



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Licenciatura en Químico Farmacobiólogo  
Facultad de Ciencias Químicas

---

---

**T E S I S**

*Síntesis y caracterización de DSAs empleando  
precursores metálicos no clorados y su aplicación  
para degradar tartrazina*

Que para optar por el grado de:

**Licenciado en Químico Farmacobiólogo**

PRESENTA:

**Gabriela García Sandria**

Directora de tesis:

**Dra. Erika Méndez Albores**

Asesor de tesis:

**Dr. Miguel Ángel González Fuentes**

**H. Puebla de Z, a 25 de Noviembre de 2021**





OFICIO C.Q./CT 030A/2021

**Dr. Jorge R. Cerna Cortez**  
**Director Facultad de Ciencias Químicas**  
**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

Los que suscriben, integrantes de la Comisión Revisora de Tesis de la alumna de la Licenciatura en Químico Farmacobiólogo


**Gabriela García Sandria**

realizada en el área de Química General, comunican a Usted la autorización para la publicación del Trabajo de tesis bajo la dirección de la D.C. Erika Méndez Albores y del D.C. Miguel Ángel González Fuentes, con el siguiente título:

**“Síntesis y caracterización de DSAS empleando precursores metálicos no clorados y su aplicación para degradar tartrazina”**

Se extiende la presente, para los usos que al interesado convengan el día 2 de septiembre de 2021.

Atentamente  
“Pensar bien, para vivir mejor”  
H. Puebla de Z., a 3 de septiembre de 2021

  
-----  
**D.C. José Albino Moreno Rodríguez**  
**PRESIDENTE**

  
-----  
**M.C. José Rutilio Márquez López**  
**SECRETARIO**

  
-----  
**D.C. Alia Méndez Albores**  
**VOCAL**

c.c.p. Archivo

Cadena digital: 2By"Zp+Ys&Lr\$Wn\$Px(Mm#Wc\$Au(Mi)Md/Og)Sx,Jx)Ny.Nx\*Jo&Jr/Co\*Fa\*Hv.Ts\*Zq-Eb!Cc!Ze!Ct&Yg-Gu)Qn&Wc+Yd(Df"Rt\$Mr%Qa#Od"Ab#Kf.Ne#Gf/Cc\$Ud"Qv"Gr(Vj\*By)Rg-Ev/Xd!Rx-Ek&Tp-Op+Zr(Sr"Wh'Vs-Dw'Iu!Lm-Pm\*Tu+Fk"Kh\*TI!Cs)Zp,Ev\$Zn"Nu(Mx.Uh.Ip!Mh)Cg\$Vj.Rt#Np&Ab\*Mn.Da/Fs.Mq"TF\*Uw\$Bf&Bt#Fp+Vz(Eo(Ft\*

Facultad  
de Ciencias  
Químicas


San Claudio No. 1, Edificio FCQ-9  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72540  
01 (222) 229 5500 Ext.7390

## AGRADECIMIENTOS GENERALES

Al laboratorio de Química Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la BUAP, por permitirme realizar la primera parte de la metodología para la elaboración de los electrodos. En especial a la Dra. Martha Patricia González Aráoz y Dra. María Maura Margarita Teutli León.

Al CUVyTT de la BUAP por el apoyo recibido para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica de los precursores y los electrodos sintetizados, en especial al Dr. Ricardo Agustín Serrano.

Al laboratorio del ICUAP, en especial a la Dra. Alia Méndez Albores por el apoyo recibido para llevar a cabo una parte de la caracterización electroquímica de los electrodos.

Al CIDETEQ por el apoyo recibido para llevar a cabo los estudios de fluorescencia y detección de radicales hidroxilo, en especial al Dr. Alejandro Medel Reyes (Q.E.P.D) .

## AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Dra. Erika Méndez Albores por ser mi guía en este trabajo de tesis, por estar siempre pendiente de mí y dar su mayor esfuerzo, así como motivarme cada que me quería rendir, ya que no fue fácil el camino.

Dr. Miguel Ángel González Fuentes por el apoyo otorgado durante la elaboración del trabajo de tesis, por su tiempo dedicado así como el aporte de sus conocimientos.

Dra. Alia Mendez Albores por el tiempo otorgado en la elaboración de mi tesis así como sus aportaciones y comentarios en este trabajo.

Dr. José Rutilo Márquez López por su dedicación y colaboración en este trabajo, así como el tiempo empleado para la revisión.

Dr. José Albino Moreno Rodriguez por cada una de sus aportaciones que hizo a este trabajo, así como los conocimientos compartidos para hacer posible la elaboración de este trabajo de tesis.

A mis adorables padres, por siempre brindarme el apoyo en todos los aspectos, ser mi motor en la vida, darme todo el amor que solo ellos saben y ayudarme siempre a salir a delante.

## ASISTENCIA A CONGRESOS Y PONENCIAS

V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales en Modalidad Virtual  
Celebrado en Cd. Obregón Sonora, 20, 21, 22 y 23 de octubre de 2020.

N. Marín-Balderas, **G. García-Sandria**, R.A. Barrera-Quiroz, M.A. González-Fuentes y E.  
Méndez-Albores.

“Análisis de la degradación electroquímica de antibióticos sobre electrodos DSA en  
presencia de iones cloruro”

Modalidad: Ponencia.



El Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente del Instituto Tecnológico de Sonora, a través de sus Programas Educativos de Ingeniero en Ciencias Ambientales e Ingeniero Químico, en conjunto con los Cuerpos Académicos de Ciencias Ambientales y Tratamiento de Aguas

**OTORGA LA PRESENTE**  
**CONSTANCIA**  
**A:**  
N. Marín-Balderas, G. García-Sandria, R.A. Barrera-Quiroz, M.A. González-Fuentes y E. Méndez-Albores

Por su presentación titulada:  
Análisis de la degradación electroquímica de antibióticos sobre electrodos DSA en presencia de iones cloruro en el V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales en Modalidad Virtual

Cd. Obregón Sonora, 20, 21, 22 y 23 de octubre de 2020

  
Dra. Nidia Josefina Ríos Vázquez  
Presidenta del Comité Científico del V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales

  
Mtro. David Héberto Encinas Yepis  
Coordinador General del V Congreso Nacional de Tecnología y Ciencias Ambientales

FOLIO VCNTCA-PO-024

Seminario de avances de investigación científica del grupo de trabajo electroquímica en modalidad virtual celebrado en la Universidad Autónoma de Puebla del 07 de febrero al 20 de julio del 2020.

**Gabriela García Sandria**

“Características y propiedades fisicoquímicas de los ánodos dimensionalmente estables (DSA)”

Modalidad: Ponencia.



La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

A través de la Facultad de Ciencias Químicas  
otorga la presente

## CONSTANCIA

A: **Gabriela García Sandria**

Por haber impartido el Tema:

Características y propiedades fisicoquímicas de los ánodos dimensionalmente estables (DSA).

En el marco del Seminario

**Avances de proyectos de investigación científica  
del grupo de trabajo electroquímica**

Realizado del 7 de febrero al 20 de julio de 2020

Duración del Tema: 1 hora

“Pensar bien, para vivir mejor”

H. Puebla de Z., a 25 de septiembre de 2020

  
Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez  
Director de la Facultad de Ciencias Químicas

  
Dr. Carlos Contreras Cruz  
Director General de Educación Continua

## Índice general

1. Resumen .....	16
2. Introducción .....	17
3. Planteamiento del problema .....	18
4. Justificación .....	19
5. Objetivos.....	19
5.1 Objetivo general.....	19
5.2 Objetivos particulares.....	20
6. Hipótesis .....	20
7. Marco teórico .....	21
7.1 Descubrimiento de los ánodos dimensionalmente estables (DSA).....	21
7.1.1 Ventajas de uso de los DSAs .....	22
7.1.2 Obtención de DSA a partir de mezclas de óxidos .....	24
7.1.3 Estructura y formas de los electrodos DSA .....	26
7.1.4 Ejemplos de electrodos tipo DSA y su clasificación.....	28
7.2 Electrodo DSA con óxidos activos .....	29
7.3 Electrodo DSA con óxidos no activos .....	30
7.4 Procesos de oxidación electroquímica .....	31
7.4.1 Oxidación directa.....	33
7.4.2 Oxidación indirecta.....	34
7.5 Degradación de colorantes empleando DSAs.....	36
7.6 Síntesis de electrodos DSA.....	38
7.6.1 Técnicas de pretratamiento del sustrato metálico.....	40
7.6.1.1 Arenado o pulido con chorro de arena (sandblasting) .....	36
7.6.1.2 Ataque químico.....	36
7.6.2 Método de Pechini.....	41

7.6.3 Método adaptado de Pechini .....	43
8. Metodología .....	44
8.1 Caracterización de los precursores orgánicos por TGA, DSC y FT-IR .....	44
8.2 Pretratamiento de sustratos de titanio con ácidos inorgánicos .....	45
8.3 Preparación de la solución precursora.....	47
8.4 Pintado del sustrato de titanio y sinterización de la película de óxidos .....	48
8.5 Caracterización fisicoquímica de los electrodos DSA sintetizados .....	49
8.6 Caracterización electroquímica de los DSA sintetizados .....	51
8.7 Oxidación de tartrazina como contaminante modelo .....	52
9. Discusión de resultados .....	53
9.1 Caracterización fisicoquímica de los compuestos precursores.....	53
9.1.1 Análisis mediante TGA y DSC .....	53
9.1.2 Análisis por FT-IR.....	55
9.2 Caracterización fisicoquímica de la película de óxidos formados en los electrodos DSA.....	56
9.2.1 Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	56
9.2.2 Espesor y rugosidad media aritmética de la película de óxidos .....	58
9.2.3 Mapeo de los elementos metálicos precursores por EDS .....	61
9.2.4 Difracción de rayos X.....	62
9.3 Propuesta de reacciones químicas que ocurren en la sinterización de los óxidos de $SnO_2$ , $IrO_2$ y $Sb_2O_3$ sobre los sustratos de titanio .....	64
9.4 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA .....	65
9.4.1 Determinación de la ventana de potencial .....	65
9.4.2 Análisis de la corriente capacitiva .....	67
9.4.3 Cálculo del área electroactiva de las películas de óxidos de los DSA .....	68
9.4.4 Construcción de la curva de polarización .....	70

9.4.5 Electrogeneración de cloro libre.....	71
9.4.6 Generación de radicales hidroxilo .....	73
9.5 Oxidación electroquímica del colorante azoico tartrazina .....	75
9.5.1 Decoloración de la TRZ.....	75
10. Conclusiones.....	78
11. Anexos.....	79
ANEXO A. Reactivos empleados.....	79
ANEXO B. Técnicas químicas empleadas para caracterizar los precursores metálicos..	80
ANEXO C. Técnicas físicas empleadas para caracterizar los óxidos formados en los DSAs .....	82
ANEXO D. Técnicas electroquímicas empleadas para caracterizar las películas de óxidos de los DSA.....	85
12. Referencias .....	87

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Ánodo en forma de malla elaborado por un óxido de metal noble con marcos de titanio (Hayfield, 1998).....	21
<b>Figura 2.</b> Posiciones cristalinas tipo (a) octaédrica, (b) tetraédrica y (d) triangular de formadas en una estructura tipo rutilo.....	26
<b>Figura 3.</b> Ejemplos de las formas en que se pueden encontrar a los electrodos DSA para su uso (a) placa, (b) malla en forma de red (c) malla en forma de placa expandida (Figuras tomadas de internet).....	27
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de una celda de electrólisis .....	32
<b>Figura 5.</b> Oxidación anódica directa .....	33
<b>Figura 6.</b> Oxidación anódica indirecta .....	34
<b>Figura 7.</b> Formación de $OCl^-$ y $HClO$ dependiendo del pH de la solución.....	37
<b>Figura 8.</b> Reacción química para formar el citrato metálico entre el ácido cítrico y los iones metálicos.....	42
<b>Figura 9.</b> Reacción subsecuente de poliesterificación entre el citrato y el etilenglicol. ....	42
<b>Figura 10.</b> Metodología general abordada en este trabajo de tesis. ....	44
<b>Figura 11.</b> Caracterización de precursores orgánicos por TGA, DSC y FT-IR. ....	45
<b>Figura 12.</b> Electrodo de Ti en forma de placa y malla: (a) pretratamiento (b) ataque químico, (c) enjuague después del ataque químico. ....	47
<b>Figura 13.</b> Disoluciones poliméricas siguiendo el concepto del método de Pechini: (a) disolución polimérica 1 (b) disolución polimérica 2 (c) disolución polimérica 3.....	48
<b>Figura 14.</b> Pintado del sustrato de titanio y sinterización de la película de óxidos. ....	49
<b>Figura 15.</b> (a) Montaje de un electrodo DSA dentro de un recipiente con ayuda de un pedazo de acetato transparente, (b) electrodo embebido de resina endurecida y (c) corte transversal del electrodo en resina con ayuda de una cortadora metalográfica de precisión. ....	50

<b>Figura 16.</b> (a) Montaje de la celda electroquímica empleada para la generación de radicales hidroxilo y (b) fluorímetro empleado para analizar las muestras electrolizadas. ....	52
<b>Figura 17.</b> Estructura química de los precursores orgánicos (a) acetilacetonato de iridio (III), (b) acetato de estaño (II) y (c) acetato de antimonio (III).....	53
<b>Figura 18.</b> Gráficas TGA-DSC de los compuestos precursores de (a) acetato de estaño, (b) acetilacetonato de iridio y (c) acetato de antimonio, con un incremento en la temperatura de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , en una atmosfera oxidativa. ....	53
<b>Figura 19.</b> Espectros de FT-IR, con resolución de $2 \text{ 1}/\lambda \text{ cm}^{-1}$ , para los compuestos precursores de (a) acetato de estaño, (b) acetilacetonato de iridio y (c) acetato de antimonio. ....	55
<b>Figura 20.</b> Micrografías SEM-SEI obtenidas a 1000X de la película de óxidos que cubre los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2, (c) DSA-3 y (d) Ti pretratado químicamente con ácidos.....	57
<b>Figura 21.</b> Imágenes SEM con aumento en 100X (a, b y c) tomadas en modo BET y 1000X (a', b' y c') tomadas en modo SEI para el DSA-1 (a y a'), DSA-2 (b y b') y DSA-3 (c y c'). ....	58
<b>Figura 22.</b> Determinación de la rugosidad media aritmética Ra, donde As es área superior, Ai es área inferior y Ag es el área total. Por lo tanto, $\Sigma\text{As} = \Sigma\text{Ai}$ y $\text{Ag} = \Sigma\text{As} + \Sigma\text{Ai}$ .....	60
<b>Figura 23.</b> Perfiles de rugosidad de las películas de óxidos de los electrodos de un módulo obtenido en cada electrodo (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3.....	60
<b>Figura 24.</b> Mapeo por EDS de la distribución de los metales precursores de Sn, Ir y Sb que conforman la película de óxidos que cubre a los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3, tomados a partir de los SEM mostrados en la Figura 21, donde el color azul representa al Sn, rojo al Ir y verde al Sb. ....	61
<b>Figura 25.</b> Difractogramas obtenidos para (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3. ....	62
<b>Figura 26.</b> Voltamperogramas cíclicos empleando un rombo (malla) de los electrodos DSA-1 (curva azul), DSA-2 (curva rosa) y DSA-3 (curva negra) comparado con el substrato de Ti (curva verde) en $\text{HClO}_4$ 1 M a $100 \text{ mV s}^{-1}$ .....	66

<b>Figura 27.</b> Voltamperogramas cíclicos del (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 en 1 M de $HClO_4$ a $100\text{ mV s}^{-1}$ .....	67
<b>Figura 28.</b> Voltamperogramas cíclicos de $K_4[Fe(CN)_6]$ 4mM en $KCl$ 1 M a 50, 100 y 150 $mV s^{-1}$ sobre (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 en $HClO_4$ 1 M. ....	68
<b>Figura 29.</b> (a) Voltamperogramas cíclicos de $K_4[Fe(CN)_6]$ 4mM en $KCl$ 1 M a $100\text{ mV s}^{-1}$ en $HClO_4$ 1 M sobre los electrodos DSA y (b) curvas $I$ vs $t^{-1/2}$ obtenidas para cada electrodo DSA al imponer 0.450 V vs SCE con la técnica de cronoamperometría. ....	69
<b>Figura 30.</b> Curva de polarización construida para cada electrodo DSA en $HClO_4$ 1 M. ....	71
<b>Figura 31.</b> Concentración de $Cl_2$ medido con el método HASH 10069 DR/2500 generado sobre los electrodos DSA durante electrólisis de $NaCl$ 0.1 M a $60\text{ mA cm}^{-2}$ .....	72
<b>Figura 32.</b> Respuesta por fluorescencia de 0.1 mM de cumarina electrolizada por 20 min (a) a diferentes valores de corriente y (b) electrolizada a 48 mA y monitoreada cada 2 min, ambos sobre el electrodo DSA-1. ....	73
<b>Figura 33.</b> Reacción de cumarina con radicales hidroxilo, donde el hidrógeno liberado está representado como $\frac{1}{2} H_2$ el cual puede reaccionar posteriormente para generar otros subproductos.....	74
<b>Figura 34.</b> Monitoreo por espectroscopia UV-Vis de cumarina inicial 0.1 mM (curva negra) y 20 min de electrólisis (curva roja) imponiendo 48 mA durante 20 minutos empleando los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3.....	74
<b>Figura 35.</b> Comportamiento por UV-Vis de la decoloración de TRZ 40 ppm de al imponer 48 mA durante 20 minutos empleando los ánodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3. ....	76
<b>Figura 36.</b> Porcentaje de decoloración obtenido durante dos horas de electrólisis empleando los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 tomados de la figura 35 a 427 nm. ....	76

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Ventajas y desventajas que presentan los electrodos DSA.....	23
<b>Tabla 2.</b> Forma en que se pueden encontrar los óxidos en los electrodos tipo DSA. ....	25
<b>Tabla 3.</b> Clasificación de los óxidos de metales de transición en activos y no activos. ....	28
<b>Tabla 4.</b> Principales agentes oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos .....	34
<b>Tabla 4.</b> Continuación .....	35
<b>Tabla 5.</b> Electrodos tipo DSA fabricados por distintos métodos de síntesis. ....	39
<b>Tabla 6.</b> Formulación empleada para preparar tres disoluciones precursoras para obtener los electrodos DSA-1, DSA-2 y DSA-3.....	47
<b>Tabla 7.</b> Temperaturas de los máximos de las curvas DSC asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contiene cada precursor metálico.....	54
<b>Tabla 8.</b> Regiones básicas observadas en los espectros IR y el grupo funcional atribuido	56
<b>Tabla 9.</b> Promedio del espesor de la película de óxidos depositado sobre cada electrodo, tomando 15 puntos medidos en cada imagen SEM de cada electrodo analizado por el programa ImageJ.....	59
<b>Tabla 10.</b> Promedio de la rugosidad de la película de óxidos depositado sobre cada electrodo, tomando 250 puntos medidos en cada imagen SEM de cada electrodo analizado por el programa ImageJ.....	61
<b>Tabla 11.</b> Porcentaje en peso de óxidos calculados con el software INCA a partir de resultados por EDS y con el software DIFFRAC.EVA a partir de resultados por DRX.....	63
<b>Tabla 12.</b> Reacciones químicas propuestas para obtener los óxidos de $SnO_2$ , $IrO_2$ y $Sb_2O_3$ al sinterizar la solución precursora depositada sobre el sustrato de titanio.....	64
<b>Tabla 13.</b> Área electroactiva de cada película de óxidos formada sobre los sustratos de Ti, determinada por cronoamperometría. ....	70

<b>Tabla 14.</b> Valores de pH registrados durante las electrólisis en NaCl para cuantificar cloro residual. ....	72
<b>Tabla 15.</b> Estructura química y características de la tartrazina. ....	75
<b>Tabla 16.</b> Porcentaje de mineralización, eficiencia de corriente y consumo energético empleado en la degradación de la TRZ, considerando los valores de COT obtenidos.....	77

## Lista de abreviaturas

BDD	Boron Doped Diamond (diamante dopado con boro)
COT	Carbono orgánico total
DRX	Difracción de Rayos X
DSA	Dimensionally Stable Anode (ánodo dimensionalmente estable)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimetría diferencial de barrido)
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia de rayos X de energía dispersiva)
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
M	Molar
REO	Reacción de evolución de oxígeno
SEM	Scanning Electron Microscopy (microscopía electrónica de barrido)
TGA	Thermal Gravimetric Analysis (análisis termogravimétrico)
TRZ	Tartrazina
VC	Voltamperometría Cíclica

## 1. Resumen

En este trabajo de tesis se sintetizaron y caracterizaron fisicoquímica y electroquímicamente electrodos tipo DSA formados de Ti como sustrato y recubiertos por una mezcla de óxidos de Ir, Sn y Sb con ayuda de una brocha (*brushing*). La novedad de este trabajo fue el empleo de precursores metálicos orgánicos no clorados como el acetilacetonato de iridio (III), acetato de estaño (II) y acetato de antimonio (III) para formar una resina polimérica preparada bajo el método de Pechini. Para determinar la pureza y temperatura de calcinación de los precursores orgánicos empleados, la cual fue de 500°C, fue necesario emplear FT-IR, TGA, y DSC. Debido a que tres disoluciones precursoras fueron preparadas: disolución-1 (Ir: 0.089 M, Sn: 0.089 M, Sb: 0.0021 M); disolución-2 (Ir: 0.089 M, Sn: 0.178 M, Sb: 0.0021 M); y disolución-3 (Ir: 0.178 M, Sn: 0.089 M, Sb: 0.0021 M); los electrodos tipo DSA obtenidos fueron nombrados como DSA-1, DSA-2 y DSA-3. Para evaluar la morfología de la película de óxidos, verificar la presencia y distribución de los elementos metálicos y sobre todo determinar el tipo de óxidos sinterizados los electrodos tipo DSA fueron caracterizados por SEM, EDS y DRX. Se observó que todas las películas presentaron una superficie rugosa homogénea libre de grietas con un espesor de 2.48–3.35  $\mu\text{m}$ , donde la distribución de los metales precursores en cada óxido formado mantuvo la relación de concentración molar de cada disolución precursora. Con la caracterización electroquímica se determinaron la generación de radicales hidroxilo, la generación de cloro activo, la ventana de potencial donde comienza la reacción de evolución de oxígeno (REO) y además, se analizó el área electroactiva con la ecuación de Cottrell. De esta manera, se observó que el potencial donde comienzan la REO fue a partir de 1.35 V vs SCE. Así mismo, se vio que los tres DSAs tuvieron la capacidad de generar radicales hidroxilo y cloro activo; este último en presencia de electrolitos clorados. Finalmente, la aplicación ambiental que se le dio a los DSAs sirvió para decolorar y degradar 40 ppm de tartrazina (TRZ) en solución acuosa sintética, cuya mineralización fue de alrededor del 60%, 71% y 67% con el DSA-1, DSA-2 y DSA-3, respectivamente.

