-2.0	0.5		
Ti/$SnO_2 - Sb_2O_5$	1.9-2.2	0.7		
p - Si/BDD	2.2-2.6	1.3		

La eficiencia en los procesos de oxidación electroquímica, se encuentra en función de la capacidad de oxidación a partir de las especies oxidantes formadas en el ánodo, las cuales entran en contacto con la materia orgánica. Como se ha comentado anteriormente, los $\bullet OH$ son la especie más estudiada para degradación de orgánicos, debido a que es una degradación del tipo no selectiva y, por lo tanto, llegan directamente a la mineralización (productos de CO_2 y H_2O). Sin embargo, existen otras especies que pueden ser utilizadas como intermediarios para llevar a cabo los procesos de oxidación. Estos intermediarios pueden ser pares redox de metales como Ag^+/Ag^{2+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} o iones inorgánicos Cl^-/ClO^- [62]. Entre estas últimas especies se encuentra el cloro activo, una de las especies electrogeneradas más estudiadas, este es un término que engloba tanto el cloro libre como las especies de ácido hipocloroso $HOCl$ y OCl^- , su estudio ha sido realizado principalmente por tres razones: i) La adición de iones cloruro provoca un incremento en la remoción de contaminantes orgánicos, ii) los iones cloruro se presentan comúnmente en efluentes y aguas naturales, la presencia de especies de cloro activo es inherente y iii) en algunos casos, la presencia de iones cloruro significa un aumento de la toxicidad al producir intermediarios durante la desinfección de agua, así como su tratamiento por métodos electroquímicos [51,59].

Las especies de cloro activo varían dependiendo del pH del sistema (Figura 3.5.7.1), estas especies son capaces de oxidar la materia orgánica cerca de la superficie del ánodo como en la solución [15,59,63]; entre estas especies se ha informado que la especie de cloro activo con mayor poder de oxidación es el $HOCl$ [53]. Cada mol de Cl_2 , es capaz de producir solo una especie de cloro activo [15,57], como se puede ver en mecanismo descrito en las reacciones 12-14.

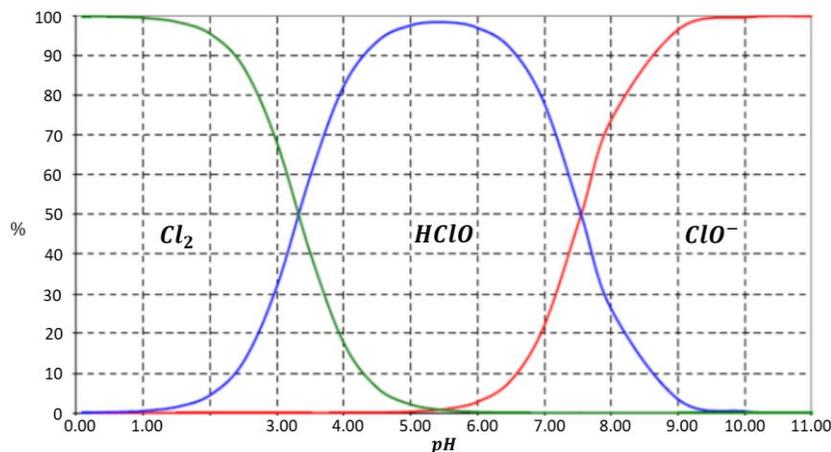
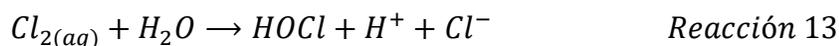
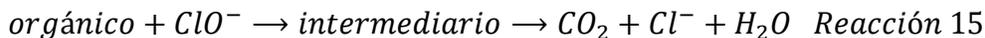


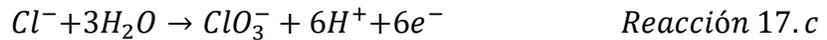
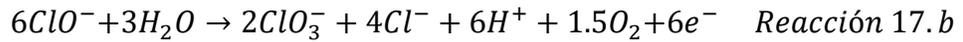
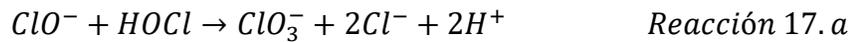
Figura 3.5.7.1. Diagrama de predominio-pH para la evolución de las especies de cloro activo.

Este cloro activo es capaz de oxidar los compuestos orgánicos en fase acuosa, como se muestra en la reacción 15. Algunos autores han sugerido la participación de reacciones en la superficie del electrodo, por lo que la oxidación puede llevarse tanto en la solución como en la superficie del electrodo por $\bullet OH$, $\bullet Cl$ y $\bullet ClO$ [59,61].



La oxidación de orgánicos por cloruros toma lugar en una competencia con numerosas reacciones, como la reacción de evolución de oxígeno sobre la superficie del ánodo (reacción 16.a y 16.b), así como la formación química y electroquímica de cloratos (reacciones 17.a, 17.b y 17.c) [59].





Los electrodos más frecuentes para llevar a cabo esta electrogeneración de intermediarios, son los DSAs, estos electrodos consisten en un metal válvula como el titanio o tántalo resistentes a la corrosión recubiertos con una capa conductora delgada de óxidos metálicos (RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 , SnO_2). Desde su introducción en los años 60s del siglo XX han sido empleados para gran variedad de aplicaciones electroquímicas, la más característica la industria cloro-alcalina. El desarrollo de ánodos de RuO_2 y TiO_2 generó mejoras significantes en la producción de cloro; mientras los electrodos de IrO_2 han sido utilizados comercialmente para la reacción de evolución de oxígeno en medios ácidos. Sin embargo, en los estudios de degradación de contaminantes se ha demostrado la formación de especies organocloradas, posteriormente oxidadas a orgánicos volátiles ($CHCl_3$) [60,61]. Aunque, por otra parte, estos compuestos pueden ser tratados por técnicas de intercambio iónico, filtración por membrana, reducción química o microbiana [61].

3.5.8. Acoplamiento de AOPs en procesos híbridos.

La aplicación simultánea de dos o más AOPs es un concepto que ha logrado aumentar la capacidad de oxidación de los procesos, en relación con el aumento de especies oxidantes e interacciones positivas en comparación a los procesos realizados de forma individual, indicando un efecto sinérgico. Esto no necesariamente significa que al acoplar dos procesos indistintos la eficiencia aumentará, es decir, éstos deben ser acoplados de forma estratégica, ya que en un caso contrario pueden encontrarse por ejemplo, efectos relacionados a la producción de scavengers que reaccionen con los radicales y por lo tanto, el proceso tendría un decremento importante en la velocidad de degradación [64].

3.5.9. Acoplamiento de procesos de oxidación electroquímica.

Los procesos de oxidación avanzada electroquímica (EAOPs, Electrochemical Advanced Oxidation Processes) han propuesto ventajas en relación a la remediación de aguas, ya que en ciertos casos no es necesaria la adición de

reactivos adicionales, mientras que la única fuerza motriz es el flujo de electrones, reactivos considerados como limpios. Gran cantidad de estas metodologías ha sido enfocada en la producción de $\bullet OH$ en la superficie de los materiales, algunas de ellas son los procesos electro-Fenton, foto-electro-Fenton y sono-electroquímica, en esta última la producción de radicales es producida en el bulk de la solución. Aunque la aplicación práctica sigue siendo un importante pendiente que limita su comercialización, hoy en día los diversos esfuerzos han logrado su implementación en algunas plantas de escala piloto para la desinfección y purificación de agua residual contaminada con compuestos orgánicos [50].

Una de las ventajas que ha hecho atractivo a los EAOPs, es la capacidad de minimizar los niveles de demanda química de oxígeno y carbono orgánico total, de cientos de gramos de oxígeno por litro a algunos cuantos miligramos de oxígeno por litro, o inclusive, a microgramos de oxígeno por litro con la reducción de los compuestos orgánicos de aproximadamente 99% [50].

3.5.10. Procesos de oxidación sono-electroquímica.

Es conocido que la radiación de ultrasonido puede ser utilizada para el tratamiento de contaminantes, debido a que se producen radicales altamente reactivos, así como la pirolisis de contaminantes orgánicos mediante el crecimiento e implosión de burbujas que cuentan con altas presiones y temperaturas. Sin embargo, la capacidad de oxidación por este método sigue siendo baja en comparación con otros AOPs. Por lo anterior, esta ha sido acoplada con otros oxidantes como H_2O_2 , O_2 , radiación UV y reacciones Fenton. La combinación de metodologías resulta en un método poderoso para la degradación de contaminantes por mecanismos físicos y químicos.

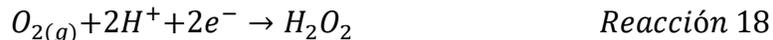
Los procesos de sonoquímica en conjunto con los procesos electródicos, son capaces de mejorar el transporte de masa de especies electroactivas, además de lograr la solvatación de capas pasivantes generadas sobre la superficie de los materiales [50]. Lamentablemente, entre las limitantes de estos procesos acoplados, se puede mencionar que la comercialización de estos sistemas es poco rentable en el escalamiento de reactores, debido que la mayor parte de la energía utilizada es desperdiciada al transformarse en energía mecánica y calorífica [50].

3.5.11. Procesos de oxidación por electro-Fenton

Como se discutió en la sección de procesos de oxidación Fenton (sección 3.5.1), las ineficiencias inherentes del mecanismo han obligado al desarrollo de procesos acoplados con otras metodologías, tales como coagulación-floculación, filtración por

membrana, oxidación biológica, así como con otros procesos de oxidación avanzada como los EAOPs [50].

Entre los procesos de oxidación electroquímica los procesos electro-Fenton han sido una buena estrategia para la generación indirecta de $\bullet OH$ en solución acuosa, la cual fue desarrollada por los grupos de Brillas y Oturan durante la primera década del siglo XX. Esta estrategia permitió electrogenerar in situ los $\bullet OH$ sin la necesidad de utilizar altas cantidades de H_2O_2 y sales de hierro (II) [50]. El factor crucial es la velocidad de producción de H_2O_2 , debido a que el proceso está controlado por este parámetro. Este es producido al suministrar un flujo continuo de gas de oxígeno a un reactor electroquímico, donde al llevarse a cabo un proceso de reducción de oxígeno, se produce el peróxido como se muestra en la reacción 18 [25,50].



Sin embargo, esta metodología no está exenta de limitaciones, por lo que es importante el monitoreo de solubilidad de oxígeno, temperatura y pH, así como la selección de un material catódico apropiado. Normalmente lo que se encuentra en la literatura es la utilización de materiales basados en carbono (carbón activado, carbón vítreo reticulado, esponjas de carbono, nanotubos de carbono, entre otros). Asimismo, otro componente importante es la fuente de hierro, en cuestiones electrocatalíticas la concentración catalítica introducida al sistema es frecuentemente 0.1 mM de sales de hierro (II), que son regeneradas electrocatalíticamente por la reducción de Fe^{3+} , como se describe en la reacción 19 [50,51].



En comparación con el proceso de Fenton clásico, la metodología electro-Fenton presenta las siguientes ventajas:

1. La generación in situ controlada de reactivo Fenton que evita el riesgo en el transporte, almacenamiento y cuidado del H_2O_2 .
2. Eliminación de reacciones parásitas que desperdician la producción de $\bullet OH$.
3. Control sobre el procesamiento a partir del suministro de potencial o corriente.

4. Posibilidad de controlar la cinética de degradación, así como mejorar el rendimiento a partir del estudio de los mecanismos.
5. Aumento de la mineralización de los compuestos orgánicos e intermedios.

Con el tiempo se han reportado propuestas que han incrementado la eficiencia en la degradación de los contaminantes mediante introducción de materiales electrocatalíticos, en el caso del BDD, éste aumentó el porcentaje de mineralización de un 60% a un 97% al ser utilizado como ánodo donde se reportó mayor cantidad de $\bullet OH$ en el sistema [50].

3.5.12. Procesos de oxidación foto-electrocatalíticos.

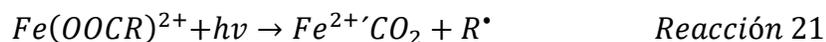
Los procesos foto asistidos están basados en la irradiación de soluciones contaminadas o en la implicación de electrodos fotoactivos a la luz solar o UV. La intensidad y la longitud de onda tiene un efecto significativo en la velocidad de destrucción de los contaminantes. Sin embargo, se ha considerado el costo económico de las fuentes de luz en aplicaciones irradiadas con UV. Dentro de estos procesos se encuentran metodologías como Foto-Electro-Fenton (PEF, Photo Electro-Fenton), Foto-Electro-Fenton asistido con radiación solar (SPEF, Solar Photo-Electro-Fenton), fotoelectrocatalisis (PEC, Photo-Electrocatalysis) entre otros procesos híbridos [50].

3.5.13. Procesos de oxidación por Foto-Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton asistido con radiación solar.

Los procesos PEF involucrados con radiaciones UVA ($\lambda = 315 - 400 \text{ nm}$) y SPEF han sido estudiados y desarrollados por el grupo de Brillas. Estos procesos involucran el tratamiento de soluciones contaminadas bajo condiciones electro-Fenton irradiadas de forma simultánea con radiación UVA o solar para acelerar la mineralización de los compuestos orgánicos. La oxidación es realizada por los $\bullet OH$ producidos de las reacciones Fenton, mientras que la acumulación de iones que desacelera el proceso es minimizada por la fotólisis del $[Fe(OH)]^{2+}$ (reacción 20), especie predominante en intervalos entre pH de 2.5 a 3.8, por lo anterior, el Fe^{2+} es regenerado ocasionando una mayor aportación de $\bullet OH$ [25,50,51].



Esta radiación también puede resultar en la promoción de la fotólisis de algunos intermedios o sus complejos con hierro (III), permitiendo la regeneración de Fe^{2+} adicional elucidado en la reacción 21 [50].



Los métodos foto-electroquímicos están basados por la sinergia de los procesos electrocatalíticos con la fotocatalisis. El catalizador por excelencia en el campo de la fotocatalisis ha sido el TiO_2 en su estructura anatasa, se ha conservado entre lo más populares debido a su bajo costo, baja toxicidad, band gap amplio de 3.2 eV, buena estabilidad y resistencia a la fotocorrosión. Este material es utilizado como polvo suspendido o como recubrimiento en películas delgadas, al ser irradiado con una longitud de onda mayor a 380 nm es capaz de realizar procesos fotocatalíticos al promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (e_{CB}^-), generando vacancias cargadas de forma positiva o también conocidos como huecos (h_{VB}^+) cómo se expresa en la reacción 22, donde posteriormente se presenta la relación de oxidación de agua como se describió en la reacción 9 [50].



Por otra parte, los métodos PEC consisten en la aplicación de una corriente o potencial constante aplicado a un ánodo semiconductor, donde el electrodo es sujeto a radiación para la continua extracción de electrones en conjunto con un circuito eléctrico externo. Como consecuencia se obtiene una disminución de los procesos de recombinación, favoreciendo una mayor cantidad de huecos y, por lo tanto, un incremento en la generación de radicales $\bullet OH$, mejorando la degradación de orgánicos y la eficiencia en comparación con el proceso en fotocatalisis [50].

Estas celdas electrolíticas se mantienen en tanques a agitación o flujo constante, permitiendo el paso de la luz directamente a la solución o, a través de una ventana de cuarzo permiten la exposición del ánodo a la luz con una mínima pérdida de radiación incidente. Estos sistemas a escala laboratorio han sido capaces de degradar compuestos como colorantes, donde se han obtenido desvanecimiento de la coloración en tiempos a una hora y mineralización del 70% después de 3 horas, además del desvanecimiento de las intensidades asociadas a los anillos aromáticos detectados por HPLC [50].

La viabilidad de los PEC en la degradación de farmacéuticos ha sido demostrada por diversos autores, su desarrollo se ha movilizó mayormente en función de materiales semiconductores, así como en los contaminantes a degradar [50].

3.5.14. Proceso de oxidación electroquímica por especies de cloro activo acoplado a radiación ultravioleta.

Los procesos de oxidación electroquímica, han sido reconocidos como procesos capaces de generar especies de cloro activo por oxidación anódica indirecta (ver reacciones 11-13). Este cloro activo puede ser aprovechado en procesos de UV/cloro como un proceso alternativo a los procesos de UV/H_2O_2 , quienes a su vez son capaces de producir una mayor cantidad de $\bullet OH$, descritos en las reacciones 8-c-d; donde se muestra que a partir de un proceso homolítico del $HOCl$ pueden producirse especies radicalarias de $\bullet OH$ y $\bullet Cl$, las cuales cuentan con altas capacidades de oxidación ($\bullet Cl/Cl^-$, $2.20 - 2.60V$ vs NHE). Otras especies de cloro activo como $\bullet Cl_2^-$, $\bullet ClO_2$ y $\bullet ClO$ han reportado tener una contribución en la degradación de contaminantes [65].

Asimismo, reportes recientes han indicado que la combinación en la producción de cloro con radiación UV, ha ocasionado un aumento en la eficiencia en la degradación y mineralización de contaminantes como el 1-4 dioxano, solvente utilizado en la producción de sustancias químicas, o herbicidas como la atrazina. Sin embargo, dado que estos procedimientos han sido recientemente abordados, han sido desarrollados mediante catalizadores comerciales, en este trabajo se presenta la implementación de DSAs sintetizados por el método de Pechini, los cuales fueron estudiados para la electrogeneración de especies de cloro activo y acoplados con radiación ultravioleta para la degradación de CIP, proceso que ha demostrado una mayor capacidad de generación de especies oxidantes e inclusive, la posible presencia de radicales libres, las cuales pudieran incentivar la degradación del contaminante, ya que la eficiencia de degradación y mineralización se incrementó al aplicar únicamente electrocatálisis tanto como fotólisis. Además, en estos estudios se analizan los efectos de la variación del pH y densidad de corriente aplicada, la cual fue seguida por métodos de caracterización espectrofotométricos, cromatografía líquida y carbono asociado a materia orgánica.

4. Justificación

Dado que el acoplamiento de AOPs ha logrado incrementar la eficiencia en la degradación, así como la mineralización de los contaminantes. El acoplar procesos de oxidación electroquímica mediante la producción de especies de cloro activo por un DSA sintetizado por el método de Pechini, en conjunto con procesos de irradiación a longitudes de onda del intervalo ultravioleta para la homólisis de los últimos, incrementará los niveles de degradación y mineralización de CIP a través de la inducción de reacciones homolíticas del cloro activo.

5. Hipótesis

Los niveles de degradación y mineralización del CIP incrementarán utilizando la sinergia entre la oxidación electroquímica indirecta, sobre un DSA, y la radiación ultravioleta, a partir de la generación de radicales hidroxilo y especies de cloro activo.

6. Objetivos

6.1. Objetivo general

Degradar e incrementar el porcentaje de mineralización del CIP en un proceso electroquímico empleando un DSA, asistido por radiación UV.

6.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar mediante el método de Pechini; $RuO_2 - IrO_2 - TiO_2/Ti$, $RuO_2 - TiO_2/Ti$, $IrO_2 - TiO_2/Ti$.
2. Caracterizar los DSAs por difracción de rayos X (XRD, X ray Diffraction) y microscopía electrónica de barrido acoplada con un detector de espectrofotometría de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS, Scanning Electron Microscopy coupled with an Energy Dispersive X ray Spectrometry Detector).
3. Determinar el comportamiento electroquímico de los DSAs, así como la generación de especies oxidantes con y sin asistencia de radiación UV mediante las siguientes técnicas; voltamperometría cíclica (CV, Cyclic Voltammetry), cronopotenciometría (CP, Chronopotentiometry),

espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS, Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy) y yodometría.

4. Evaluar la eficiencia de la degradación del CIP en los sistemas fotoquímico, electroquímico y electroquímico asistido por radiación UV mediante espectroscopía UV-Vis.

5. Evaluar la eficiencia de la degradación del CIP con el sistema electroquímico asistido por radiación UV, variando las condiciones de operación (*pH* y densidad de corriente), mediante las técnicas de UV-Vis, HPLC y TOC.

7. Metodología experimental.

7.1 Preparación de soluciones precursoras para DSAs.

Se prepararon tres soluciones precursoras descritas en la Tabla 7.1.1 para los electrodos de respectiva carga metálica. Esta consistió en $C_2H_6O_2$ (Etilenglicol Sigma Aldrich $\geq 99.8\%$) utilizado como solvente orgánico llevado a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante (Figuras 7.1.1a-b), enseguida se adicionó $C_6H_8O_7$ (Ácido cítrico, Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$) como agente quelante para complejar al ion metálico correspondiente, agitando hasta obtener una mezcla homogénea (Figura 7.1.1c). Consecuentemente, se agregaron las sales metálicas de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Cloruro de rutenio (III) hidratado, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) y $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ (Ácido hexacloroirídico (IV) hidratado, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) manteniendo la agitación (Figura 7.1.1d), y finalmente se incrementó la temperatura de la solución a $75\text{ }^\circ\text{C}$, la cual se mantuvo constante por 30 minutos (Figura 7.1.1e) [37,66].

Tabla 7.1.1. Concentraciones de sustancias para soluciones precursoras

Electrodo	Etilenglicol (M)	Ácido cítrico (M)	Ru (M)	Ir (M)
RuO_2/Ti	16	0.12	0.027	-----
IrO_2/Ti	16	0.12	-----	0.027
$RuO_2 - IrO_2/Ti$	16	0.12	0.0189	0.081

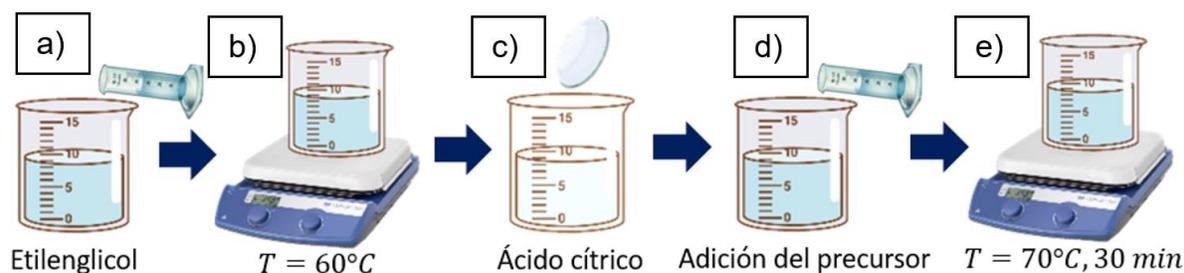


Figura 7.1.1. Metodología para la preparación de las soluciones precursoras empleadas en la aplicación del método Pechini: a) adición de $C_2H_6O_2$; b) calentamiento de $C_2H_6O_2$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante; c) adición de $C_6H_8O_7$; d) adición de sales metálicas; e) estabilización de la solución a $75\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos en agitación constante.

7.2 Pretratamiento de las placas de titanio.

Se realizaron pretratamientos físicos y químicos a las placas de titanio para remover impurezas sobre su superficie. El titanio utilizado es de calidad comercial, no de alta pureza. Inicialmente, se recurrió a un tratamiento de Sandblasting, que consiste en impactar arena sobre la superficie de un material. Se empleó granilla de acero acarreada por aire comprimido, con una presión de 60 psi sobre la placa dentro de una cámara aislada. A continuación, se prosiguió con tratamientos químicos, sumergiendo cada placa en una solución 10% wt de $C_2H_2O_4$ (Ácido oxálico, Karal, $\geq 99.5\%$), a una temperatura de 60 °C durante una hora agitando vigorosamente.

7.3 Deposición de óxidos metálicos por el método Pechini.

Las soluciones precursoras se mantuvieron en agitación constante, de éstas se extrajo solución con brochas de pelo de camello que, posteriormente fue depositada sobre las placas de titanio (Figura 7.3.1a). Posteriormente, los electrodos fueron colocados dentro de una mufla a 185 °C con atmósfera de aire durante cinco minutos (Figura 7.3.1b); al término del tiempo estas fueron retiradas para permitir su reposo por 5 minutos a temperatura ambiente (Figura 7.3.1c). Este proceso fue repetido por ocho ocasiones hasta que, finalmente, se procedió con una calcinación a 550 °C por una hora (Figura 7.3.1d). Se impuso una rampa de calentamiento de 5 *grados/minuto*, con el fin de remover materia orgánica remanente de la solución polimérica precursora, además de favorecer la cristalización de los óxidos metálicos depositados. Una vez culminada esta etapa, se repitió el mismo procedimiento ocho veces [66].

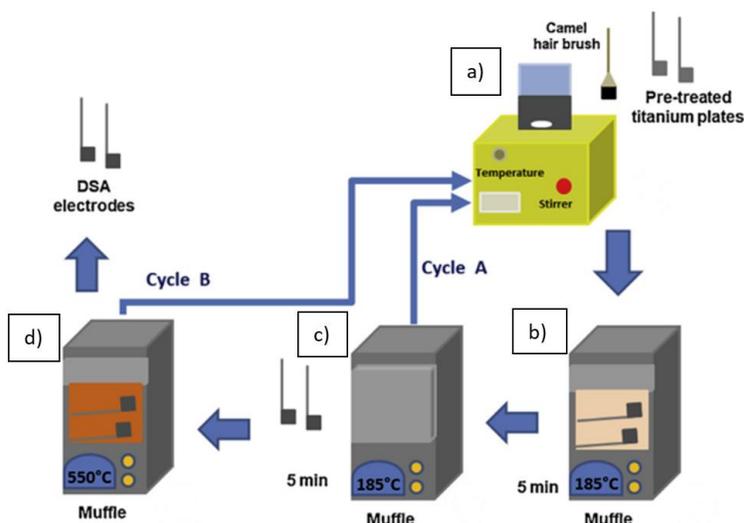


Figura 7.3.1. Diagrama esquemático para la preparación de los DSA por método Pechini sobre placas de titanio: a) deposición de solución precursora sobre placas de titanio; b) calentamiento de placas de titanio a 185 °C por cinco minutos; c) reposo de placas de titanio a temperatura ambiente por cinco minutos; d) calcinación de placas de titanio a 550 °C por sesenta minutos. [66]

7.4 Caracterización electroquímica de los DSAs en $NaCl$ ó Na_2SO_4 .

Los análisis electroquímicos fueron realizados utilizando una celda de tres electrodos (Figura 7.4.1). Los DSAs sintetizados con un área expuesta de 4 cm^2 , fueron empleados como electrodos de trabajo (WE, Working Electrodes), mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm^2) y un electrodo de calomel saturado (SCE, Saturated Calomel Electrode, $0.242V\text{ vs SHE}$), fueron utilizados como contraelectrodo (CE, Counter Electrode) y electrodo de referencia (RE, Reference Electrode), respectivamente, ver Figura 7.4.1. Estos fueron inmersos en 50 mL de solución de 0.05 M NaCl (Cloruro de sodio, Meyer $\geq 99.0\%$) ó $0.05\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (Sulfato de sodio, J.T.Baker ≥ 99.9) ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH (Hidróxido de sodio, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) y $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Ácido sulfúrico, Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$). El sistema fue conectado a un potencióstato/galvanostato marca Biologic multicanal, modelo VMP3; empleando caimanes de cobre para llevar a cabo las conexiones.