## 2. Introducción

Los ánodos dimensionalmente estables (DSAs por sus siglas en inglés), son electrodos que presentan una gran variedad de aplicaciones en el ámbito de la investigación y el industrial. Los DSAs son considerados como uno de los mejores desarrollos tecnológicos que ha tenido la industria electroquímica, ya que su mayor aportación ha sido en la industria del cloro/sosa.

Los DSAs son buenas opciones de materiales electródicos debido a las múltiples ventajas como: el alto costo-beneficio que ofrecen, la gran estabilidad física y química que poseen, el tiempo de operación que llegan a tener, el cual se relaciona con valores altos de vida media, tienen alta resistencia a la corrosión por lo que sus costos operacionales y de mantenimiento son bajos, ayudan al ahorro de energía eléctrica por las eficiencias de corriente que se reportan y demás, la versatilidad de fabricación que poseen son variadas (Duarte et al., 2019; Melo et al., 2020).

Los ánodos DSA están constituidos de un sustrato metálico recubierto de una película de óxidos que pueden ser de  $IrO_2$  o  $RuO_2$ , primeros óxidos metálicos fabricados y los más estudiados en el área de la electroquímica (Beer et al., 1966). Sin embargo, estos óxidos pueden combinarse de manera binaria y/o ternaria si se mezclan con otros óxidos.

Los aspectos más estudiados de los DSAs han sido la forma en que se depositan las disoluciones precursoras sobre los sustratos y los tipos de óxidos sinterizados para su elaboración, todo con la finalidad de obtener información consistente que relacione el desempeño y el rendimiento de estos electrodos en las aplicaciones dadas. De esta manera, a través de la aplicación del conocimiento científico se han logrado obtener grandes aportaciones para el área de la electroquímica.

Al respecto, en los últimos años ha surgido un gran interés por estudiar diversos precursores metálicos para formar la película de óxidos que cubre a los DSAs como es el caso de Sn, Ir, Ru, Sb entre otros metales, aplicándolos en diferentes sustratos. Las

características que ofrecen los óxidos de estos elementos dependen de la naturaleza química de los precursores (Chávez, 2006; Isarain et al., 2012).

De todo lo anteriormente expuesto, la elección de algún método de síntesis, la naturaleza química de los precursores metálicos, así como la morfología superficial del sustrato para llevar a cabo el depósito son factores muy importantes para considerar durante la elaboración de los DSAs. Ya que estos aspectos proporcionan al electrodo propiedades muy particulares, que de manera independiente sería casi imposible de obtener (Del Socorro et al., 2013).

Por lo anterior, en este trabajo de tesis se presenta la síntesis, bajo el método de Pechini de electrodos tipo DSA empleando como precursores metálicos a compuestos orgánicos como son el acetilacetato de iridio (III), acetato de estaño (II) y acetato de antimonio (III). La caracterización fisicoquímica y electroquímica de los electrodos fueron realizadas por SEM, EDS, DRX y voltamperometría cíclica. Además de lo anterior, se analizó la viabilidad de los DSAs para una aplicación ambiental eligiendo a la tartrazina como molécula modelo para decolorar y degradarla en medios acuosos.

### **3. Planteamiento del problema**

La actividad y eficiencia que presenta cada electrodo DSA dependen de muchos parámetros operacionales. Al respecto, existen diversos trabajos científicos que se han enfocado en fabricar electrodos tipo DSA usando diversas composiciones en los precursores metálicos, así como el empleo de diversos métodos para sinterizarlos y en cada una de ellas mejoran ciertos parámetros. Sin embargo, la mayoría han empleado sales cloradas como precursores lo que hace que se obtengan películas de óxidos agrietadas. Por lo anterior, es de suma importancia estandarizar y conocer los métodos de elaboración de los electrodos tipo DSA y los factores que influyen para determinar las características de las películas de óxidos formadas. En este sentido, en este trabajo se plantea la síntesis de electrodos tipo DSA que contemple precursores metálicos no clorados. La finalidad es de caracterizarlos fisicoquímica y electroquímicamente para conocer las características de las películas y las propiedades que aporta la mezcla de óxidos metálicos obtenidos y su aplicación en el

cuidado y preservación del medio ambiente, particularmente en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua.

#### **4. Justificación**

Los electrodos DSA elaborados con diversos precursores metálicos y en diferentes composiciones químicas han resultado ser una oportunidad para la investigación en el área de la electroquímica ambiental; en particular para el tratamiento de aguas residuales. Numerosas investigaciones al respecto han podido determinar todos los factores que intervienen para obtener películas homogéneas y resistentes a la corrosión, los cuales son importantes para obtener electrodos que se puedan emplear en diversos pH. Por lo anterior, es de suma importancia entender el proceso de elaboración para comprender el comportamiento de cada uno de los componentes que se necesitan para fabricar a los electrodos tipo DSA; desde la forma en que se pretrata el sustrato, se eligen los metales precursores, se prepara la solución precursora, se aplica sobre el sustrato metálico, se sinteriza la película de óxidos hasta el análisis que arrojan las técnicas de caracterización. El conocimiento de lo anterior permite contar con materiales novedosos con características propias mediante la aplicación del conocimiento ya existente para aportar conocimiento a las nuevas tendencias en el estudio científico. De esta manera, se espera contar con electrodos tipo DSA que sean capaces de aplicarlos en el área ambiental para degradar contaminantes orgánicos presentes en matrices acuosas.

#### **5. Objetivos**

##### **5.1 Objetivo general**

Emplear precursores metálicos orgánicos no clorados de Ir, Sn y Sb en diversas composiciones molares para elaborar electrodos tipo DSA que servirán en aplicaciones ambientales.

## **5.2 Objetivos particulares**

- a) Preparar una disolución precursora bajo el principio del método de Pechini con una ligera modificación al incorporar metales de Ir, Sn y Sb en forma de acetatos.
- b) Caracterizar por calorimetría diferencial de barrido los precursores metálicos orgánicos para elegir la temperatura de sinterización.
- c) Caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente la película de óxidos sinterizada sobre el titanio (electrodos tipo DSA) para evaluar sus propiedades fisicoquímicas.
- d) Comprobar la efectividad de los electrodos sinterizados al degradar tartrazina como contaminante orgánico modelo en muestras acuosas.

## **6. Hipótesis**

Es posible obtener óxidos metálicos a partir del uso de precursores orgánicos no clorados de Ir, Sn y Sb bajo el principio del método de Pechini para fabricar electrodos tipo DSA, además, de que contribuye a mejorar ambientalmente el proceso de fabricación al evitar desprendimiento de vapores de cloro como usualmente se hace cuando se emplean sales cloradas como precursores.

## 7. Marco teórico

### 7.1 Descubrimiento de los ánodos dimensionalmente estables (DSA)

El desarrollo de los electrodos DSA por la segunda mitad del siglo XX se debió a la búsqueda de un material electrocatalizador adecuado que se pudiera emplear para la producción de cloro (Hayfield, 1998). Lo que se deseaba es que dicho material tuviera la capacidad para soportar elevadas densidades de corriente por periodos prolongados de tiempo y que además, no cambiara sus dimensiones con el uso. Particularmente, la invención de los electrodos DSA fue debido al deseo de sustituir al electrodo de grafito usado a nivel industrial en la producción de cloro, ya que éste presentaba el inconveniente que se desgastaba por la generación de  $O_2$  durante la aplicación de altos sobrepotenciales. Esta desventaja ocasionaba que los electrodos de grafito se consumieran durante el proceso por lo que era necesario sustituirlos por uno nuevo, lo que provocaba que los costos de mantenimiento del proceso se incrementaran. Es así como el electrodo que resultó ser el más adecuado para tal fin, fue el que se elaboró con una mezcla de óxidos de rutenio y de titanio ( $RuO_2 - TiO_2$ ) preparado por descomposición térmica (Hayfield, 1998).



**Figura 1.** *Ánodo en forma de malla elaborado por un óxido de metal noble con marcos de titanio (Hayfield, 1998).*

En 1965 Henri Bernard Beer patentó estos electrodos, los cuales denominó oficialmente, electrodos DSA (Beer, 1973). En la Figura 1 se observa un electrodo DSA empleado en la época de los 90s para generar cloro.

Una característica muy importante que se destaca de los electrodos DSA es la estabilidad mecánica que presentan, de ahí el nombre de dimensionalmente estables; razón por la cual estos electrodos han tenido éxito en la electroquímica. La elección del titanio (Ti), cuyas características son la alta rigidez y resistencia, empleado como sustrato metálico en la elaboración de los electrodos DSA, surgió porque Henri Bernard Beer descubrió que el titanio no se disolvía en comparación con otros metales como Fe, Co y Ni (metales de transición destinados para aplicaciones de corte y desgaste). Por el contrario, la capa de óxidos que se formaba en la superficie permitía la conducción eléctrica con otros materiales conductores. De este modo, el Ti, desde ese entonces, demostró ser un buen material para recubrirlo con metales del grupo del Pt y protegerlo de la corrosión. Sin embargo, ahora se sabe que el metal base catalogado como sustrato de los electrodos DSA puede ser cambiado por Zr, Ta y Nb, aunque se ha visto que estos metales presentan el inconveniente de que son más costosos que el Ti.

Años más tarde, después de la invención de los electrodos DSA, se descubrió que los óxidos metálicos formados sobre el sustrato de Ti soportaban valores de potencial elevados, sobre todo cuando se empleaban a nivel industrial; sin embargo, esta característica pasó desapercibida debido a que los estudios existentes al respecto carecían de fundamento para poder explicar el funcionamiento de estos óxidos metálicos.

Por lo anterior, a lo largo de los años se han realizado investigaciones en diversos temas con relación a los electrodos DSA como: la vida útil de los electrodos, los métodos de síntesis para la obtención de los óxidos, la caracterización y pruebas de efectividad para evaluar las propiedades catalíticas de la película de óxidos, el aumento de la vida útil del electrodo, entre otras cuestiones, con la finalidad de entender la función de cada uno de los factores que intervienen durante su fabricación.

#### *7.1.1 Ventajas de uso de los DSAs*

El uso de electrodos DSA en diversas aplicaciones ambientales ofrece numerosas ventajas entre las que destaca la gran estabilidad mecánica. Lo anterior se debe a que el desprendimiento o resistencia a la corrosión de la película de óxidos que recubre el sustrato

ocurre en forma lenta o limitada en la superficie del electrodo. De esta manera, las dimensiones y la integridad estructural del electrodo no se ven gravemente afectadas. Además, los DSAs presentan bajo coste en el mantenimiento y en la fabricación debido a que emplean bajas concentraciones de precursores metálicos.

La ventaja que sobresale en los DSAs es que la película de óxidos presenta propiedades catalíticas por lo que son ampliamente usados en procesos electrocatalíticos. Ejemplos de estos procesos son la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos y la reacción de evolución de cloro los cuales se llevan a cabo debido al alto valor de sobrepotencial que soportan los DSAs para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno (Del Socorro 2013).

**Tabla 1.** Ventajas y desventajas que presentan los electrodos DSA.

Ventajas	Desventajas
Mejor eficiencia de mineralización en comparación con otros materiales electródicos	La naturaleza "activa" a veces conduce a una mineralización incompleta del contaminante.
Algunas mezclas de óxidos oxidan al contaminante de forma indirecta mediante la generación de radicales hidroxilo.	Formación de subproductos indeseables si existe la presencia de cloruros en el medio de reacción.
Económicos en relación con el costo/eficiencia	La mayoría de los procesos de síntesis no son amigables con el ambiente, ya que usan precursores clorados, los cuales generan vapores tóxicos

Por otro lado, algunos DSA presentan ciertos inconvenientes como el saber que algunos óxidos exhiben una naturaleza activa lo que origina la formación de subproductos indeseables o la parcial mineralización del contaminante. Al respecto, en la Tabla 1 se presenta en forma resumida algunas ventajas y desventajas que ofrecen estos electrodos

para ser usados en tratamientos de aguas contaminadas con compuestos orgánicos (Carvalho et al., 2016).

### 7.1.2 Obtención de DSA a partir de mezclas de óxidos

Los primeros electrodos DSA fueron elaborados de óxidos de Ru e Ir los cuales se emplearon mayoritariamente en la industria de cloro/sosa. El uso que se les dio a estos electrodos estaba ligado en mayor parte a la estabilidad química que presentan, debido a que la película de óxidos no se corroe fácilmente durante la reacción de evolución de  $Cl_2$ , contrario de cuando se emplean en la reacción de evolución de oxígeno. En la actualidad, los óxidos de  $RuO_2$  y  $IrO_2$  son los más estudiados por los electroquímicos por tener aspectos en común: a) poseen buena conductividad eléctrica b) presentan la estructura cristalina de tipo rutilo, c) son mecánicamente resistentes, d) poseen excelente durabilidad, e) son ligeros, f) son versátiles y g) poseen una gran área electroquímicamente activa (Duarte et al., 2013).

Sin embargo, se ha visto que los electrodos de  $RuO_2$  son poco estables físicamente cuando son operados a potenciales elevados. Usualmente se ha probado mezclarlo con otros óxidos como el  $IrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $SnO_2$ , entre otros, para aumentar sus propiedades fisicoquímicas, sobre todo cuando se emplean para la reacción de evolución de cloro (Hansen et al., 2010).

Muchos investigadores han intentado elaborar electrodos que a condiciones extremas de trabajo no presenten pérdidas de material y no se corroan tan fácilmente; por ello se han probado fabricar electrodos DSA considerando una mezcla de óxidos catalíticos con óxidos no catalíticos. Por lo anterior, en la actualidad existe una gran variedad de electrodos catalogados como “tipo DSA” que han sido de  $SnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $PtO_2$ ,  $PdO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $MnO_2$ , encontrándose mayoritariamente combinados con otros óxidos metálicos no conductores como los de Ti, Ta, V, Zr o Sn para obtener mayor estabilidad y actividad electrocatalítica, así como para disminuir el precio del electrodo (Msindo, 2010).

Un ejemplo de electrodos tipo DSA son los formados por  $Ti|SnO_2$  los cuales se les puede adicionar dopantes de antimonio para obtener  $Ti|SnO_2 - Sb$ . La característica que presentan estos óxidos es que ofrecen un elevado sobrepotencial para la generación de la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, uno de los inconvenientes es que son muy poco estables físicamente por lo que también se ha recurrido a mezclarlos con óxidos de titanio y rutenio para alargar el tiempo de vida útil del electrodo o simplemente para poder emplearlos en condiciones de pH drásticos (Del socorro, 2013).

Actualmente, la forma en que los óxidos metálicos se combinan para formar los electrodos tipo DSA han sido como los que se presentan en la Tabla 2.

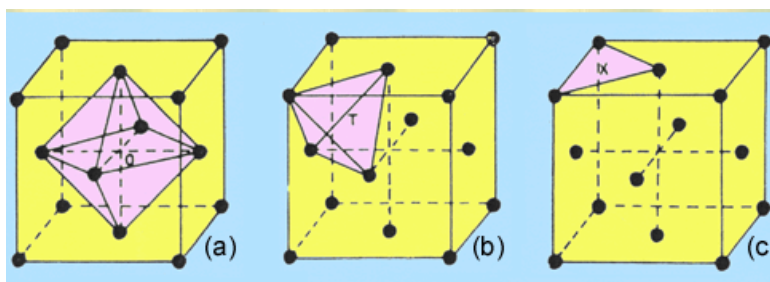
**Tabla 2.** Forma en que se pueden encontrar los óxidos en los electrodos tipo DSA.

Mezcla de óxidos	Ejemplos	Ref.
ÓXIDO ÚNICO	$Ti IrO_2$ $Nb TiO_2$ $Nb Nb_2O_5$	Forti, 2010
ÓXIDOS BINARIOS	$Nb Pt/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ $Ti RuO_2 - Ta_2O_5$ $Ti IrO_2 - ZrO_2$	Rodríguez et al., 2018 Del socorro, 2013
ÓXIDOS TERNARIOS	$Ti RuO_2 - ZrO_2 - Sb_2O_5$ $Ti/TiO_2 - SnO_2 - RuO_2$ $Ti/(RuO_2)_{0.7}(IrO_2)_{0.1}(Sb_2O_3)_{0.2}$	

Actualmente se han probado dos formas para hacer electrodos DSA de óxidos mixtos, en lo que a disolución precursora se refiere. Las mezclas químicas, donde los óxidos se encuentran mezclados a nivel atómico o por mezclas físicas donde las partículas o aglomerados de dichos óxidos solo se encuentran mezclados.

### 7.1.3 Estructura y formas de los electrodos DSA

De manera general, se sabe que los electrodos DSA están conformados básicamente de un sustrato de titanio y un recubrimiento por una película de óxidos. El sustrato de titanio es el responsable de distribuir la corriente y dar estabilidad mecánica y química al electrodo debida a la formación de su propio óxido ( $TiO_2$ ). La película de óxidos que recubre el sustrato por lo regular procede de metales nobles los cuales presentan mayormente una estructura de rutilo. En este caso, en la estructura cristalina tipo rutilo se representa al catión en el centro unido por seis átomos de oxígenos, de tal manera que se forman los vértices de un octaedro (Figura 2a). En cambio, la posición tetraédrica se forma con un catión metálico externo y tres átomos de oxígeno que forman el octaedro (Figura 2b). Así también, dos de los cationes metálicos externos forman un triángulo equilátero con un átomo de oxígeno que forma el octaedro (Figura 2c) (Montilla et al., 2003; Zuo et al., 2004).

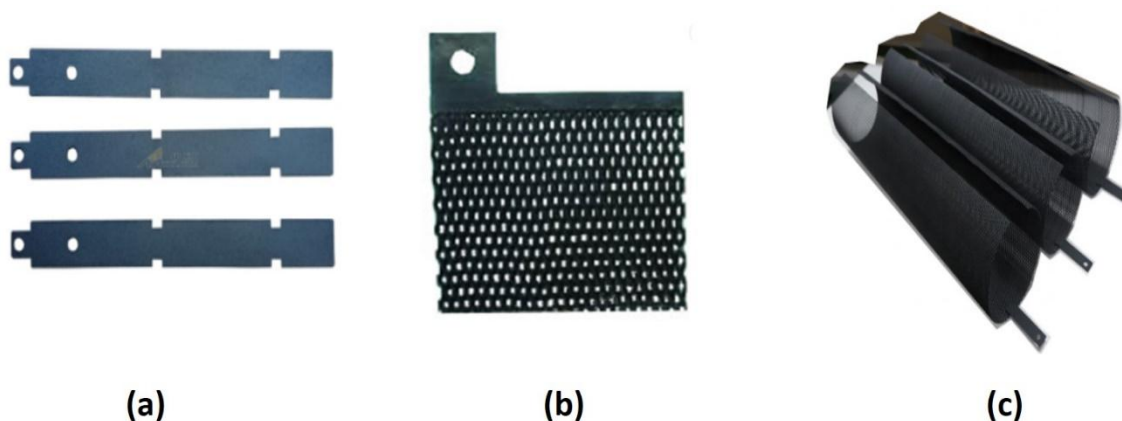


**Figura 2.** Posiciones cristalinas tipo (a) octaédrica, (b) tetraédrica y (d) triangular de formadas en una estructura tipo rutilo (<https://es.slideshare.net/rogelio402/estructuras-cristalinas-tpicas>)

La estructura tipo rutilo en la película de óxidos del electrodo DSA se obtiene también con la presencia de otros óxidos de metales pertenecientes al bloque  $p$  de la tabla periódica (Sn, Pb, Ge, Te y Si) así como los metales de transición con la configuración electrónica  $3d$ ,  $4d$  y  $5d$  (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt, etc.) (Montilla 2003). Por lo anterior, se dice que los electrodos DSA presentan una morfología y microestructura porosa (Carvalho et al., 2016).