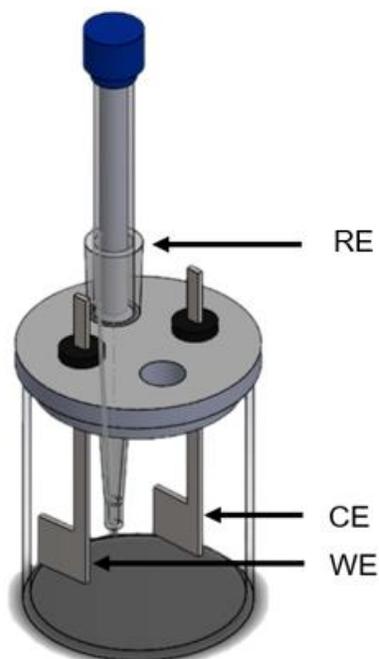


Figura 7.4.1. Celda electroquímica de tres electrodos; DSAs como WE (Working Electrode), placa de acero inoxidable como CE (Counter Electrode) y SCE (Saturated Calomel Electrode) como RE (Reference Electrode).

7.5 Análisis yodométrico.

Se prepararon soluciones 0.1 M KI (Yoduro de potasio, JT Baker, 100%) y $0.01\text{ M } (NH_4)_6Mo_7O_{24}H_2O$ (Molibdato de amonio, Productos químicos Monterrey $\geq 81.0\%$), de las que se añadieron 1350 y $50\ \mu\text{L}$, respectivamente, a una celda de cuarzo. Posteriormente, se recolectaron alícuotas de cada sistema de estudio en intervalos de 10 minutos durante una hora contemplando al tiempo cero, cada alícuota fue adicionada a la mezcla considerando los volúmenes de KI y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}H_2O$ previamente descritos, completando un volumen final de 2 mL . Cabe destacar que, para obtener valores idóneos, se utilizó un factor de dilución con el fin de no sobrepasar la unidad de absorbancia. Cada mezcla se dejó reaccionar durante dos minutos de acuerdo con la metodología establecida por Palma-Goyes et al., 2014 [67], siendo analizada su respuesta en absorbancia a una longitud de onda fijada en 350 nm . Para llevar a cabo el análisis se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis Agilent, modelo Cary 5000.

7.6 Evaluaciones del sistema fotolítico.

7.6.1 Evaluación del sistema fotolítico por análisis yodométrico.

Se prepararon soluciones de 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$, de las que se adicionaron 500 mL dentro del reactor. Una lámpara de mercurio Pen Ray de 254 nm ($3300\ \mu\text{W cm}^{-2}$) fue colocada de forma concéntrica dentro del reactor, manteniendo el sistema en agitación constante durante el proceso fotolítico.

Para llevar a cabo el análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos de 0 a 60 minutos. Estas muestras se evaluaron conforme a lo que se describió en la sección 7.5.

7.6.2. Evaluación de la degradación fotolítica de CIP.

Se prepararon soluciones de 10 ppm de CIP (Ciprofloxacino, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$, de las que se adicionaron 500 mL dentro del reactor. Una lámpara de mercurio Pen Ray de 254 nm ($3300\ \mu\text{W cm}^{-2}$) fue colocada de forma concéntrica dentro del reactor, manteniendo el sistema en agitación constante durante el proceso fotolítico.

Para realizar los análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos de 0 a 60 minutos. Para ello, se realizó un barrido de longitud de onda de 400 a 200 nm , empleando una referencia de agua desionizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 5000.

7.7 Evaluaciones del sistema electroquímico.

7.7.1 Evaluación del sistema electrocatalítico por análisis yodométrico.

Se prepararon soluciones de 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y 0.1 M H₂SO₄, de las que se adicionaron 500 mL dentro del reactor. Se utilizó la configuración de celda de tres electrodos, empleando los DSAs (4 cm²) como WE, mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm²) y un SCE fueron utilizados como CE y RE, respectivamente. El sistema se mantuvo en agitación constante durante el proceso electrocatalítico.

Para llevar a cabo el análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos de 0 a 60 minutos. Estas muestras se evaluaron conforme a lo que se describió en la sección 7.5.

7.7.2 Evaluación de la degradación electrocatalítica de CIP.

Se prepararon soluciones de 10 ppm de CIP, 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y 0.1 M H₂SO₄, de las que se adicionaron 500 mL dentro del reactor. Se utilizó la configuración de celda de tres electrodos, empleando los DSAs (4 cm²) como WE, mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm²) y un SCE (0.242V vs SHE) fueron utilizados como CE y RE, respectivamente. El sistema se mantuvo en agitación constante durante el proceso electrocatalítico.

Para realizar los análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos durante una hora, en las que se contempló al tiempo cero. Para ello, se realizó un barrido de longitud de onda de 400 a 200 nm, empleando una referencia de agua desionizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 5000.

7.8 Evaluaciones del sistema electroquímico foto-asistido.

7.8.1 Evaluación del sistema electrocatalítico foto-asistido por análisis yodométrico.

Se prepararon soluciones de 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y H₂SO₄, de las que se adicionaron 50 ó 500 mL dentro del reactor. Se utilizó la configuración de celda de tres electrodos, empleando los DSAs (4 cm²) como WE, mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm²) y un SCE (0.242V vs SHE) fueron utilizados como CE y RE, respectivamente, en conjunto se adicionó una lámpara de mercurio Pen Ray de 254 nm (3300 μW cm⁻²), colocada de forma concéntrica dentro del reactor. El sistema fue mantenido en agitación constante a lo largo el proceso.

Para llevar a cabo el análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos de 0 a 60 minutos. Estas muestras se evaluaron conforme a lo que se describió en la sección 7.5.

7.8.2 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.

Se prepararon soluciones de 10 ppm de CIP, 0.05 M NaCl ajustadas a pH 6 con 0.1 M NaOH y H₂SO₄, de las que se adicionaron 500 mL dentro del reactor. Se utilizó la configuración de celda de tres electrodos, empleando al DSA de IrO₂/Ti (4 cm²) como WE, mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm²) y un SCE (0.242V vs SHE) fueron utilizados como CE y RE, respectivamente, en conjunto se adicionó una lámpara de mercurio Pen Ray de 254 nm (3300 μW cm⁻²), colocada de forma concéntrica dentro del reactor. El sistema fue mantenido en agitación constante a lo largo el proceso.

Para realizar los análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos de 0 a 60 minutos. Para ello, se realizó un barrido de longitud de onda de 400 a 200 nm, empleando una referencia de agua desionizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 5000.

7.9 Sistema electrolítico foto-asistido para evaluación de la influencia del pH y densidad de corriente.

Se prepararon soluciones de 20 ppm de CIP, 0.05 M NaCl ajustadas a pH 3, 6 y 9 utilizando 0.01 M NaOH y 0.01 M H₂SO₄, de las que se adicionaron 250 mL dentro del reactor. Se utilizó la configuración de celda de tres electrodos, empleando al DSA de IrO₂/Ti (4 cm²) como WE, mientras un electrodo de acero inoxidable (4 cm²) y un SCE (0.242V vs SHE) fueron utilizados como CE y RE, respectivamente, en conjunto, se adicionó una lámpara de mercurio Pen Ray de 254 nm (3300 μW cm⁻²), colocada de forma concéntrica dentro del reactor, el sistema fue mantenido en agitación constante durante el proceso.

Para realizar los análisis, se recolectaron alícuotas de 2 mL en intervalos de 10 minutos durante una hora, en las que se contempló al tiempo cero. Para ello, se realizó un barrido de longitud de onda de 400 a 200 nm, empleando una referencia de agua desionizada mediante un espectrofotómetro UV-Vis Agilent, modelo Cary 5000. Complementariamente, el caso de TOC las alícuotas de 9 mL se extrajeron

en intervalos de 30 minutos contemplando el tiempo 0, mientras que por HPLC las alícuotas se tomaron en volúmenes de 1.5 mL a los minutos 0, 5, 10, 20, 40 y 60.

7.10 Evaluación por cromatografía de líquidos de alta resolución.

7.10.1 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.

Se preparó una solución en relación 85:15 V/V de agua acidificada con CH_2O_2 (Ácido fórmico, Karal, $\geq 95\%$) a pH 2.7 y C_2H_3N (Acetonitrilo o ACN, Karal, $\geq 99.5\%$). Posteriormente, la mezcla pasó por un sistema de filtración conectado a una bomba de vacío. Al finalizar, la solución fue desgasificada por un baño ultrasónico durante un periodo de 20 minutos.

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución Perkin Elmer modelo S200, el equipo se mantuvo operando a flujo constante de 1 mL min^{-1} de la solución 85/15 a través de una columna YMC (150 mm de longitud x 4.6 mm de diámetro y tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m}$), elementos que fueron utilizados como fase móvil y fase estacionara, respectivamente. Simultáneamente, la lámpara UV-Vis incorporada al equipo se mantuvo en una longitud de onda de 277 nm, longitud a la que absorbe con mayor intensidad el CIP. Las condiciones de análisis para cada muestra fueron un periodo de análisis de 10 minutos y una sustracción de $30\ \mu\text{L}$ por medio de un automuestreador.

Previo al análisis de muestras, se montó una curva de calibración de CIP para determinar los tiempos de retención de los compuestos e intensidades de las muestras, éstas últimas variaron en concentraciones de 2.5 a 20 ppm en intervalos de 2.5 ppm. Estos datos fueron utilizados para poder compararse con los cromatogramas de cada muestra.

7.10.2 Evaluación de la producción electrocatalítica foto-asistida de ácidos orgánicos.

Se preparó una solución buffer de KH_2PO_4 (Fosfato de potasio monobásico, Sigma-Aldrich, ≥ 99.0) en una concentración de 25 mM, esta fue ajustada a pH 2.5 con H_3PO_4 (Ácido fosfórico, J.T. Baker, ≥ 98.0). Posteriormente, la mezcla pasó por un sistema de filtración conectado a una bomba de vacío. Al finalizar, la solución fue desgasificada por un baño ultrasónico durante un periodo de 20 minutos.

Se utilizó el cromatógrafo de líquidos de alta resolución previamente descrito, aunque, en este caso se utilizaron condiciones de flujo de 0.8 mL min^{-1} de solución buffer, la cual pasó por medio de una columna *Prevail de ácidos orgánicos* (150 mm de longitud x 4.6 mm de diámetro y tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$), elementos que fueron utilizados como fase móvil y fase estacionara, respectivamente. Simultáneamente, la lámpara UV-Vis incorporada al equipo se mantuvo en una longitud de onda de 210 nm, longitud a la que absorben ácidos como el oxálico, maleico, fórmico, entre otros, aunque a un tiempo de retención distinto. Las condiciones de análisis para cada muestra fueron un periodo de análisis de 5 minutos y una sustracción de $30 \mu\text{L}$ por medio de un automuestrador.

Previo al análisis de las muestras se montaron curvas de calibración de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ y CH_2O_2 (Ácido fórmico, Karal, $\geq 95\%$) para determinar los tiempos de retención e intensidades de los compuestos, estas últimas variaron en concentraciones de 30, 50, 100, 150, 200 y 250 ppm. Estos datos fueron utilizados para poder compararse con los cromatogramas de cada muestra.

7.11 Evaluación por carbono orgánico total.

Para realizar esta evaluación, se utilizó un equipo de carbono orgánico total marca Shimadzu modelo TOC-L. Sin embargo, previo a su utilización se realizaron curvas de calibración, dichas curvas consistieron en la determinación de carbono orgánico total y carbono inorgánico. Para la medición de carbono total se realizó una curva de calibración a partir de una solución de 100 ppm de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (Ftalato ácido de potasio Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), el reactivo fue sometido a una temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener peso constante, de éste se añadió 0.05316 g a un matraz de aforo de 250 mL . Por otra parte, para la curva de calibración de carbono inorgánico, se partió de 0.110305 g de Na_2CO_3 (Carbonato de sodio anhidro, Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) previamente calentado a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos y, enfriado en desecador. Posteriormente, se añadió 0.087425 g de NaHCO_3 (Bicarbonato de sodio anhidro, Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), ambos reactivos se incorporaron a un matraz de aforo de 250 mL .

Todo material involucrado en análisis de TOC, tanto para soluciones madre, como alícuotas, se sumergieron en soluciones de $5\% \text{ V/V}$ de HNO_3 (Ácido nítrico, Karal, $\geq 68.0\%$) y agua desionizada, posteriormente los materiales fueron sonicados en agua desionizada por 10 minutos. Este equipo se mantuvo en operación al aplicar una presión de aire constante de $200 \text{ kPa} \pm 10$.

8. Resultados y discusión.

8.1 Análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) y térmico-diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis).

Primeramente, se realizaron las soluciones precursoras descritas en la sección 7.1 de la metodología experimental, estas soluciones fueron evaluadas por ensayos de TGA y DTA, mismas que se caracterizaron en un equipo TGA STD Q600 de forma dinámica, para ello se incrementó la temperatura del horno partiendo de temperatura ambiente hasta alcanzar 550 °C sobre las soluciones precursoras (apéndice A.1). Las Figuras 8.1a-c muestran las curvas de TGA tomando en consideración la pérdida en peso representada en el eje de las ordenadas, respecto a la variación de la temperatura dentro del horno. Los procesos que tomaron lugar son procesos de descomposición multicomponente relacionados a los contenidos de agua, etilenglicol y ácido cítrico que formaron parte de la solución precursora. Asimismo, por medio del análisis diferencial, se definieron los intervalos de temperatura en los que se llevan a cabo las pérdidas; primeramente, alrededor de 80 °C se observó la evaporación del agua en la que se diluyó la sal precursora; posteriormente, se apreció la evaporación del solvente en temperaturas cercanas a 155 °C y; finalmente, se percibió la descomposición del ácido cítrico a 310 °C. Este análisis fue utilizado para designar las condiciones de temperatura en que se realizaría el recubrimiento dentro del método Pechini para la evaporación del solvente. Debido a las desviaciones de temperatura, se decidió imponer 185 °C en la que se garantizó la evaporación del solvente a tiempos más cortos.

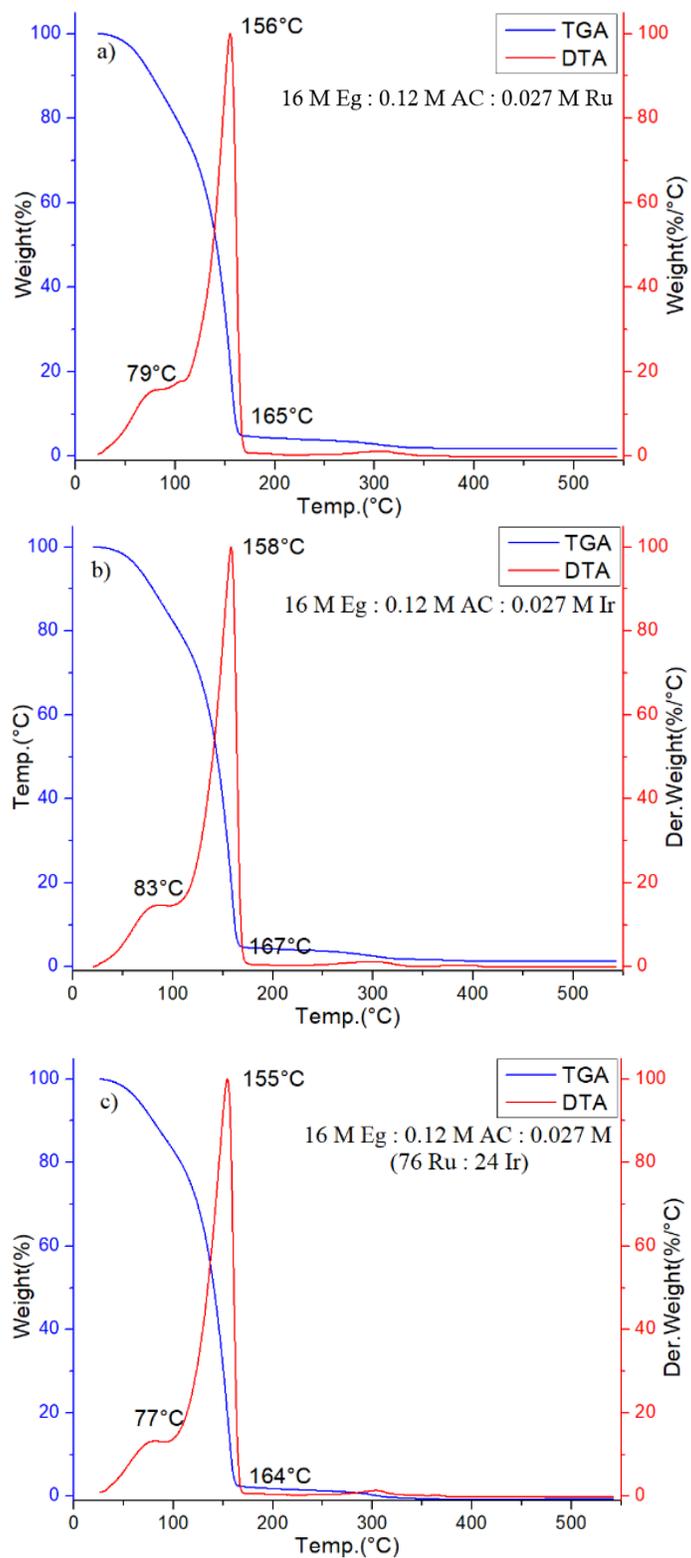


Figura 8.1. Análisis TGA-DTA de las soluciones precursoras de: a) Rutenio; b) Iridio; c) Rutenio-Iridio.

8.2 Caracterización por SEM.

Las micrografías fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss SUPRA 55-VP con haz de emisión de campo, así como detectores para electrones retrodispersos y secundarios (apéndice A.2), acoplado a un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, Energy Dispersive X-ray analysis). Las muestras fueron adheridas con cinta de carbono a un portamuestras conocido como “stub” dentro del microscopio, la cámara donde se colocaron se mantuvo en condiciones de vacío. Los puntos analizados correspondieron en al menos dos áreas distintas sobre la misma muestra.

Las Figuras 8.2.1a-c muestran las micrografías de superficies sobre las placas de RuO_2/Ti a magnificaciones de 10,000, 20,000 y 50,000 aumentos (X) por electrones secundarios (SE). Éstas permiten apreciar que la morfología de los depósitos no es uniforme, debido a que se observaron clústers, grietas, poros y áreas relativamente planas, estos resultados son consistentes con lo informado por Malpass et al., 2006 [68], Palma-Goyes et al., 2016 [69], Rodríguez et al., 2016 [70] y Perea et al., 2019 [71], quienes sintetizaron electrodos por el mismo método de síntesis. En contraste, al compararse con las superficies de IrO_2/Ti y $RuO_2 - IrO_2/Ti$, en las Figuras 8.2.3 y 8.2.4, respectivamente, puede distinguirse que el electrodo de IrO_2/Ti presenta una mayor contribución de áreas planas con ciertos agrietamientos, se aprecia además, que las áreas planas fueron disminuidas al introducir rutenio dentro de la matriz y, como consecuencia pudiera asociarse un aumento en la rugosidad. Sin embargo, al comparar estos resultados con los de Perea et al., 2019 [71], la superficie varía considerablemente, lo que es indicativo de un control mínimo de la morfología superficial. Sin embargo, esta morfología es descrita en la literatura como “mud-crack” [9,13,72] debido al agrietamiento realizado por la evaporación del solvente al incrementar de temperatura [73]. Por otra parte, acorde a Moradi et al., 2014 [74], Rodríguez et al., 2014 [75] y Liu et al., 2019 [76] este tipo de morfología presenta dos tipos de superficie, una interna conformada por poros y grietas, así como una externa que es el área expuesta al electrolito. De esta forma, al llevarse a cabo las reacciones de oxidación sobre la superficie del electrodo, tanto los poros y grietas serán inactivados debido a la presencia de burbujas y, por lo tanto, sólo los clústers y áreas planas actuarán como áreas activas para la reacción de oxidación.

Asimismo, las micrografías exhibidas en las Figuras 8.2.2b y 8.2.3d-f realizadas por medio de electrones retrodispersos, se observó que el área analizada no muestra evidencia de otros elementos sobre el electrodo. Cuando el haz interacciona con los electrones de los átomos, se libera de la superficie radiación del tipo inelástico, esta se encuentra relacionada con el número atómico del átomo que ha ocasionado su dispersión, por lo que en caso de existir impurezas se podrían distinguir a partir del

contraste de la imagen. Por lo anterior, no posible identificar uniformidad en las micrografías obtenidas de los electrodos de RuO_2/Ti y IrO_2/Ti , lo que podría sugerir una alta pureza de los depósitos, así como un alto grado en la distribución elemental de los metales de transición.

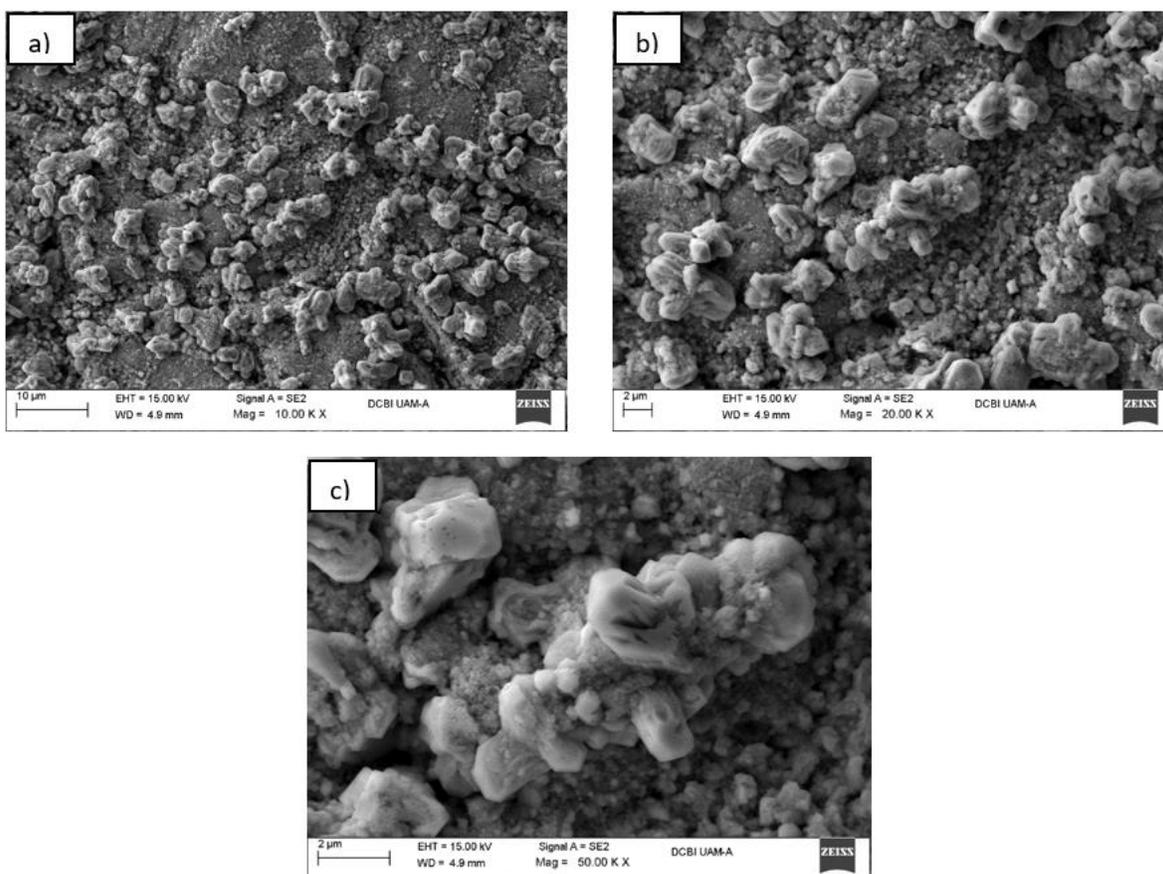


Figura 8.2.1. Micrografías de RuO_2/Ti obtenidas por el detector de electrones secundarios a las magnificaciones indicadas en las figuras.

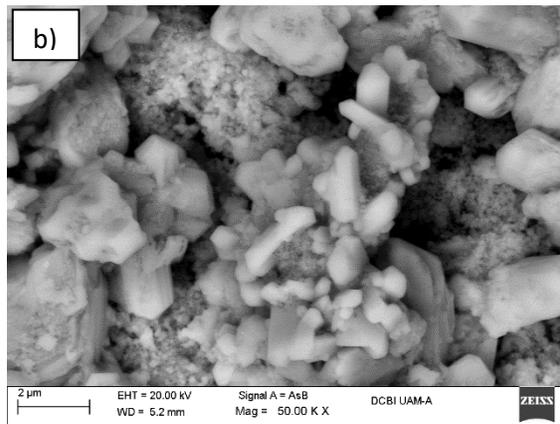
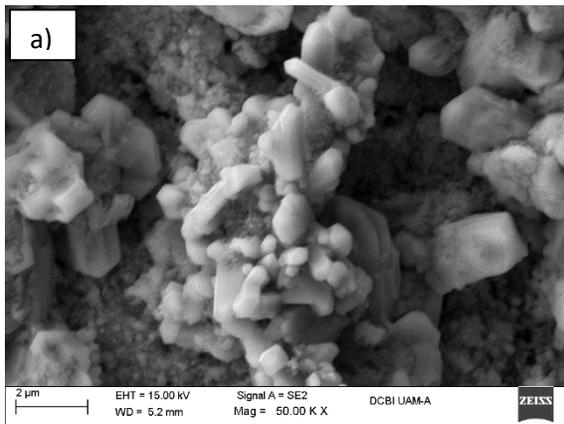
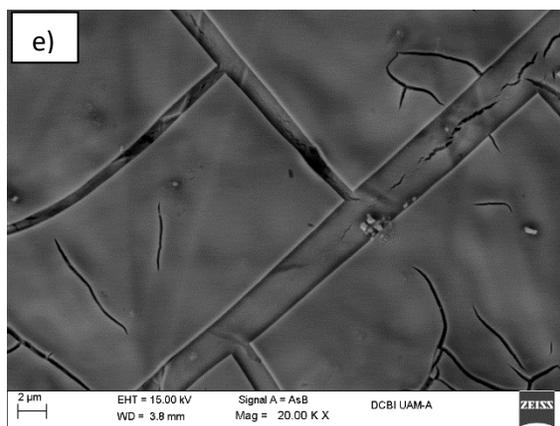
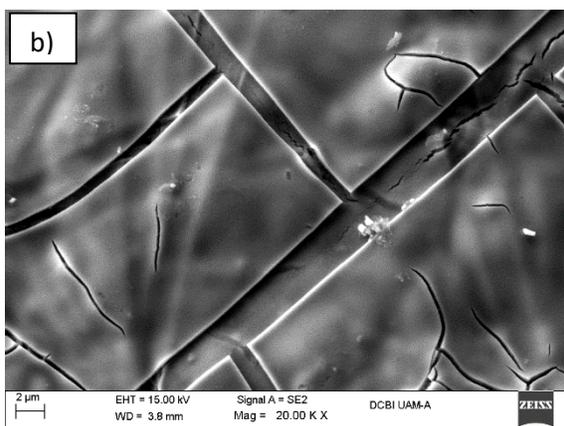
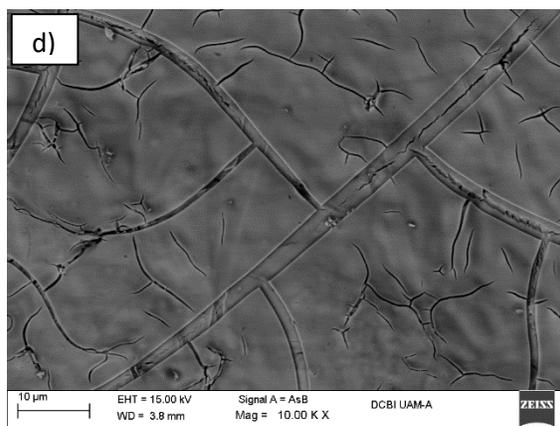
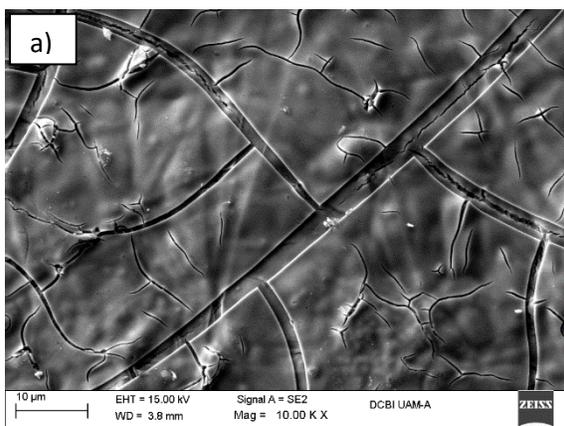


Figura 8.2.2. Micrografías a las magnificaciones indicadas en la figura de RuO_2/Ti :
 a) detector de electrones secundarios (SE); b) detector de electrones retrodispersos (AsB).