De esta manera, dependiendo de la estructura cristalina formada en la capa de óxidos mixtos sobre un sustrato serán las propiedades que adquiera el electrodo, ya que estructuras cristalinas similares favorece la formación de películas solidas química y electroquímicamente más estables y aumentan la dispersión de los metales nobles mejorando así sus propiedades electrocatalíticas (Montilla, 2003).

En cuanto a la forma en que se pueden fabricar a los DSAs, la película de óxidos al estar soportados sobre titanio permite que éstos se puedan fabricar en placas, mallas, redes o de metal expandido de diversos tamaños (Figura 3). La ventaja de tener un electrodo con canales es que las burbujas de gas que se generan en la superficie del ánodo durante los procesos electroquímicos puedan fluir de manera más fácil y de esta manera se disminuye el bloqueo de la superficie producidos por la caída óhmica.



**Figura 3.** Ejemplos de las formas en que se pueden encontrar a los electrodos DSA para su uso (a) placa, (b) malla en forma de red (c) malla en forma de placa expandida (Figuras tomadas de internet).

Las diversas formas en que se puede fabricar a los DSAs ha permitido que estos electrodos se empleen en diversas áreas de aplicación como por ejemplo; en la producción de cloro y oxígeno, como supercondensadores, para la oxidación de sustancias orgánicas presentes en aguas residuales como el formaldehído, clorofenol, lignina, ácido húmico, alcohol bencílico, entre otros usos (Carvalho et al., 2016).

### 7.1.4 Ejemplos de electrodos tipo DSA y su clasificación

En los últimos años, se ha documentado el uso de una gran variedad de electrodos tipo DSA para el tratamiento de efluentes y procesos de remediación. Por mencionar algunos, se han reportado al,  $Ti|IrO - PtO$ ,  $Ti|Sb - Sn - RuO_2$ ,  $Ti|Sb - Sn - RuO_2 - Gd$ ,  $Ti - Sb - PbO_2$ ,  $Ti|SnO_2 - RuO_2 - IrO_2$  para degradar fenol con un 50-100% de efectividad (Makgae et al., 2008).

También se han elegido los electrodos de  $Ir - Sn$ ,  $RhO_x$ ,  $MnO_2 - RuO_2$ ,  $Pt - Ir$ ,  $PdO - Co_3O_4$  para degradar colorantes con una efectividad del 50-90% (León et al., 2009; Szpyrkowicz et al., 2001). Del mismo modo, los electrodos de  $Ti/Ru_{0.23}Ti_{0.66}Sn_{0.11}O_2$  han tomado mucho auge para degradar derivados del petróleo entre los que se encuentran al benceno, tolueno, xilenos y fenoles con efectividad del 47-100% (Zanbotto et al., 2010). Y últimamente los electrodos DSA de  $RuO_2 - IrO_2$  se están empleando para degradar antibióticos como la tetraciclina con una efectividad del 33% (Isarain et al., 2015).

En ese sentido, los óxidos usados en los DSAs se clasifican en activos y no activos electroquímicamente. En la Tabla 3 se presenta la clasificación, de manera individual, de los óxidos mayormente sintetizados en los DSAs.

**Tabla 3.** Clasificación de los óxidos de metales de transición en activos y no activos.

Óxidos activos	Óxidos no activos
$IrO_2$	$Ta_2O_5$
$RuO_2$	$TiO_2$
	$ZrO_2$
	$SnO_2$
	$PbO_2$
	BDD

Los óxidos activos como el  $IrO_2$  y el  $RuO_2$  sirven como electrocatalizadores para la reacción de evolución de oxígeno, cuya reacción se favorece utilizando electrolitos de soporte a pH ácidos y los óxidos no activos electroquímicamente como el  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $SnO_2$  sirven como estabilizantes y proporcionan un mayor tiempo de vida al recubrimiento. Un inconveniente que tiene la incorporación de óxidos no activos dentro de la red cristalina es que la concentración de los óxidos activos se reduce debido a la disminución de los espacios disponibles en el recubrimiento. De esta manera, la actividad electrocatalítica disminuye, pero el tiempo de vida útil aumenta (Gurrola et al., 2013).

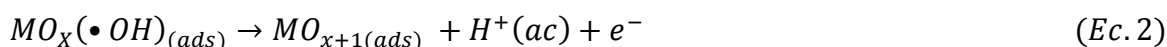
## 7.2 Electroodos DSA con óxidos activos

El mecanismo de oxidación de contaminantes orgánicos empleando electrodos DSA no ocurre sobre la superficie de los electrodos mayoritariamente ya que el mecanismo de reacción depende de la naturaleza de los óxidos, si son activos o no activos y del pH. En cualquiera de los dos casos y en medio ácido, se lleva a cabo primeramente la oxidación del agua sobre el sustrato  $MO_x$  en medio ácido donde se generan el radical hidroxilo adsorbido  $MO_x(\bullet OH)$  como se muestra en la Ec. 1.



De esta manera, este radical adsorbido puede sufrir una segunda oxidación formando las especies  $MO_{x+1}$  es ahí donde radica la diferencia entre ánodos activos y no activos, ya que tanto el radical  $\bullet OH$ , como las especies  $MO_{x+1}$  son las responsables de oxidar a los contaminantes (Santos et al., 2020).

Cuando se presenta un valor de potencial anódico mayor al valor registrado para la formación de  $O_2$  ( $E^\circ = 1.23V$  vs. SHE (electrodo normal de hidrógeno)), durante la electrólisis del medio (agua), ocurre una competencia por las reacciones subsecuentes. Dicha competencia comprende la formación de especies superóxidos quimisorbidos ( $MO_{x+1(ads)}$ ) como se muestra en la Ec. 2.



Si el contaminante se encuentra presente, el superóxido adsorbido ( $MO_{x+1(ads)}$ ) se consume y provoca la oxidación del contaminante como se muestra en la Ec. 3.



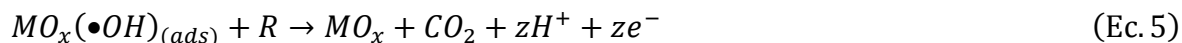
Por otro lado, cuando no hay presencia de contaminante, el superóxido ( $MO_{x+1(ads)}$ ) se descompone para formar  $O_2$  gaseoso (Ec. 4).



Es así como los superóxidos oxidan al contaminante solo hasta ácidos carboxílicos de cadena corta por el bajo poder oxidante que presentan. De esta manera, en los ánodos activos la concentración de  $MO_x(\bullet OH)$  se ve disminuida cuando la ecuación 1 es más lenta que la ecuación 2; es decir, se generan menos  $MO_x(\bullet OH)$  de los que se transforman. En este caso, el Pt se le considera como electrodo activo.

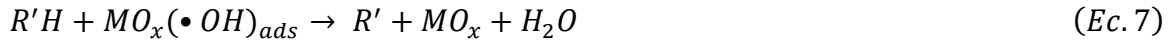
### 7.3 Electroodos DSA con óxidos no activos

Cuando la concentración de radicales  $\bullet OH$  fisisorbidos es alta (Ec. 1) y estable en la superficie de los electrodos se lleva a cabo la combustión de la materia orgánica (Ec. 5) (Duarte et al., 2019; Isarain et al., 2015).



La combustión se puede producir por medio de hidroxilación (Ec. 6) o deshidrogenación (Ec. 7), las cuales se llevan a cabo con la presencia de especies fisisorbidas  $MO_x(\bullet OH)$  (Isarain et al., 2015).





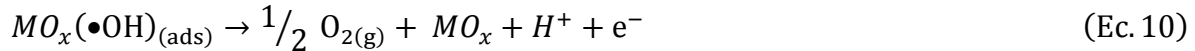
Posteriormente el radical orgánico ( $R'$ ) va a reaccionar con el oxígeno disuelto ( $O_2$ ) que existe en el medio para producir el radical peroxilo ( $R'OO \bullet$ ) como se muestra en la Ec. 8.



Una vez producido el radical peroxilo ( $R'OO \bullet$ ) se toma un átomo de H de un contaminante ( $R'H$ ) produciendo el hidropéroxido ( $R'OOH$ ) y quedando el contaminante deshidrogenado como se expresa claramente en la Ec. 9. Finalmente, los hidropéroxidos ( $R'OOH$ ) rompen la estructura en  $CO_2$ , iones inorgánicos y  $H_2O$ .



Además de estas posibles reacciones, en los electrodos no activos se puede dar la liberación de  $O_2$  a través de la Ec. 10



Aunque estos electrodos son fáciles de fabricar, poseen aspectos negativos como su alto costo operacional y la falta de estabilidad en el desempeño (Chen et al., 2003). De esta manera, dependiendo la clasificación del electrodo en activo o no activo será la forma en que se degrade o mineralice el contaminante

#### **7.4 Procesos de oxidación electroquímica**

Las técnicas electroquímicas representan una de las alternativas para degradar compuestos orgánicos, así como compuestos recalcitrantes. Además, son técnicas analíticas amigables con el medio ambiente, eficientes y fáciles de controlar si se automatizan (Soni et al., 2017; Zhu et al., 2008).

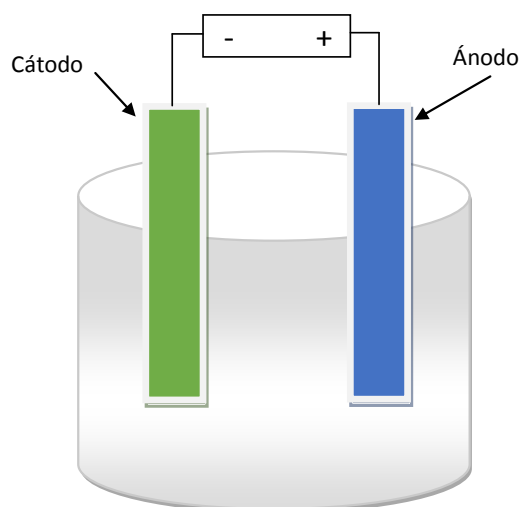
De manera general, los procesos electroquímicos se pueden representar o explicar por medio de la Ecuación 11:



Donde  $O$  representa una especie oxidada,  $ne^{-}$  representa el número de electrones ( $e^{-}$ ) que se transfieren en la reacción por mol de sustancia y  $R$  representa la especie que es reducida.

En un proceso electroquímico ocurre la transferencia de carga entre los electrodos y la disolución, los cuales están dispuestos en una celda denominada celda electroquímica (Figura 4).

La degradación de los contaminantes se puede llevar a cabo de dos maneras: una es a partir de la generación previa de especies oxidantes que quedan adsorbidas sobre los electrodos y la otra es en el bulto de la disolución. Esta transferencia ocurre cuando se aplica una diferencia de potencial que provoca que fluya la corriente y por consecuencia los electrones desde el lugar negativo al positivo. De esta manera, en los electrodos, la carga es atribuida por lo electrones y en la disolución, la carga procede de los iones.

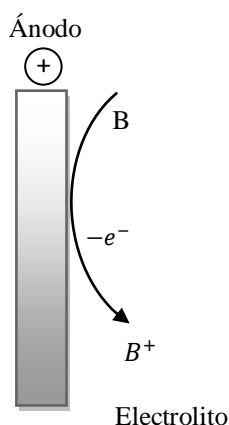


**Figura 4.** Representación esquemática de una celda de electrólisis. (Elaboración propia).

De acuerdo con la forma en que se lleva a cabo esa transferencia de carga, las reacciones se pueden clasificar como (a) homogéneas, si la reacción se da en la disolución o bien se consideran (b) reacciones heterogéneas si la reacción se da en la superficie del electrodo. La oxidación anódica o electro-oxidación puede llevarse a cabo por medio de reacciones directas o indirectas.

#### 7.4.1 Oxidación directa

La oxidación directa es usada ampliamente para degradar compuestos orgánicos en tratamientos de aguas residuales, a través del intercambio de carga entre la materia orgánica y la superficie del electrodo. Es decir, ocurre una transferencia de carga sobre la interfase electrodo-disolución y no interviene otro factor. En este caso, la oxidación de los contaminantes se da en la superficie del ánodo (Ms) una vez que son adsorbidos (Figura 5).

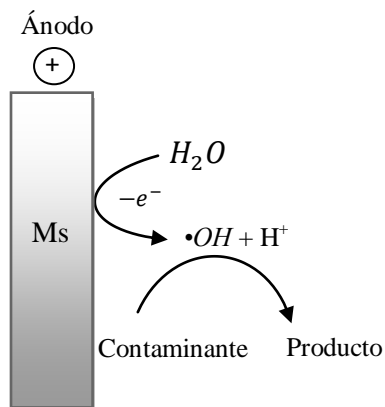


**Figura 5.** Oxidación anódica directa (Elaboración propia).

Este tipo de proceso es dependiente de ciertas condiciones del medio; por ejemplo: la concentración del contaminante a utilizar, la naturaleza del contaminante, así como las propiedades del material que se usa como ánodo. Uno de los factores que influye en la disminución de la eficiencia del proceso es la posible adsorción del contaminante o de los subproductos formados sobre el electrodo, que en muchas ocasiones provoca la pasivación del ánodo.

### 7.4.2 Oxidación indirecta

Por el contrario, en la oxidación indirecta primeramente se generan algunas especies oxidantes, las cuales degradan a los compuestos orgánicos presentes (Lan-Huong et al.,2019). Es decir, el contaminante se oxida por medio de las especies oxidantes que se forman por medio de la oxidación del agua en la superficie del ánodo (Ms), como lo es la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  (Figura 6).



**Figura 6.** Oxidación anódica indirecta (Elaboración propia).

Una de las especies oxidantes que se forman preferentemente sobre los DSA son los radicales hidroxilo fisisorbidos  $\text{MOx}(\bullet\text{OH})_{(ads)}$  y protones  $\text{H}^+$  generados a partir de la oxidación del agua en medio ácido (Ec.14, Tabla 4).

**Tabla 4.** Principales agentes oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos (Lan-Huong et al.,2019).

Oxidante	E°/V vs SHE	Reacción de reducción	Ec.
Flúor	3.05	$\text{F}_{2(g)} + 2\text{H}_{(ac)}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}$	12
	2.87	$\text{F}_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2\text{F}_{(ac)}^-$	13
Radical hidroxilo	2.80	$\bullet\text{OH} + \text{H}_{(ac)}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	14
Anión radical sulfato	2.60	$\text{SO}_{4(ac)}^{\bullet-} + e^- \rightarrow \text{SO}_{4(ac)}^{2-}$	15

**Tabla 5. Continuación**

Oxidante	E°/V vs SHE	Reacción de reducción	Ec.
Ion ferrato	2.20	$FeO_4^{2-} + 8H_{(ac)}^+ + 3e^- \rightarrow Fe_{(ac)}^{3+} + 4H_2O$	16
Ozono	2.075	$O_{3(g)} + 2H_{(ac)}^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	17
Ion peroxodisulfato	2.01	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	18
Peróxido de hidrógeno	1.763	$H_2O_2 + 2H_{(ac)}^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	19
Ión permanganato (I)	1.67	$MnO_4^- + 4H_{(ac)}^- + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	20
Radical hidroperoxilo (I)	1.65	$HO_2^\bullet + 3H_{(ac)}^+ + 3e^- \rightarrow H_2O$	21
Ión permanganato (II)	1.51	$MnO_4^- + 8H_{(ac)}^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	22
Radical hidroperoxilo (II)	1.44	$HO_2^\bullet + H_{(ac)}^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	23
Ion dicromato	1.36	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_{(ac)}^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O$	24
Cloro	1.358	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl_{(ac)}^-$	25
Dióxido de manganeso	1.23	$MnO_{2(s)} + 4H_{(ac)}^+ + 2e^- \rightarrow Mn_{(ac)}^{2+} + 2H_2O$	26
Oxígeno	1.229	$O_{2(g)} + 4H_{(ac)}^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	27
Bromo	1.065	$Br_{2(L)} + 2e^- \rightarrow 2Br_{(ac)}^-$	28

En este tipo de oxidación, el material de los ánodos juega un papel muy importante, ya que, el rendimiento de cualquier proceso electroquímico se debe, además del tipo de electrodo, a una serie de parámetros como la intensidad de corriente aplicada, el medio de electrólisis, entre otros factores.

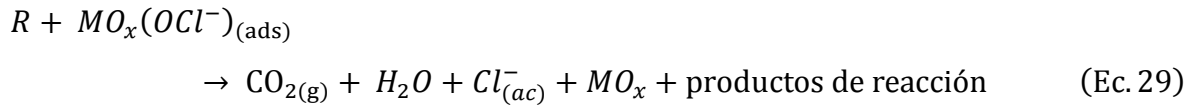
## 7.5 Degradación de colorantes empleando DSAs

La industria textil es uno de los sectores industriales que tienen una gran importancia en la economía de un país, ya que proporciona entre otras cuestiones, fuentes de empleo. Sin embargo, es uno de los sectores que mayor consumo de agua ocupan en su proceso. Este hecho ha ocasionado que los efluentes obtenidos generen aguas residuales que contienen colorantes que son compuestos recalcitrantes, mutagénicos y carcinogénicos (Pinheiro et al., 2004; Santos et al., 2020).

En lo que respecta al uso de los DSAs para degradar colorantes, algunos de ellos han sido aplicados bajo la presencia de agentes oxidantes como el  $(SO_4^-)^\bullet$ ,  $SO_2O_8^{2-}$ ,  $Cl^-$  entre otros, los cuales dependen del electrolito empleado. Por ejemplo, en presencia de sulfatos se promueve la formación de especies oxidantes como el  $(SO_4^-)^\bullet$ ,  $SO_2O_8^{2-}$ , los cuales contribuyen a que se lleve a cabo la oxidación de los contaminantes (Santos et al., 2020).

Por otro lado, en presencia de cloruros, se ha reportado que siempre ocurre un aumento en el porcentaje de degradación. Por lo regular, el pH de las soluciones aumentan con una tendencia a ser más alcalino debido a las especies de cloro generadas. De este modo se dice que el tipo de oxidación es indirecta porque está mediada por las especies de cloro.

Especies como  $HClO$ ,  $Cl_2$  y  $OCl^-$ , conocidas como “cloro activo”, poseen una alta capacidad de oxidación y mineralización orgánica. De acuerdo al mecanismo propuesto para los electrodos activos, los óxidos superiores ( $MO_{x+1}$ ) pueden ser empleados para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno, pero también para la reacción de evolución de cloro en medio acuoso (Ec. 29). De esta manera, la pequeña ventana de potencial para la reacción de oxígeno hace que disminuya la vida útil de los radicales hidroxilo por lo que el proceso se ve reducido en eficiencia. Los materiales de ánodos más utilizados para la electrogeneración de cloro activo se basan en platino o una mezcla de óxidos metálicos como el  $IrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $RuO_2$  y  $PbO_2$  (Hu et al., 2005; Li et al., 2009; Soni et al., 2017).



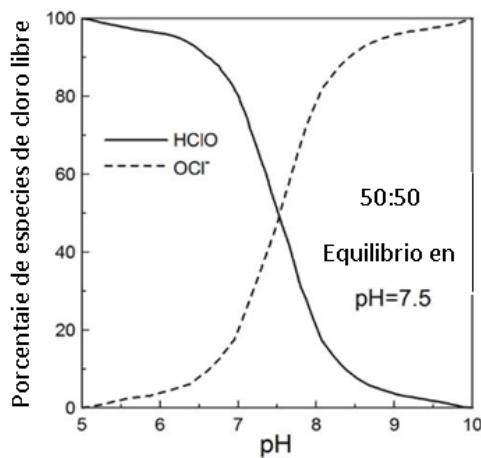
Estos oxidantes son formados por medio de diferentes mecanismos de reacción (Bonfatti et al., 2000; Zhao et al., 2019). Primeramente, la especie oxidante  $Cl_2$  puede ser producida electroquímicamente en el ánodo por medio de iones cloruros provenientes de alguna solución clorada como se puede ver en la Ec. 30 (Katsaouni, 2012).



Posteriormente el  $Cl_2$  se hidroliza para producir ácido hipocloroso ( $HClO$ ) como se muestra en la Ec. 31.



En este caso, el pH tiene un gran impacto en la reacción (Figura 7), ya que, dependiendo del pH de la disolución, el  $HClO$  puede disociarse para generar anión hipoclorito  $ClO^-$  o bien solo formar  $HClO$  (Ec. 32).



**Figura 7.** Formación de  $OCl^-$  y  $HClO$  dependiendo del pH de la solución.

Como se puede ver en la Figura 7, a un pH de 5 a 7 es favorecida la formación de  $HClO$  y a un pH por encima de 6 se empieza a favorecer la formación de aniones hipoclorosos ( $OCl^-$ ) pero a  $pH > 7,5$  los aniones hipoclorosos ( $OCl^-$ ) son las especies predominantes.