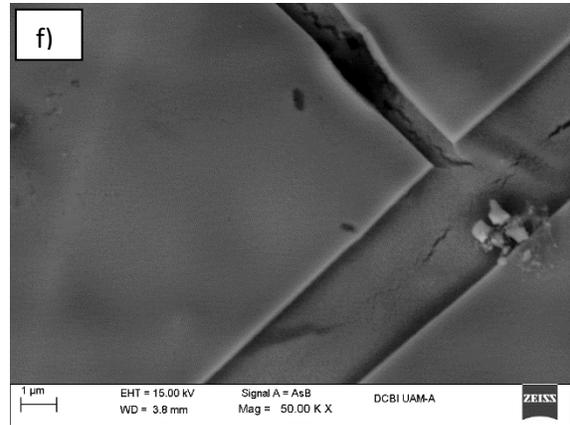
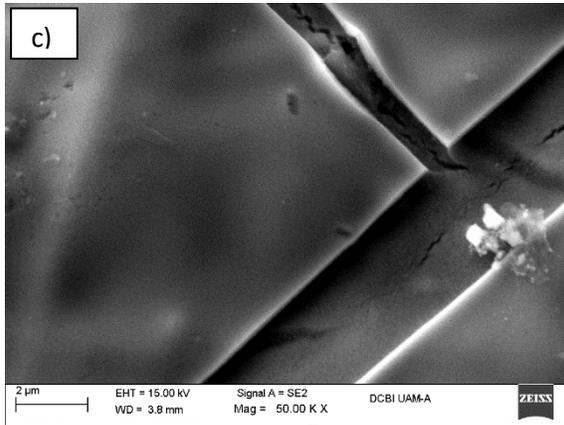


Figura 8.2.3. Micrografías de IrO_2/Ti a las magnificaciones indicadas en las figuras: a-c) detector SE; d-f) detector AsB.

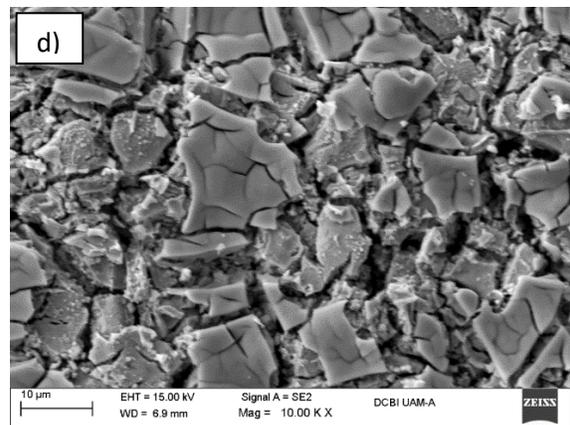
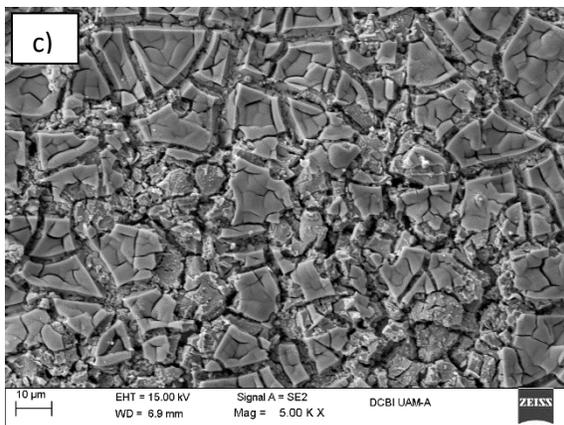
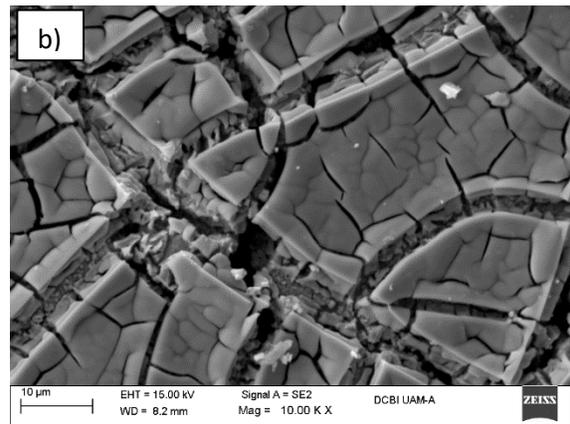
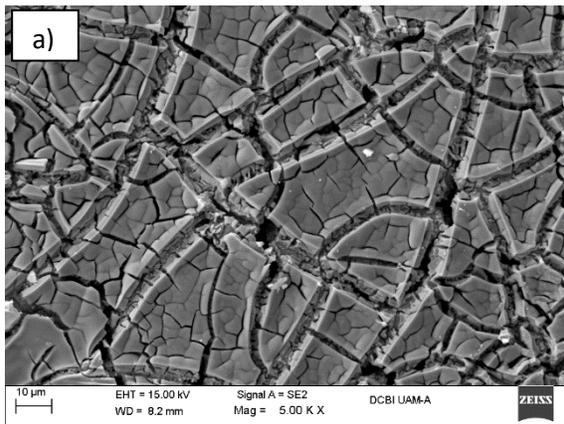


Figura 8.2.4. Micrografías de $RuO_2 - IrO_2/Ti$ por SE a magnificaciones indicadas.

8.3 Caracterización por EDS.

Al realizar el análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, EDS, por sus siglas en inglés (apéndice A.3), sobre las muestras, éstas emitieron radiaciones características relacionadas a los átomos de oxígeno, rutenio, iridio y titanio que conformaron la muestra. Estos espectros son mostrados en las Figuras 8.3.1-3a. Asimismo, por medio del método de mapeo químico sobre un área de 80 x 80 μm , se observó la dispersión elemental de las placas de RuO_2/Ti (Figura 8.3.4a-b), IrO_2/Ti (Figura 8.3.4c-d) y $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2/\text{Ti}$ (Figura 8.3.4e-g); como se previó en las micrografías por electrones retrodispersos previamente discutidas, 8.2.2b y 8.2.3d-f, la distribución elemental obtenida fue uniforme sobre la superficie. Algunos mapeos químicos previamente informados por Palma-Goyes et al., 2016 [69] y Rodríguez et al., 2016 [70] indican que es una consecuencia inherente del método de síntesis. Además, se determinaron los porcentajes atómicos y en peso de los elementos señalados en las Tablas 8.3.1, 8.3.2 y 8.3.3 para las placas de RuO_2/Ti , IrO_2/Ti y $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2/\text{Ti}$, respectivamente. En esta última, se observa otra propiedad relacionada con el método de síntesis, la cual consiste en que las mezclas de diversos elementos conservan una relación estequiométrica.

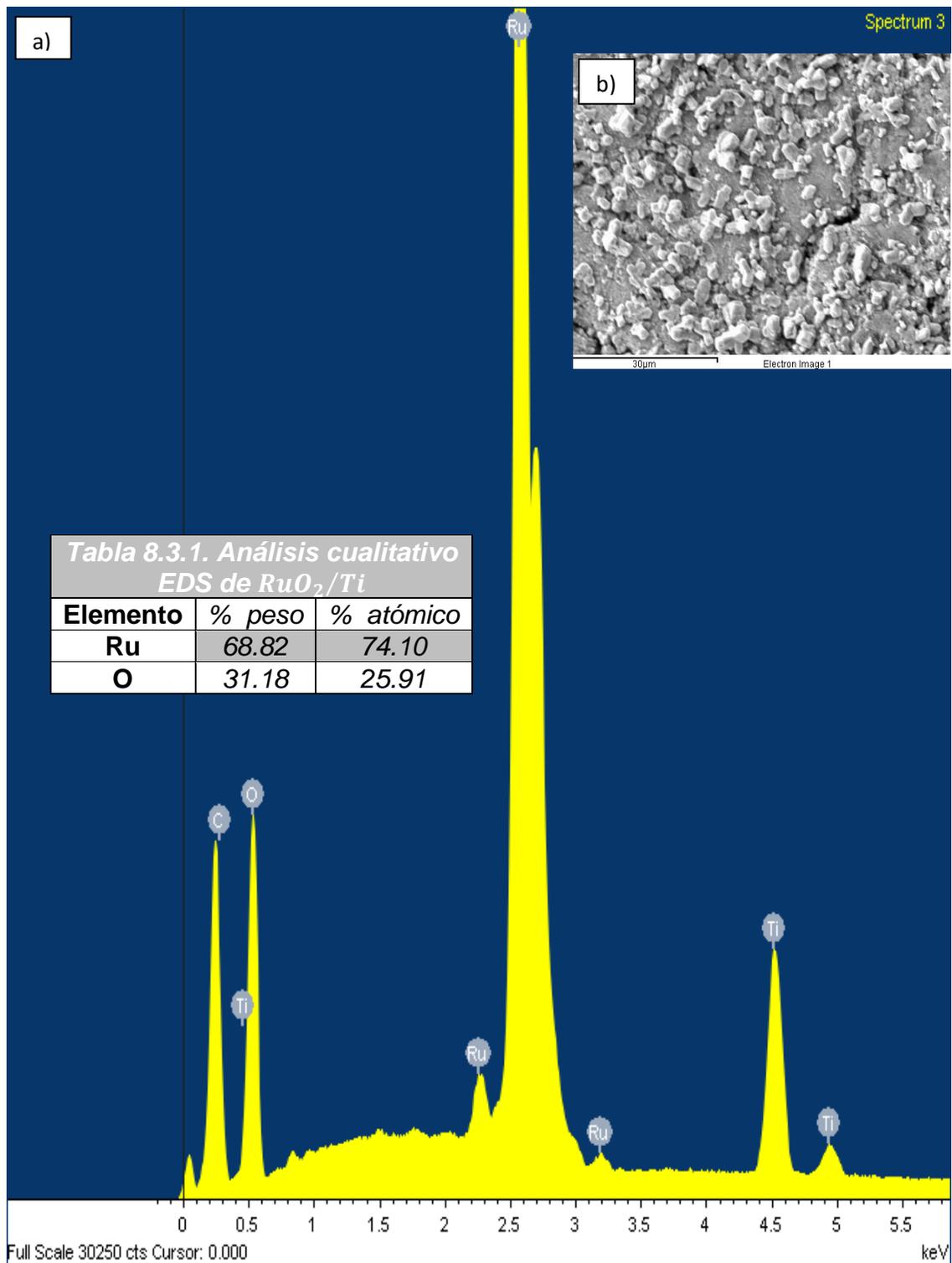


Figura 8.3.1. Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X de electrodo de RuO₂: a) Espectro de energía dispersiva de rayos X; b) superficie analizada.

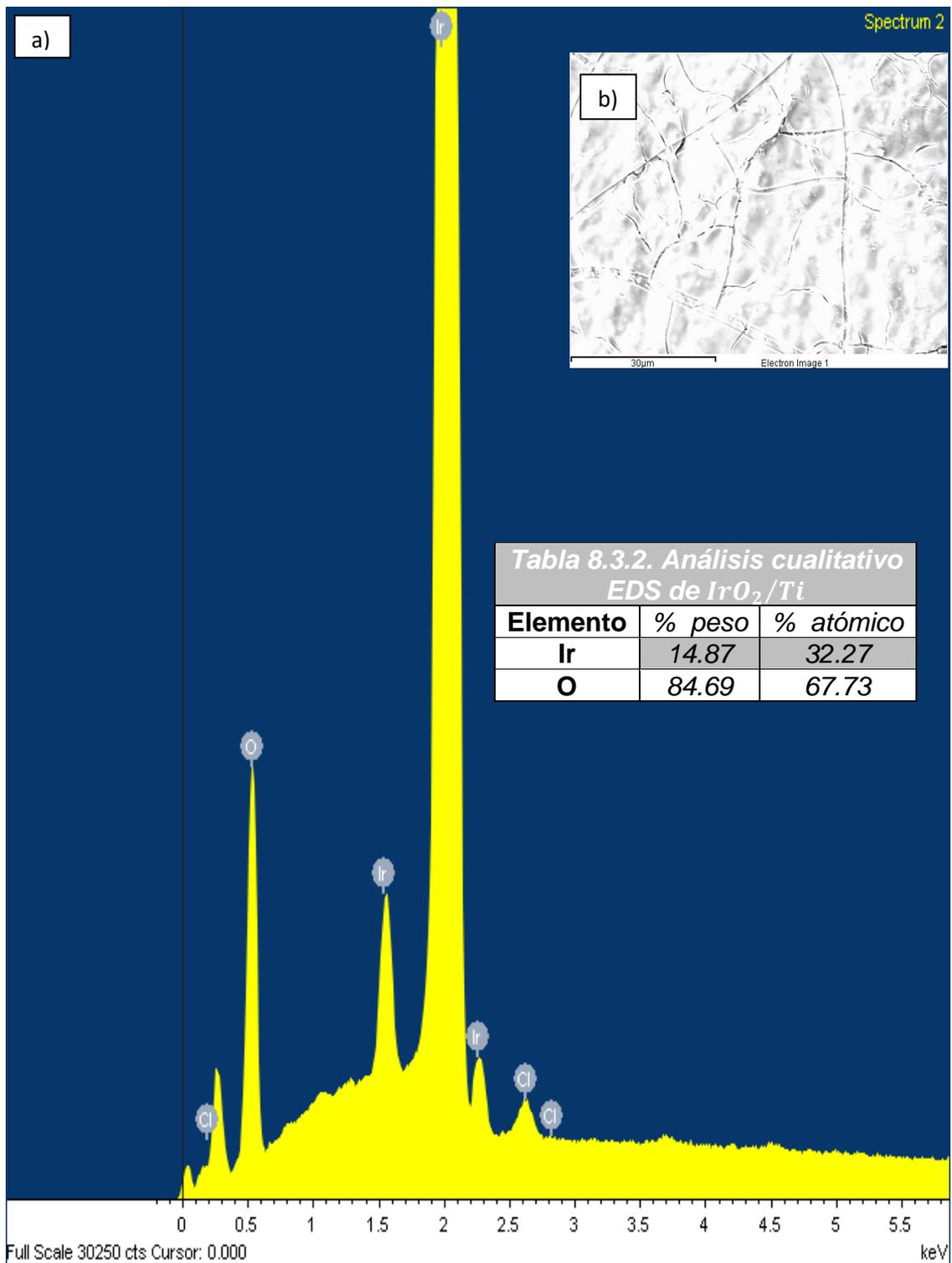


Figura 8.3.2. Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X de electrodo de IrO₂/Ti: a) Espectro de energía dispersiva de rayos X; b) superficie analizada.

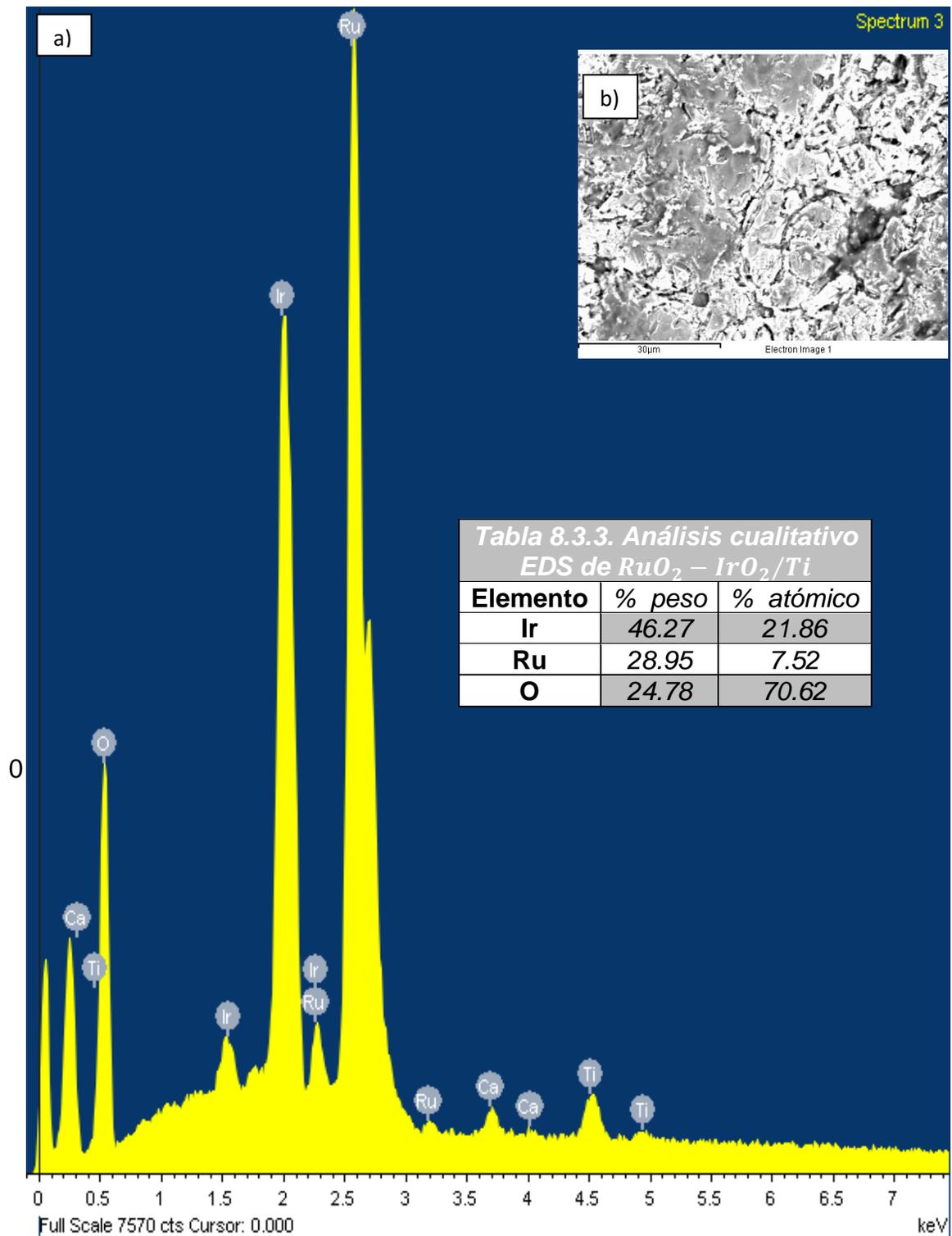
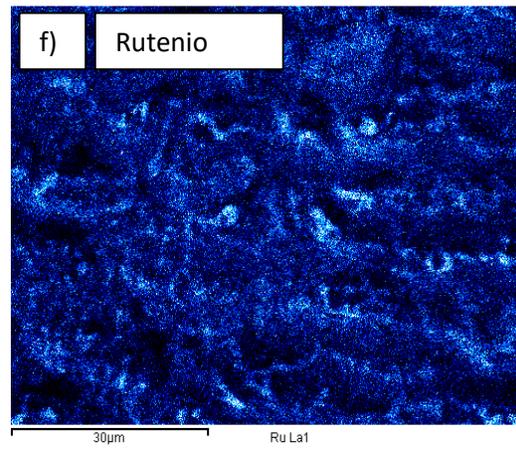
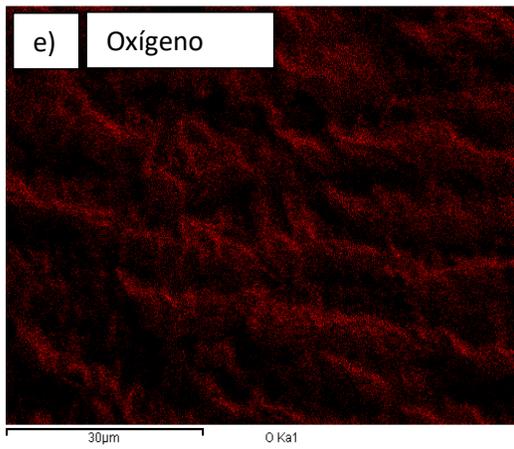
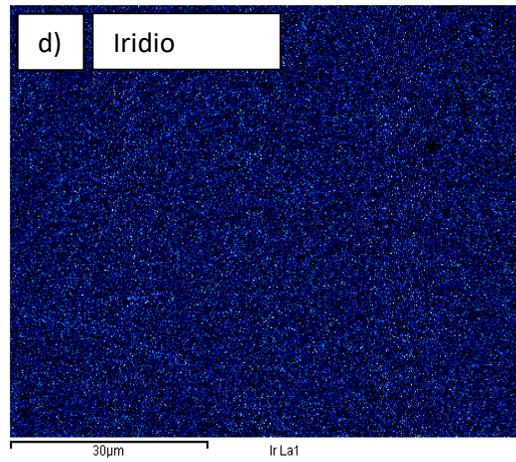
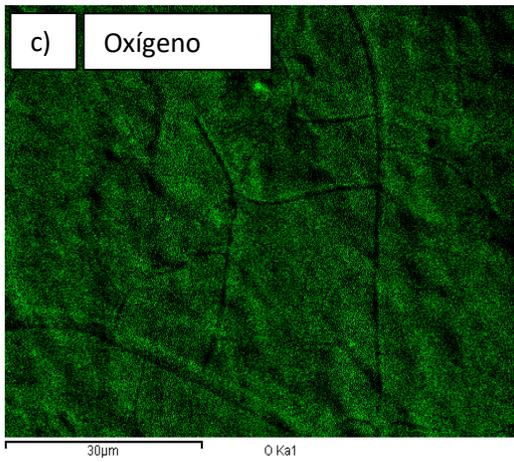
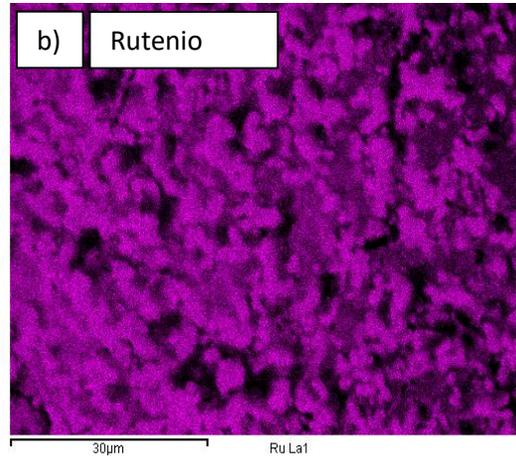
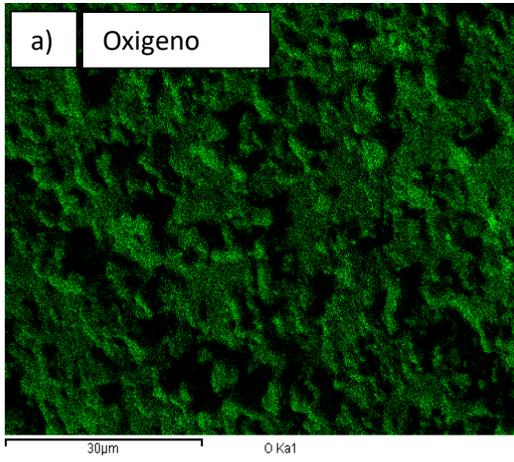


Figura 8.3.3. Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X de electrodo de $RuO_2 - IrO_2/Ti$: a) Espectro de energía dispersiva de rayos X; b) superficie analizada.



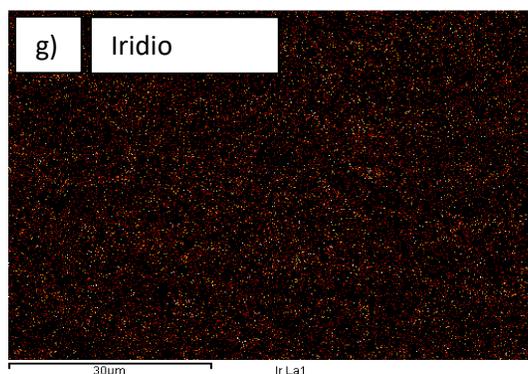


Figura 8.3.4. Mapeo elemental por EDS de electrodos de a-b) RuO_2/Ti , c-d) IrO_2/Ti y e-g) $RuO_2 - IrO_2/Ti$.

8.4 Caracterización por XRD.

La técnica de XRD) es útil para la determinación de la estructura cristalina de los materiales (apéndice A.4). Así mismo, la radiación utilizada en la técnica fue aportada por un ánodo de cobre con radiación $k\alpha$ de 1.542 \AA , en configuración Bragg-Brentano en ángulos de dispersión de 25 a 60 grados, para analizar los electrodos sintetizados utilizando un difractómetro Panalytical X' Pro. Las fases cristalinas fueron determinadas a partir de la base de datos de estructura cristalina inorgánica (ICSD, Inorganic Crystal Structure Database).

Los resultados del análisis se aprecian en las Figuras 2.4.1.1a, 2.4.1.1b y 2.4.1.1c, correspondientes a los difractogramas obtenidos para las placas de RuO_2/Ti , IrO_2/Ti y $RuO_2 - IrO_2/Ti$, respectivamente. Particularmente, en el difractograma de la Figura 8.4.1a, se muestran máximos de difracción asociados al RuO_2 , obtenidos en posiciones cercanas a 28 grados, la cual corresponde al plano cristalino (110), mientras que, los máximos cercanos a 35 grados muestran un traslape de los planos (011) y (121). Estos máximos corresponden a la fase rutilo del RuO_2 , que conserva una estructura ortorrómbica.