La capacidad de oxidación del  $Cl_2$  se ve afectado cuando el  $HClO$  y  $OCl^-$  reaccionan con el amoníaco o  $N_2$  produciendo cloraminas.

## 7.6 Síntesis de electrodos DSA

Existe una gran variedad de técnicas que se emplean para obtener la película de óxidos en los DSAs. Entre los factores que destacan se encuentra la naturaleza química de los precursores empleados los cuales son responsables de la estructura química y morfología superficial de los óxidos (Del Socorro et al., 2013).

De las técnicas mayormente empleadas para sintetizar a los óxidos se tiene a: recubrimiento por inmersión o centrifugación, la evaporación en vacío, bombardeo (*sputtering*), depósito químico en fase vapor (*chemical vapour deposition*), pirólisis de pulverización (*spray pyrolysis*), técnica de mojado (*dip coating*), pintado (*brushing*), crecimiento químico (*chemical solution growth*), entre otros. De todas ellas, es importante considerar los métodos para preparar la disolución precursora, ya que dependiendo la técnica a emplear se puede evitar pérdidas de los precursores (Del Socorro et al., 2013).

El procedimiento completo para la fabricación de electrodos DSA o recubrir un sustrato metálico conlleva las siguientes etapas (Guo et al., 2010):

- a) pretratamiento del sustrato,
- b) preparación de la disolución precursora,
- c) aplicación de la disolución precursora o elección de la técnica de depósito,
- d) evaporación del solvente empleado para preparar la disolución y
- e) calcinación del recubrimiento para la obtención de la película de óxidos.

Generalmente, la síntesis de electrodos tipo DSA se realiza principalmente por descomposición térmica con precursores adecuados, debido a las propiedades de

conducción simple y por lo económico. Mayormente se utilizan sales de cloruro de metal disueltas con disolventes adecuados que posteriormente se depositan sobre sustratos de Ti, Ta, grafito, Al, entre otros (Guo et al., 2010; Msindo, 2010).

En la Tabla 5 se muestra de manera resumida algunos métodos de síntesis empleados para obtener electrodos tipo DSA.

**Tabla 5.** *Electrodos tipo DSA fabricados por distintos métodos de síntesis.*

<b>Electrodo</b>	<b>Pretratamiento del sustrato</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>Ref.</b>
$Ti/PtO_x - RuO_2 - SnO_2 - Sb_2O_5$	Se lijó el Ti, posteriormente se sumergió en 10% de ácido oxálico a 80°C por una hora y finalmente, se enjuagó con agua ultrapura.	Tratamiento por descomposición térmica (brushing).	Soni et al., 2017
$RuO_2 - IrO_2 - CeO_2/Sn/Sb$	Se lijó el Ti, posteriormente se lavó con agua ultrapura e isopropanol, para colocarlas en <i>HCl</i> en ebullición al 20% por 20 min, luego se trató en ácido oxálico 10% en ebullición por 10 min y finalmente, se enjuagó con agua ultrapura.	Descomposición térmica.	Araújo et al., 2017
$Ti/SnO_2 - RuO_2$	Se lijó el Ti, después se limpió con acetona y agua desionizada en un baño ultrasónico por 20 min. Después, se sumergió en NaOH 40% por 60 min y en ácido oxálico 15% a 85°C por 180 min. Finalmente se lavó con agua desionizada.	Descomposición térmica.	Zhao et al., 2019

La composición del precursor, de los solventes y sus concentraciones, el pretratamiento y las condiciones utilizadas en la descomposición térmica (temperatura y tiempo) y el proceso de calcinación determinan: a) conductancia eléctrica, b) cristalinidad, c) rendimiento de electrocatálisis, d) composición química, e) estabilidad del electrodo, f) tamaño del grano del cristal y g) morfología superficial (Guo et al., 2010).

### *7.6.1 Técnicas de pretratamiento del sustrato metálico*

El pretratamiento está conformado por la limpieza del sustrato de forma exhaustiva antes de hacer el depósito de la disolución precursora con el objetivo de eliminar la capa de  $TiO_2$  que se forma en la superficie del electrodo por la intemperie (Montilla, 2003).

El pretratamiento consiste en limpiar la superficie del sustrato por métodos físicos o químicos, para quitar grasas, polvo, partículas, materia orgánica e incluso esa ligera capa de óxido que actúa como un aislante eléctrico. Lo anterior se realiza para aumentar la rugosidad de la superficie y la adhesión adecuada del revestimiento de la capa de óxidos para que el metal pueda ser usado como colector de corriente (Moradi et al., 2020).

Las técnicas de pretratamiento físicas como arenado y papel abrasivo (*abrasive paper*) son utilizados para eliminar los contaminantes físicos presentes en el sustrato. Sin embargo, cuando hay presencia de lubricantes y grasas, estas se eliminan a través de baños ultrasónicos con acetona. Sin embargo, para hacer la superficie del sustrato más rugoso, este se puede hacer empleando pretratamientos químicos con  $NaOH$ ,  $HCl$ , ácido oxálico y calor o con un procedimiento que se llama *sandblasting* que es un procedimiento físico.

#### *7.6.1.1 Arenado o pulido con chorro de arena (Sandblasting)*

Es una técnica de abrasión rápida pero cara, por lo que su uso se ve limitado solo para trabajos a gran escala. Por medio de este pretratamiento se elimina de manera eficaz la suciedad que hubiere en la superficie del sustrato. Este tipo de pretratamiento emplea partículas arenosas impulsadas a una velocidad alta con ayuda de aire comprimido. De esta manera, es posible eliminar los óxidos desfavorables y los contaminantes, así como aumentar la rugosidad de la superficie del sustrato (Bulian et al., 2009).

### 7.6.1.2 Ataque químico

El pretratamiento que se utiliza mayormente en el sustrato es un ataque químico con ácido caliente, comúnmente *HCl* concentrado o ácido oxálico a temperaturas altas en un rango de tiempo de 30 minutos a 1 h con el fin de eliminar los óxidos del sustrato y aumentar su rugosidad (Guo et al., 2010).

El *HCl* es mucho más agresivo que el ácido oxálico. En ocasiones, el pretratamiento con ácido oxálico se puede considerar mejor ya que es menos agresivo con el ambiente y produce una rugosidad suficiente que permite una adherencia correcta del depósito; además, de que no introduce cloruros, los cuales son más difíciles de eliminar y en ocasiones producen modificaciones de las propiedades del depósito (Montilla, 2003).

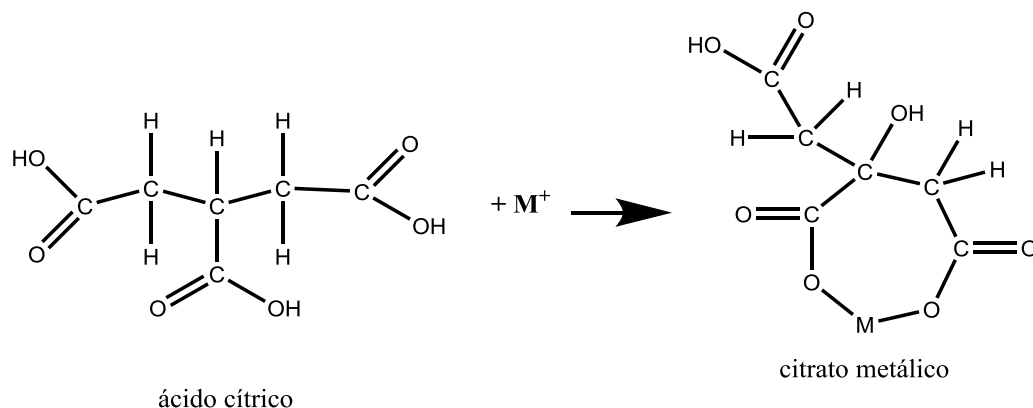
### 7.6.2 Método de Pechini

El método de Pechini es un método derivado del método de sol-gel y se le conoce también como complejo polimerizable. Es un método de síntesis de materiales basado en la preparación de una matriz polimérica o resina formada por una mezcla de líquidos donde se obtiene un polímero organometálico en cuya cadena principal del polímero se ubica el metal precursor (Vargas et al., 2014).

Este polímero se obtiene a partir de la capacidad que tienen los ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos para formar quelatos con cationes metálicos como el Sn, Cr, Mn, Ba, Ti, Zr, La y Sn, (Del Socorro et al., 2013). Al calentar los quelatos obtenidos o formados experimentan una poliesterificación en presencia de alcohol polihidroxílico lo que genera una resina viscosa (polímero transparente) donde se asegura una distribución homogénea de los cationes precursores (Del Socorro et al., 2013).

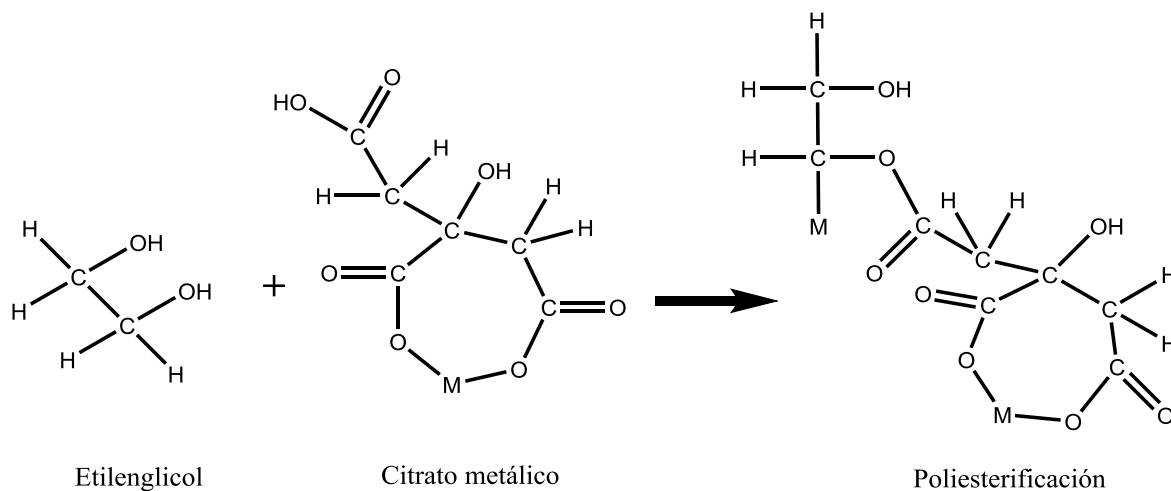
En particular, el método de Pechini utiliza ácido cítrico y etilenglicol para obtener la polimerización. Aunque en la práctica no se ha podido determinar si la formación del citrato metálico y la polimerización ocurren simultáneamente o en secuencia, la solución precursora de óxidos metálicos por el método de Pechini se pueden esquematizar por dos ecuaciones químicas (Ochoa et al., 2009).

La Figura 8 representa la quelación del metal (Vargas et al., 2014).



**Figura 8.** Reacción química para formar el citrato metálico entre el ácido cítrico y los iones metálicos.

La poliesterificación, obtenida del citrato metálico y de un alcohol polihidroxílico como el etilenglicol ocurre por la influencia de la temperatura (Figura 9).



**Figura 9.** Reacción subsecuente de poliesterificación entre el citrato y el etilenglicol.

De esta manera, es importante mencionar que durante la formación de la solución precursora, obtenida por el método de Pechini, se debe de controlar la temperatura de manera precisa. Además, una vez formada la solución precursora, se debe calcinar para obtener los óxidos, aproximadamente a una temperatura relativamente baja, entre 500° y 650°C.

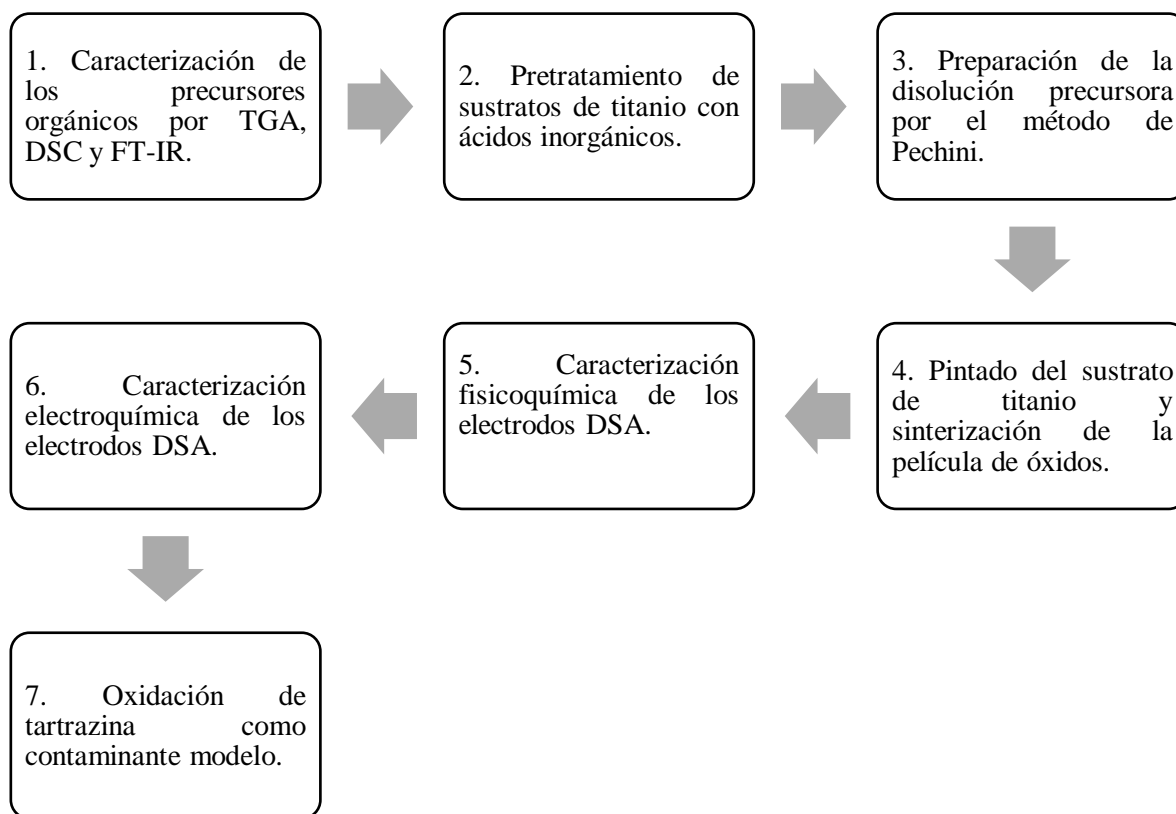
### *7.6.3 Método adaptado de Pechini*

El método adaptado de Pechini es un método térmico para obtener óxidos metálicos sobre superficie de Ti. Se considera un método versátil, fácil de manejar y escalable a nivel industrial. El proceso adaptado de Pechini se llama así debido a que en un mismo proceso se forma la solución precursora, el depósito sobre un sustrato y la obtención de una película de óxidos (Rodríguez et al., 2018).

Una de las mayores ventajas de este proceso en comparación con el método de recubrimiento por inmersión es el empleo de una cantidad menor de la mezcla polimérica así como el hecho de que los óxidos metálicos se dispersan de manera homogénea sobre el sustrato. Por otra parte, este método es menos costoso que el método de pulverización catódica y no necesita de un equipo sofisticado como en la técnica de pirolisis (Rodríguez et al., 2018).

## 8. Metodología

La metodología general abordada en todo el trabajo de tesis se describe en el gráfico de la Figura 10.

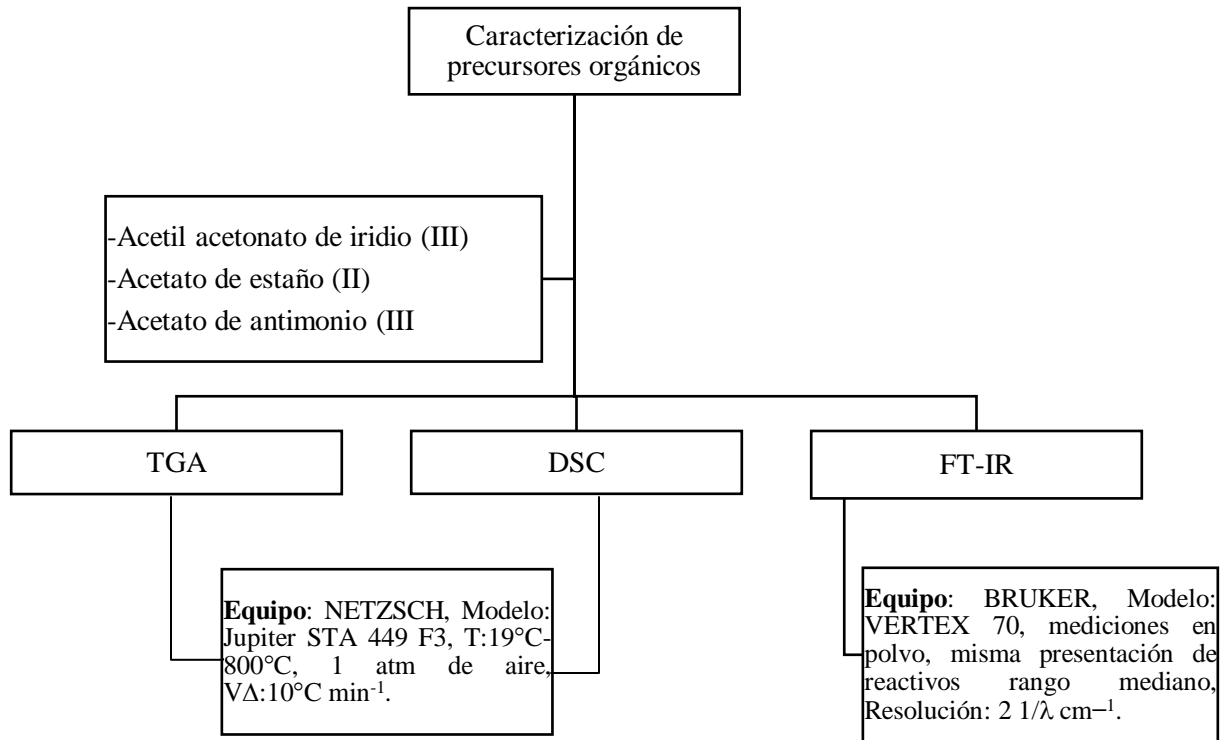


*Figura 10. Metodología general abordada en este trabajo de tesis.*

En general, siete puntos principales fueron abordados para experimentar en este trabajo de tesis y por consiguiente para la obtención de resultados. Todos los reactivos empleados se mencionan en el Anexo A.

### 8.1 Caracterización de los precursores orgánicos por TGA, DSC y FT-IR

Para la parte de la caracterización fisicoquímica de los precursores empleados en este trabajo de tesis, en la Figura 11 se representan de manera general los pasos a seguir para su desarrollo.



**Figura 11.** Caracterización de precursores orgánicos por TGA, DSC y FT-IR.

Los precursores orgánicos acetilacetato de iridio. (III), acetato de estaño (II) y acetato de antimonio (III) fueron caracterizados por las técnicas de TGA, DSC y FTIR por sus siglas en inglés (*thermal gravimetric análisis, differential scanning calorimetry* y *fourier-transformed infrared spectroscopy*, respectivamente). En este caso, tanto la técnica de calorimetría diferencial de barrido y como el análisis termogravimétrico fueron llevados a cabo en el intervalo de temperatura de 19°C a 800°C, bajo una atmósfera de aire y una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> (ver Anexo B para más información de las técnicas). Las mediciones realizadas por FI-IR se realizaron en forma de polvo, en la misma presentación de los reactivos.

## 8.2 Pretratamiento de sustratos de titanio con ácidos inorgánicos

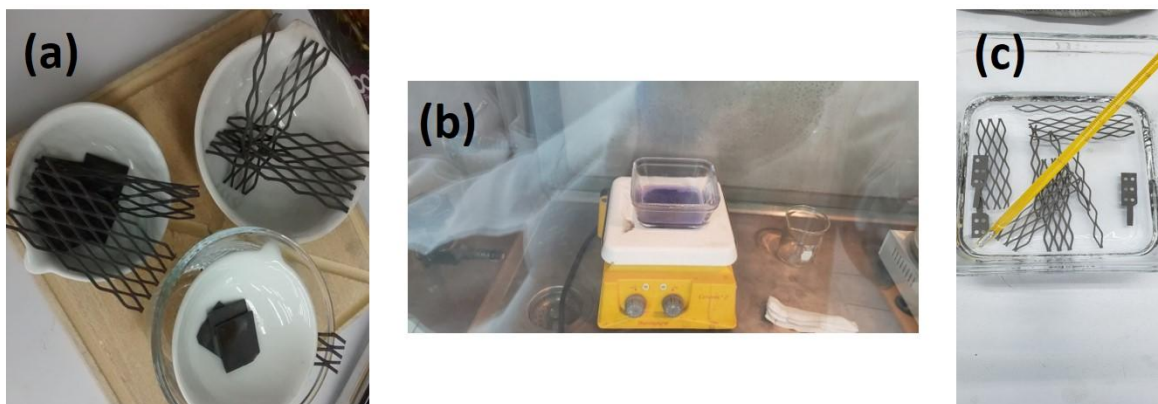
Los sustratos de titanio en forma de malla y placas fueron cortados en distintas dimensiones para sinterizar los electrodos DSA. En este caso se decidió cortar seis placas de titanio de 2 mm de espesor de 1 cm x 1 cm. Así mismo, se cortaron mallas de titanio en forma de

rombos de diversas dimensiones. Tres mallas contenían 3 cm x 6 cm mientras que otras tres mallas fueron de 0.5 cm x 6 cm. La razón de cortarlos de diversos tamaños y formas obedeció a la aplicación que se les dio a lo largo de la tesis. Los electrodos en forma de placas sirvieron para ser analizados por técnicas fisicoquímicas como SEM, EDS y DRX. Las demás sirvieron para hacer pruebas electroquímicas como las electrólisis y la caracterización electroquímica.