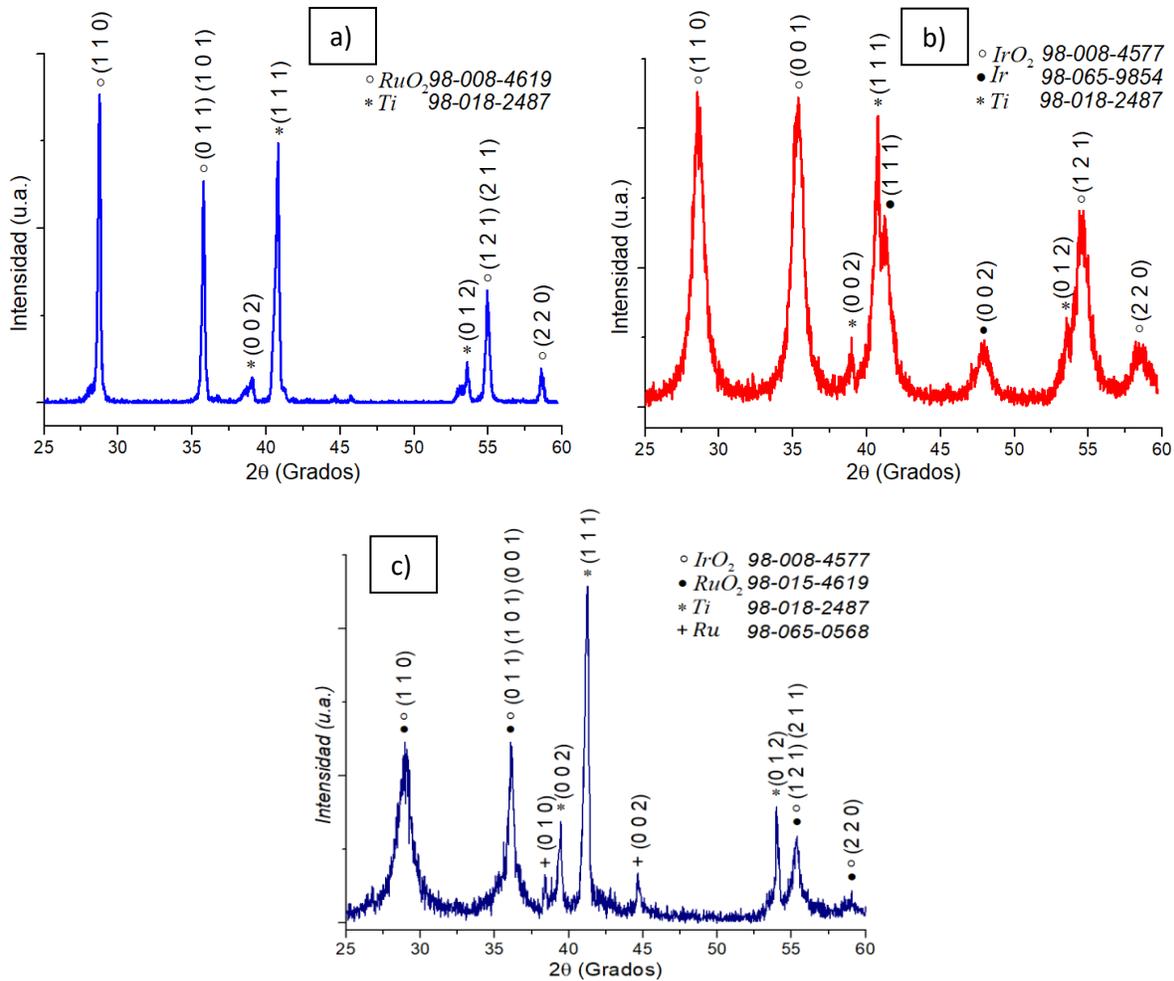


Figura 8.4.1. Difractogramas de los electrodos sintetizados por Pechini: a) RuO_2/Ti ; b) IrO_2/Ti ; c) $RuO_2 - IrO_2/Ti$.

Respecto a los resultados para la placa de IrO_2/Ti , se puede observar una concordancia con los ángulos de difracción que fueron obtenidos previamente para la placa de RuO_2/Ti , esto sucede debido a que la estructura cristalina del IrO_2 también es fase rutilo y, sus variaciones respecto a los máximos de difracción del RuO_2 acorde a lo descrito en las cartas cristalográficas varían ligeramente. Los planos cristalinos característicos del IrO_2 son (110) , (001) y (121) , los cuales se muestran en ángulos de difracción cercanos a 28, 35 y 54 grados, respectivamente. Por añadidura, nótese que en comparación con el difractograma de RuO_2/Ti , el grado de cristalinidad difiere considerablemente a pesar de que se mantuvieron las mismas condiciones de síntesis. Asimismo, el material mostró máximos de difracción en las posiciones cercanas a 41 y 47 grados, relacionándose con los planos cristalinos (111) y (002) , respectivamente, correspondientes a iridio metálico. Esto puede sugerir que, para incrementar la conversión hacia IrO_2 , además de una cristalinidad más definida, se requiere aumentar el tiempo de tratamiento térmico,

donde el oxígeno difunda dentro de la red cristalina y permita su ordenamiento, como indicaron Musić et al., 2003 [77], quienes realizaron evaluaciones a distintas temperaturas para la formación de IrO_2 a partir de acetilacetato de iridio. La preferencia sobre operar a mayores tiempos en lugar de mayores temperaturas para la calcinación, se debe a la prevención del crecimiento de una capa de óxido de titanio, la cual actuaría como barrera de energía al aumentar la resistencia a la transferencia de electrones entre el sustrato y el depósito, como dan a conocer Vercesi et al., 1991 [11]. Alibek et al., 2020 [78] obtuvieron una cristalinidad superior debido a que se contemplaron ciclos de 15 minutos para la formación de IrO_2 con un flujo de oxígeno, además de 2 horas de tratamiento térmico a 550 °C con una rampa de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, lo que favoreció la cristalización de la fase de IrO_2 . Sin embargo, en un estudio realizado por Audichon et al., 2016 [79] donde se realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de iridio y rutenio, se indicó que el ancho de los picos obtenidos en los difractogramas, está relacionado con la presencia de partículas de iridio más pequeñas que las de rutenio sobre la superficie, esto se realizó mediante la utilización de la ecuación de Scherrer.

Finalmente, al analizar los resultados de la muestra que contiene la mezcla [75:25] entre el rutenio y el iridio (Figura 8.4.1c), no es posible distinguir entre los máximos de difracción de cada uno de los óxidos con exactitud, dado que, como se comentó anteriormente difractan en ángulos relativamente cercanos, estos difractogramas han sido previamente informados por Perea et al., 2019 [71] y Liu et al., 2018 [80]. De forma complementaria, aunque ambos óxidos se encuentran en fase de rutilo y no es posible distinguir entre ambas fases, se puede apreciar que el grado de cristalinidad es similar al que se obtuvo previamente por el óxido de iridio, lo cual sugiere que el iridio requiere de mayor tiempo de calcinación para difundir el oxígeno y ordenar la red cristalina. Aunque, como en el caso anterior se apreciaron máximos de difracción relacionados a fases metálicas, sin embargo, en este caso correspondieron al rutenio en lugar del iridio.

8.5 Caracterización por voltamperometría cíclica.

Previamente se destacó que los DSAs poseen la capacidad de degradar compuestos orgánicos. Esto es llevado a cabo gracias a la transferencia de electrones que ocurre directamente entre la superficie del electrodo y el contaminante o, de forma indirecta por especies oxidantes que han sido electrogeneradas, que actúan como intermediarios para llevar a cabo la degradación. Con motivo de elucidar esta generación de especies, los electrodos se han evaluado en medios de 0.05 M NaCl ó $0.05\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, para ello se ensambló una celda electroquímica sin agitación, descrita en la metodología experimental ubicada en la sección 7.4. Ambos medios fueron utilizados para llevar a cabo la caracterización de los DSAs. Es conocido que las reacciones de evolución de oxígeno y cloro, ocurren en potenciales similares al emplear DSAs como ánodos, pues la reacción de evolución de oxígeno ocurre a potenciales alrededor de $1.2 - 1.29\text{ V vs SHE}$, mientras que para las especies de cloro activo, se requiere alcanzar los potenciales de 1.36 V vs SHE , $1.49 - 1.63\text{ V vs SHE}$ y $0.42 - 0.89\text{ V vs SHE}$ para Cl_2/Cl^- , HOCl/Cl^- y OCl^-/Cl^- , respectivamente, según Jojoa-Sierra, et al., 2017 [7] y Palma-Goyes et al., 2015 [73].

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para la evaluación de las especies oxidantes. Primeramente, se aplicó un barrido de 20 mV s^{-1} partiendo del potencial de circuito abierto en dirección a un potencial de oxidación de 1.6 V vs SCE . Una vez alcanzado este potencial, la dirección del barrido fue invertida en sentido catódico hacia -0.5 V vs SCE , para posteriormente finalizar en el punto inicial (apéndice A.5). La Figura 8.5.1a muestra la evaluación del sistema en un medio de cloruros; es posible apreciar curvas durante el proceso de reducción de los electrodos justo después del proceso de oxidación en potenciales cercanos a 1 V vs SCE . Palma-Goyes et al., 2016 [37], ha atribuido estos procesos en relación a la reducción de especies de cloro activo formados en el barrido en dirección anódica y, posteriormente reducidos en la superficie. Por el contrario, el estudio realizado en medio de sulfatos, Figura 8.5.1b, no mostró la presencia de ninguna especie en las mismas condiciones que el proceso anterior. Además, se observa entre ambos voltamperogramas, que la corriente incrementa a potenciales ligeramente más bajos, la cual puede ser asociada a la reacción de evolución de cloro, mientras que la reacción de evolución de oxígeno sucede a un potencial más anódico, aunque podría también asociarse a una mayor conductividad en el electrolito por parte de los iones cloruro disueltos, sobre la de los iones sulfato debido a la fuerza iónica. Una vez definido lo anterior, también se puede notar comparando los voltamperogramas de ambos medios, que en medio de sulfatos el electrodo que presentó la mayor densidad de corriente fue el de $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2/\text{Ti}$, lo que podría estar asociado mayormente a la evolución de oxígeno en ambos medios. Asimismo, el electrodo de IrO_2/Ti presentó menor densidad de corriente que el electrodo de $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2/\text{Ti}$, mientras que el electrodo de RuO_2/Ti se posicionó como el

electrodo con menor densidad de corriente entre los tres electrodos evaluados, lo cual es congruente al estudiar el medio con iones cloruro, debido a que la tendencia fue la misma. Sin embargo, aunque los DSAs mostraron ser activos para las reacciones de evolución de cloro activo y oxígeno, mediante la técnica empleada no fue posible definir la cantidad de especies oxidantes generadas por cada uno de los electrodos, por lo que se propuso realizar estudios complementarios.

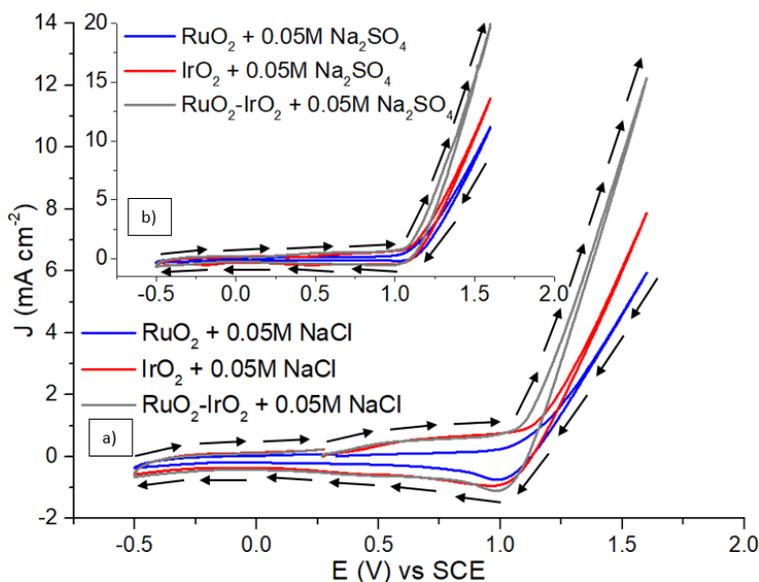


Figura 8.5.1. Voltamperogramas de electrodos de RuO_2/Ti , IrO_2/Ti $RuO_2 - IrO_2/Ti$ a pH 6 en a) $0.05 M NaCl$ y b) $0.05M Na_2SO_4$.

Por otra parte, Audichon et al., 2016 [79], al trabajar con un sistema similar, sugirieron que la actividad en relación con la morfología de los materiales, en mayor al cuando se muestran nanopartículas de iridio al exponer una mayor cantidad de sitios activos, dichas nanopartículas fueron determinadas por el FWHM (Full Width at Half Maximum) por los máximos de difracción, los cuales fueron más amplios en comparación con los máximos de difracción del electrodo de RuO_2/Ti , previamente discutidos en la sección 8.4.

En retrospectiva a los resultados de voltamperometría cíclica, además de presentarse las corrientes asociadas a las reacciones de evolución de cloro y oxígeno, los electrodos de IrO_2/Ti y $RuO_2 - IrO_2/Ti$, mostraron un comportamiento pseudo-capacitivo, ya que, acorde a lo reportado por Moradi et al., 2014 [74] y Liu et al., 2019 [76], las curvas ubicadas entre potenciales de $0.7 - 1.1 V vs SCE$ son atribuidas al par redox de $Ir(IV)/Ir(V)$.

8.6 Caracterización por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Una vez identificada la respuesta en corriente del sistema al variar los electrodos, se procedió a realizar los análisis del sistema con base en sus propiedades eléctricas. Para ello se restringió a estudiar el comportamiento del sistema en 0.05 M NaCl en condiciones de $pH\ 6$, aplicando potenciales donde ocurre la reacción de evolución de cloro, la metodología implementada se encuentra descrita en la sección 7.4, sin agitación. La espectroscopía de impedancia electroquímica hace uso de circuitos equivalentes para describir fenómenos que pueden ocurrir dentro del sistema (Ver apéndice A.6). En este caso, el sistema propuesto para analizar dichas propiedades se utilizó el modelo de circuito equivalente de Randles, Figura 8.6.1, representado por el circuito equivalente $(R_s, (R_{ct}, C_{dl}))$; donde R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa de la interfaz electrolito-electrodo. La propuesta de este circuito fue previamente utilizada por Palma-Goyes et al., 2016 [37] y Audichon, et al., 2016 [79], aunque en medios de H_2SO_4 para observar el comportamiento en la evolución de oxígeno. Para ajustar el modelo se hizo uso del software Z View. Adicionalmente, debido a la rugosidad y heterogeneidad superficial del material, en lugar de considerar un capacitor ideal, se utilizó un elemento de fase constante (CPE, Constant Phase Element). En la Tabla 8.6.1 se observan los resultados respecto a la resistencia de la solución (R_s), CPE asociado a la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) al aplicar potenciales desde 0.9 a 1.2 V vs SCE , donde se emplearon amplitudes de 10 mV partiendo de frecuencias de 1 MHz a 0.01 Hz con 10 puntos por década.

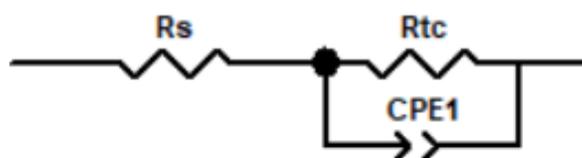
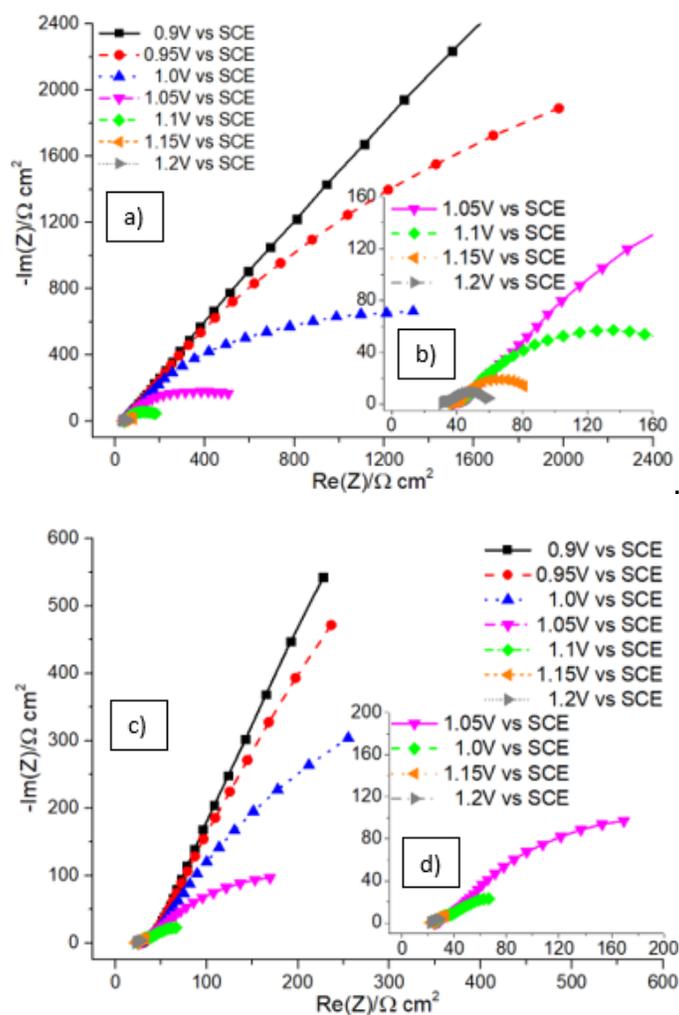


Figura 8.6.1. Circuito equivalente utilizado para ajuste de sistema DSAs en 0.05 M NaCl mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

Tabla 8.6.1 Valores obtenidos por ajustes de los espectros de espectroscopía de impedancia electroquímica para la los DSAs de RuO_2 , IrO_2 y $\text{RuO}_2 - \text{IrO}_2$ en 0.05 M NaCl a pH 6.

<i>E(V) vs SCE</i>	<i>RuO₂</i>			<i>IrO₂</i>			<i>RuO₂-IrO₂</i>		
	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE	$R_{tc}(\Omega \text{ cm}^2)$
0.9	11.9	6.6×10^{-3}	16653.5	11.6	6.3×10^{-2}	10684	7.9	2.6×10^{-2}	4028.5
0.95	14.2	8.2×10^{-3}	7598.7	12.1	6.9×10^{-2}	4837.3	8.6	3.3×10^{-2}	2133.9
1	15.7	1.0×10^{-2}	1551.9	11.4	7.6×10^{-2}	1870.7	9.5	5.3×10^{-2}	753.6
1.05	14.0	2.0×10^{-2}	443.7	10.1	3.8×10^{-1}	361.9	9.4	7.38×10^{-2}	153.8
1.1	11.7	1.2×10^{-2}	160.9	9.2	1.1×10^{-1}	92.2	8.0	8.0×10^{-2}	56.7
1.15	10.6	8.7×10^{-3}	42.4	6.4	2.1×10^{-2}	17.2	5.8	3.6×10^{-2}	16.4
1.2	10.0	9.1×10^{-3}	24.3	6.4	2.5×10^{-2}	15.8	5.8	2.2×10^{-2}	10.2

La Figura 8.6.2a-f muestra los resultados de las mediciones aplicando impedancia a través de los diagramas de Nyquist; se muestran semicírculos bien formados a pesar de que en algunos casos hay presencia de las reacciones de evolución de oxígeno y cloro. Los resultados se ajustaron de forma tal que se obtuvieron errores definidos por la χ^2 del orden de 10^{-3} , lo que representa un adecuado valor de ajuste. Tanto las Figuras 8.6.2a-f como la Tabla 8.6.1, exhiben que, al aumentar el potencial sobre los DSAs, la resistencia a la transferencia de carga disminuye; esto sugiere que la energía requerida para sobrepasar la barrera de activación es cada vez menor. Asimismo, de acuerdo con Palma-Goyes, et al., 2016 [37], se observó que las contribuciones resistivas (Z real) tienen magnitudes mayores a las capacitivas (Z imaginaria), lo que involucra que la velocidad en la oxidación del agua está limitada por la resistencia de la transferencia de carga.



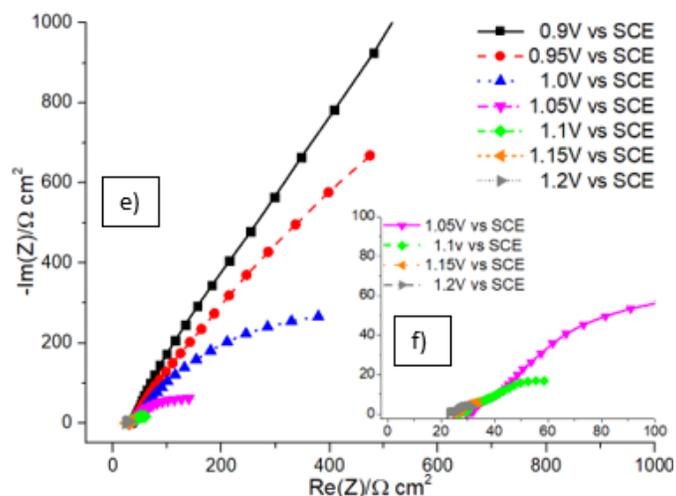


Figura 8.6.2. Análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica en potenciales de 0.9 a 1.2V en intervalos de 0.05V con señal sinusoidal de amplitud de 10 mV, de 1MHz a 0.01Hz con 10 puntos por década: a-b) RuO_2/Ti ; c-d) IrO_2/Ti ; e-f) $RuO_2 - IrO_2/Ti$.

De acuerdo con los resultados de voltamperometría cíclica previamente mostrados, puede notarse que la resistencia a la transferencia de carga respecto a los DSAs visualizados en los espectros de impedancia, aumenta de forma respectiva a $IrO_2/Ti \ll RuO_2 - IrO_2/Ti \ll RuO_2/Ti$, comportamiento acorde con lo esperado, pues el electrodo de RuO_2/Ti fue quien presentó menor corriente a las mismas condiciones que los demás DSAs. Tanto el RuO_2 y el IrO_2 son materiales activos a la evolución de oxígeno, nótese que la incorporación de iridio disminuye la resistencia a la transferencia de carga en el sistema, los electrodos de IrO_2/Ti han sido catalogados como los óxidos metálicos más estables en la evolución de oxígeno por autores como R. Kotz et al., 1983 [81] y Audichon et al., 2016 [79].

8.7 Evaluación de especies oxidantes por análisis yodométrico.

El método yodométrico es una titulación directa que utiliza una especie de yoduro de potasio, la cual reacciona con un analito; en este caso, el analito es una alícuota que fue extraída del sistema electrolítico conformado por una celda de tres electrodos, las secciones experimentales 7.4 y 7.5 describen la configuración de la celda y su evaluación por yodometría utilizando los DSAs, respectivamente. El proceso consistió de una electrólisis realizada por cronopotenciometrías, las cuales se llevaron a cabo a densidades de corriente de 5 mA cm^{-2} , corriente a la cual los electrodos permiten que se manifiesten las reacciones de evolución de cloro y oxígeno, manteniendo agitación constante.

Cuando el analito extraído de los sistemas entra en contacto con un ión yodo, éste es oxidado y reacciona con otro ión de yodo para producir yodo molecular; posteriormente, el yodo molecular interacciona con otro ión yodo produciendo como resultado el ión triyoduro, descrito en la reacción 8.7.1 [82]. Este método indirecto permite cuantificar la cantidad de especies con poder oxidativo que se generaron en la interfaz de los electrodos y se difundieron hacia el bulk. La concentración de especies oxidantes fue cuantificada por medio de la ley de Beer-Lambert, ecuación 8.7.1, a través de la señal en absorbancia del triyoduro a una longitud de onda de 350 nm, con un coeficiente de absortividad ($24600 \text{ L} * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$), la longitud de la celda que atravesó el haz de luz y el factor de dilución de la alícuota.



$$[I_3^-] = \frac{Abs_{350 \text{ nm}} V_1}{\epsilon_{yodo} * l V_2} \quad \text{Ecuación 8.7.1}$$

Donde:

$Abs_{350 \text{ nm}}$: Absorbancia de la muestra en 350 nm.

ϵ_{yodo} : Coeficiente de absortividad molar del I_3^- en $\text{L} * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$.

l : longitud de celda de cuarzo en cm.

V_1/V_2 : Factor de dilución de la muestra.

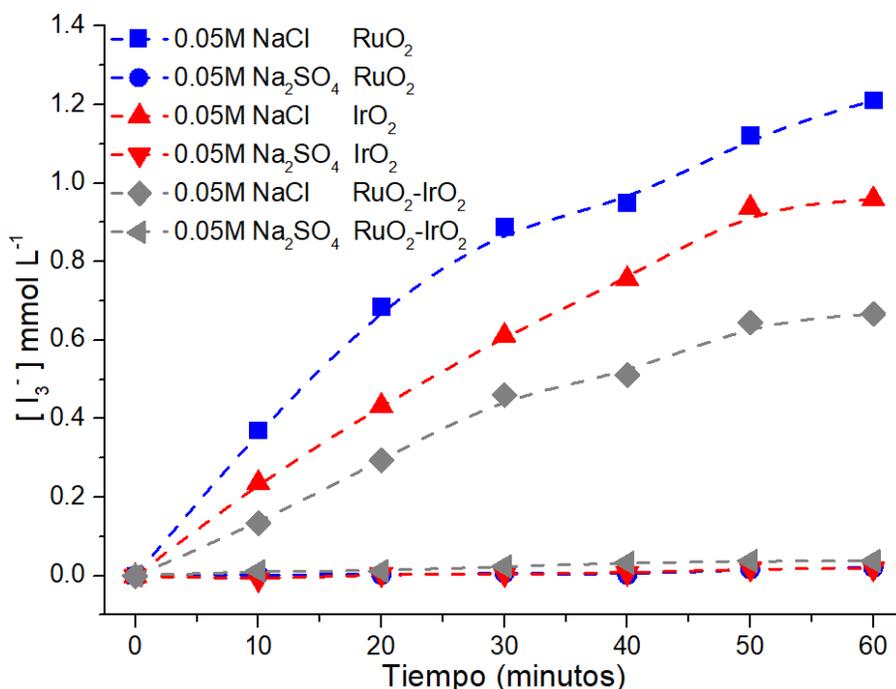


Figura 8.7.1. Análisis yodométrico de especies oxidantes electrogeneradas en celda de tres electrodos a pH 6 en 0.05 M NaCl ó Na₂SO₄ en agitación constante a 5 mA cm⁻² sobre DSAs de RuO₂/Ti, IrO₂/Ti y RuO₂ – IrO₂/Ti.

Los resultados muestran una correspondencia en la generación de oxidantes al tener disueltos los iones cloruro, confirmando de manera conjunta con los resultados de voltamperometría cíclica, que la reacción de evolución de cloro es llevada a cabo en la interfaz de los electrodos, migrando posteriormente al seno de la solución. De acuerdo a lo anterior, entonces es posible apreciar el desempeño de cada uno de los electrodos en función de su producción de cloro activo, en el presente caso, el DSA de RuO₂/Ti sobrepasa la producción de lo obtenido por el electrodo de IrO₂/Ti e inclusive el electrodo RuO₂-IrO₂/Ti. Este comportamiento puede ser directamente relacionado al área superficial con la que cuenta cada electrodo, como se observó al comparar las micrografías mostradas en las Figuras 8.2.1, 8.2.3a-c y 8.2.4, y la información de Audichon et al., 2016 [79].