Todos los sustratos fueron lijados con lijas de esmeril grado grueso (grano 50) para eliminar trazas de metal que quedaron en los bordes durante el corte. Posteriormente, se emplearon lijas de agua de diversos tamaños de grano (desde el grano 280 hasta el 2000) con la finalidad de eliminar de manera física alguna suciedad o impureza sobre el metal. Enseguida, se procedió a lavarlo con agua destilada dentro de un baño ultrasónico por 5 minutos y su posterior enjuague con acetona para eliminar las grasas.

Una vez limpias las superficies de los electrodos, se procedió a realizar el ataque químico con ácidos inorgánicos con la finalidad de obtener una superficie rugosa (Figura 12). Todos los sustratos de titanio fueron colocados en un recipiente de vidrio comercial (refractarios), resistente a la temperatura, donde fueron sumergidos en HCl concentrado (aproximadamente se ocupó 1.6 L) a 70°C por 1.5 h. En este procedimiento se emplearon parrillas de calentamiento Cimarec2 de la marca THERMOLYNE. Cabe señalar que todo el procedimiento fue realizado dentro de una campana de extracción. Posterior a ese tiempo, se sacaron los electrodos y se sumergieron por 5 minutos en otro recipiente que contenía  $HNO_3$  previamente calentado a 90°C.

Después de haber realizado el ataque químico, los sustratos de titanio se enjuagaron tres veces con agua desionizada a 70°C. En seguida se secaron en atmósfera de nitrógeno para evitar la exposición en oxígeno.



**Figura 12.** Electrodos de Ti en forma de placa y malla: (a) pretratamiento (b) ataque químico, (c) enjuague después del ataque químico.

### 8.3 Preparación de la solución precursora

La disolución polimérica precursora se elaboró siguiendo el concepto del método de Pechini, la cual fue aplicada sobre el sustrato de manera homogénea y su posterior tratamiento térmico para la obtención de las películas de óxidos metálicos.

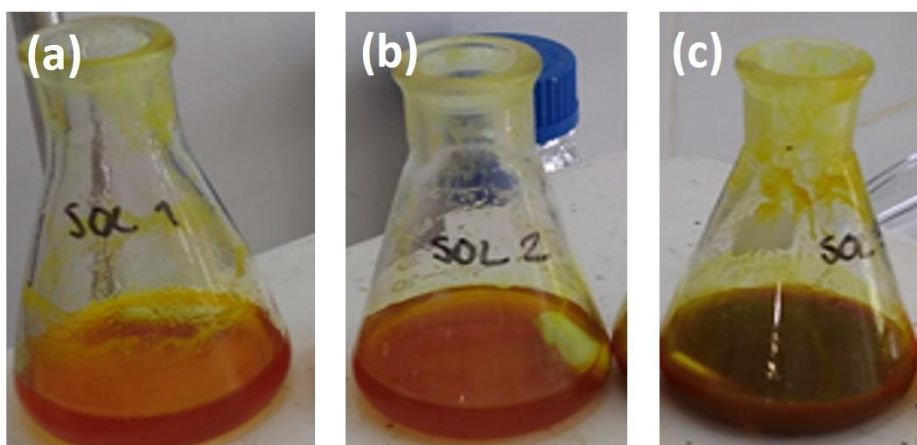
En la tabla 6 muestra las concentraciones molares empleadas, donde la cantidad a preparar fue 10 mL. En total se hicieron tres disoluciones nombradas como DSA-1, DSA-2 y DSA-3. El ácido cítrico y las sales precursoras fueron pesadas y dispuestas en matraces aforados para su posterior aforo con etilenglicol. Posteriormente, los matraces fueron colocados sobre parrillas de calentamiento Cimarec2 THERMOLYNE donde se mantuvieron en agitación y a 60°C para su solubilización.

**Tabla 6.** Formulación empleada para preparar tres disoluciones precursoras para obtener los electrodos DSA-1, DSA-2 y DSA-3.

Electrodo	Acetilacetato de iridio (III)	Acetato de estaño (II)	Acetato de antimonio (III)	Ácido cítrico
DSA-1	0.089 M	0.089 M	0.0021 M	0.12 M
DSA-2	0.089 M	0.178 M		
DSA-3	0.178 M	0.089 M		

La solución precursora marcada como DSA-1 fue la que se tomó como base. De esta manera, en las disoluciones marcadas como DSA-2 y DSA-3 se aumentaron al doble el estaño y el iridio, respectivamente. En todos los casos se mantuvieron constantes la cantidad de Sb y de ácido cítrico.

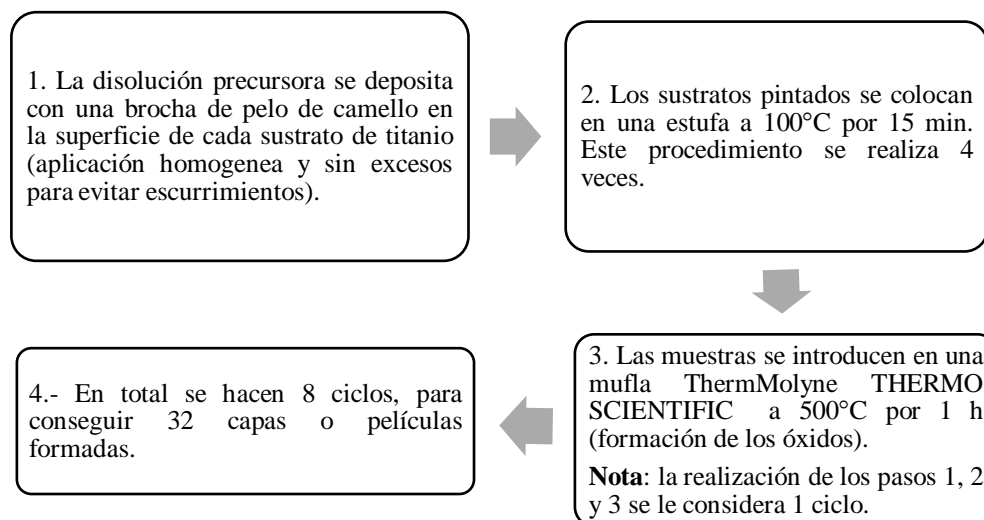
Las disoluciones adquirieron una coloración amarilla debido a la presencia de iridio (Figura 13). Una vez que se alcanzaron los 60°C de temperatura se mantuvo por 5 minutos y enseguida se aumentó la temperatura hasta 110°C para asegurar la formación del polímero. En este caso solamente se mantuvo por 1 min y posterior a ello los matraces fueron retirados de la parrilla.



**Figura 13.** Disoluciones poliméricas siguiendo el concepto del método de Pechini: (a) disolución polimérica 1 (b) disolución polimérica 2 (c) disolución polimérica 3.

#### **8.4 Pintado del sustrato de titanio y sinterización de la película de óxidos**

El esquema de la Figura 14 muestra los pasos experimentales que se abordaron para conseguir la película de óxidos que recubre al titanio (sustrato) formados a partir de las tres disoluciones precursoras antes preparadas.



**Figura 14.** Pintado del sustrato de titanio y sinterización de la película de óxidos.

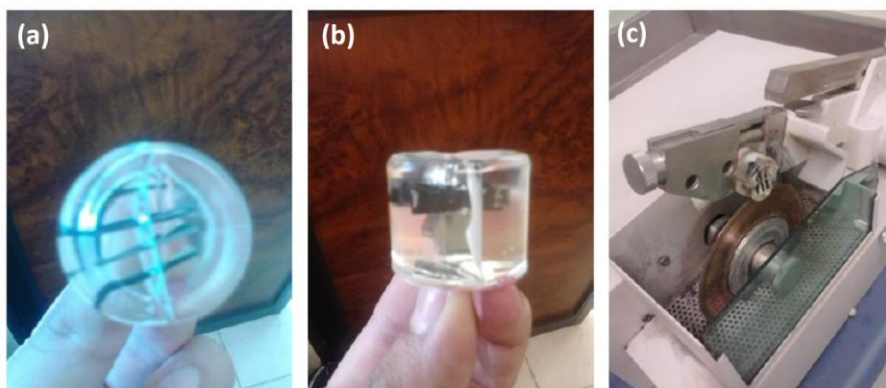
Con ayuda de brochas de pelo de camello se aplicaron las disoluciones precursoras evitando escurrimientos y procurando que su aplicación mantuviera una sola dirección. Una vez aplicada las disoluciones en la superficie del Ti, estas fueron llevadas a una estufa a 100°C por 15 min para inducir la esterificación del precursor (este procedimiento se repitió 4 veces). Terminada la cuarta capa de aplicación, las muestras fueron sometidas a 500°C por una hora en una mufla para calcinar el polímero y formar la película de óxidos. Cabe señalar que esta temperatura fue elegida de la sección 8.1. En total se realizaron 32 capas, donde después de cada 4 capas se realizó un tratamiento térmico.

### 8.5 Caracterización fisicoquímica de los electrodos DSA sintetizados

Los óxidos metálicos formados sobre los sustratos de titanio fueron caracterizados fisicoquímicamente por SEM (*scanning electron microscopy*) con el equipo marca JEOL modelo JSM-6610LV a un voltaje de 20 kV, EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) con un equipo OXFORD modelo INCAx-act y por DRX (*X-Ray diffraction*) con un equipo BRUKER modelo D8DISCOVER y con una fuente de Cu línea de emisión  $K\alpha$ , en incidencia de haz rasante. El rango de evaluación con DRX fue de 20° a 80° en  $2\theta$  y se lograron identificar las fases cristalinas de los óxidos presentes en la muestra, de acuerdo con las fichas PDF de la base de datos ICDD, SnO<sub>2</sub> (PDF 04-003-0649), IrO<sub>2</sub> (PDF 04-009-

8479) y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (PDF 00-043-1071) (Ver Anexo C para más información de las técnicas de análisis).

Para determinar el espesor y la rugosidad media aritmética de la película de óxidos depositada sobre los electrodos, cada electrodo fue sostenido en un pedazo de acetato para lograr acomodarlo dentro de un recipiente de plástico de 100 mL. Una vez colocado el electrodo se procedió a llenar el recipiente con una resina PP-cristal (marca poliester) y se dejó reposar por 20 min para que se endureciera la resina. Enseguida se realizó el corte transversal de cada electrodo, partiendo el electrodo a la mitad con ayuda de una cortadora metalográfica de precisión modelo VC-50 (Figura 15).



**Figura 15.** (a) Montaje de un electrodo DSA dentro de un recipiente con ayuda de un pedazo de acetato transparente, (b) electrodo embebido de resina endurecida y (c) corte transversal del electrodo en resina con ayuda de una cortadora metalográfica de precisión.

Posterior al corte, los electrodos fueron impregnadas de oro por 30 segundos al vacío con la finalidad de adherir una pequeña capa de oro sobre la superficie y poder ser analizadas por SEM. Se tomaron tres imágenes base para cada electrodo a 100X y tres imágenes a 1000X. Las imágenes de 100X sirvieron para realizar los cálculos de rugosidad media aritmética y las imágenes a 1000X sirvieron para determinar el espesor de la película de óxidos formada sobre la superficie de los electrodos. En dos de las imágenes tomadas a 1000X se obtuvieron 15 puntos a considerar para analizarlo con el programa ImageJ. De esta manera, la altura fue determinada tomando como base la escala inicial de las imágenes SEM. Del mismo modo, en las dos imágenes tomadas a 100X se analizaron 10 módulos (cada módulo con 25 puntos) para obtener la rugosidad media aritmética.

## 8.6 Caracterización electroquímica de los DSA sintetizados

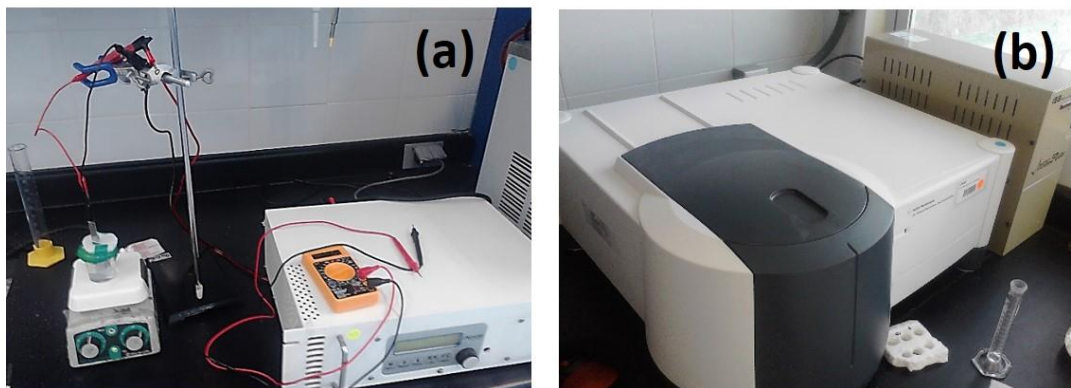
La caracterización electroquímica se realizó con el uso de las técnicas electroquímicas conocidas como voltamperometría cíclica y cronoamperometría con ayuda de un potencióstato/galvanostato AUTOLAB-302N. Por voltamperometría cíclica se determinaron la ventana de potencial y el comportamiento capacitivo de cada electrodo en presencia de  $HClO_4$  1 M a  $100\text{ mV s}^{-1}$ . También se evaluó la señal electroquímica de  $K_4[Fe(CN)_6]$  4 mM +  $KCl$  1 M disuelto en agua, a  $100\text{ mV s}^{-1}$ . Con ayuda de la técnica de cronoamperometría se determinó el área electroactiva de cada electrodo empleando también la sonda redox mencionada líneas arriba (ver Anexo D para más información de las técnicas).

La celda electroquímica utilizada para llevar a cabo la caracterización electroquímica fue una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo fueron los DSA sintetizados, como contraelectrodo se usó un alambre de platino y como electrodo de referencia uno de calomelanos que fue colocado en un capilar de luggin ( $SCE, Hg|Hg_2Cl_2, Cl^-$ ,  $KCl$  sat). En todos los experimentos se mantuvo el sistema bajo una atmósfera inerte burbujeando  $N_2$  para evitar la interferencia del oxígeno del aire, el cual es una especie electroactiva.

Como parte de la caracterización electroquímica se evaluó la concentración de cloro libre ( $HClO$  y  $ClO^-$ ) que genera cada electrodo durante electrólisis de disoluciones de  $NaCl$  0.1 M. En este caso, los experimentos fueron llevados a cabo de manera galvanostática, imponiendo  $60\text{ mA cm}^{-2}$  por 40 minutos con ayuda de una fuente de poder de la marca EZ/GP-1303DU en una celda de dos electrodos. La concentración de cloro libre se determinó a través de la técnica espectrofotométrica con el método 10069 empleando el kit de la marca HACH que determina ppm de  $Cl_2$ . El ánodo fue el electrodo DSA sintetizado y como cátodo se empleó una placa de acero inoxidable.

Así también, se determinó la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) al evaluar, de manera indirecta, la disminución de la concentración de cumarina al reaccionar con los radicales hidroxilo para generar 7 hidroxicumarina (Sicard et al., 2014). Las electrólisis fueron llevadas a cabo en  $Na_2SO_4$  0.1 M + cumarina 0.1 mM aplicando diversos valores de

corriente por 20 minutos en una celda de dos electrodos en 20 mL de disolución y con agitación constante de 4 rpm a 25°C (controlada por recirculación) a pH inicial de 7 (Figura 16).



*Figura 16. (a) Montaje de la celda electroquímica empleada para la generación de radicales hidroxilo y (b) fluorímetro empleado para analizar las muestras electrolizadas.*

El cátodo fue una placa de acero inoxidable de 6 cm<sup>2</sup> separado a 1 cm de distancia del electrodo DSA. En este caso se emplearon 6 rombos de cada electrodo, los cuales fueron sumergidos en la disolución. Los espectros de absorción de la cumarina y el producto de reacción fueron monitoreados a través de un espectrofotómetro PERKIN ELMER y un fluorímetro Cary Eclipse AGILENT, respectivamente.

### **8.7 Oxidación de tartrazina como contaminante modelo**

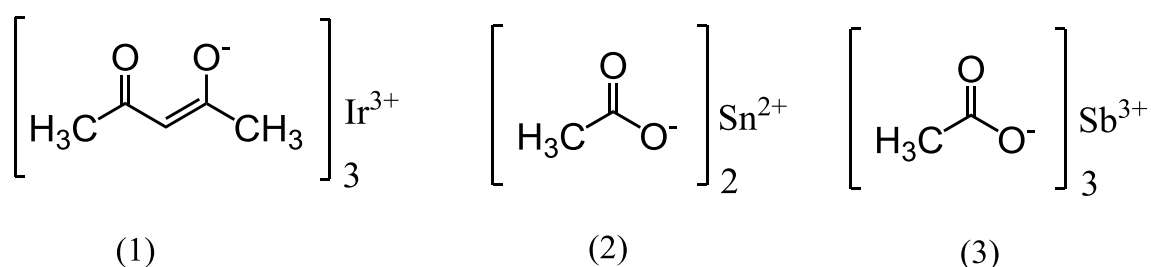
Para evaluar la efectividad electrocatalítica de los electrodos DSA en la degradación de contaminantes, se empleó 40 ppm del colorante azoico tartrazina (TRZ) +  $Na_2SO_4$  0.05 M disuelto en agua. Se usó una celda de dos electrodos y se aplicó una corriente constante de 48 mA sobre los electrodos DSA (ánodos) en forma de malla (3 cm x 6 cm). El área sumergida fue de 6 rombos. Como cátodo se empleó una malla de platino (5 x 10 cm). El monitoreo de la decoloración de la tartrazina se realizó por espectrofotometría de UV-Vis con un equipo Spelec (DROPSSENS) cada 15 minutos por espacio de 2 h y al inicio y al final de cada electrólisis se determinó el carbono orgánico total (COT) empleando un equipo TOC-LN SHIMADZU, con la finalidad de evaluar el porcentaje de mineralización.

## 9. Discusión de resultados

### 9.1 Caracterización fisicoquímica de los compuestos precursores

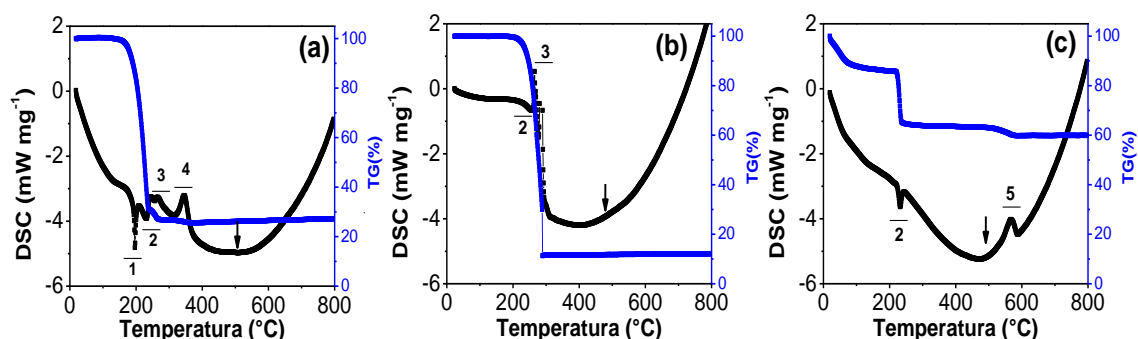
#### 9.1.1 Análisis mediante TGA y DSC

El estudio térmico de los precursores orgánicos empleados para obtener la película de óxidos mixtos sobre el sustrato de titanio fue evaluado, primeramente. En la Figura 17 se observan las estructuras químicas de los precursores orgánicos empleados en este trabajo de tesis.



**Figura 17.** Estructura química de los precursores orgánicos (1) acetilacetonato de iridio (III), (2) acetato de estaño (II) y (3) acetato de antimonio (III).

El propósito fue el de observar el proceso de la descomposición térmica de cada precursor en presencia de aire. Lo anterior permitió conocer las condiciones experimentales de calcinación en presencia de oxígeno del aire para obtener la mezcla de óxidos ternarios de Ir, Sn y Sb.



**Figura 18.** Gráficas TGA-DSC de los compuestos precursores de (a) acetato de estaño, (b) acetilacetonato de iridio y (c) acetato de antimonio, con un incremento en la temperatura de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , en una atmosfera oxidativa.

El fundamento del análisis gravimétrico es verificar la pérdida de peso en función de un aumento en la temperatura en presencia de cierta atmósfera (ver Anexo B). En este caso, en la Figura 18 se presentan las TGA (curva azul) y calorimetría para cada precursor analizado en atmósfera de aire. En todos los gráficos se observa un comportamiento similar en cuanto a la pérdida de masa en función de la temperatura.

En el gráfico el acetato de estaño (Figura 18-a) se observa una pérdida de masa entre 140°C a 240°C que corresponde a un 70% de la masa, enseguida se localiza otra pérdida de masa del 3% entre 242°C a 277°C y otra ligera pérdida de masa entre 317 a 400°C que representa aproximadamente el 3%, con una pérdida total de masa del 76%. Por otra parte, el acetilacetato de iridio (Figura 18-b), presenta una sola pérdida de masa muy marcada entre 198°C a 300°C con un 88% de total. En el caso del acetato de antimonio (Figura 18-c) presenta tres pérdidas de masa: la primera entre 19°C a 100°C con un 15% de pérdida de masa, la segunda entre 210°C a 240°C (20%) y la tercera entre 510°C a 580°C (5%), dando una pérdida total de masa del 40%.

De manera general, entre el intervalo de temperaturas comprendido entre 140 a 300 °C ocurre la mayor pérdida de masa de cada precursor hasta obtener un valor constante (Tabla 7).

**Tabla 7.** Temperaturas de los máximos de las curvas DSC asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contiene cada precursor metálico.

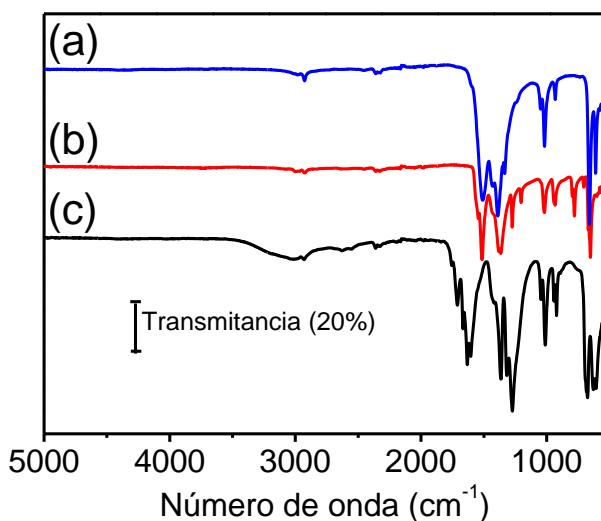
Compuesto precursor	Masa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Etapas					masa residual
		1 *	2 *	3 **	4 **	5 **	
Acetato de estaño	236.80	198	232	266	346		400
Acetilacetato de iridio	489.54		242	300			400
Acetato de antimonio	298.89		230			570	600

\*endotérmico; \*\*exotérmico

En la tabla 7 se muestran los valores de temperatura de los picos máximos de cinco etapas que ocurren durante el proceso de descomposición térmica entre el intervalo de 100 a 600 °C analizado por DSC. El acetato de estaño es el precursor que presenta diversos cambios de fase marcados del uno al cuatro. Sin embargo, en todos los casos, las etapas 1 y 2 son considerados procesos endotérmicos por lo que las pérdidas de masa que se observa en la Figura 18 presentan un carácter endotérmico. Por lo anterior, se puede considerar que entre 400 a 600°C comienza la masa residual, valor que se puede emplear para sinterizar la mezcla de los óxidos.

### 9.1.2 Análisis por FT-IR

Los precursores orgánicos también fueron caracterizados por FT-IR. En la Figura 19 se observan los espectros IR obtenidos a partir de 500 a 5000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 19.** Espectros de FT-IR, con resolución de  $2 \text{ 1}/\lambda \text{ cm}^{-1}$ , para los compuestos precursores de (a) acetato de estaño, (b) acetilacetonato de iridio y (c) acetato de antimonio.

De acuerdo con los espectros IR mostrados en la Figura 19, la evidencia de algunos picos que salen entre 5000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  no es tan clara, ya que solo se notan algunas señales muy pequeñas entre 3500 a 2500. Por lo anterior, en la Tabla 8, se muestran algunas regiones que se reportan de literatura.

**Tabla 8.** Regiones básicas observadas en los espectros IR y el grupo funcional atribuido.

No. de onda $\text{cm}^{-1}$	Grupo	Observaciones
<b>4000-2400</b>	alcano, alqueno y O-H	Los precursores orgánicos empleados presentan enlaces C-H los cuales suelen aparecer en las regiones de 2626, 2547, 2362 y 2322 $\text{cm}^{-1}$ .
<b>2000-1500</b>	C=O (carbonilo), C=C y C-N	En esta región se localiza el grupo carbonilo el cual está presente en los precursores orgánicos. Además, en este rango se localizan algunas señales a causa de la resonancia y el efecto estérico que poseen los compuestos (1714 y 1294 $\text{cm}^{-1}$ ).
<b>1500-500</b>	C-O C-C	Región conocida como huella dactilar de las moléculas.

Como se observa en la Figura 19. Los tres compuestos orgánicos empleados en esta tesis difieren únicamente en la región marcada como huella dactilar comprendida entre 2200-500  $\text{cm}^{-1}$  por lo que concuerda con los grupos funcionales que poseen los reactivos precursores.

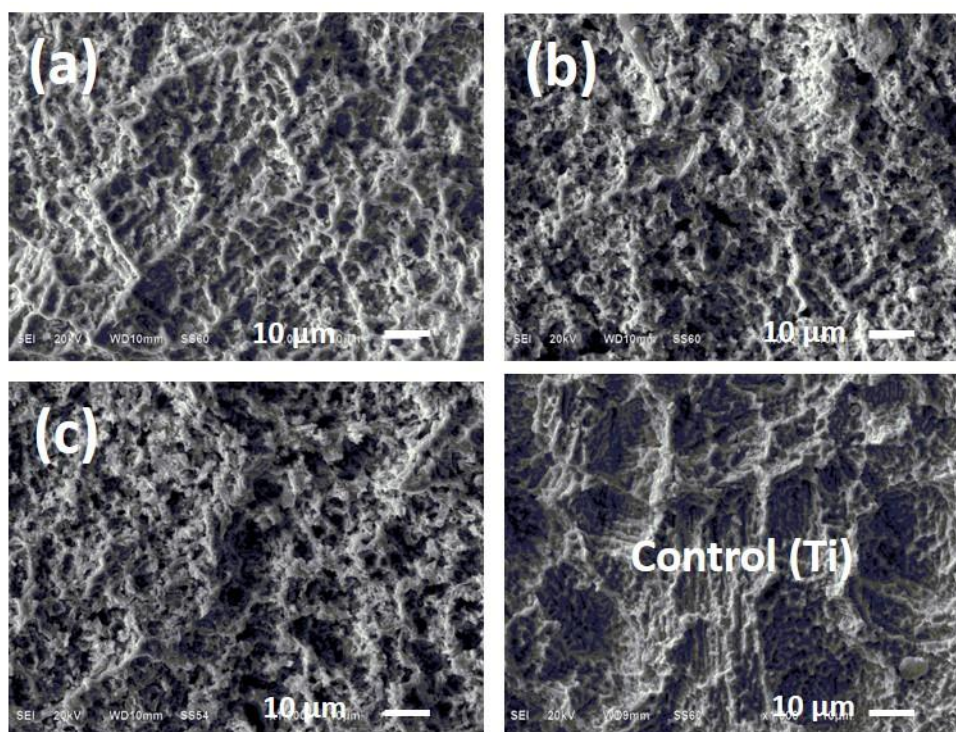
## 9.2 Caracterización fisicoquímica de la película de óxidos formados en los electrodos DSA

Los electrodos fueron lavados con agua desionizada usando guantes para eliminar alguna impureza incrustada en la superficie antes de la caracterización. Sin embargo, ninguna placa fue activada electroquímicamente.

### 9.2.1 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

En la Figura 20 (a, b y c) se observan las micrografías tomadas en modo SEI (electrones secundarios) de la película de óxidos que cubren cada uno de los electrodos denominados

como DSA-1, DSA-2 y DSA-3 elaborados en este trabajo. Cabe señalar que las superficies de los óxidos de los electrodos fueron comparadas con el sustrato de titanio únicamente pretratado con ácido el cual se muestra en la Figura 20-d.



**Figura 20.** Micrografías SEM-SEI obtenidas a 1000X de la película de óxidos que cubre los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2, (c) DSA-3 y (d) Ti pretratado químicamente con ácidos.

En todas las micrografías se puede ver a la película de óxidos como una superficie rugosa homogénea, compacta y sin agrietamientos. Esta característica de no presentar grietas en la película les da especial ventaja a estos electrodos, comparados con los usualmente obtenidos por otros investigadores donde se notan grietas, ya que supone una buena adherencia de la capa de óxidos sobre el sustrato de titanio.

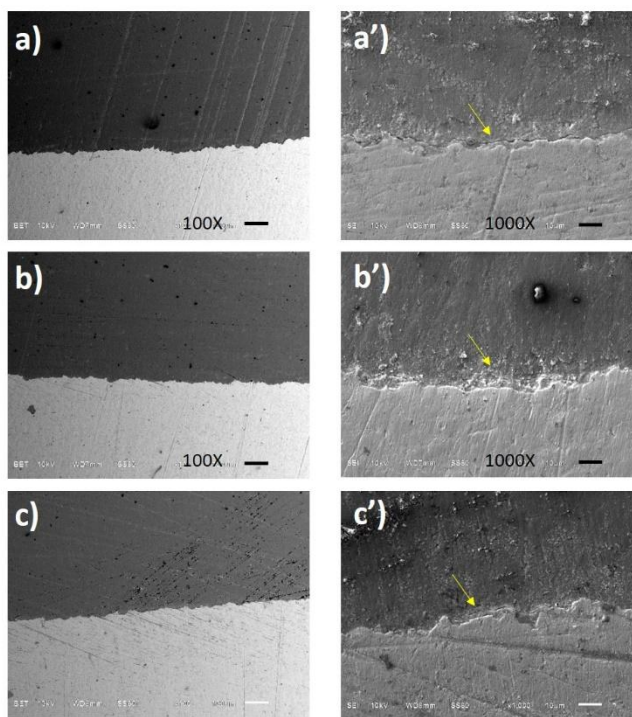
De lo que hay reportado en literatura, las grietas que suelen aparecen en las películas de óxidos de los DSA es debido a la contracción de la resina polimérica o por el esfuerzo mecánico causado por los coeficientes de dilatación térmica entre la película y el sustrato

(Santos et al., 2011) o también por los precursores clorados que usualmente se emplean los cuales fueron descartados en esta tesis.

Al comparar la Figura 20 (a, b y c) con la Figura 20-d se puede observar que la película de óxidos en los electrodos DSA es delgada, ya que la morfología de la película de óxidos es parecida a la superficie pretratada, conservándose la rugosidad que presenta el sustrato antes de formarse la película de óxidos. Por lo anterior, se recurrió a determinar el espesor y rugosidad de la película de óxidos a través del análisis por SEM de los cortes transversales que se hicieron de cada electrodo.

### 9.2.2 Espesor y rugosidad media aritmética de la película de óxidos

Para obtener el espesor de las películas de óxidos, se emplearon las imágenes SEM a 1000. En la Figura 21 se pueden observar las imágenes tomadas a 100X y 1000X para cada DSA



**Figura 21.** Imágenes SEM con aumento en 100X (a, b y c) tomadas en modo BET y 1000X (a', b' y c') tomadas en modo SEI para el DSA-1 (a y a'), DSA-2 (b y b') y DSA-3 (c y c').

En cada imagen se midió la altura de las películas con el programa ImageJ manteniendo la escala base de cada imagen. Se usaron dos imágenes por cada electrodo DSA y en cada

imagen se obtuvieron 15 puntos a medir. En la tabla 9 se muestran los valores promediados medidos en cada imagen.

**Tabla 9.** Promedio del espesor de la película de óxidos depositado sobre cada electrodo, tomando 15 puntos medidos en cada imagen SEM de cada electrodo analizado por el programa ImageJ.

Electrodo	Imagen SEM-1 ( $\mu\text{m}$ )	Imagen SEM-2 ( $\mu\text{m}$ )	Espesor total ( $\mu\text{m}$ )
DSA-1	3.26	2.74	3.00
DSA-2	2.42	2.55	2.48
DSA-3	3.47	3.24	3.35

Como se puede ver en la tabla 9, el espesor de la película de óxidos depositada sobre los sustratos de titanio oscila entre 2.5 a 3.3  $\mu\text{m}$ . En cuanto al cálculo de la rugosidad superficial de las películas de los óxidos, esta fue determinada por medio de la Ecuación 33 (<http://www3.fi.mdp.edu.ar/tecnologia/archivos/TecFab/10.pdf>)

$$Ra = \frac{1}{L_m} \int_0^{L_m} |y| dx \quad \text{Ec. (33)}$$

Donde Ra es la Rugosidad media aritmética ya sea en  $\mu\text{m}$  o  $\mu\text{in}$  el cual es conocido también como CLA (*Center Line Average*, Inglaterra) o AA (*Aritmetical Average*, U.S.A.), Lm es la longitud de medición y los valores de Y (ordenada al origen) son valores absolutos (Figura 22).

De acuerdo con la Figura 22, la medida de la rugosidad de una película queda determinada por la altura del rectángulo cuya área es igual a la suma absoluta de las áreas delimitadas entre el perfil de rugosidad y la Línea Media. Teniendo esto en cuenta, para obtener la rugosidad de las películas de óxidos de los electrodos DSA se realizaron los perfiles de rugosidad, con ayuda del programa ImageJ.



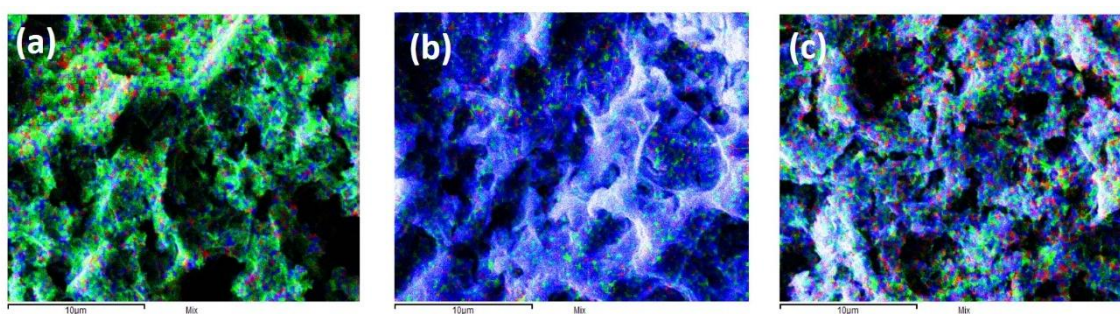
**Tabla 10.** Promedio de la rugosidad de la película de óxidos depositado sobre cada electrodo, tomando 250 puntos medidos en cada imagen SEM de cada electrodo analizado por el programa ImageJ.

Electrodo	Rugosidad de Imágen 1 ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidad de Imágen 2 ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidad promedio ( $\mu\text{m}$ )
DSA-1	3.43	3.38	3.40
DSA-2	2.97	3.73	3.35
DSA-3	3.38	2.66	3.02

Los resultados de la Tabla 10, sugieren que la rugosidad de la película de óxidos estuvo entre 3  $\mu\text{m}$ , lo cual es consistente con el espesor de las películas obtenidas en la tabla 10.

### 9.2.3 Mapeo de los elementos metálicos precursores por EDS

El mapeo obtenido por EDS de la superficie de los electrodos DSA se realizó para conocer la distribución de los metales precursores después de que se formó la película de óxidos. En este caso, se sabe que los precursores empleados fueron Ir, Sn y Sb, por lo que la acumulación de estos elementos en cada película formada se observa en la Figura 24.



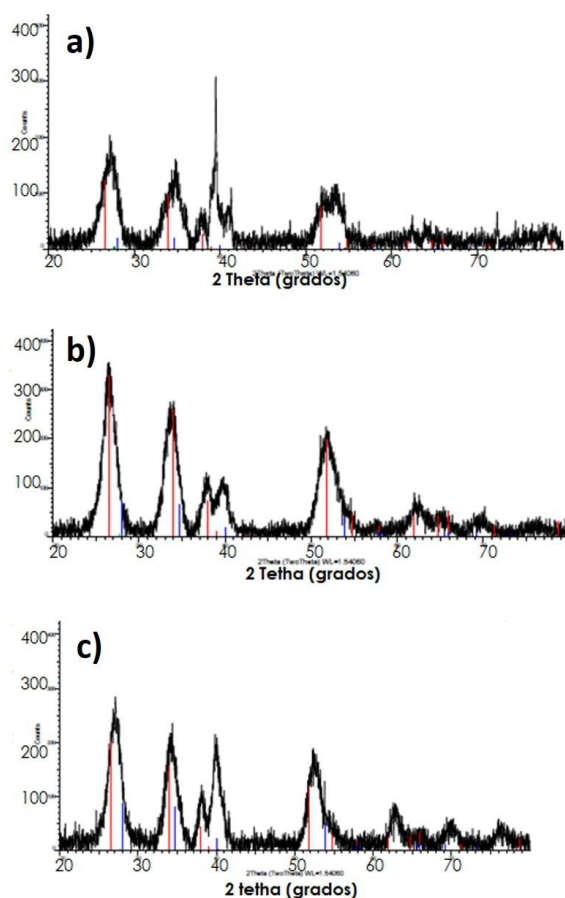
**Figura 24.** Mapeo por EDS de la distribución de los metales precursores de Sn, Ir y Sb que conforman la película de óxidos que cubre a los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3, tomados a partir de los SEM mostrados en la Figura 21, donde el color azul representa al Sn, rojo al Ir y verde al Sb.

En el DSA-1 (Figura 24-a) predomina más la coloración verde atribuida a la presencia de Sb a pesar de que la concentración molar se mantuvo constante en todas las soluciones

precursoras preparadas (ver tabla 6). En el caso del DSA-2 (Figura 24-b) predominó la coloración azul la cual es atribuida a la presencia de Sn, lo cual concuerda con el hecho de que en este electrodo el precursor de Sn fue el doble (ver tabla 6). En cambio, en el DSA-3 (Figura 24-c) se ve una combinación entre Sb y Sn. En este último electrodo, concentración de Ir fue el doble que en los demás.

#### 9.2.4 Difracción de rayos X

La Figura 24 muestra los difractogramas de los tres electrodos elaborados. De acuerdo con la base de datos ICDD PDF4+ del equipo, se logró identificar al dióxido de iridio ( $IrO_2$ ), dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) y trióxido de diantimonio ( $Sb_2O_3$ ) en cada uno de los electrodos. Cabe mencionar que, para obtener estos espectros el método de medición fue a través de haz rasante debido a lo delgado de las películas depositadas en cada electrodo.



**Figura 25.** Difractogramas obtenidos para (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3.

De acuerdo con la Figura 25, se observa que todos los electrodos contienen los mismos óxidos, sin embargo, las señales se observan mejor para el DSA-2, seguido del DSA-3 y por último el DSA-1. Con la identificación de los óxidos obtenidos, se procedió a realizar un análisis semi-cuantitativo con la técnica EDS para compararlo con el obtenido por DRX. En este caso se calculó el porcentaje de óxidos presentes en la muestra con el uso del software INCA de la sonda de EDS (Tabla 11). El programa realiza un cálculo estequiométrico a partir del porcentaje en peso atómico de cada elemento, tomando al oxígeno como elemento con el cuál se agrupan o forman un compuesto. Estos datos se compararon a su vez con el porcentaje de óxidos empleando el software DIFFRAC.EVA de la técnica DRX después de haber identificadas las fases cristalinas (los óxidos fueron  $SnO_2$ ,  $IrO_2$  y  $Sb_2O_3$ ). El programa hace un cálculo semi-cuantitativo a partir de la intensidad del máximo de difracción de la fase cristalina identificada, ajustando la escala en Y del patrón de la ficha con la del pico máximo de difracción de la fase identificada. Realizando la misma operación para todas fases, obtenemos el porcentaje de cada óxido presente en la muestra (Tabla 11).

**Tabla 11.** Porcentaje en peso de óxidos calculados con el software INCA a partir de resultados por EDS y con el software DIFFRAC.EVA a partir de resultados por DRX.

PORCENTAJE EN PESO (%)						
	Software INCA			Software DIFFRAC.EVA		
	$SnO_2$	$Sb_2O_3$	$IrO_2$	$SnO_2$	$Sb_2O_3$	$IrO_2$
DSA-1	89.52	1.47	9.01	86.9	2.4	10.9
DSA-2	86.69	0.15	13.16	85.4	1	13.6
DSA-3	75.37	0.64	24.0	74.9	0.9	24.2

Lo que se observa en la Tabla 11, es que los porcentajes en peso de los óxidos calculados por EDS concuerda con los obtenidos por DRX. De esta manera, se procedió a determinar las reacciones que se ocurren para formar dichos óxidos.