Por otra parte, aunque la incorporación de iridio incrementó la densidad de corriente, no se favoreció la generación de especies de cloro activo en comparación de los demás DSAs, esto podría estar relacionado a una mayor afinidad a la evolución de oxígeno.

Finalmente, se ha confirmado que la incorporación de iones cloruro para generar especies oxidantes a través de la reacción de evolución de cloro, es posible a diferencia de un electrolito que contiene iones sulfato, ya que en éste no se monitorearon especies oxidantes para la oxidación de yodo a triyoduro. Asimismo, estos resultados indican que las especies electrogeneradas en la reacción de evolución de cloro, cuentan con una estabilidad considerable al poder ser transportados desde la toma de muestra en el seno de la solución, hasta la celda de cuarzo para realizar el análisis de yodometría, mientras que, en el caso de los $\bullet OH$ que pueden ser generados sobre la superficie del electrodo en medio de sulfatos, sería algo imposible de conseguir, debido a que el tiempo de vida media del $\bullet OH$ que se encuentra alrededor de 10^{-9} s.

8.8 Evaluación de sistemas de degradación para CIP por espectroscopía UV-Vis.

Con el fin de comparar cada uno de los sistemas de degradación, en función de su poder oxidativo, se evaluaron los sistemas fotolítico, electrocatalítico y el electrocatalítico foto-asistido, estos fueron evaluados de acuerdo a la metodología enunciada en las secciones 7.6.1, 7.7.1 y 7.8.1, respectivamente. Adicionalmente, como se presentó en la sección 8.7, se realizaron yodometrías para observar las tendencias en la generación de oxidantes, esto se realizó por duplicado cada uno de los sistemas. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 8.8.1, puede observarse que al pasar por un proceso fotolítico, la capacidad de generación de oxidantes es nula en condiciones de pH favorables para la producción de $HOCl$. Sin embargo, debe recalcar que en estos análisis se utilizó al $NaCl$ como fuente de cloruros, cuando normalmente se incorpora $NaClO$, como realizaron Wang et al., 2016 donde, el autor sugiere la producción de radicales $\bullet OH$ y $\bullet Cl$ de las reacciones 7c-e para la degradación de carbamazepina. Por otro lado, los procesos electroquímicos mantienen una generación de oxidantes relativamente alta, esto es acorde a lo mostrado previamente en la sección 8.7; debe aclararse que en este caso se utilizó al electrodo de IrO_2/Ti como modelo. Finalmente, en comparación con los procesos de oxidación electroquímica foto-asistida, en una primera revisión, se puede apreciar que existe una disminución de oxidantes, pues ésta se mantiene por debajo de lo generado por el proceso electrocatalítico. Esto podría estar asociado con la homólisis del cloro activo y la producción respectiva de radicales libres de $\bullet OH$ y $\bullet Cl$, aunque ahora derivados de la incorporación de radiación UV, como comentaron Sánchez-Montes et al., 2020 [83] al observar un comportamiento similar en intervalos de pH entre 4-5 al variar distintas fuentes de luz.

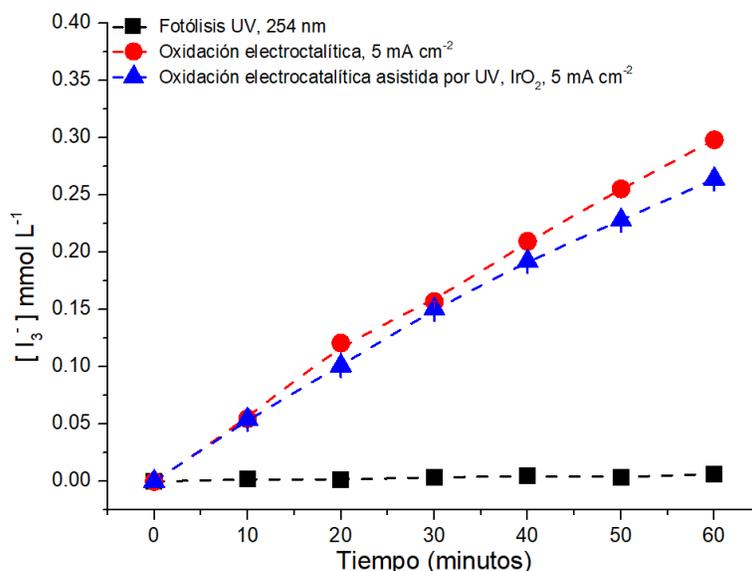


Figura 8.8.1. Evaluación de los sistemas de estudio por procesos de oxidación aplicando análisis yodométrico

De forma complementaria, se realizaron evaluaciones de degradación de 10 ppm de CIP por los mismos sistemas, la metodología utilizada para estas evaluaciones se encuentra descrita en las secciones 7.6.2, 7.7.2 y 7.8.2, para los sistemas fotolítico, electrocatalítico y el electrocatalítico acoplado con UV. Los resultados son mostrados en la Figura 8.8.2, los cuales representan la degradación del CIP en relación con la absorbancia muestreada al tiempo i (Abs_i) sobre el tiempo inicial (Abs_0), ambas absorbancias son correlacionadas en una longitud de onda de 277 nm, donde se observó la absorbancia máxima del CIP (Figura 8.8.3). En estos datos puede visualizarse que al utilizar un sistema conformado con un electrolito de 0.05 M NaCl en un proceso fotolítico, puede degradarse aproximadamente 60% del compuesto en una hora. Consultando los resultados en el análisis yodométrico del mismo sistema, se puede sugerir que la degradación en este sistema es producida directamente por la fotólisis del CIP, ya que no es posible producir especies oxidantes. Asimismo, la curva relacionada con el proceso electrocatalítico exhibe capacidad de degradación del contaminante, aunque con niveles similares a los obtenidos por fotólisis y, principalmente atribuidos a la oxidación de CIP por la electrogeneración de cloro activo. Finalmente, nótese que, al acoplar ambos procesos, el poder oxidativo de los sistemas resulta en un incremento en la conversión del 90% del compuesto. En contraste con los resultados obtenidos por Wang et al., 2020 [84] donde se realizó un estudio similar al degradar p-nitrofenol, se atribuyó que la degradación era fomentada principalmente por la presencia de especies radicales $\bullet OH$, $\bullet Cl$ y $\bullet O^-$, pese a que sus resultados demostraron un mayor poder de oxidación en el sistema electrolítico empleando DSAs que en el

fotolítico, lo cual puede estar relacionado por la estabilidad del contaminante, o alguna variación entre los materiales utilizados.

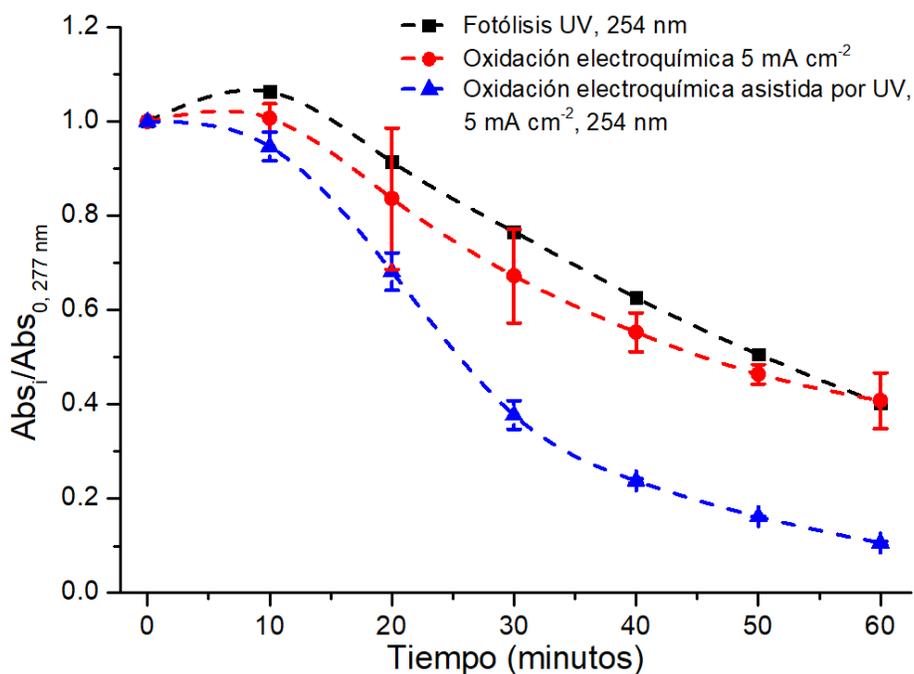


Figura 8.8.2. Evaluación de la degradación de 10 ppm de CIP por los diferentes procesos de oxidación.

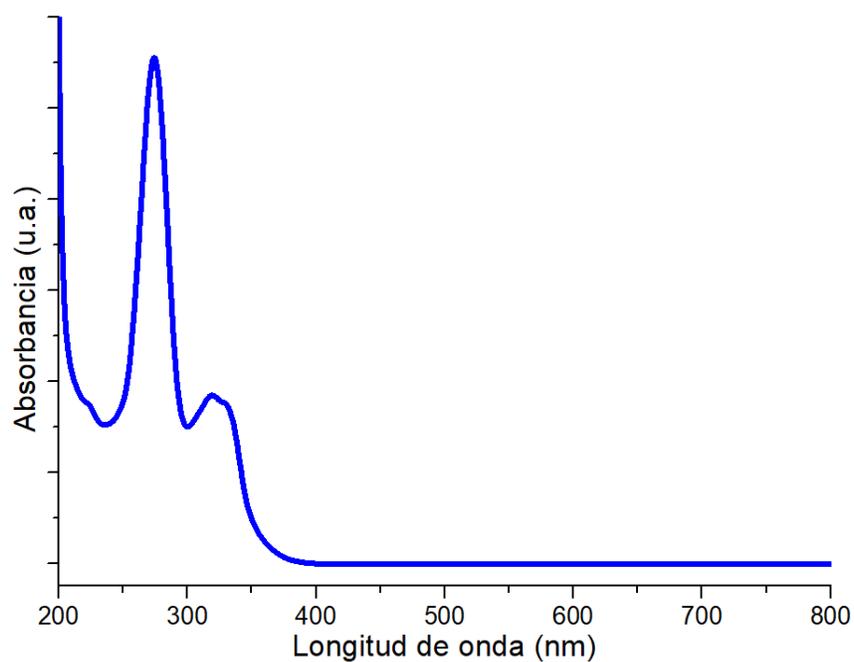


Figura 8.8.3. Espectro ultravioleta-visible de 10 ppm de CIP en pH 6, 0.05 M NaCl.

Una vez que se ha observado un mayor poder oxidativo al utilizar un acoplamiento de los sistemas electroquímico y fotolítico, se tiene en cuestión si está sujeto a un incremento de la eficiencia. Entonces, debido a que la degradación tiene una relación de pseudo primer orden, estos datos pueden ser tratados a partir de una ecuación empleada por Tan et al, 2020 [85] descrita en la ecuación 8.8.1. Los resultados de aplicar la ecuación se plasman en la Figura 8.8.3.

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k_{app}t \quad \text{Ecuación 8.8.1}$$

Donde:

c_t : Concentración al tiempo t.

c_0 : Concentración al tiempo zero.

k_{app} : Constante aparente de remoción de antibiótico.

t : Tiempo.

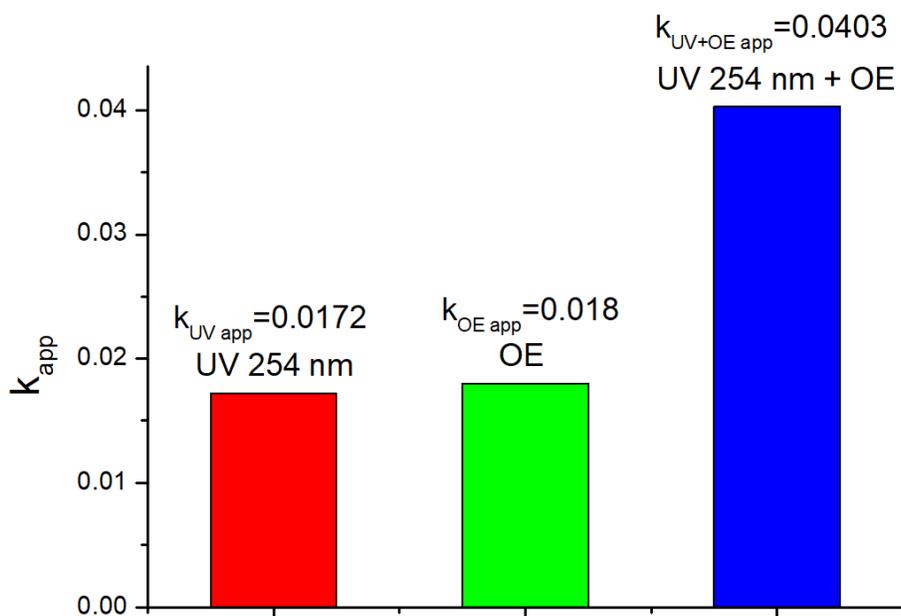


Figura 8.8.3. Constantes de velocidad aparentes para la remoción de 10 ppm de CIP: ensayos en sistema fotolítico (rojo); ensayos en sistema electrofítico (verde); ensayos en sistema electrofítico acoplado (azul).

La constante de velocidad aparente de cada sistema, permitió calcular las constantes de degradación en función de los resultados en absorbancia. En ellos puede exhibirse la ligera superioridad de la oxidación electrocatalítica por cloro activo, que en la degradación fotolítica, al utilizar simplemente la lámpara de UV. Nótese que, al acoplar ambos sistemas la constante de velocidad incrementa de tal forma que, ésta es superior a la suma de aquellas determinadas en los procesos por separado y, por lo tanto, se sugiere la presencia de una sinergia. Entonces, una vez que se ha determinado el sistema más favorable para la oxidación del CIP y, además un electrodo con mayor poder oxidativo, se propuso trabajar de este punto en adelante con el sistema electrolítico conformado por la celda de tres electrodos, en conjunto con la lámpara de mercurio de longitud de onda de 254 nm. Que ha sido utilizada a lo largo de las evaluaciones en un volumen de ahora 250 mL en los que se duplicó la concentración de CIP.

8.9 Evaluación de parámetros en la degradación de ciprofloxacino por sistema acoplado por espectroscopía UV.

Para poder comparar de forma cualitativa la degradación del CIP, se montaron los sistemas descritos en la sección 7.9. Puesto que los métodos de espectroscopía UV proporcionan información valiosa al interactuar con una muestra con capacidad de absorción, ésta puede ser excitada al someterse a una determinada longitud de onda, dando lugar a espectros característicos del analito por la promoción de estados excitados particulares (apéndice A.8). En la Figura 8.9.1.1 se muestran los resultados de la degradación como se llevó a cabo para la Figura 8.8.2, en las cuales se relacionó la absorbancia muestreada al tiempo i (Abs_i), sobre el tiempo inicial (Abs_0), posicionados en longitud de onda de 277 nm.

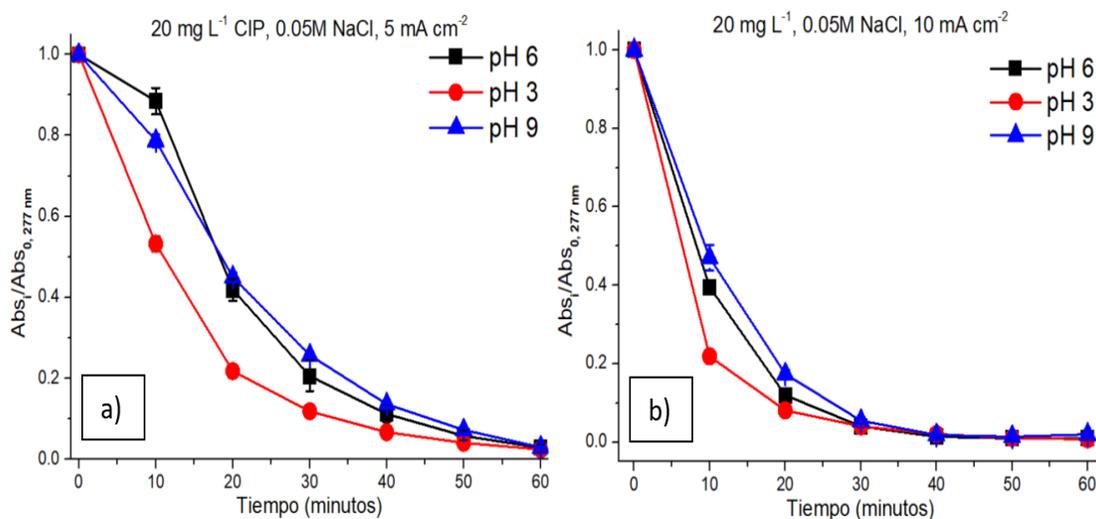


Figura 8.9.1.1 Cinética de degradación de ciprofloxacino a 277 nm en un proceso de degradación de oxidación electroquímica en 60 minutos a) 5 mA cm^{-2} y b) 10 mA cm^{-2}

En una primera inspección, es posible distinguir en la Figura 8.9.1.1a, una variación en la degradación del contaminante en valores de pH iniciales de 3, 6 y 9, a pesar de mantener la misma densidad de corriente 5 mA cm^{-2} , que indican una degradación del CIP más favorable en pH 3, pues la señal registrada disminuyó de forma más pronunciada a aquellas en pH 6 y 9, donde la disminución de la absorbancia es menor. Ahora bien, observando las mismas condiciones de pH a densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} , el comportamiento anterior para la degradación de CIP en 5 mA cm^{-2} se mantiene uniforme, pues al duplicarse la densidad de corriente sólo se duplicó la velocidad de degradación.

$$A = \epsilon lc \qquad \text{Ecuación 8.9.1}$$

Donde:

A: Absorbancia.

ϵ : Coeficiente de absorción, mol cm^{-1} .

l: Longitud de la celda de cuarzo, *cm*.

c: Concentración del absorbente en el medio, *mol*.

Normalmente, al modificar las condiciones de pH de una solución donde se contiene una molécula con espectro UV-Vis, también se alteran otras propiedades en la estructura de los compuestos, sea por ejemplo al considerar su ó sus constantes de disociación ácida K_a , $pK_a = -\log [K_a]$, los cuales pueden modificar el coeficiente de absorción (ϵ), una propiedad involucrada en el proceso de absorción y parte fundamental al considerar la ley de Beer-Lambert, presentada en la ecuación 8.9.1, por lo que se consideró que los cambios de pH en las soluciones al realizar el proceso electrocatalítico foto-asistido, son un factor que podría sesgar los resultados. Por lo anterior, se siguió la evolución del contaminante por HPLC, donde se cuenta con la capacidad de separar compuestos que conforman a la muestra, visualizadas mediante señales asignadas directamente al contaminante y subproductos que absorben en mismas longitudes de onda, dado que por UV-Vis no es claro distinguir entre los intermediarios producidos durante el proceso de degradación.

8.10 Evaluaciones por cromatografía de líquidos de alta resolución.

8.10.1 Evaluación de la degradación electrocatalítica foto-asistida de CIP.

Estos análisis fueron realizados conforme a lo descrito en la sección de metodología experimental 7.10.1.

Las Figuras 8.10.1.1a-8.10.1.1c muestran las señales que corresponden a degradaciones de CIP, las cuales fueron seguidas por cromatografía de líquidos de alta resolución (ver sección experimental 7.10.1), en éstas se utilizaron densidades de corriente de 5 mA cm^{-2} en valores de pH 3, 6 y 9. Las muestras en los tiempos iniciales (t_0 , tiempo cero) de estos experimentos indican que, independientemente del pH al que fueron mantenidas, se logró determinar una correspondencia de las señales del CIP, las cuales se encuentran en tiempos de retención cercanos a los 7 minutos. Conforme el tiempo del proceso fue incrementando, dichas curvas decayeron entre los primeros 20 minutos de degradación para cualquier valor de pH. Asimismo, puede apreciarse la presencia de tres intermediarios generados entre las distintas condiciones de pH; nótese que durante los primeros cinco minutos del proceso en pH 9 (Figura 8.10.1.1c) se aprecia el ascenso de una señal en tiempos de retención cercanos a 5 minutos, la cual es asignada a la producción de un intermediario que se denominó como CIP-I-1, esto es un indicativo de que al decrementar la concentración de CIP, la cual es proporcional al área bajo la curva, ésta no mineraliza directamente, pasando a otras especies con una afinidad similar a la de la molécula inicial y, que por lo tanto, absorben a la misma longitud de onda. Conforme continua el proceso de degradación a 10 minutos, se observa un decremento de ambas señales hasta obtener un área mínima de CIP y CIP-I-1, que eventualmente tienden a desaparecer (Figura 8.10.1.1c). Por otra parte, al evaluar el mismo experimento en condiciones de pH 6 (Figura 8.10.1.1b), se encuentra que la degradación del CIP es relativamente menor a la obtenida en pH 9 a 5 minutos, aunque además del intermediario CIP-I-1, se determinó la presencia de otro adicional, denominado CIP-I-2, el cual se mantuvo cercano a los 4 minutos en tiempo de retención y, en contraste con los 10 minutos del proceso a pH 9, se mostró una prevalencia de intermediarios mayor, incluso a los 10 minutos de degradación. Finalmente, nótese que en pH 3 (Figura 8.10.1.1a) se observó una menor degradación del CIP a 5 minutos del proceso, en comparación con los otros valores de pH, donde se ostentaron señales que correspondieron al CIP-I-1 e, igualmente se determinó la presencia de otro intermediario (CIP-I-3), exhibido ligeramente en tiempos de retención cercanos a 2.5 minutos. El área bajo la curva de la señal de CIP, a este valor de pH fue mayor que en los otros e, inclusive la señal en 10 minutos es quién mayor concentración de contaminante presenta. Mientras que las áreas bajo la curva de los intermediarios permanecen casi inmóviles. En contraste, bajo estas condiciones experimentales, los tiempos para la degradación de CIP fueron mayores, aunque hubo menores variaciones de intermediarios a los tiempos analizados.

Asimismo, al duplicar la densidad de corriente a 10 mA cm^{-2} bajo las mismas condiciones de pH, puede demostrarse que el comportamiento del sistema fue congruente con los resultados previos, aunque con una mayor velocidad de degradación del CIP, así como de sus intermediarios, dado que la densidad de corriente y, por lo tanto, la velocidad de reacción son el doble, los cromatogramas a 5 minutos de las Figuras 8.10.1.1d-8.10.1.1f son similares a los cromatogramas de las Figuras 8.10.1.1a-8.10.1.1c en 10 minutos.

Entonces, esta información indica que, independientemente de las condiciones de pH utilizadas, la desaparición de los intermediarios es eventual. Igualmente, es posible elucidar que la degradación del sistema ocurre más favorablemente a condiciones de pH 6 y 10 mA cm^{-2} , pues en un tiempo de degradación de 10 minutos no es posible identificar señales correspondientes a las especies de CIP, a diferencia de las otras condiciones experimentales. Y en contraste con los resultados mostrados en la sección 8.9.1, la degradación aparentemente más favorable que se mostró en las Figuras 8.9.1.1a y 8.9.1.1b, no son realmente aquellas en las que se obtiene la remoción de CIP, ya que las absorbancias registradas corresponden a otros compuestos.

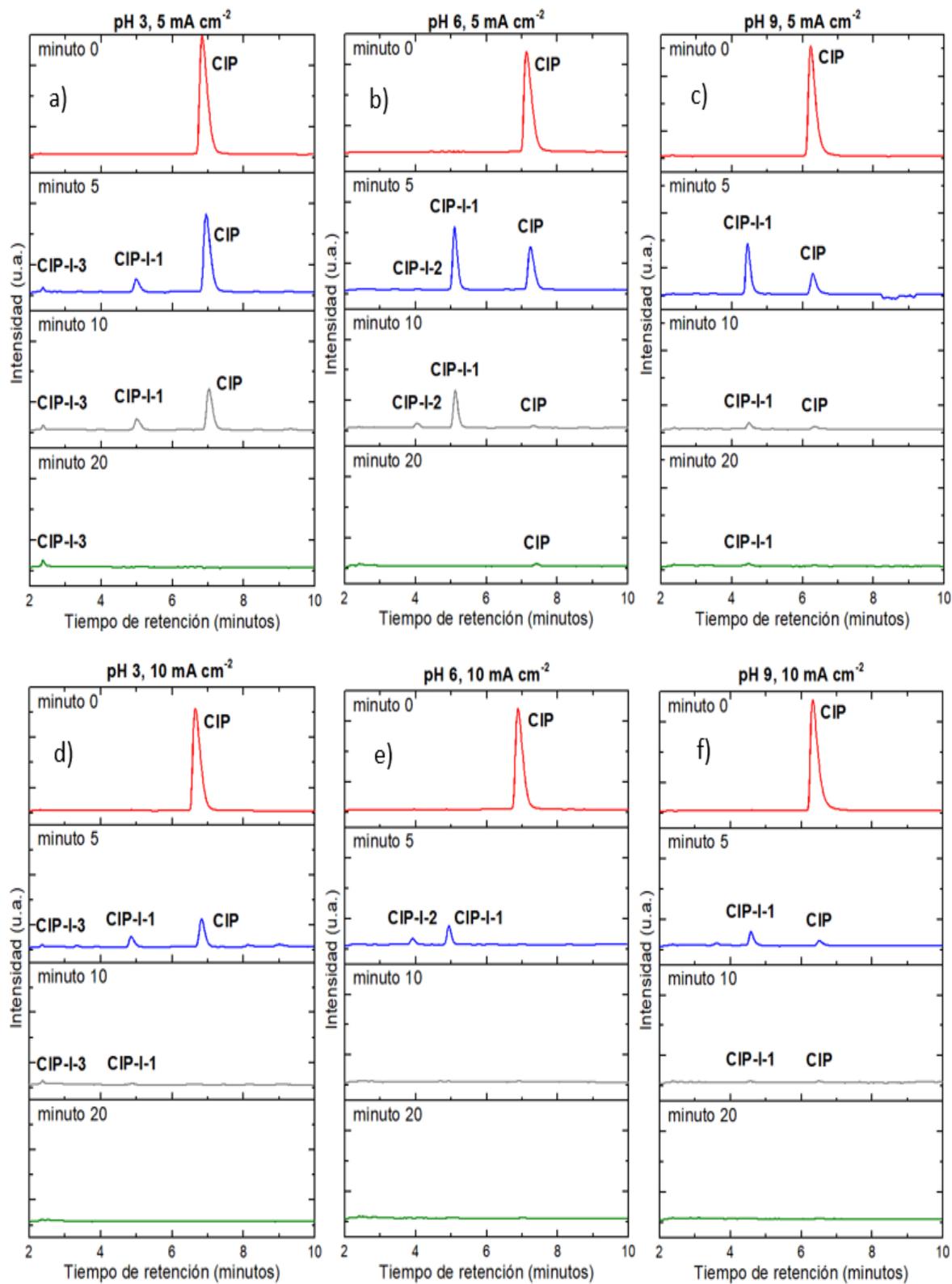


Figura 8.10.1.1 Cromatogramas obtenidos de los sistemas en evaluación por método de detección de CIP a los valores de pH y densidades de corriente indicadas en la figura.