### 9.3 Propuesta de reacciones químicas que ocurren en la sinterización de los óxidos de $\text{SnO}_2$ , $\text{IrO}_2$ y $\text{Sb}_2\text{O}_3$ sobre los sustratos de titanio

Las reacciones químicas que se proponen para este método de obtención de los tres óxidos se presentan en la tabla 12.

**Tabla 12.** Reacciones químicas propuestas para obtener los óxidos de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  al sinterizar la solución precursora depositada sobre el sustrato de titanio.

Oxido	Reacciones Químicas
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Sb}_{(s)}^0 + 3\text{CO}_{2(g)} + 3\text{CH}_3^{\bullet}_{3(g)} \quad (34)$
	$\rightarrow \text{Sb}_{(s)}^0 + 3\text{CO}_{2(g)} + \frac{3}{2}\text{CH}_3 - \text{CH}_3(g) \quad (35)$
	$4\text{Sb}_{(s)}^0 + 3\text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Sb}_2\text{O}_{3(s)} \quad (36)$
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3(g) + \frac{7}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\text{SnO}_2$	$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{2(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Sn}_{(s)}^0 + 2\text{CO}_{2(g)} + 2\text{CH}_3^{\bullet}_{3(g)} \rightarrow \text{Sn}_{(s)}^0 + 2\text{CO}_{2(g)} + \text{CH}_3 - \text{CH}_3(g) \quad (37)$
	$\text{Sn}_{(s)}^0 + \text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} \text{SnO}_{2(s)} \quad (38)$
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3(g) + \frac{7}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad (39)$
$\text{IrO}_2$	$[\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_3\text{Ir}_{(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Ir}_{(s)}^0 + 3[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^{\bullet})\text{CH}_3]_{(g)} \quad (40)$
	$3[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^{\bullet})\text{CH}_3]_{(g)} \rightarrow 3[\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})(\text{C}^{\bullet}\text{H})(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3]_{(g)} \quad (41)$
	$3[\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})(\text{C}^{\bullet}\text{H})(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3]_{(g)} \rightarrow \frac{3}{2}[\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})(\text{CH})(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3]_{2(s)} \quad (42)$
	$\text{Ir}_{(s)}^0 + \text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} \text{IrO}_{2(s)} \quad (43)$
	$2[\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})(\text{CH})(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3]_{2(s)} + 23\text{O}_{2(g)} \xrightarrow{\Delta} 20\text{CO}_{2(g)} + 14\text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad (44)$

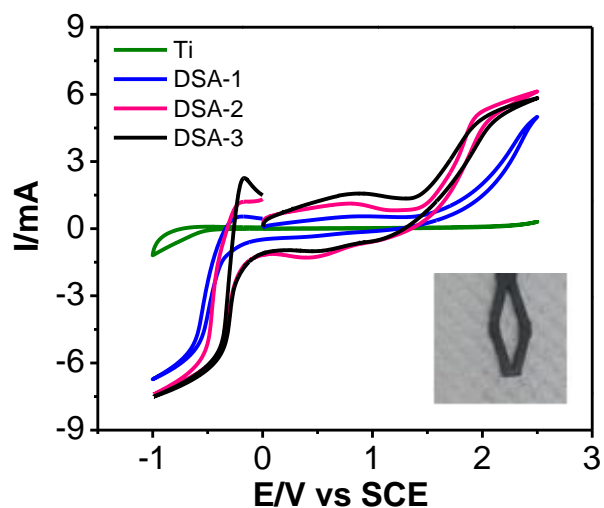
Para comprender cómo se crean estos óxidos, fue necesario considerar la base de la reacción de Kolbe, que ha sido revisada previamente para algunos sistemas (Galicia et al., 2002). La reacción de Kolbe es un proceso termodinámicamente favorable que implica la liberación de  $\text{CO}_2$  como una molécula altamente estable y radicales libres orgánicos que se dimerizan sin esfuerzo. Esta respuesta disociativa promueve los radicales libres en otros aniones orgánicos (González-Fuentes et al., 2012). Los aniones precursores metálicos pueden considerarse buenos agentes reductores, mientras que los cationes metálicos representan especies oxidantes adecuadas. En las condiciones de alta temperatura de calcinación, la combinación de precursores propuesta promueve reacciones redox. Los cationes metálicos se reducen al estado metálico y los aniones orgánicos se oxidan a moléculas orgánicas volátiles. A altas temperaturas, estas moléculas se pueden transformar aún más en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  mediante un proceso de combustión, lo cual es una ventaja porque los recubrimientos poliméricos no contendrían residuos indeseables. La Tabla 13 muestra una propuesta de las reacciones que podrían estar involucradas en la transformación del acetato de Sn (II), acetilacetato de Ir (III) y acetato de Sb (III) en sus respectivos óxidos:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Ecuaciones 35, 38 y 43).

#### **9.4 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA**

Antes de proceder con la caracterización electroquímica, todos los electrodos fueron previamente activados, sumergiéndolos en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 mL) imponiendo  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 10 minutos. Posteriormente, se enjuagaron con agua desionizada.

##### *9.4.1 Determinación de la ventana de potencial*

En la Figura 26 se presentan los voltamperogramas obtenidos en cada electrodo en un primer ciclo en sentido de oxidación, así como el del sustrato (Ti) sin recubrir. En este caso, todos los voltamperogramas se analizaron entre -1.0 a 2.5 V vs SCE. Sin embargo, se ve una marcada diferencia de corriente entre los electrodos DSA y el sustrato de titanio (curva verde).



**Figura 26.** Voltamperogramas cíclicos empleando un rombo (malla) de los electrodos DSA-1 (curva azul), DSA-2 (curva rosa) y DSA-3 (curva negra) comparado con el substrato de Ti (curva verde) en  $\text{HClO}_4$  1 M a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

A partir de 1.35 V vs SCE se observa un aumento de corriente que puede ser debida a la reacción de oxidación del agua para generar oxígeno (Ec. 45). Sin embargo, como se trabajó en presencia de HCl posiblemente se obtenga la generación de  $\text{Cl}_2$  debida a la Ecuación 46.

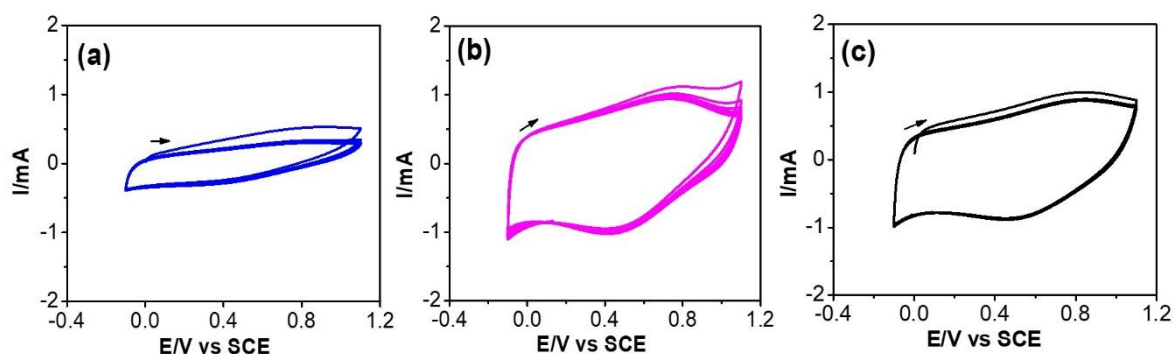


Cabe señalar que los electrodos DSA actúan mayoritariamente como ánodos, es por ello por lo que resulta importante analizar la parte anódica del electrodo. Al analizar el valor de potencial de cada electrodo DSA donde comienza el aumento de la intensidad de corriente, se obtuvo que para el DSA-1 fue de +1.36 vs. SCE, para el DSA-2 fue a partir de +1.39 vs. SCE y para el DSA-3 el aumento de corriente comenzó en +1.35 vs. SCE.

#### 9.4.2 Análisis de la corriente capacitiva

No todos los electrodos poseen el mismo comportamiento en la zona conocida como corriente capacitiva, por lo que es necesario evaluar el comportamiento capacitivo de los DSA fabricados.

En la Figura 27 se puede ver el comportamiento capacitivo de la mezcla de óxidos depositada sobre los electrodos DSA durante el ciclado en sentido anódico (10 ciclos) de -0.1 V a +1.1 V vs SCE, donde a partir del tercer ciclo se mantienen constante los valores de corriente. En todos los casos se observa que entre el rango de potencial de +0.4 V a +0.8 V vs SCE aparece un pico redox que representa la oxidación / reducción de la especie  $\text{Ir}^{3+/4+}$  sobre la superficie del electrodo. Este hecho indica que el óxido de iridio ( $\text{IrO}_2$ ) es electroquímicamente activo y participa en el proceso catalítico para la generación de oxígeno o cloro gaseoso (Lee et al., 2011).



**Figura 27.** Voltamperogramas cíclicos del (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 en 1 M de  $\text{HClO}_4$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

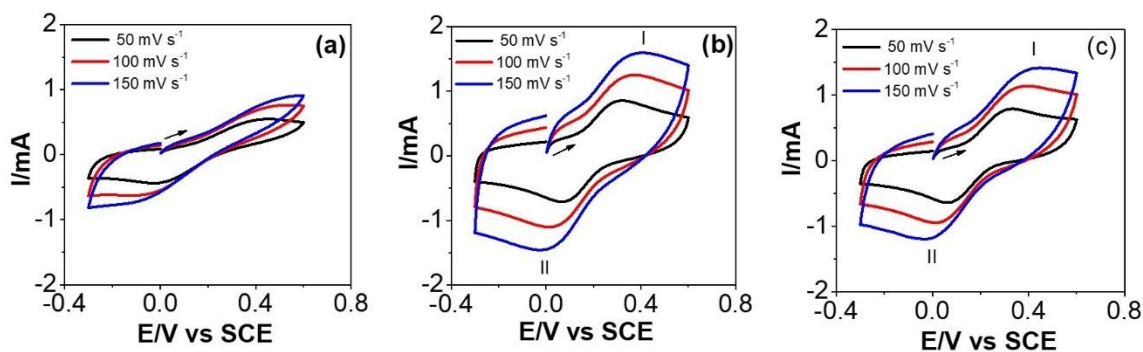
Con los experimentos de la Figura 27 se pudo observar que aunque los tres electrodos contienen los mismos precursores metálicos para la formación de  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , no todas las superficies son iguales, ya que el DSA-1 resultó ser menos capacitivo que el DSA-2 y DSA-3, lo que puede suponer que haya menos superficie. Por lo anterior, se procedió a determinar el área electroactiva de cada electrodo.

### 9.4.3 Cálculo del área electroactiva de las películas de óxidos de los DSA

Para determinar el área electroactiva de cada electrodo se empleó la técnica de voltamperometría cíclica con ayuda del  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  como sonda redox, donde ocurre a reacción correspondiente a la Ec. 47 (Ferreira et al., 2018).



Es así como se llevó a cabo la oxidación/reducción del ferrocianuro de potasio en 1 M de KCl a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Se realizaron tres barridos de potencial de 50, 100 y  $150 \text{ mV s}^{-1}$  sobre los electrodos DSA para verificar el comportamiento de la sonda redox sobre la película de óxidos (Figura 28).

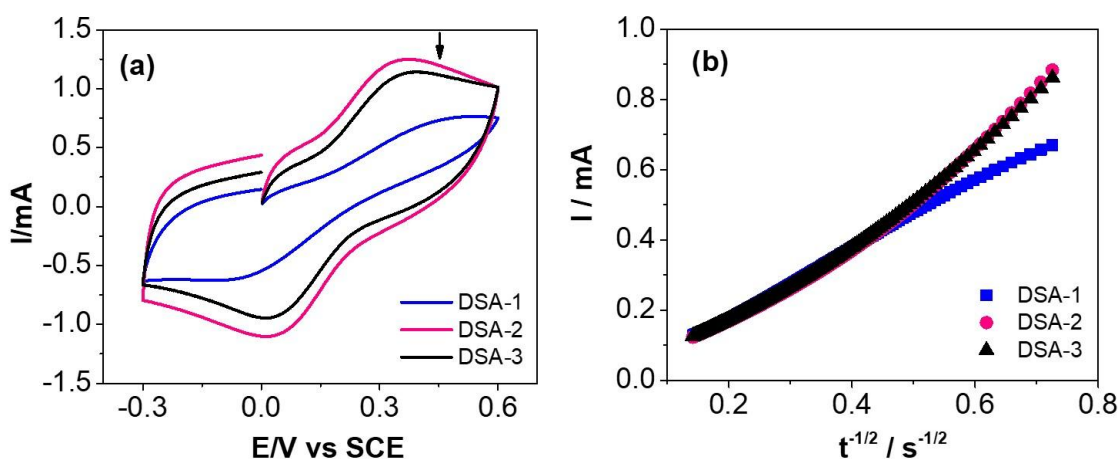


**Figura 28.** Voltamperogramas cíclicos de  $K_4[Fe(CN)_6]$  4mM en KCl 1 M a 50, 100 y  $150 \text{ mV s}^{-1}$  sobre (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 en  $HClO_4$  1 M.

Como se puede apreciar en la Figura 28, en todos los electrodos DSA se observa que el  $\Delta E_p$  (diferencia de potenciales de pico,  $E_{pa}-E_{pc}$ ) es mucho mayor que el valor teórico de 59 mV predicho por la ecuación de Nernst para sistemas electroquímicamente reversibles (Sánchez et al., 2018). Además, se observa un corrimiento en los potenciales de pico cuando se barre a diferentes velocidades; a valores más positivos en el caso del pico de oxidación (pico I) y más negativos en el caso del pico de reducción (pico II), logrando que el  $\Delta E_p$  aumente con la velocidad de barrido. Sin embargo, la señal de óxido/reducción se logró apreciar sobre los electrodos DSA-2 y DSA-3 mejor que el DSA-1. Este comportamiento es congruente con lo observado en la Figura 27, donde la capacitancia del DSA-1 fue menor que los

demás electrodos. A pesar de no observarse la reversibilidad en los voltamperogramas, se empleó la ecuación de Cottrell para tener un valor estimado del área electroactiva de las películas de óxidos.

Tomando la Figura 29-a como referencia, se tomó el valor de 0.45 V vs SCE (potencial que se ubica a la derecha del pico de oxidación del  $K_4[Fe(CN)_6]$  para imponerlo como pulso de potencial en cada electrodo DSA con la técnica de cronoamperometría. A partir de los datos obtenidos se obtuvo la gráfica de la figura 29-b, donde se muestra la  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  en cada electrodo DSA.



**Figura 29.** (a) Voltamperogramas cíclicos de  $K_4[Fe(CN)_6]$  4mM en KCl 1 M a  $100\text{ mV s}^{-1}$  en  $HClO_4$  1 M sobre los electrodos DSA y (b) curvas  $I$  vs  $t^{-1/2}$  obtenidas para cada electrodo DSA al imponer 0.450 V vs SCE con la técnica de cronoamperometría.

Se obtuvieron las pendientes de los gráficos de la Figura 29-b, siendo de 0.00097, 0.00111 y 0.00111 para el DSA-1, DSA-2 y DSA-3, con  $R^2$  de 0.9985, 0.9786 y 0.9966, respectivamente. De esta manera, a partir de la ecuación de Cottrell (Ec. 48) se calculó el valor del área (A).

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{Ec. 48}$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos, que en este caso es 1,  $D$  es el coeficiente de difusión, que para el  $K_4[Fe(CN)_6]$  es de  $7.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C^*$  es la concentración del analito en  $\text{mol cm}^{-3}$ ,  $F$  es la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo en s.

En la Tabla 13 se muestran los valores de área electroactiva obtenidos en  $\text{cm}^2$  de cada una de las películas de óxidos que recubren a los electrodos DSA.

**Tabla 13.** Área electroactiva de cada película de óxidos formada sobre los sustratos de Ti, determinada por cronoamperometría.

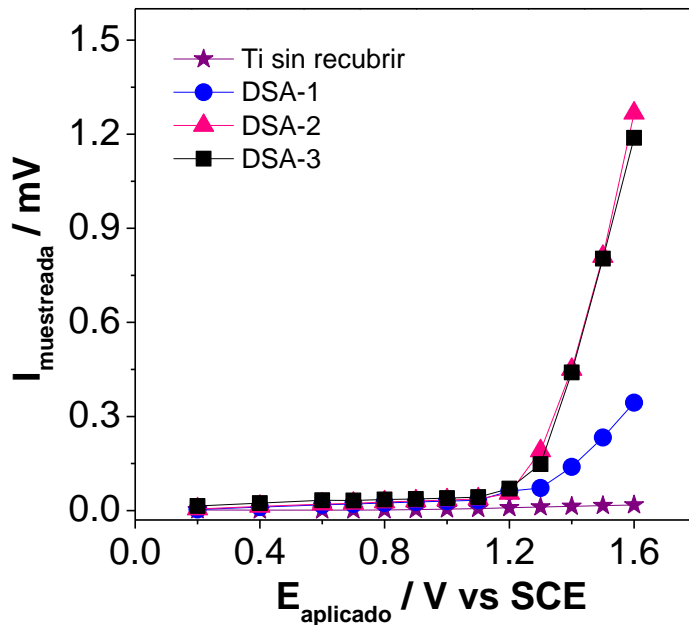
	<b>DSA-1</b>	<b>DSA-2</b>	<b>DSA-3</b>
<b>Área electroactiva (<math>\text{cm}^2</math>)</b>	1.5	2.1	2.1

Como se observa en la Tabla 13, los valores de las áreas electroactivas de los DSA oscilan aproximadamente en  $2 \text{ cm}^2$ , es decir, cada rombo de la malla empleada tiene un área electroactiva de  $2 \text{ cm}^2$ .

#### 9.4.4 Construcción de la curva de polarización

Para construir las curvas de polarización o corriente muestreada de cada electrodo DSA, se recurrió a la técnica de cronoamperometría. En este caso se eligieron 13 valores de potencial. En la Figura 30 se muestra el comportamiento de la corriente en los tres electrodos DSA en comparación con el Ti sin recubrir.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las curvas de la Figura 30, se puede observar que hay una marcada diferencia entre el Ti sin recubrir y los electrodos DSA, sobre todo a potenciales cercanos a 1.2 V, ya que el aumento de corriente comienza a partir de ese valor de potencial, siendo más significativo a 1.3 V.

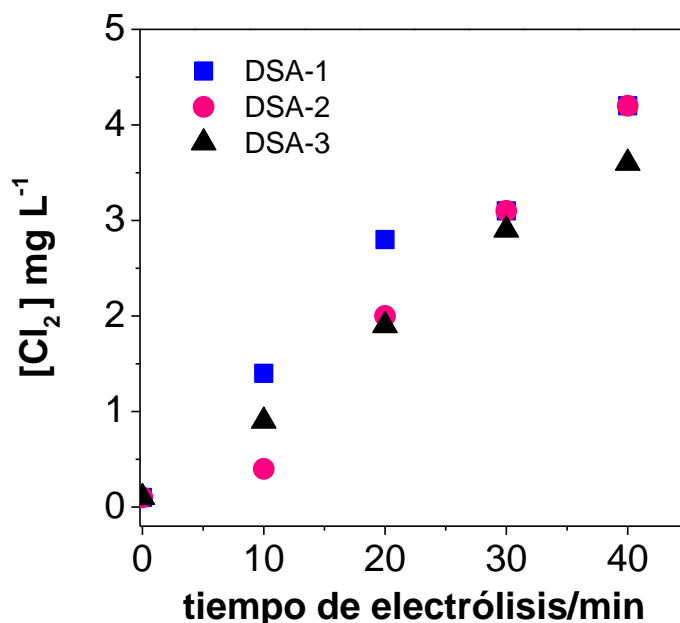


**Figura 30.** Curva de polarización construida para cada electrodo DSA en  $\text{HClO}_4$  1 M.

Así también, se observó que los electrodos DSA-2 y DSA-3 tienen un comportamiento similar para el proceso de evolución de oxígeno o cloro, ya que la corriente a 1.3 V es diferente al DSA-1. De esta manera, se procedió a evaluar la cantidad de especies  $\text{Cl}^-$  generadas sobre cada uno de ellos.

#### 9.4.5 Electrogenación de cloro libre

Para evaluar el cloro residual libre ( $\text{HClO}$  y  $\text{ClO}^-$ ) se empleó 0.1 M de  $\text{NaCl}$  el cual fue electrolizado en una celda de dos electrodos imponiendo  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  (en este caso se usaron dos rombos sumergidos en la disolución). Con ayuda del método espectrofotométrico HACH 10069 DR/2500 (*chlorine, free*) con el programa 88 Chlor. F&HR, se determinó la concentración de  $\text{Cl}_2$  generada. En la Figura 31 se observa el comportamiento de los tres electrodos DSA.



**Figura 31.** Concentración de  $Cl_2$  medido con el método HASH 10069 DR/2500 generado sobre los electrodos DSA durante electrólisis de  $NaCl$   $0.1$  M a  $60$   $mA\ cm^{-2}$ .

El comportamiento en la generación de cloro libre residual fue el mismo en los tres electrodos, con una tasa de generación de  $0.1$  ppm  $min^{-1}$ . Así también se determinó el valor de pH obtenido durante la electrólisis. Los resultados se presentan en la Tabla 14.