8.10.2 Evaluación de la producción electrocatalítica foto-asistida de ácidos orgánicos.

De forma complementaria, se realizaron análisis de los subproductos reportados en la literatura en relación a ácidos orgánicos, estos análisis son mostrados en las Figuras 8.10.2.1a-8.10.2.1c para condiciones de pH 3, 6 y 9 a densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} . Para ello se hicieron análisis y curvas de calibración utilizando estándares de ácido oxálico y ácido fórmico (ver sección experimental 7.11), dos ácidos orgánicos frecuentemente comentados en literatura como subproductos, después del rompimiento de CIP. Entre estos resultados pudo observarse una señal que no coincidió con alguno de los estándares analizados, que además fue constante en todas las muestras a cualquier ensayo de degradación, pero a lo largo de los procesos de degradación se observó el crecimiento de señales a un costado de la misma, cercanas a tiempos de retención de 2.5 minutos, las cuales se relacionaron con ácido oxálico. Ahora bien, analizando las 3 graficas, independientemente del pH, los crecimientos de ácido oxálico son relativamente semejantes; sin embargo, a diferencia de los cromatogramas previamente mostrados en las Figuras 8.10.1.1, éstos no podían ser resueltos para determinar su concentración debido al traslape de las señales. Igualmente, se analizaron las muestras al emplear densidades de corriente de 10 mA cm^{-2} , mostradas en las Figuras 8.10.2.1a-8.10.2.1c, quienes exhibieron una alta similitud entre sí, aunque evidentemente la conversión a ácido oxálico fue aún mayor.

Sánchez-Montes et al., 2020 [83] desarrollaron sus estudios para la degradación de glifosato en valores de pH 4-5 en un sistema similar. Los resultados muestran la nula presencia de ácido oxálico como intermediario, aunque determinaron señales atribuibles a ácido fórmico, acético, dicloroacético y glioxílico.

Ha de recalarse que la HPLC es una técnica que permitió identificar especies intermediarias, así como su cuantificación. Aunque, también es de interés conocer las concentraciones de carbón orgánico en las alícuotas, relacionadas con la materia orgánica que ha sido degradada.

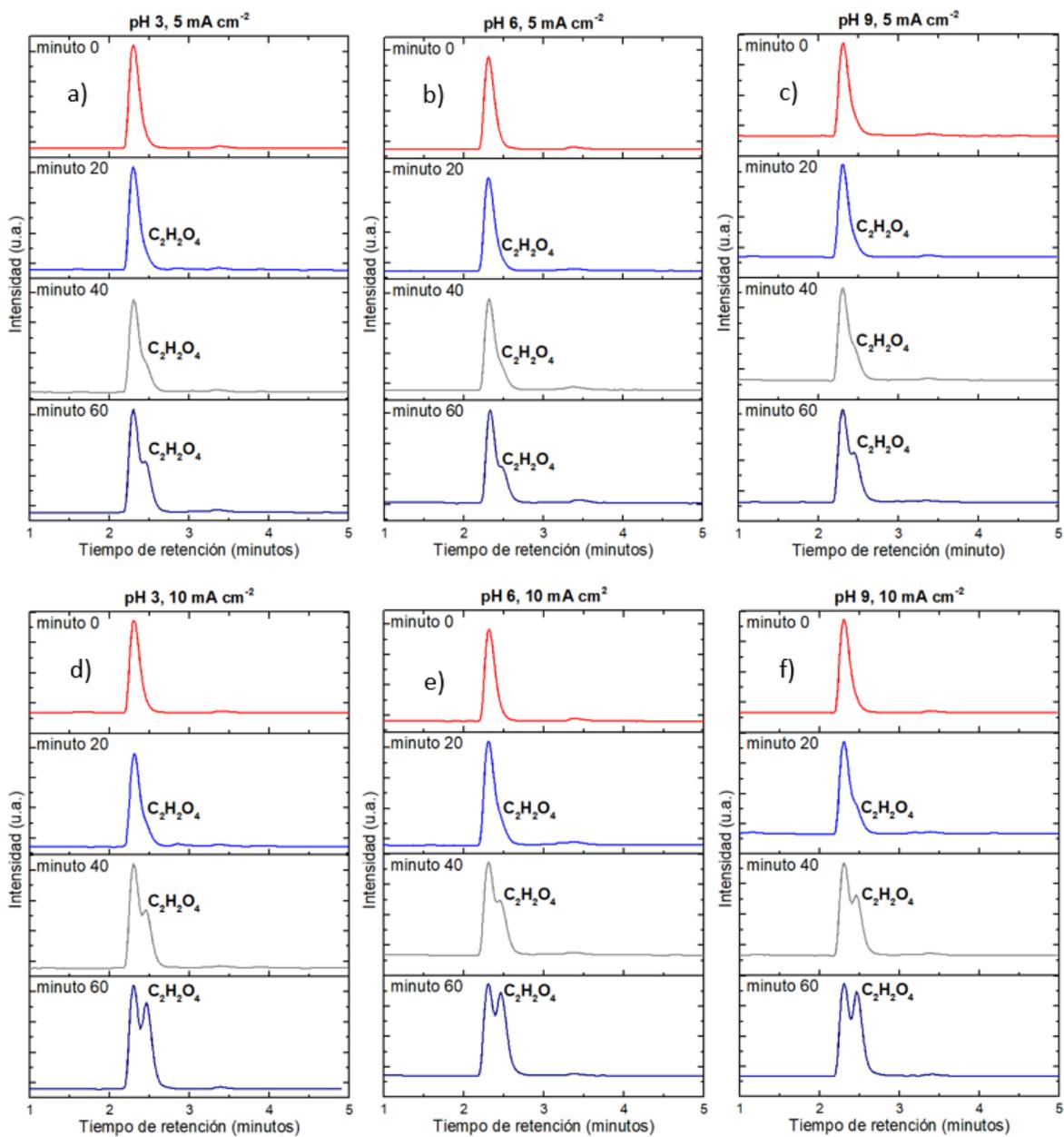


Figura 8.10.2. Cromatogramas obtenidos por el método de detección de ácidos orgánicos a los valores de pH y densidades de corriente indicadas en la figura.

8.11 Carbono orgánico total.

Finalmente, se realizaron los estudios relacionados con la determinación de carbono orgánico total, los cuales fueron desarrollados conforme a la metodología mostrada en la sección experimental 7.11. Los resultados obtenidos de esta técnica se muestran de forma sintetizada en la Figura 8.11.1; al posicionarse en densidades de corriente de 5 mA cm^{-2} para valores de pH 9, se mostró una eficiencia de mineralización entre intervalos del $27.3 \pm 0.5\%$, en un proceso de una hora. Igualmente, al revisar los resultados en pH 3, condiciones a las que se refirió como la condición más óptima para la degradación de CIP por UV-Vis, se mostró una mineralización promedio de $27.1 \pm 10.6\%$, con desviación estándar mayor a la obtenida por los experimentos a pH 9. En contraste con estos experimentos, al revisar lo obtenido en pH 6, la mineralización incrementó notoriamente al alcanzar porcentajes promedio de $40.0 \pm 3.4\%$, superando a los experimentos descritos previamente.

Asimismo, al observar los resultados a las condiciones de pH previamente discutidas, ahora con densidades de corriente de 10 mA cm^{-2} , se observó que en pH 9, la mineralización incrementó al $46.1 \pm 0.6\%$, mientras que en pH 3, ésta aumentó a alrededor del $58.7 \pm 5.1\%$, en promedio, cercano al doble de lo registrado en densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} , además que la desviación estándar de los experimentos disminuyó. Por último, en las muestras a pH 6 se obtuvo un nivel de mineralización de $69.4 \pm 5.6\%$, lo cual fue consistente con los experimentos a densidades de corriente previos y, por lo tanto, posicionándose como la región de pH en la que se fomenta una mayor mineralización del CIP.

Sánchez-Montes et al., 2017 [86] valoraron experimentos en pH de 3, 7 y 11, en los cuales obtuvieron un mayor porcentaje de mineralización de tebothiuron más eficiente de menor a mayor pH, en contraste con los experimentos realizados en este trabajo, la zona de pH 6 es favorable para la formación de HOCl , en tanto que al valor de pH 7, se tiene una importante presencia de OCl^- , lo cual llevó a que los resultados de este grupo obtuvieran una baja eficiencia en mineralización. Asimismo, Sánchez-Montes et al., 2020 [83] obtuvieron un resultado similar al degradar glifosato por un sistema electroquímico asistido con radiación UV, aunque estos estudios fueron realizados con un volumen de solución de 1.5 L , los resultados mostraron que la mineralización del compuesto incrementó de forma importante en relación a los procesos fotolíticos y electrocatalíticos por separado, como se demostró a en la sección 8.8 al seguir los espectros UV. Sin embargo, no se mostró una variación en las condiciones de degradación, ya que solo se limitaron a intervalos de pH de 4-5.

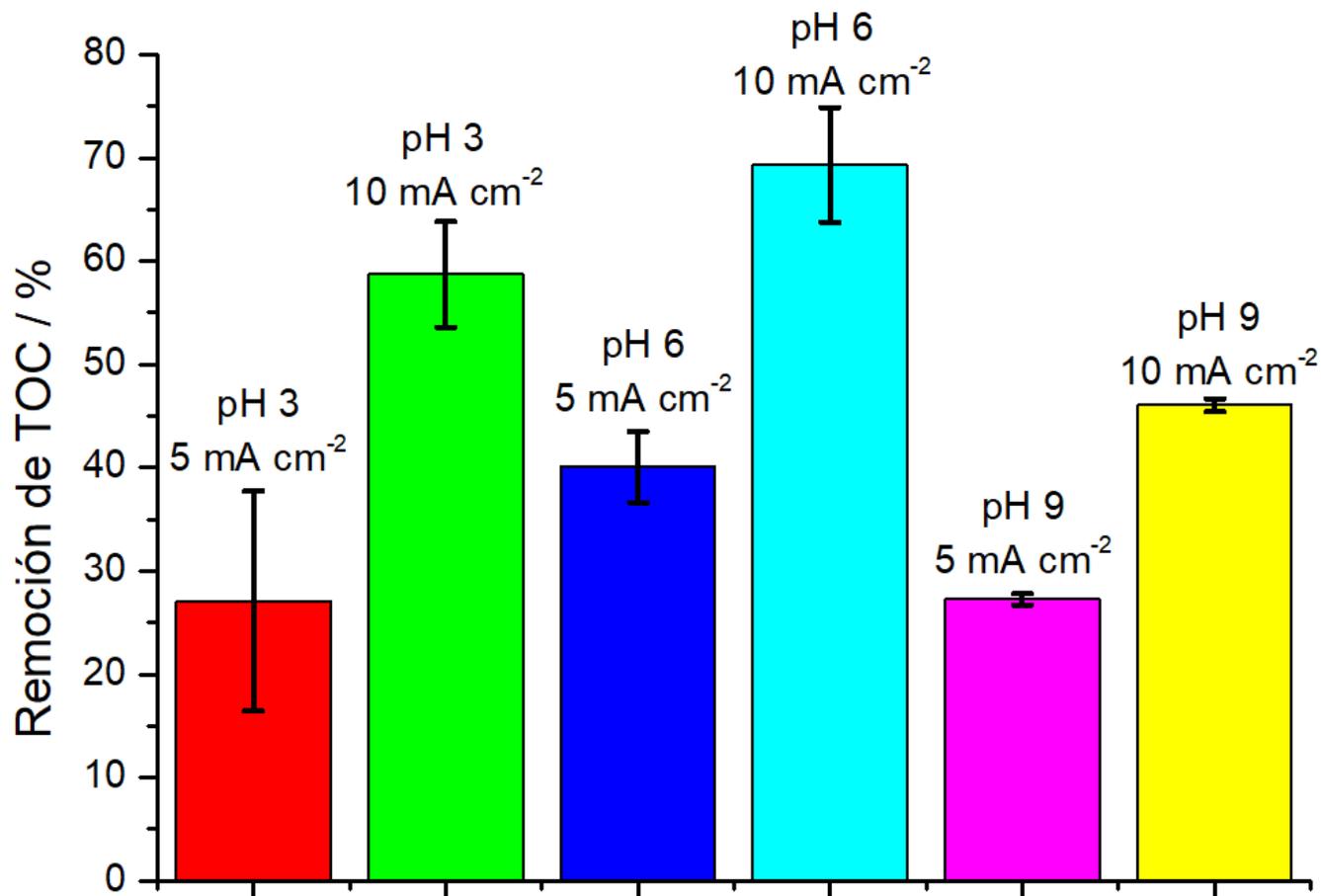


Figura 8.11.1 Índices de mineralización determinados por TOC a pH 3: 5 mA cm^{-2} , 10 mA cm^{-2} ; pH 6: 5 mA cm^{-2} , 10 mA cm^{-2} ; pH 9: 5 mA cm^{-2} , 10 mA cm^{-2} .

9. Conclusiones.

1.- Los estudios de caracterización morfológica, composicional y microestructural aplicados a los electrodos RuO_2/Ti , IrO_2/Ti y $RuO_2 - IrO_2/Ti$, mostraron que las superficies, la distribución elemental y las fases cristalinas de rutilo fueron obtenidas acorde a lo mencionado en la literatura para el propósito de este trabajo.

2.- Se demostró la generación de especies oxidantes en sistemas electrolíticos por la incorporación de iones cloruro y, su relación con la producción de especies de cloro activo, empleando DSAs de RuO_2/Ti , IrO_2/Ti y $RuO_2 - IrO_2/Ti$.

3.- Se realizaron evaluaciones por espectroscopía de impedancia electroquímica de los DSAs, donde se determinó la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución y, se asoció la contribución de iridio contenido en la matriz del catalizador a la aceleración de la reacción de evolución de oxígeno, en lugar de la reacción de evolución de cloro.

4.- Se demostró que la sinergia del proceso electrocatalítico asistido por UV permite que la velocidad de la reacción sea mayor, $k_{UV+OE} = 0.0403$, en comparación a los procesos fotolítico, $k_{UV} = 0.0172$, y electrocatalítico, $k_{OE} = 0.018$, de forma individual, para la degradación de 10 ppm de CIP determinadas por UV-Vis.

5.- Se evaluó la degradación del CIP en los siguientes sistemas a condiciones de pH 3, 6 y 9; a densidades de corriente de 5 y 10 mA cm^{-2} , en las cuales se determinó que la señal asociada al CIP, seguida por cromatografía de líquidos de alta resolución, desapareció a los 10 minutos; así como sus intermediarios en pH 6 y densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} . Asimismo, bajo estas condiciones, la eficiencia de mineralización se incrementó al 70%.

10. Apéndices.

A.1. Análisis térmico.

Según la confederación internacional de análisis térmico y calorimetría, los métodos de análisis térmico son un grupo de técnicas en las cuales se monitorea alguna propiedad de una muestra respecto al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica. El término “programación” en este caso, se refiere a un procedimiento de calentamiento, o enfriamiento, la muestra se somete a una variación de temperatura a una velocidad fija, también conocida como rampa de temperatura. Entre las características posibles de estudiar por análisis térmico, se tienen a los cambios de las variables de estado de muestra (temperatura, masa, volumen, entre otros), utilizados para determinar procesos o propiedades del material como capacidad calorífica, expansión térmica, entre otras, así como cambios en propiedades de la muestra como composición química, fuerzas interatómicas estructura cristalina, entre otras. Dichos cambios pueden ocurrir al mantener una temperatura constante, o bien variable [87,88].

Los equipos de análisis térmico comprenden una estructura general: un sensor físico, un horno de atmósfera controlada, un programador de temperatura y un dispositivo de monitoreo. Estos métodos de análisis son utilizados para evaluar minerales, sustancias inorgánicas, metales, cerámicos, sustancias orgánicas, entre otros.

En el análisis TGA se miden tanto la cantidad como la velocidad en la que el material cambia su peso, lo cual ocurre a una atmósfera específica (nitrógeno, aire, vacío, entre otras), y en función de la temperatura o del tiempo. Dichas mediciones proporcionan información sobre la estabilidad térmica de la muestra a temperaturas de hasta 1200 °C. Por consiguiente, es posible determinar pérdidas o ganancias de peso, a partir de procesos de descomposición, oxidación, absorción, adsorción, desorción, vaporización y sublimación [87,88].

Las aplicaciones para el análisis de TGA involucran la predicción de:

1. Estabilidad térmica de la muestra.
2. Estabilidad oxidativa de la muestra.
3. Sistemas de composición multicomponente.
4. Tiempo de vida de la muestra.
5. Cinética de descomposición.
6. Efectos de reactividad en atmosferas corrosivas.

El análisis DTA es un análisis térmico que involucra la presencia de una referencia, ambos son calentados dentro de un horno donde se registra la diferencia de temperaturas entre ambos durante los ciclos programados. La curva de DTA es una curva de temperatura diferencial entre la muestra y la referencia respecto a la temperatura o el tiempo [87].

A.2. SEM.

En el año de 1986, el campo de la óptica electrónica fue reconocido con el premio nobel, este fue otorgado de forma conjunta entre Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, quienes construyeron el primer microscopio electrónico en los años 30s del siglo XX. La microscopía electrónica, como su nombre lo indica, emplea haces de electrones capaces de generar información para reproducir imágenes a altas resoluciones, las cuales corresponden al intervalo de angstroms ($20 \text{ \AA} = 2 \text{ nm} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$), superando de forma destacable a los microscopios que emplean luz visible. Lo anterior es debido a que cualquier técnica de microscopía, ya sea por electrones o luz visible, tiene como limitante a la difracción, la cual limita la resolución de imagen, y por tanto su calidad. Por ello es mejor utilizar haces de electrones, ya que corresponden a longitudes de onda muy pequeñas [89]. Esta ventaja ha definido el uso de SEM en diversas áreas de investigación, incluida la Ciencia e Ingeniería de materiales [89].

Este método de análisis es capaz de producir interacciones entre el haz de incidencia y la muestra, dicha interacción electrónica no está limitada sólo a las capas superficiales, sino también a átomos y moléculas que se ubican por debajo de ella. La interacción que existe entre un átomo con sus electrones es de tipo coulombica, por ello, al ser bombardeados por un haz de electrones se generan efectos repulsivos ocasionados por los electrones de los átomos que conforman el blanco. Entonces, los electrones son sometidos a cambios de energía y, por lo tanto, el haz de electrones puede ser dispersado tanto por interacciones de carácter elástico como inelástico [89].

Es conocido que, en caso de que la dispersión no involucre pérdida de energía, la dispersión será del tipo elástico, en la cual se obtienen electrones retrodispersos. Esta dispersión es el resultado de un evento donde la trayectoria del electrón es desviada más allá de 90° en relación con la dirección del haz incidente. Posteriormente, el electrón es propagado de regreso en el hemisferio unitario del sólido por el cuál ingresó (Figura A.3.1). En el fenómeno de retrodispersión, el haz ha pasado por diversos eventos, entre ellos también ocurren fenómenos de dispersión del tipo inelástico, que al emerger de la superficie son detectados y

procesados para recrear la imagen, conocida más formalmente como micrografía [89–91].

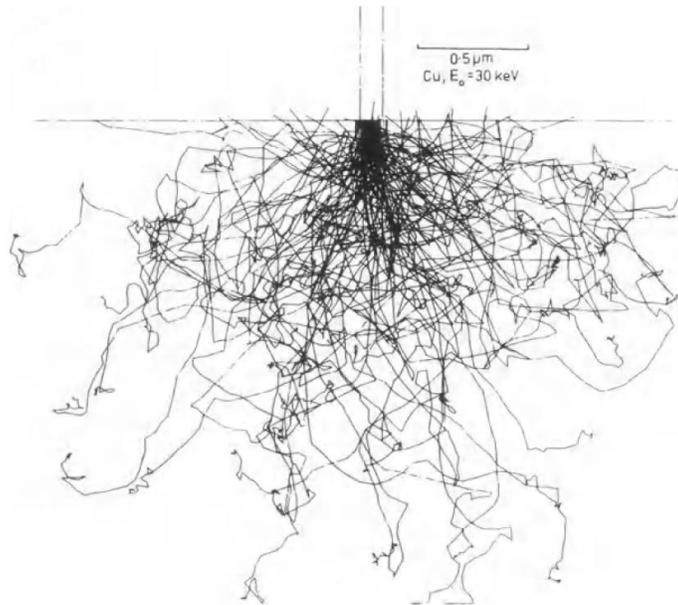


Figura A.2.1. Cálculo de trayectoria por Monte Carlo de una muestra de cobre con una energía de 30 kV. [89]

De la misma forma, las interacciones inelásticas se hacen presentes a partir del contacto que ocurre entre el haz incidente de electrones y átomos que conforman la muestra. En este caso, tanto el tipo de interacción, como la cantidad de energía perdida son dependientes de si los electrones son excitados individual o colectivamente, así como en el enlace entre el electrón y el átomo. La excitación de electrones conlleva a la generación de productos secundarios con los cuales se puede recrear una imagen. Se puede definir a una sección transversal cuando ocurre la incidencia de electrones, esta se encuentra definida por la ecuación A.2.1 [90].

$$Q = N/n_t n_i \quad \text{Ecuación A. 2.1}$$

N es el número de eventos por unidad de volumen (*eventos/cm³*), n_t es el número de sitios del blanco por unidad de volumen (*atomos/cm³*) y n_i es el número de partículas incidentes por unidad de área (*e⁻/cm²*). Dicha sección transversal puede ser seccionada y descrita para procesos de electrones secundarios de alta y baja energía, conllevando a la producción de interacciones capaces de emitir rayos X

característicos, electrones Auger, Bremsstrahlung, dispersión plasmónica y dispersión térmica difusa [90].

Estos electrones secundarios de baja energía son producidos debido a la dispersión del haz de electrones por la pérdida en el enlace en los electrones de la banda de conducción. Esta transferencia de energía es relativamente pequeña, en el orden de 1 – 50 eV que corresponde a una interacción del intervalo de 5 nm de la muestra. Estas interacciones aportan calidad en la resolución y el contraste de la micrografía [89,90].

A.3. EDS.

Actualmente se tiene la posibilidad de realizar análisis químicos en los microscopios electrónicos, estas mediciones son realizadas a partir de la distribución energética e intensidades de las señales de los rayos X emitidas de la muestra [91]. EDS es capaz de determinar un espectro de rayos X, el cual es aprovechado para realizar un análisis elemental. Generalmente se requiere que el equipo se encuentre calibrado y haga uso de estándares. Esto es crucial para determinar las intensidades correspondientes de los materiales en función de las emisiones producidas al sustituir los electrones de los niveles K, L, M, etcétera. Posteriormente, al utilizar un software estadístico, es posible distinguir la composición elemental, además de los porcentajes atómicos y en peso de la muestra, a través de las intensidades registradas en el espectro. Adicionalmente, actualmente es posible realizar barridos sobre la muestra, también conocidos como mapeos, para analizar la distribución elemental sobre la muestra de interés [89].

Las emisiones que ocurren durante la transición electrónica posterior a la ionización se conocen como rayos X característicos, esto es así, pues las energías y las longitudes de onda son específicas para cada elemento al ser excitado, gracias a que los orbitales electrónicos varían de forma discreta en función del número atómico. La diferencia entre las energías de los orbitales es modificada de forma escalonada cuando el número atómico se mueve una unidad, dicho comportamiento fue descubierto por Moseley entre los años de 1913 y 1914, expresado en la ecuación A.3.1 [91].

$$E = A(Z - C)^2$$

Ecuación A.3.1

E es la energía de los rayos X característicos, Z es el número atómico, mientras que tanto A como C son constantes dependientes del tipo de serie de los espectros.

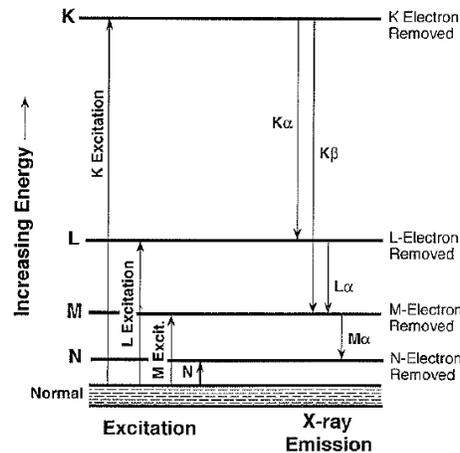


Figura A.3.1. Diagrama de niveles de energía de un átomo. [91]

Al llevarse a cabo el proceso de ionización, sea por ejemplo el caso de un electrón perteneciente al orbital K, si la emisión es producida al sustituirse un electrón del orbital M en la vacancia del orbital K, esta transición es denominada como $K\beta$. Con apoyo en la Figura A.3.1, se puede observar que la diferencia de energías por la emisión los orbitales K – M es mayor a la obtenida por los orbitales K – L, y por ello la energía de $K\beta$ es mayor a la $K\alpha$ [91].

Respecto a la resolución espacial de los rayos X, esta es aproximadamente la anchura máxima del volumen en la proyección los rayos X o al volumen de interacción de los electrones. Además, al aumentar el número atómico y la densidad de la muestra, la profundidad en la producción de la línea principal decrementará como se puede apreciar en la Figura A.3.2. Esta profundidad de dispersión también está en función de la energía crítica de ionización [91].

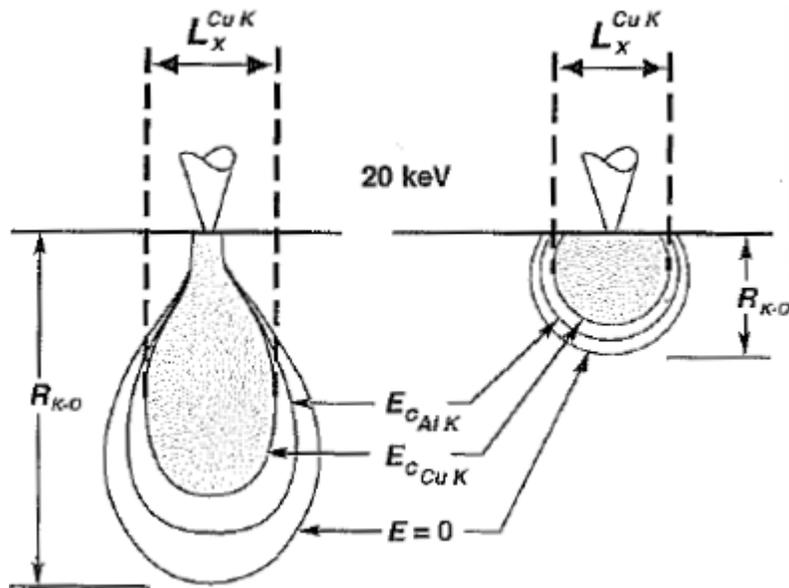


Figura A.3.2. Comparación de regiones en la producción de rayos X con muestras de densidades de 3 g cm^{-3} (derecha) y 10 g cm^{-3} .

Cuando las emisiones son liberadas de la muestra, estas son sometidas a un proceso de conversión de radiación a corriente eléctrica, la cual es obtenida por medio de detectores conformados por silicio, así como de películas delgadas de materiales tipo p sobre la superficie. Cuando un fotón es capturado, se promueve la generación de un excitón, es decir, un electrón de la banda de valencia ha sido promovido a la banda de conducción, mientras que en la banda de valencia se genera un hueco. Finalmente, se produce una tensión voltaica en los electrodos del detector de forma que estos son colectados y, consecuentemente, se realiza su conversión de carga a voltaje mediante un sistema de amplificadores operacionales [91].

A.4. XRD.

Los rayos X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en el año de 1895, esta denominación fue otorgada debido a que su naturaleza fue entonces desconocida. A pesar de que estas radiaciones no eran percibidas por el ojo humano, se comportan como la luz visible, aunque estas cuentan con la capacidad de atravesar objetos con mayor facilidad. No fue hasta 1912 que se definió la naturaleza de los rayos X, durante este mismo año se descubrió el fenómeno de difracción a partir de cristales. Este último hallazgo encaminó su aprobación experimental, así como la aportación de un nuevo método de análisis de la materia, ya que se logró obtener de forma indirecta, información estructural en el intervalo de angstroms ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$) [92].

XRD es un fenómeno que comprende tanto la física de los rayos X, como la geometría de los cristales; un cristal se puede definir como un compuesto sólido de átomos, iones o moléculas en un arreglo periódico de corto y largo alcance en tres dimensiones. Si la onda en movimiento se encuentra con un conjunto de objetos dispersos, entonces se prevé que la longitud de onda (λ) en movimiento sea del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión [92,93].

En 1912, el físico alemán Von Laue dedujo que, si los cristales son compuestos por espacios regulados entre átomos que actúan como centros de dispersión para los rayos X, y si además los rayos X son ondas electromagnéticas con longitud de onda aproximada a la distancia interatómica entre cristales, entonces podría ser posible difractar rayos X a través de cristales [92]. Actualmente se consideran tres tipos interacciones de energía relevantes cuando los rayos X interactúan con la materia. Considérese un haz de electrones que incide sobre un blanco cristalino, dicha muestra será capaz de liberar electrones que fueron enlazados con un átomo de alguno de sus orbitales, este proceso es conocido como ionización o fotoionización, el cual se comprende entre la clasificación de los fenómenos de dispersión inelásticos. Así mismo, existe también un segundo tipo de interacción inelástica denominada dispersión Compton; en este también se lleva a cabo la transferencia de energía a un electrón, sin embargo, no se involucra el rompimiento del enlace entre el electrón y el átomo. Finalmente, los electrones pueden ser dispersados elásticamente por los electrones, este proceso de dispersión es llamado dispersión Thomson; en este proceso los electrones oscilan como un dipolo Hertz a la frecuencia del haz inducido, convirtiéndose en una fuente de radiación dipolar. La longitud de onda en la dispersión Thomson es conservada a diferencia de los procesos inelásticos mencionados anteriormente, por ello, es utilizada en el análisis de difracción de rayos X [93].

La difracción requiere de ciertos requisitos, primeramente, se debe contar con una fuente de radiación o haz incidente capaz de emitir radiación característica; considérese un átomo constituido por x cantidad de electrones distribuidos en y orbitales, cada orbital tendrá una asignación del tipo K, L, M, ..., que corresponden al número cuántico principal $n=1, 2, 3$. Cuando el ánodo es bombardeado por electrones con energía cinética suficiente para remover un electrón del orbital K, se logra promover a un estado excitado con alta energía. Debido que la vacancia se encuentra rodeada por electrones, se produce una sustitución en el orbital K y, al incorporarse el electrón, se realiza un proceso de emisión de energía (proceso de ionización) en forma de radiación a longitud de onda específica, conocida como radiación característica K, de la que se obtienen radiaciones $K\alpha$ y $K\beta$, dependientes del orbital del que proviene el electrón que se incorpora al orbital K, véase la Figura A.4.1. En caso que el electrón provenga del orbital L, la radiación emitida será $K\alpha$,

mientras que si el electrón proviene del orbital M, la radiación emitida es entonces $K\beta$ [92].

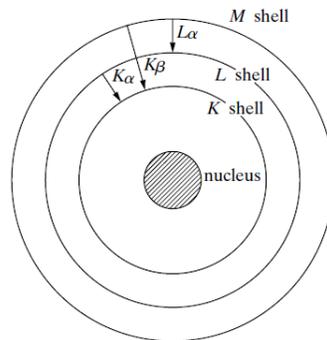


Figura A.4.1. Diagrama esquemático de transición electrónica en un átomo. [92]

Si el haz incidente de rayos X es difractado por el cristal, entonces este estará compuesto de gran número de rayos dispersados, los cuales son mutuamente reforzados uno a otro. La difracción está ligada a la ley de Bragg (ecuación A.4.1), utilizada por W. H. Bragg y W. L. Bragg para describir la posición de las intensidades de los rayos X dispersados. En reconocimiento de su aportación, la posición de la intensidad máxima es llamada ángulo de Bragg, y la intensidad medida en su reflexión es llamada reflexión Bragg, esta ecuación es válida para cualquier red cristalina [92,93].

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \qquad \text{Ecuación A. 4.1}$$

La ecuación A.4.1 puede deducirse de manera geométrica. La Figura A.4.2 muestra una sección de un cristal; los átomos que lo constituyen están ordenados en planos paralelos A,B,C,D, ..., espaciados a por un intersticio “d”, con un haz incidente paralelo, monocromático y con un ángulo de incidencia θ entre el haz incidente y la superficie [92].

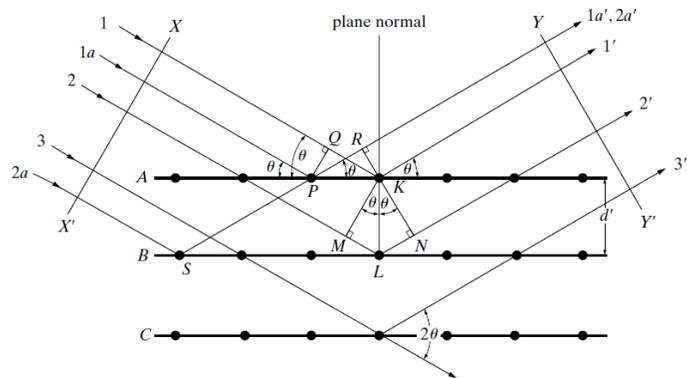


Figura A.4.2. Difracción de rayos X por un cristal. [92]

En la Figura A.4.3, se muestra la geometría considerada en la mayoría de las mediciones de rayos X. El haz de electrones es producido a partir de un filamento (cátodo), los cuales son acelerados sobre una placa de un metal específico (ánodo) de alta pureza. Para que el haz se lo suficientemente energético se debe aplicar un voltaje de aceleración entre los electrodos, del cual se emite una radiación característica definida por el ánodo utilizado. Una vez que el haz es emitido y difractado, se colecta el patrón mediante la variación de los ángulos de incidencia del haz inducido θ y el de dispersión 2θ , mientras se mide la intensidad de la dispersión $I(2\theta)$ en función del ángulo de dispersión. Generalmente, los difractómetros operan utilizando la geometría Bragg-Brentano, esta metodología considera un círculo de enfoque (focusing circle) posicionado tangencialmente a la superficie de la muestra. La condición de enfoque es satisfecha cuando tanto la fuente de rayos X (X-ray tube) como el círculo del goniómetro (goniometer circle) se intersectan en el círculo de enfoque [93].

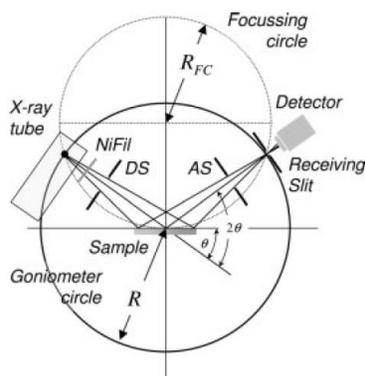


Figura A.4.3. Representación esquemática de difracción en geometría Bragg-Brentano. [93]

A.5. Voltamperometría Cíclica.

Para llevar a cabo una reacción, se necesita sobrepasar ciertos parámetros termodinámicos que la favorezcan, esto puede ser realizado mediante la imposición de un potencial, el potencial aplicado más allá de la condición termodinámica se le conoce como sobrepotencial. Es posible reconocer el comportamiento de un sistema electroquímico a través de la imposición de distintos sobrepotenciales. Usualmente, uno puede caracterizar un material en función de la composición del sistema al variar un potencial de forma lineal respecto al tiempo a una velocidad de barrido preestablecida ($mV s^{-1}$) en una celda de tres electrodos. Dado que la corriente se encuentra en función del potencial aplicado, esta es equivalente a la corriente muestreada por el tiempo. En general este método es conocido como voltametría de barrido lineal o voltamperometría de barrido lineal. La información aportada por estas curvas está directamente relacionada con los fenómenos que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito. [94–97].

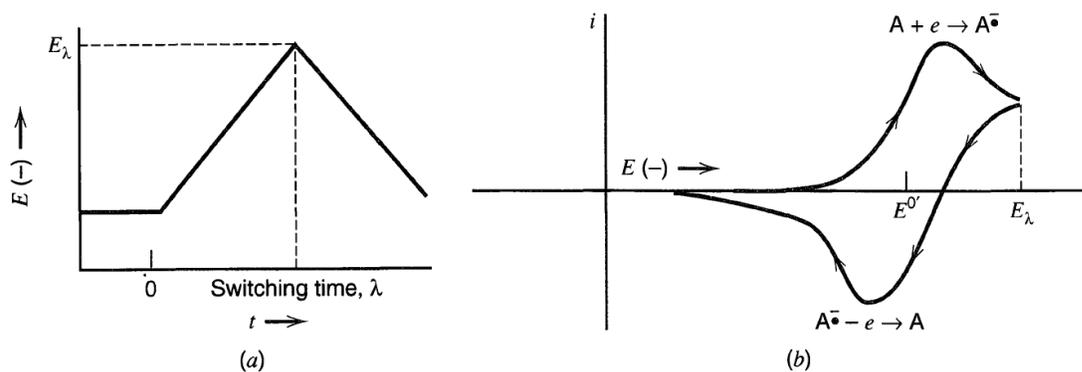


Figura A.5.1. a) Barrido de potencial cíclico; b) Voltamperograma cíclico resultante. [94]

A.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica.

El aplicar métodos donde se imponen potenciales por medio de barridos o de forma continua a manera tal que el electrodo esté lejos del equilibrio (potencial de circuito abierto) genera respuestas usualmente transitorias. Otro enfoque que se le puede dar a los métodos electroquímicos, es ver su respuesta de la celda electroquímica mediante la perturbación por aplicar corriente alterna. Esta modalidad ha atribuido determinadas ventajas, entre las cuales, las más importantes son: a) la capacidad experimental de realizar mediciones con gran precisión debido a que la respuesta puede ser estable de forma indefinida y, por lo tanto ser promediada a largo plazo; b) la capacidad de tratar técnicas mediante linealizaciones de propiedades corriente-potencial; y c) la medición en un rango amplio de tiempo o frecuencia (10^4-10^{-6} o $10^{-4}-10^6$ Hz). En casos cercanos al equilibrio es necesario un conocimiento detallado del comportamiento de la curva de respuesta en corriente-potencial en grandes rangos de sobrepotenciales. Este tipo de ventajas permiten simplificar el comportamiento del sistema al enfrentarse con estudios de cinética y difusión [94].

A su vez, estos métodos han sido capaces de simplificar la interpretación de un sistema electroquímico, mediante analogías con dispositivos eléctricos simples como resistencias y capacitores. La celda puede ser vista como una impedancia desconocida en paralelo a una resistencia y capacitor variables, que pueden ser ajustados, Figura A.6.1 [94,96].

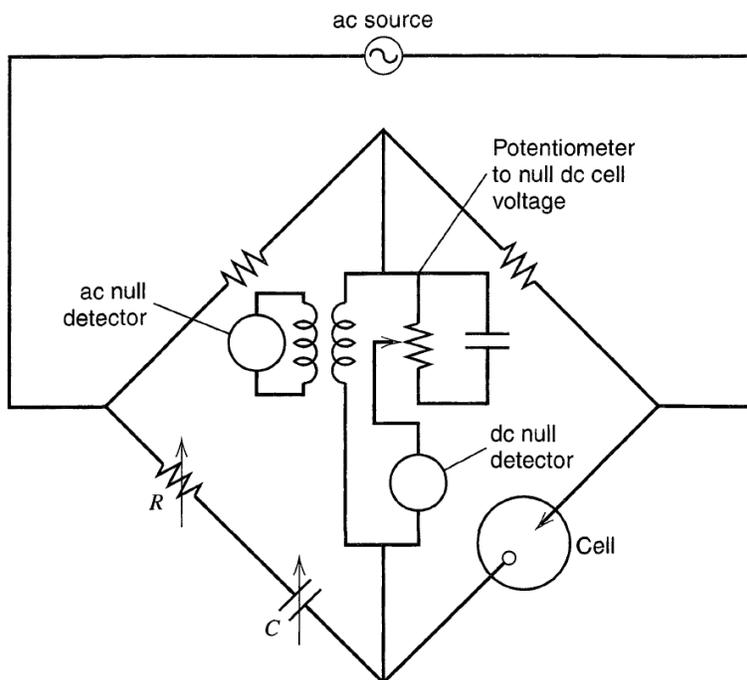


Figura A.6.1. Circuito en paralelo para mediciones de impedancia electroquímica. [94]

La impedancia es estimada en función de la frecuencia de la fuente en corriente alterna. Este método es conocido como espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizada para interpretar fenómenos interfaciales respecto a resistencias y capacitores equivalentes. Por medio de este método es posible conocer los parámetros de transferencia de carga [94].

Un voltaje en corriente alterna puede ser expresado como en la ecuación A.6.1

$$e = E \sin \omega t \quad \text{Ecuación A. 6.1}$$

donde ω es la frecuencia angular en radianes o 2π veces la frecuencia en Hz. Para esto es necesario interpretar el voltaje como un vector (Figura A.6.2), donde la amplitud es la magnitud E y la rotación es ω [94].

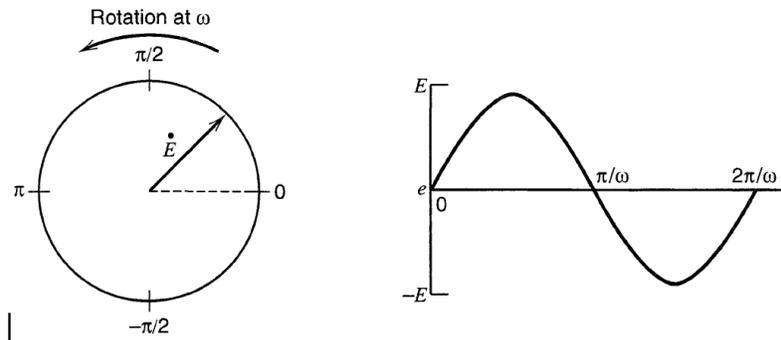


Figura A.6.2. Diagrama de fasor para voltaje en corriente alterna. [94]

Generalmente las señales sinusoidales, ya sean de voltaje o corriente, nunca se encuentra en fase, y están separadas por un ángulo de fase ϕ . Esto se puede observar en la Figura A.6.3, donde se muestran los fasores para corriente (línea punteada) y voltaje (línea continua) [94].

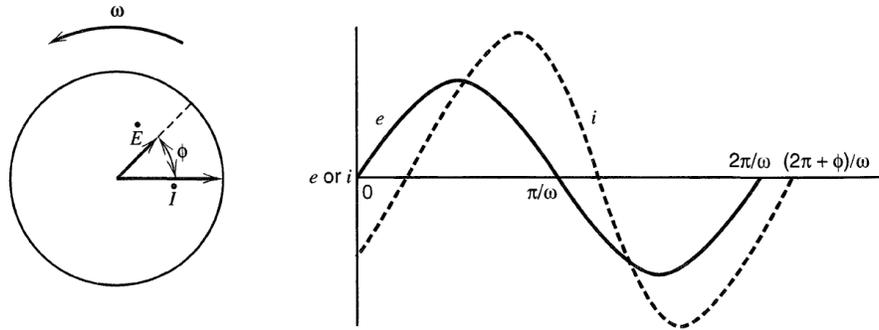


Figura A.6.3. Diagrama de fasor en relación de las señales de corriente alterna en corriente y en voltaje a la frecuencia ω . [94]

Al interpretar el vector en un plano coordinado es conveniente trabajar con su elemento complejo. El componente en el eje de las abscisas es el elemento real, mientras el imaginario se encuentra en el eje de las ordenadas, sin embargo, a pesar de trabajar con un elemento complejo este es medible por el ángulo de fase.

La impedancia puede ser presenta en términos de la ecuación A.6.2

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{im} \quad \text{Ecuación A. 6.1}$$

donde Z_{Re} y Z_{im} son la parte real y la imaginaria de la impedancia. $Z_{Re} = R$ y $Z_{im} = X_c = 1/\omega C$.

Un circuito frecuentemente utilizado es el circuito equivalente de Randles. Los elementos en paralelo son considerados dado que la corriente total dentro de la interfaz de trabajo es la suma de las contribuciones faradaicas y la carga de la doble capa. La contribución de la doble capa es un elemento que es representado como un fenómeno puramente capacitivo. El proceso faradaico no puede ser representado por un circuito lineal con elementos como R y C, cuyos valores son independientes de la frecuencia, estos deben ser considerados en general como Z_f . Así mismo, la corriente debe pasar a través de la solución, la cual tiene asociada una resistencia (R_Ω); por lo tanto, R_Ω es insertada como un elemento en serie para representar su efecto en el circuito equivalente [94].

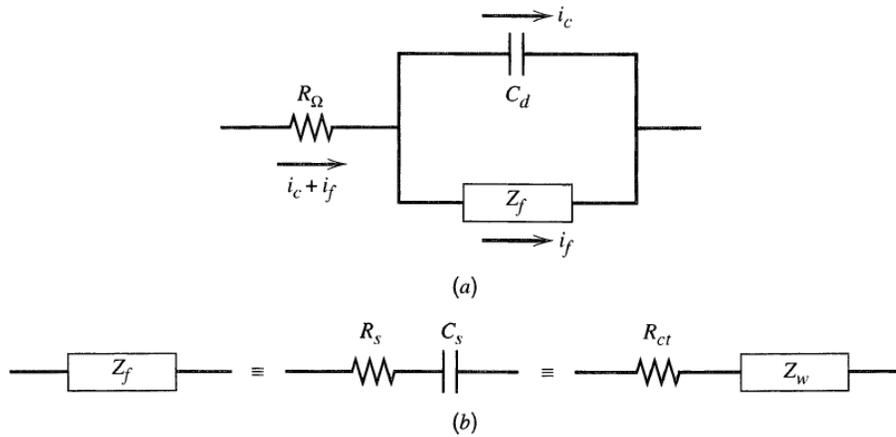


Figura A.6.3. a) Circuitos equivalentes de una celda electroquímica; subdivisión de Z_f en R_s y C_s o en R_{ct} y Z_w . [94]

A.7. Cronopotenciometría.

Los métodos cronopotenciométricos o galvanostáticos son procesos en los que se mantiene el paso de una corriente controlada, en este caso considérese a la corriente como una variable independiente respecto al tiempo, mientras que el potencial es dependiente del tiempo, la corriente es aplicada entre los electrodos de trabajo y referencia a partir de una fuente de corriente, capaz de distribuir un flujo constante de electrones mientras se registra el potencial entre el electrodo de trabajo y referencia [94].

Una ventaja a favor de los métodos cronopotenciométricos sobre los cronoamperométricos (potencial constante), es que es más fácil trabajar corrientes preestablecidas mediante dispositivos simples como amplificadores operacionales, mientras que en el segundo caso se requeriría de tener acoplado de un electrodo de referencia que mantenga el potencial constante en el sistema [94].

A.8. Espectrofotometría UV-Visible.

Generalmente los compuestos farmacéuticos no presentan color, o emiten en la región del espectro visible. Durante la segunda mitad del siglo XIX se desarrollaron métodos que permitían que ciertos compuestos produjeran colores característicos al ser tratados con algún reactivo inorgánico. Tiempo después, en las primeras dos décadas del siglo XX, el progreso de la instrumentación óptica permitió que se cimentaran las bases para el análisis espectrofotométrico, permitiendo en análisis cuantitativo y cualitativo de medicamentos, los cuales hoy en día continúan siendo de los métodos más importantes para el análisis de productos farmacéuticos. La información obtenida por estos métodos permite exhibir ciertos grupos funcionales y elementos estructurales del compuesto [98].

Así como en las técnicas de SEM-EDS y XRD, la espectrofotometría UV-Vis considera la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. En apéndices anteriores se ha descrito este fenómeno, aunque a diferencia de interacciones elásticas e inelásticas sobre muestras inorgánicas, considérese ahora a una molécula orgánica que absorbe radiación y como derivado de ello, entra en un proceso de absorción discreto, a partir de tres mecanismos. Entre los procesos de absorción moleculares, si las energías están relacionadas con longitudes de onda de las microondas, la energía absorbida es del tipo rotacional, mientras que si la energía es mayor (longitud de onda más corta) en el rango del infrarrojo, la energía absorbida es vibracional. Cuando la energía se encuentra en la región del ultravioleta-visible se produce una excitación de electrones en los orbitales más lejanos de la molécula a un estado de mayor energía. Estos niveles de energía están cuantizados, los electrones ocupan orbitales de número finito con energía fija entre los estados basales y excitados. Por ello, naturalmente, las transiciones posibles entre ambos orbitales son finitas y definidas [98,99]. Estas transiciones son de tres tipos:

electrones σ . Estos electrones forman enlaces simples. Los orbitales se pueden caracterizar por sus bajos niveles de energía, y por ello, los electrones se mantienen fuertemente enlazados por lo que es difícil excitarlos.

electrones π . Estos forman enlaces dobles o triples de carbono – carbono y carbono – heteroátomo. Los niveles de energía de los enlaces π son mayores; los electrones π no son tan fuertes, por lo que pueden ser fácilmente excitados.

electrones Π . Estos son pares de electrones libres de heteroátomos no enlazados en compuestos orgánicos (p. e. oxígeno, azufre, nitrógeno, halógenos).

Al llevarse a cabo el proceso de absorción, los tres tipos de electrones son promovidos a los orbitales σ^* y π^* . Estas relaciones energéticas se pueden apreciar en la Figura A.8.1 [98].

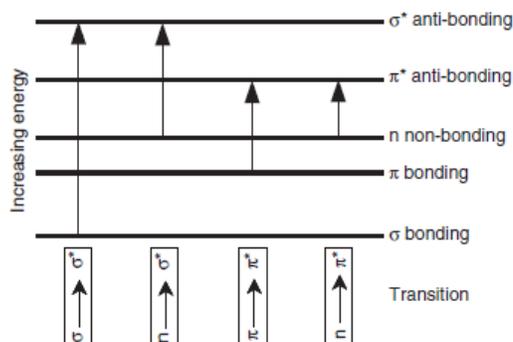


Figura A.8.1. Transiciones entre orbitales moleculares. [99]

Las transiciones descritas anteriormente son de gran importancia, ya que cuando una molécula cuenta en su estructura con la presencia de grupos cromóforos, se tiene la capacidad de llevar a cabo procesos de absorción. Estos grupos son los bloques básicos del espectro, propiamente están asociados con la estructura molecular y los tipos de transiciones que ocurren entre los orbitales moleculares, consisten en enlaces dobles de carbono – carbono, carbono – heteroátomo o heteroátomo – heteroátomo y sus bandas correspondientes son $\Pi-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$. Entre estos cromóforos, los grupos más importantes son el doble enlace carbono – carbono, grupos carbonilos como doble enlace carbono – oxígeno, los grupos nitro, entre otros [98,99].

La ley fundamental de la espectrofotometría es la ley de beer-lambert, ecuación 8.7.2, esta establece una relación entre la reducción de la intensidad del haz de luz por un proceso de absorción, la concentración y la longitud de trayectoria en la solución [98,99]. Además, al determinar la absorbancia se tiene que realizar una medición de la luz, esta medición se puede realizar al transformar la luz en una señal eléctrica. La mayoría de los espectrofotómetros se utiliza un fotomultiplicador como detector, la cual es una fotocelda en vacío especial con gran sensibilidad [98].

Sin embargo, la espectrofotometría UV-Vis es una técnica complementaria, para estudiar la estructura de un compuesto es necesario el análisis de técnicas como espectroscopía de infra rojo, espectroscopía de resonancia magnética, entre otras que son metodologías más definitivas de la estructura de los compuestos [98].

Aunque esta es una excelente técnica que puede funcionar como un método cualitativo, se ha estudiado la modificación del analito en el proceso al ver una disminución de la energía de los grupos cromóforos, indicio de que la molécula está sufriendo fragmentación [98].

A.9. Cromatografía de líquidos de alta resolución.

Los métodos de cromatografía son de los métodos más ampliamente utilizados en el campo de la analítica. Su principio reside en la separación de sustancias por distribuciones interfaciales. La importancia de estos métodos ha conllevado al desarrollo de variadas técnicas como cromatografía de placa fina, cromatografía de gases, electroforesis capilar de alta resolución, cromatografía de líquidos de alta resolución, entre otras [100].

La cromatografía de líquidos de alta resolución es una técnica ampliamente utilizada para análisis cualitativos y cuantitativos, esta es capaz de identificar mezclas complejas de compuestos orgánicos a través de un cromatograma en las que se tiene una gran eficiencia de separación, rápida velocidad de análisis, gran sensibilidad, estabilidad y reproducibilidad [100–103].

El sistema involucrado en la cromatografía de líquidos está conformado con variados módulos o elementos, los cuales al ser integrados comprenden al equipo, el cual debe contemplar un contenedor de fase móvil, una línea de transferencia, una bomba capaz de circular la fase móvil a través del sistema, un dispositivo de inyección de muestra, una columna como fase estacionaria, un detector y un sistema de adquisición de datos. El sistema está controlado por un programa con capacidad de registrar a los cromatogramas o también conocidos como perfiles cromatográficos, de estos, se es capaz de identificar información útil de las señales como el tiempo de retención, la eficiencia del sistema, el factor de simetría de la señal, el ancho de la señal, la altura de la señal y el área superficial de la señal. Las últimas dos, proporcionales a la cantidad correspondiente de la sustancia [101,102].

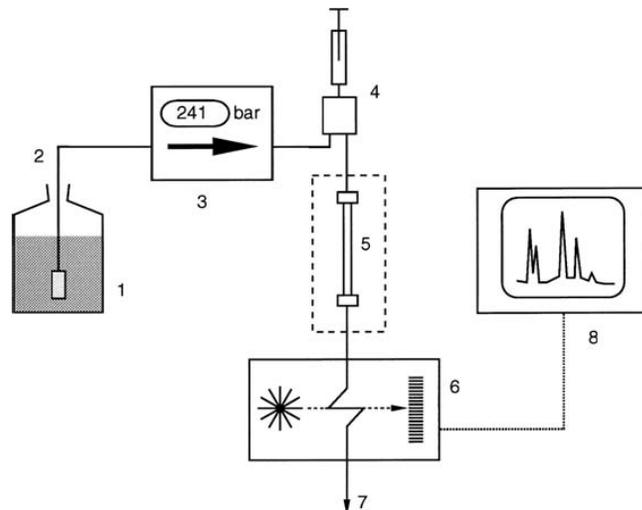


Figura A.9.1. Diagrama esquemático de unidad para HPLC. 1 = Reservorio de fase móvil; 2 = línea de transferencia; 3 = bomba; 4 = inyector de muestra; 5 = columna; 6 = detector; 7 = salida de residuos; 8 = sistema de adquisición de datos.
[102]

En cromatografía de líquidos existen dos tipos de configuraciones;

La configuración en fase normal comprende a un material sólido como el sílice, que cuenta con carácter polar y gran área superficial, utilizado como fase estacionaria. De forma complementaria, un medio acarreador es utilizado para desplazar el analito, conocido como fase móvil y a diferencia de la fase estacionaria es relativamente no polar. El analito es sometido a interactuar con ambas fases, en este punto, la afinidad de la molécula se pone a prueba, esta es fragmentada y distribuida sobre la fase estacionaria a través de un proceso de absorción [102].

Fase reversa. A diferencia de la metodología anterior, el carácter polar de la fase móvil y la estacionaria es invertido, es decir, la fase móvil será polar, mientras que la fase estacionaria no, y entonces, la fuerza motriz para la retención será el efecto hidrofóbico [102,103].

Entre las columnas comerciales, las más utilizadas son las de octadecilsilano, formado por sílice, el silicio es enlazado covalentemente con oxígeno y funcionalizado con un compuesto n-alcano con 18 átomos de carbono $R = -(CH_2)_{17}CH_3$. Este compuesto es de carácter no polar por lo que es utilizado en configuración de fase reversa [102].

El proceso que sucede en cromatografía puede comprenderse como se enuncia a continuación:

1. Considérese un analito conformado por mezcla de dos componentes ▲ y ●.
2. Sea supuesto que el elemento ▲ reside preferencialmente en la fase estacionaria, mientras que el componente ● se encuentra disperso en la fase móvil debido a sus afinidades.
3. Al adicionarse mayor cantidad de la fase móvil se promueve un nuevo equilibrio, ocasionando que algunas moléculas sean parcialmente absorbidas en la superficie de la fase estacionaria y posteriormente se integren a la fase móvil, donde tienen una mayor afinidad.
4. Después de repetir el proceso de adición de fase móvil n-veces, los dos componentes son separados. ● prefiere encontrarse absorbido en la fase móvil, mientras que ▲ se adhiere a la fase estacionaria.

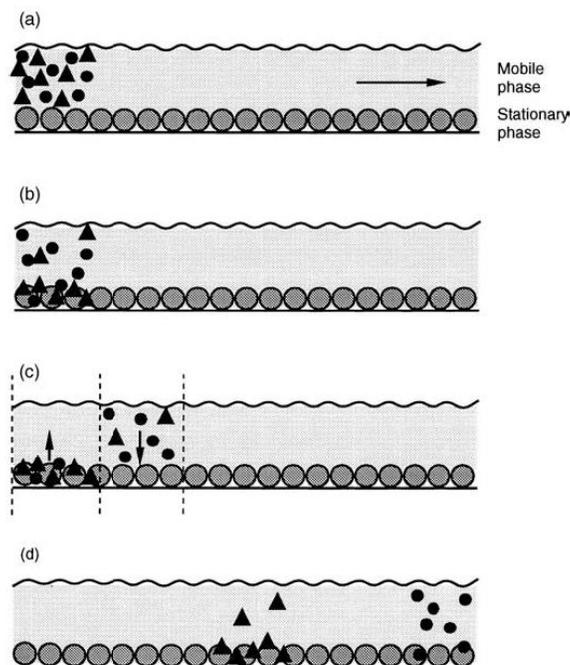


Figura A.9.2. Representación de separación por cromatografía. [102]

Además del proceso de afinidad del analito sobre de la fase móvil o la estacionaria, es necesario añadirse un sistema de detección, si se incide una radiación UV sobre el analito, este podrá absorber dicha radiación que podrá ser registrada e identificada dentro del cromatograma. Uno de los detectores más ampliamente utilizados son los de UV, que comprenden regiones en el rango del ultravioleta (200-400 nm). Para que el analito sea capaz de absorber radiación, este debe al menos tener una de las siguientes consideraciones [102]:

1. Un doble enlace adyacente a un átomo con un par de electrones no apareado;
2. Bromuro, yoduro o azufre;
3. Un grupo carbonilo, C=O; un grupo nitro NO₂;
4. Enlaces dobles conjugados, X=X-X=X;
5. Un anillo aromático;
6. Iones inorgánicos: Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻.

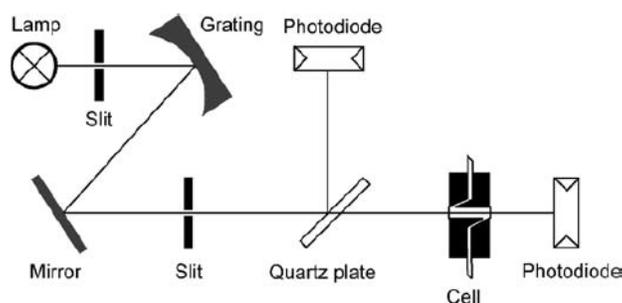


Figura A.9.3. Principio del detector UV. [102]

Los métodos cromatográficos no son los únicos empleados en la química analítica, sin embargo, presentan ventajas que les hacen superiores a otras metodologías. En el caso del análisis volumétrico, una de las técnicas más simples y baratas que puedan ser empleadas, los límites de detección son una limitante importante, ya que normalmente estos son suficientes, sólo para cuando se requiere analizar concentraciones del rango mili molar o micro molar. Otra condición importante es que los analitos deberán de contar con una alta pureza, aunque esto es un conflicto cuando se tiene una mezcla de impurezas en el analito por la presencia de intermediarios, productos de reacciones secundarias, trazas de catalizador, entre otras cuestiones. En los análisis de espectrofotometría UV los problemas son similares, dado que si se tiene una mezcla de compuestos que absorben en mismas longitudes de onda a la de los grupos cromóforos de una molécula, el manejo de resultados tendrá asociado incertidumbre [100]. Estas adversidades no son

problema para los métodos cromatográficos debido a su principio de separación [103].

A.10. Carbono orgánico total.

La determinación de la concentración de carbono orgánico en muestras acuosas, es uno de los parámetros más importantes cuando se trata del análisis de calidad de agua, puesto que esto se asocia directamente con la cantidad de materia orgánica disuelta. Al realizar análisis de muestras homogeneizadas donde el carbón se encuentre disuelto en sus fuentes orgánicas e inorgánicas, el análisis recibe el nombre de carbono total, este es definido como cualquier compuesto que contiene átomos de carbono, a excepción del CO_2 , entre estos compuestos se encuentran carbohidratos, fenoles y peróxidos orgánicos [104]. Cuando las muestras son pretratadas con ácido para remover la respuesta del carbono inorgánico, la medición es denominada como carbono orgánico total [105,106].

Generalmente los sistemas de detección de carbono orgánico total realizan acidificación de la muestra, por ello el CO_2 disuelto, el CO_2 de carbonato y bicarbonato son removidos por burbujeo de gas para remover compuestos volátiles. El CO_2 liberado es detectado por un detector de infrarrojo no dispersivo [106].

A diferencia de otros métodos como la demanda bioquímica de oxígeno o la demanda química de oxígeno, que miden el consumo de oxígeno, el carbono orgánico total cuantifica directamente la cantidad presente de carbono en agua al medir el dióxido de carbono generado por la oxidación de la materia orgánica. Este análisis presenta grandes ventajas dado que es un análisis rápido, demanda poca cantidad de muestra y en comparación con los métodos como la demanda química de oxígeno, este no necesita de sustancias tóxicas como mercurio y cromo hexavalente, mientras que en tanto a la demanda bioquímica de oxígeno, la precisión obtenida por el carbono orgánico total es mayor [106,107].

11. Referencias.

- [1] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.
- [2] Q. Wang, P. Wang, Q. Yang, Occurrence and diversity of antibiotic resistance in untreated hospital wastewater, *Sci. Total Environ.* 621 (2018) 990–999. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.128>.
- [3] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, *Applied Catalysis B : Environmental Electrochemical advanced oxidation processes : A review on their application to synthetic and real wastewaters*, "Applied Catal. B, Environ." 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [4] A.B.K. dos Santos, E.M.T. Claro, R.N. Montagnolli, J.M. Cruz, P.R.M. Lopes, E.D. Bidoia, Electrochemically assisted photocatalysis: Highly efficient treatment using thermal titanium oxides doped and non-doped electrodes for water disinfection, *J. Environ. Manage.* 204 (2017) 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.006>.
- [5] C. Comninellis, Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, (n.d.).
- [6] Y. Yang, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
- [7] S.D. Jojoa-Sierra, J. Silva-Agrede, E. Herrera-Calderon, R.A. Torres-Palma, Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes, *Sci. Total Environ.* 575 (2017) 1228–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.201>.
- [8] S. Hussain, J.R. Steter, S. Gul, A.J. Motheo, Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process, *J. Environ. Manage.* 201 (2017) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.043>.
- [9] H. Mazhari Abbasi, K. Jafarzadeh, S.M. Mirali, An investigation of the effect of RuO₂ on the deactivation and corrosion mechanism of a Ti/IrO₂ + Ta₂O₅ coating in an OER application, *J. Electroanal. Chem.* 777 (2016) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.036>.
- [10] G.P. Vercesi, J. Rolewicz, C. Comninellis, J. Hinder, Characterization of dsa-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochim. Acta.* 176 (1991) 31–47. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80257-J](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80257-J).
- [11] J. Of, A. Electrochemistry, C. Engineering, Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating, *J. Appl. Electrochem.* 21

(1991) 335–345.

- [12] P.A. Carneiro, M.E. Osugi, J.J. Sene, M.A. Anderson, M. Valnice, B. Zanoni, Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes, 49 (2004) 3807–3820. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.057>.
- [13] R. Pelegrini, P. Peralta-zamora, A.R. De Andrade, J. Reyes, N. Durán, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, 22 (1999) 83–90.
- [14] S. Xiao, J. Qu, X. Zhao, H. Liu, D. Wan, Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions, Water Res. 43 (2009) 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.023>.
- [15] J. Jin, M.G. El-Din, J.R. Bolton, Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process, Water Res. 45 (2011) 1890–1896. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.008>.
- [16] M.E.D. La Peña, J. Ducci, V. Zamora, Tratamiento de aguas residuales en México, Nota Técnica #IDB-TN-521. (2013) 42. <https://doi.org/IDB-TN-521>.
- [17] Secretaría de medio ambiente y recursos naturales, Estadísticas del agua en México, Insurgentes Sur No. 2416, Col. Copilco El Bajo C.P. 04240, Coyoacán, México, 2016. http://201.116.60.25/publicaciones/EAM_2016.pdf.
- [18] S. de medio ambiente y recursos Naturales, Estadísticas del agua en México, Insurgentes Sur No. 2416, Col. Copilco El Bajo C.P. 04240, Coyoacán, México, 2018. http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf.
- [19] Comisión Nacional del agua, Síntesis de las estadísticas del agua en México, Insurgentes Sur No. 2416, Col. Copilco El Bajo C.P. 04240, Coyoacán, México, 2005.
- [20] M.J.A. Rivera Jaimes, Investigación y evaluación de contaminantes emergentes (productos farmacéuticos) presentes en la cuenca del río Apatlaco en el estado de Morelos, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2018.
- [21] A.J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, Emerg. Contam. 3 (2017) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>.
- [22] X. Van Doorslaer, J. Dewulf, H. Van Langenhove, K. Demeestere, Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants, Sci. Total Environ. 500–501 (2014) 250–269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>.
- [23] J.Q. Jiang, Z. Zhou, V.K. Sharma, Occurrence, transportation, monitoring

and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views, *Microchem. J.* 110 (2013) 292–300.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.014>.

- [24] Y. Elorriaga, P. Carriquiriborde, A.E. Ronco, Contaminantes emergentes: productos farmacéuticos en el medio ambiente, (1900).
- [25] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, N.S. Thomaidis, J. Xu, Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review, *J. Hazard. Mater.* 323 (2017) 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.
- [26] V.A. Online, The effect of hospital effluent on antimicrobial resistant E. coli within a municipal wastewater system, (2013) 617–622.
<https://doi.org/10.1039/c2em30934c>.
- [27] J.L. Wang, L.E.J.I.N. Xu, Critical Reviews in Environmental Science and Technology Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical and Application Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment : Formation of Hydroxyl Radical, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43 (2011) 251–325.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [28] S.K. Mondal, A.K. Saha, A. Sinha, Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization, *J. Clean. Prod.* 171 (2018) 1203–1214.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.091>.
- [29] A. Peña-Álvarez, A. Castillo-Alanís, Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM), *Tip.* 18 (2015) 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>.
- [30] A.M. Botero-Coy, D. Martínez-Pachón, C. Boix, R.J. Rincón, N. Castillo, L.P. Arias-Marín, L. Manrique-Losada, R. Torres-Palma, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, 'An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater,' *Sci. Total Environ.* 642 (2018) 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>.
- [31] R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasser, M. Gholami, E. Jalilzadeh, S. Shoeibi, A. Mesdaghinia, Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran, *Sci. Total Environ.* 619–620 (2018) 446–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.272>.
- [32] J.-I. Alós, Quinolonas, *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.* 21 (2003) 261–268.
[https://doi.org/10.1016/S0213-005X\(03\)72932-2](https://doi.org/10.1016/S0213-005X(03)72932-2).
- [33] L. Riaz, T. Mahmood, A. Khalid, A. Rashid, M. Bashir, A. Siddique, A. Kamal, M.S. Coyne, Chemosphere Fluoroquinolones (FQs) in the environment : A review on their abundance , sorption and toxicity in soil, *Chemosphere.* 191 (2018) 704–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.092>.

- [34] M. Maheshwari, N.H. Yaser, S. Naz, M. Fatima, I. Ahmad, Emergence of ciprofloxacin-resistant extended-spectrum β -lactamase-producing enteric bacteria in hospital wastewater and clinical sources, *J. Glob. Antimicrob. Resist.* 5 (2016) 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.jgar.2016.01.008>.
- [35] D.A. Álvarez-Hernández, G.S. Garza-Mayén, R. Vázquez-López, Quinolonas: Perspectivas actuales y mecanismos de resistencia, *Rev. Chil. Infectología.* 32 (2015) 499–504. <https://doi.org/10.4067/S0716-10182015000600002>.
- [36] N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.H. Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review, *Water Res.* 133 (2018) 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
- [37] R.E. Palma-goyes, J. Vazquez-arenas, C. Ostos, F. Ferraro, R.A. Torres-palma, I. Gonzalez, Electrochimica Acta Microstructural and electrochemical analysis of Sb2O5 doped-Ti/RuO2-ZrO2 to yield active chlorine species for ciprofloxacin degradation, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 740–751. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.150>.
- [38] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H.R. Rahimi, M. Dolatabadi, Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology, *Process Saf. Environ. Prot.* 109 (2017) 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.026>.
- [39] M. Mahdi-Ahmed, S. Chiron, Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater, *J. Hazard. Mater.* 265 (2014) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.034>.
- [40] I.W.A. Publishing, W. Science, Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution Nevim Genç , Esra Can Dogan and Meral Yurtsever, (2013) 848–856. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.313>.
- [41] D.M. Henriques, A.F. Martins, Ciprofloxacin in hospital effluent : Degradation by ozone and photoprocesses Tibiric, 169 (2009) 1154–1158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.143>.
- [42] J.J.S. Alonso, N. El Kori, N. Melián-Martel, B. Del Río-Gamero, Removal of ciprofloxacin from seawater by reverse osmosis, *J. Environ. Manage.* 217 (2018) 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.108>.
- [43] D.A. Palacio, B.L. Rivas, B.F. Urbano, Ultrafiltration membranes with three water-soluble polyelectrolyte copolymers to remove ciprofloxacin from aqueous systems, *Chem. Eng. J.* 351 (2018) 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.099>.
- [44] W. Ge, Z. Zhou, P. Zhang, Q. Zhang, Z. Cao, R. Zhang, Y. Yan, J. Dai, Graphene oxide template-confined fabrication of hierarchical porous carbons derived from lignin for ultrahigh-efficiency and fast removal of ciprofloxacin,

- J. Ind. Eng. Chem. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.013>.
- [45] D. Zide, O. Fatoki, O. Oputu, B. Opeolu, S. Nelana, O. Olatunji, Zeolite 'adsorption' capacities in aqueous acidic media; The role of acid choice and quantification method on ciprofloxacin removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 255 (2018) 226–241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.033>.
- [46] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Breu, Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 561–565. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.003>.
- [47] A.R. Rahmani, D. Nematollahi, M.R. Samarghandi, M.T. Samadi, G. Azarian, A combined advanced oxidation process: Electrooxidation-ozonation for antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solution, *J. Electroanal. Chem.* 808 (2018) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.067>.
- [48] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P. Gumfekar, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 109 (2016) 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>.
- [49] B.C. Hodges, E.L. Cates, J.H. Kim, Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials, *Nat. Nanotechnol.* 13 (2018) 642–650. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0216-x>.
- [50] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>.
- [51] Y. Feng, L. Yang, J. Liu, B.E. Logan, Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2 (2016) 800–831. <https://doi.org/10.1039/c5ew00289c>.
- [52] J. Wang, H. Chen, Science of the Total Environment Catalytic ozonation for water and wastewater treatment : Recent advances and perspective, *Sci. Total Environ.* 704 (2020) 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>.
- [53] B. Örmeci, J.J. Ducoste, K.G. Linden, UV disinfection of chlorinated water: Impact on chlorine concentration and UV dose delivery, *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA.* 54 (2005) 189–199.
- [54] J. Deng, G. Wu, S. Yuan, X. Zhan, W. Wang, Z. Hu, Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry Ciprofloxacin degradation in UV / chlorine advanced oxidation process : Influencing factors , mechanisms and degradation pathways, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 371 (2019)

- 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.043>.
- [55] J. Fang, Y. Fu, C. Shang, The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1859–1868. <https://doi.org/10.1021/es4036094>.
- [56] W. Li, T. Jain, K. Ishida, H. Liu, A mechanistic understanding of the degradation of trace organic contaminants by UV/hydrogen peroxide, UV/persulfate and UV/free chlorine for water reuse, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 3 (2017) 128–138. <https://doi.org/10.1039/c6ew00242k>.
- [57] C. Sichel, C. Garcia, K. Andre, Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants, *Water Res.* 45 (2011) 6371–6380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.025>.
- [58] H. Wang, C. Hu, L. Liu, X. Xing, Interaction of ciprofloxacin chlorination products with bacteria in drinking water distribution systems, *J. Hazard. Mater.* 339 (2017) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.033>.
- [59] C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, I. Sirés, O. Scialdone, Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review, *Chem. Rev.* 115 (2015) 13362–13407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>.
- [60] C. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, NY 10013, USA, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8>.
- [61] J. Radjenovic, D.L. Sedlak, Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 11292–11302. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>.
- [62] C. Comninellis, G. Chen, *Electrochemistry for the environment*, Springer, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8>.
- [63] M.J. Watts, K.G. Linden, Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.* 41 (2007) 2871–2878. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.032>.
- [64] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poullos, M.A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.
- [65] N. Kishimoto, Y. Katayama, M. Kato, H. Otsu, Technical feasibility of UV/electro-chlorine advanced oxidation process and pH response, Elsevier B.V., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.108>.
- [66] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, I. González, Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂-ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates, *MethodsX.* 5 (2018) 1613–1617. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020>.

- [67] R.E. Palma-Goyes, J. Silva-Agredo, I. González, R.A. Torres-Palma, Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes, *Electrochim. Acta.* 140 (2014) 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.096>.
- [68] G.R.P. Malpass, R.S. Neves, A.J. Motheo, A comparative study of commercial and laboratory-made Ti / RuO₂ · 3 TiO₂ · 7 O₂ DSA ® electrodes : “ In situ ” and “ ex situ ” surface characterisation and organic oxidation activity, 52 (2006) 936–944. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.032>.
- [69] J. Vazquez-arenas, C. Ostos, R.A. Torres-palma, I. Gonz, The Effects of ZrO₂ on the Electrocatalysis to Yield Active Chlorine Species on Sb₂O₅ - Doped Ti / RuO₂ Anodes, 163 (2016) 818–825. <https://doi.org/10.1149/2.0891609jes>.
- [70] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, I. González, MethodsX Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO₂ -ZrO₂ doped with Sb₂O₅ over titanium plates, *MethodsX.* 5 (2018) 1613–1617. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.11.020>.
- [71] L.A. Perea, R.E. Palma-Goyes, J. Vazquez-Arenas, I. Romero-Ibarra, C. Ostos, R.A. Torres-Palma, Efficient cephalexin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent, *Sci. Total Environ.* 648 (2019) 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.148>.
- [72] H. Over, Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis : From Fundamental to Applied Research, *Chem. Rev.* (2012). <https://doi.org/10.1021/cr200247n>.
- [73] R.E. Palma-goyes, J. Vazquez-arenas, R.A. Torres-palma, C. Ostos, F. Ferraro, *Electrochimica Acta* The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb₂O₅ -doped Ti/RuO₂-ZrO₂ anodes in a filter-press FM01-LC reactor, 174 (2015) 735–744. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.037>.
- [74] F. Moradi, C. Dehghanian, Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.008>.
- [75] F.A. Rodríguez, E.P. Rivero, Preparation and characterization of Sb₂O₅ -doped Ti / RuO₂ -ZrO₂ for dye decolorization by means of active chlorine, (2014) 3153–3162. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2554-4>.
- [76] B. Liu, C. Wang, Y. Chen, B. Ma, Electrochemical behavior and corrosion mechanism of Ti / IrO₂ -RuO₂ anodes in sulphuric acid solution, 837 (2019) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.039>.
- [77] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, Ž. Skoko, K. Furić, A. Gajović,

- Thermochemical formation of IrO₂ and Ir, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4509–4514. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00352-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00352-5).
- [78] R. Alibek, M. Atapour, A. Aghajani, R. Ashari, Microstructure and electrochemical properties of IrO₂+RhOx+ZrO₂ coated titanium anodes, *Electrochim. Acta.* 329 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135158>.
- [79] T. Audichon, T.W. Napporn, C. Cana, K.B. Kokoh, IrO₂ Coated on RuO₂ as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting, (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11868>.
- [80] B. Liu, C. Wang, Y. Chen, *Electrochimica Acta* Surface determination and electrochemical behavior of IrO₂-RuO₂-SiO₂ ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application, 264 (2018) 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.141>.
- [81] R. Kötz, H.J. Lewerenz, P. Brüesch, S. Stucki, Oxygen evolution on Ru and Ir electrodes. XPS-studies, *J. Electroanal. Chem.* 150 (1983) 209–216. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80203-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80203-4).
- [82] D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, Eighth Ed, W. H. Freeman and Company, New York, NY 10010, USA, n.d.
- [83] M.A. Rodrigo, S. Isaac, M. Aquino, *Chemosphere* Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light, 238 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124575>.
- [84] Y. Wang, Y. Xue, C. Zhang, Generation and application of reactive chlorine species by electrochemical process combined with UV irradiation: Synergistic mechanism for enhanced degradation performance, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136501>.
- [85] T.Y. Tan, Z.T. Zeng, G.M. Zeng, J.L. Gong, R. Xiao, P. Zhang, B. Song, W.W. Tang, X.Y. Ren, Electrochemically enhanced simultaneous degradation of sulfamethoxazole, ciprofloxacin and amoxicillin from aqueous solution by multi-walled carbon nanotube filter, *Sep. Purif. Technol.* 235 (2020) 116167. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116167>.
- [86] I.J.S. Montes, B.F. Silva, J.M. Aquino, *Applied Catalysis B : Environmental* On the performance of a hybrid process to mineralize the herbicide tebuthiuron using a DSA® anode and UVC light : A mechanistic study, "Applied Catal. B, Environ. 200 (2017) 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.003>.
- [87] J. Abraham, M.A. P, A.K.M. P, S.C. George, S. Thomas, *Thermoanalytical Techniques of Nanomaterials*, in: *Charact. Nanomater.*, Elsevier Ltd., 2018: pp. 213–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00008-0>.
- [88] S. Loganathan, Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization

of Nanomaterials, in: Therm. Rheol. Meas. Tech. Nanomater. Charact., Elsevier Inc., 2017: pp. 67–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>.

- [89] V. Kazmiruk, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, First edit, InTech, Croatia, 2012.
- [90] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echilin, C.E. Fiori, J.I. Goldstein, Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, New York, 1986. <https://doi.org/9781475790290>.
- [91] D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, J. Michae, J. Goldstein, I. Charles, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, third edit, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, NY 10013, USA, 2003.
- [92] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray diffraction, Third Edit, 2001.
- [93] M. Birkholz, P.F. Fewster, C. Genzel, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, WILEY-VCH, 2006.
- [94] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, Fundamentals and Applications, n.d.
- [95] N. John, K.E. Thomas-Alyea, Electrochemical Systems, John Wiley & sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [96] D.D. Macdonald, Transient Techniques in Electrochemistry, First edit, Plenum Press, New York, NY 10011, USA, 1977. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4145-1>.
- [97] D.H. Evans, K.M.O. Connell, A. Petersen, M.J. Kelly, Cyclic Voltammetry, (n.d.) 2–5. <https://doi.org/10.1021/ed060p290>.
- [98] S. Görög, Ultraviolet-visible Spectrophotometry in pharmaceutical analysis, CRC Press, Boca Raton, Florida, 33487, 2018.
- [99] O. Thomas, C. Burgess, UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [100] B. Cai, X. Liu, High performance liquid chromatography fingerprint technology of the commonly used traditional chinese medicine herbs, Chemical Industry Press, Beijing 100011, 2012.
- [101] J. Sherma, T. Tuzimski, High Performance Liquid Chromatography in Pesticide Residue Analysis, CRC Press, Boca Raton, Florida, 33487, 2016.
- [102] V.R. Meyer, Practical High Performance Liquid Chromatography, Fifth Edit, WILEY, 2010.
- [103] W.J. Lough, I.W. Wainer, Lough - High Performance Liquid Chromatography.pdf, (n.d.).

- [104] W.T. Mook, M.H. Chakrabarti, M.K. Aroua, G.M.A. Khan, B.S. Ali, M.S. Islam, M.A.A. Hassan, Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review, *Desalination*. 285 (2012) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>.
- [105] R.B. Roy, J. Jansen, A. Conetta, Continuous on-line monitoring of total organic carbon in water and wastewater, ACADEMIC PRESS, INC., 1982. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-469001-1.50017-9>.
- [106] M. Kfoury, L. Auezova, H. Greige-gerges, S. Fourmentin, Development of a total organic carbon method for the quantitative determination of solubility enhancement by cyclodextrins: Application to essential oils., *Anal. Chim. Acta.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.03.013>.
- [107] H. Lee, J. Hur, H. Shin, Enhancing the total organic carbon measurement efficiency for water samples containing suspended solids using alkaline and ultrasonic pretreatment methods, *J. Environ. Sci.* 90 (2019) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.11.010>.