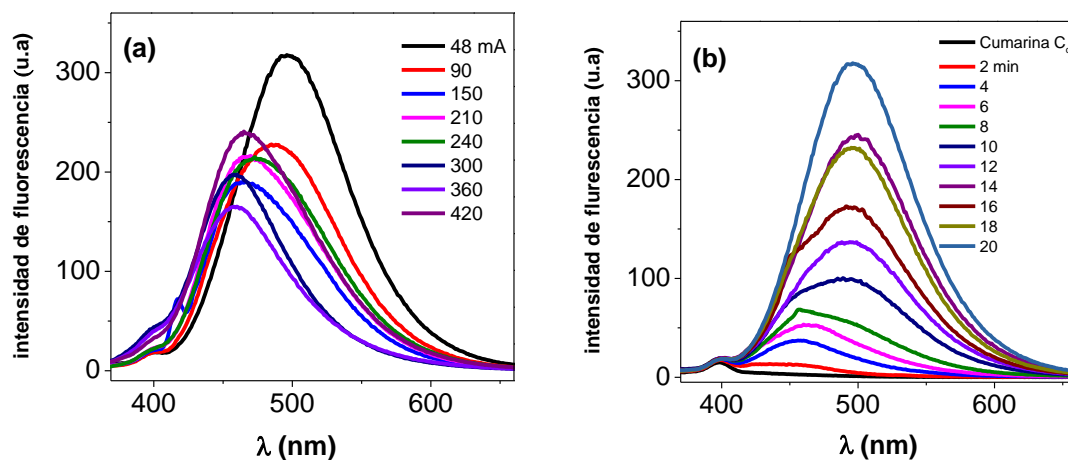
**Tabla 14.** Valores de pH registrados durante las electrólisis en  $NaCl$  para cuantificar cloro residual.

Tiempo (min)	pH		
	DSA-1	DSA-2	DSA-3
0	6.1	6.1	5.8
10	8.3	6.6	11.0
20	8.3	8.4	8.3
30	8.9	8.9	9.0
40	9.2	8.8	9.6

Como se puede ver, el pH inicial fue de 6, sin embargo, conforme transcurrió la electrólisis, el pH aumentó, por lo que de acuerdo con la literatura se sabe que a valores de pH alcalinos se favorece la generación del cloro activo sobre este tipo de electrodos (Ver Figura 7). De esta manera, se procedió a determinar la generación de radicales hidroxilo sobre estos electrodos.

#### 9.4.6 Generación de radicales hidroxilo

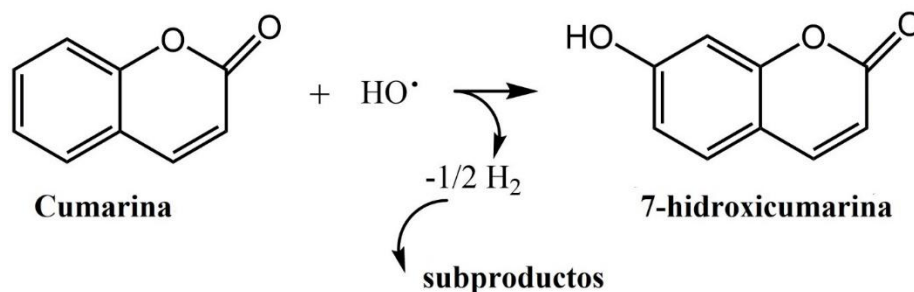
Primeramente, se determinó la densidad de corriente que se iba a imponer para determinar de manera indirecta la generación de radicales hidroxilo a través de la electrólisis por 20 minutos de 0.1 mM de cumarina. Se impusieron diversos valores de corriente, tomando en consideración que 6 ramos fueron sumergidos en la disolución. De esta manera, 48, 90, 150, 210, 240, 300, 360 y 420 mA se hicieron pasar en el sistema electroquímico. En la Figura 32-a se observa el comportamiento obtenido después de las electrólisis de cumarina a diversos valores de corriente en la celda electroquímica.



**Figura 32.** Respuesta por fluorescencia de 0.1 mM de cumarina electrolizada por 20 min (a) a diferentes valores de corriente y (b) electrolizada a 48 mA y monitoreada cada 2 min, ambos sobre el electrodo DSA-1.

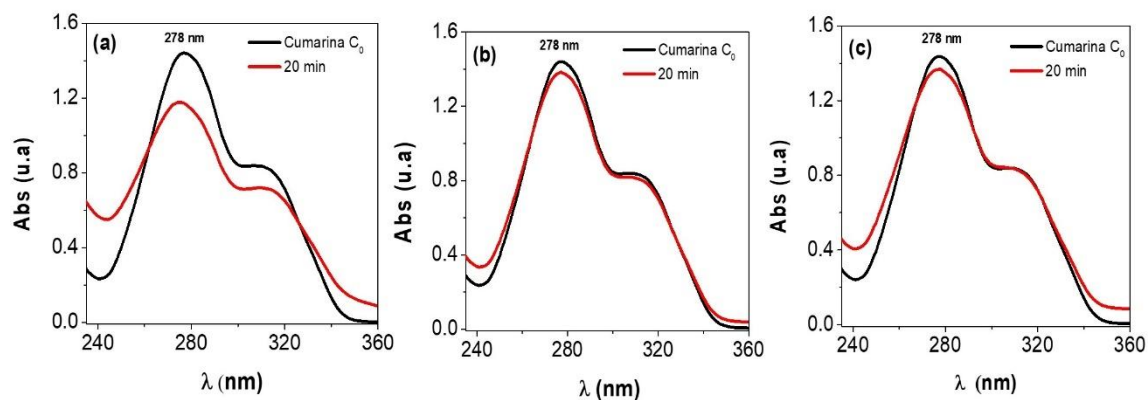
Como se observa en la Figura 32-a, con 48 mA de corriente se alcanzó la máxima intensidad de fluorescencia al electrolizar 0.1 mM de cumarina por 20 minutos (Figura 32-

b), lo que significa que de acuerdo con la imagen de la Figura 32, la señal que se observa por fluorescencia es la 7-hidroxicumarina, ya que la cumarina no presenta señal fluorescencia (Sicard et al., 2014).



**Figura 33.** Reacción de cumarina con radicales hidroxilo, donde el hidrógeno liberado está representado como  $\frac{1}{2} H_2$  el cual puede reaccionar posteriormente para generar otros subproductos.

De esta manera, se procedió a imponer 48 mA pero esta vez empleando cada uno de los electrodos DSA sinterizados con la finalidad de electrolizar cumarina y analizar por UV-Vis la disminución de la banda de absorbancia de este compuesto. En la Figura 34, se observa el comportamiento de la disminución de la banda de absorbancia a 278 nm de la cumarina analizada por UV-Vis.



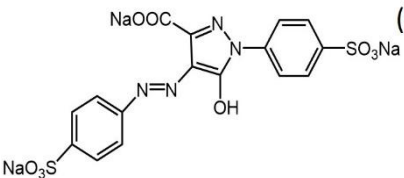
**Figura 34.** Monitoreo por espectroscopia UV-Vis de cumarina inicial 0.1 mM (curva negra) y 20 min de electrólisis (curva roja) imponiendo 48 mA durante 20 minutos empleando los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3.

De lo observado en la Figura 34, se puede inferir que, en 20 min de electrólisis, la señal de la cumarina disminuyó, siendo más significativo en el DSA-1, lo que indica que si se formaron radicales hidroxilo. Con estos experimentos realizados se procedió a aplicar los electrodos para electrolizar tartrazina como molécula modelo.

### 9.5 Oxidación electroquímica del colorante azoico tartrazina

La molécula que se eligió para probar la efectividad de los electrodos en cuanto a la degradación o mineralización de contaminantes orgánicos presentes en el agua fue la tartrazina (TRZ). En la Tabla 15 se presentan algunas características de este contaminante.

**Tabla 15.** Estructura química y características de la tartrazina.

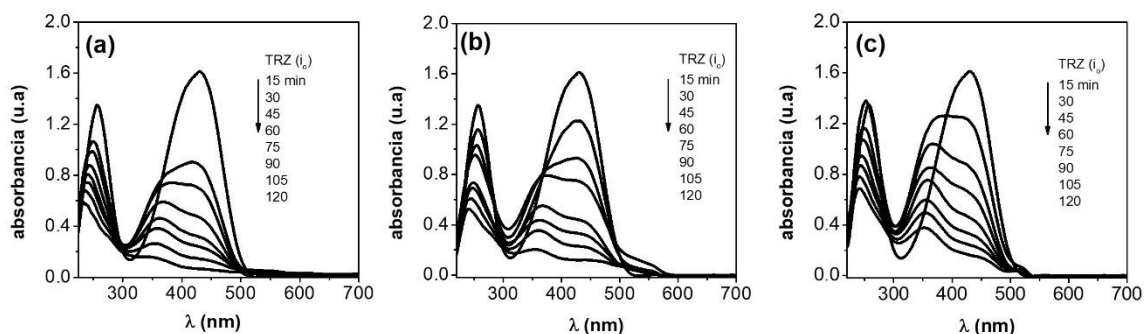
Estructura química	Fórmula química	Índice de color	Nombre químico	Longitud de onda máximo ( $\lambda_{\max} = \text{nm}$ )	Masa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )
	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (amarillo 5)	19140	3-carboxi-5-hidroxi-1-p-sulfofenil-4-p-sulfofenilazopirazol	427	534.3

#### 9.5.1 Decoloración de la TRZ

En la Figura 35 se observa el monitoreo que se realizó por UV-Vis de la TRZ conforme transcurre el tiempo de electrólisis empleando cada electrodo DSA sintetizado en este trabajo.

El espectro UV-Vis característico de la TRZ presenta las bandas de absorbancia de los grupos cromóforos y aromáticos a 427 nm y 257 nm, los cuales comienzan a disminuir en todos los electrodos empleando a partir de los 15 minutos de electrólisis (primer tiempo

monitoreado). Sin embargo, en el DSA-3, se observa que aparece otra banda de absorbancia a 367 nm lo que implica que existen productos de degradación.

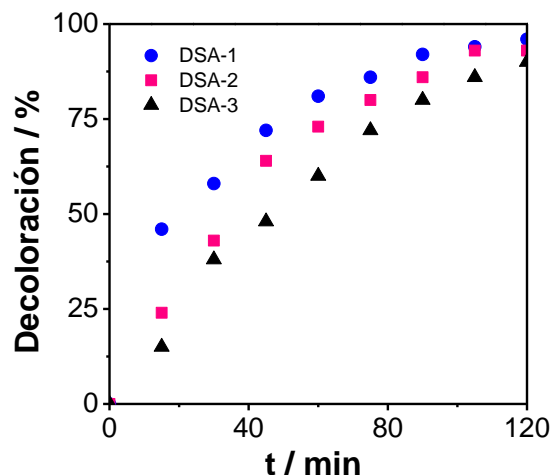


**Figura 35.** Comportamiento por UV-Vis de la decoloración de TRZ 40 ppm de al imponer 48 mA durante 20 minutos empleando los ánodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3.

En la Figura 36 se observa el comportamiento general de la disminución de la banda de absorbancia de 427 nm empleando los tres electrodos, considerando la Ec. 49.

$$\text{Decoloración}(\%) = 100 \frac{A_i - A_f}{A_i} \quad (\text{Ec. 49})$$

Donde  $A_i$  y  $A_f$  es la absorbancia inicial y final después de un tiempo de tratamiento (Sicard et al., 2014).



**Figura 36.** Porcentaje de decoloración obtenido durante dos horas de electrólisis empleando los electrodos (a) DSA-1, (b) DSA-2 y (c) DSA-3 tomados de la figura 35 a 427 nm.

Todos los electrodos DSA mostraron buena capacidad para decolorar a la TRZ, por lo que se decidió evaluar el porcentaje de mineralización analizando el carbono orgánico total al final de la electrólisis (Tabla 16) y con esos datos se calculó la eficiencia de corriente, así como el consumo energético para mineralizar TRZ (Ecs. 50 y 51) (Brillas et al., 2009).

$$ECM(\%) = \frac{(\Delta COT)_t n F V_{sol}}{4.32 \times 10^7 m I t} \quad (Ec. 50)$$

$$\frac{kWh}{gCOT} = \frac{E_{cel} I t}{(\Delta COT)_t V_{sol}} \quad (Ec. 51)$$

Donde: ECM es la eficiencia de corriente de mineralización (%), n= número de electrones consumidos, F= constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>), V<sub>sol</sub>= volumen de la disolución (L), COT= descenso experimental del carbono orgánico total en mg L<sup>-1</sup>, m es el número de átomos de carbono del contaminante, I= corriente aplicada (A), t= tiempo de electrólisis (h), kWh/g COT=consumo energético de mineralización, E=potencial de celda (V),

**Tabla 16.** Porcentaje de mineralización, eficiencia de corriente y consumo energético empleado en la degradación de la TRZ, considerando los valores de COT obtenidos.

<b>ELECTRODOS</b>	<b>Mineralización (%)</b>	<b>Eficiencia de corriente (%)</b>	<b>Consumo energético (kWh/g<sub>cor</sub>)</b>
<b>DSA-1</b>	66	7.74	1.78
<b>DSA-2</b>	71	8.33	1.43
<b>DSA-3</b>	67	7.78	1.61

De esta manera, de acuerdo con los datos registrados en la tabla 16, el electrodo que mayor porcentaje de mineralización obtuvo fue el DSA-2 con una eficiencia de corriente ligeramente mayor que los demás electrodos y menor consumo energético.

## 10. Conclusiones

- a) Se valida la hipótesis al poder obtener películas de óxidos metálicos a partir del uso de compuestos orgánicos (acetatos) en vez de sales inorgánicas como usualmente se hace, empleando el método de Pechini.
- b) Con la caracterización de los precursores orgánicos por TGA y DSC se pudo determinar la temperatura a la cual se calcinaron las películas de óxidos depositada sobre el titanio (500°C).
- c) La caracterización por SEM de la película de óxidos demostró que se obtienen películas homogéneas y no agrietadas durante su calcinación con un espesor entre 2.48 a 3.35  $\mu\text{m}$  y con una rugosidad promedio de 3  $\mu\text{m}$ .
- d) La película de óxidos que se sinterizó sobre el titanio resultó una mezcla de tres óxidos (Ti| IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la cual fue caracterizada por DRX y EDS.
- e) Se demostró a través de un método indirecto, por monitoreo de la generación de 7-hidroxicumarina, que los electrodos DSA sinterizados generan radicales •OH.
- f) La ventana de potencial a la cual comienza la evolución de oxígeno en todos los electrodos tipo DSA es a partir de 1.35 V vs SCE.
- g) Se determinó un valor de área electroactiva de 2 cm<sup>2</sup> por cada rombo empleado.
- h) Fue posible elaborar electrodos DSA bajo el método de Pechini con el empleo de compuestos orgánicos como precursores metálicos, los cuales ofrecen la ventaja de que durante su elaboración no contaminan al ambiente, ya que no hay desprendimiento de cloruros como usualmente se genera debido a que estos electrodos se elaboran con precursores clorados.
- i) Se observó que independientemente de las relaciones molares que se emplearon de cada elemento precursor, sobre todo de iridio, el funcionamiento de los tres electrodos DSA sinterizados fueron útiles para decolorar más del 90% y mineralizar por arriba del 60% a la TRZ.
- j) El uso de precursores orgánicos favoreció la obtención de una película de óxidos resistente mecánicamente ya que no sufrió ningún desprendimiento de la película durante su uso.

## 11. Anexos

### ANEXO A. Reactivos empleados

Reactivo	Marca	Grado
Acetilacetato de Iridio (III)	Sigma Aldrich	97%
Acetato de estaño (II)		99%
Acetato de antimonio (III)		99.9
Ácido cítrico		>99.5%
Etilenglicol		>99%
HCl	J.T Baker	36.5–38%
HNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	70%
HClO <sub>4</sub>		70%
KCl	Merck	99-100%
NaCl		>99%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		>99%
K <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]	Sigma Aldrich	>99%
Cumarina		>98%
Tartrazina		>85%
Resina PP-cristal	Poliester	----

## **ANEXO B. Técnicas químicas empleadas para caracterizar los precursores metálicos**

Actualmente los métodos de análisis térmico tienen una gran aceptación en la química analítica. Este análisis se da mediante la incorporación de técnicas en la que los parámetros físicos del sistema son determinados en función de la temperatura.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry)**

Es una técnica con alta sensibilidad que permite estudiar las propiedades termotrópicas de diferentes macromoléculas y extractos biológicos. Un calorímetro se encarga de medir el calor de la muestra en la parte interna o externa, se utilizan pocos mg de muestra, este tipo de análisis es utilizado con frecuencia debido a la velocidad, simplicidad y disponibilidad para el análisis cuantitativo (Kodre et al., 2014).

*Fundamento:* Se utiliza un calorímetro diferencial de barrido que se encarga de medir la diferencia de calor entre la muestra y la referencia. El análisis se mide en función de la temperatura entre la diferencia en la cantidad calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra y la temperatura de la referencia, ambas se mantienen casi a la misma temperatura durante el experimento. El programa está diseñado para que la temperatura sea aumentada linealmente en función del tiempo (Kodre et al., 2014).

Por medio de DSC se mide la cantidad de calor que se absorbe o que se libera durante la transición de la muestra. Cuando en una muestra ocurre una transformación física como podría ser una transición de fase lo que ocurre es que se puede dar una mayor o menor fluidez de calor hacia la muestra que hacia la referencia para que ambas se mantengan a la misma temperatura, la fluidez de calor va a depender si el proceso es exotérmico o endotérmico. Ejemplo: en un proceso endotérmico la muestra es fundida lo que va a ocasionar que se requiera más calor hacia la muestra para que esta aumente su temperatura de igual manera que la referencia. Esta fluidez se explica debido a que la muestra absorbe calor por la transición de fase endotérmica de sólido a líquido. En un proceso exotérmico va a ocurrir lo contrario, por ejemplo: en la cristalización el calor disminuye su fluidez porque se requiere menor calor para aumentar la temperatura de la muestra (Kodre et al., 2014).

### **Análisis termogravimétrico (TGA, Thermal Gravimetric Analysis)**

El análisis termogravimétrico es una técnica en la que al calentar o enfriar un material aumenta o disminuye su peso en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada. Esta masa se controla durante el experimento. El análisis se basa en el cambio de masa de la muestra respecto al cambio de temperatura o tiempo.

*Fundamento:* El análisis está conformado por una bandeja respaldada por una balanza de precisión, la bandeja se encuentra en un horno que es calentado o enfriado durante el experimento. Un gas inerte o reactivo purga el entorno de la muestra y fluye sobre esta, posteriormente sale a través de un escape.

## **ANEXO C. Técnicas físicas empleadas para caracterizar los óxidos formados en los DSAs**

La caracterización física es utilizada para mostrar la estructura o arquitectura de un nanomaterial en específico. Es importante tomar en cuenta estos parámetros descriptivos de naturaleza física: distribución de tamaño de partícula, forma, tamaño de partícula, morfología y área de superficie. Algunas técnicas necesitan de protocolos para reducir la presencia de artefactos debido a que algunas técnicas pueden producir aglomeración/agregación de nanomateriales (Holbrook et al., 2015).

### **Microscopia de barrido electrónico (SEM, Scanning Electron Microscope)**

Los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno, estos se dirigen en una columna de vacío de aproximadamente  $10^{-7}$  torr donde el haz inicial se concentra mediante un conjunto de lentes electromagnéticas cuyo diámetro va disminuyendo hasta casi ser puntual. Pasa de 25,000-50,000 nm hasta aproximadamente 10 nm como se muestra en la imagen (Renau et al., 1994).

*Fundamento:* La intensidad de corriente va disminuyendo de  $10^{-14}$  Å (intensidad inicial) lo que representa una emisión de 1015 e-/seg que es una disminución en la cantidad de e- primarios a  $10^{-12}$  Å que son 6,106 e-/seg como intensidad definitiva. El haz electrónico puntual funciona por medio de un sistema de bobinas que se encuentran en la columna del instrumento, actúa como un pincel en la muestra, la barre de inicio a fin y viceversa (Renau et al., 1994).

El haz electrónico al interactuar con la superficie produce electrones secundarios. De esta manera, cada electrón produce varios fotones cuando son atrapados por un detector y son incididos en un “scintillador”. Una vez que se originan los fotones son convertidos en fotoelectrones (un fotón produce un fotoelectrón) y cuando se dirigen por un fotomultiplicador por medio de un cañón de luz (por una diferencia de potencial) se produce un efecto cascada para una producción masiva de e- secundarios originales para obtener una amplificación de la información de la muestra (Renau et al., 1994).

En general el SEM se utiliza para caracterizar a los DSAs para ver la morfología de las capas de óxidos la cual está determinada por el procedimiento de preparación así como de las propiedades fisicoquímicas y la naturaleza de los precursores. Se pueden observar las asperezas y grietas; común en estos electrodos, características observadas con esta técnica (Forti et al., 2010).

### **Espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (XEDS, EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDX)**

El análisis EDS también se conoce como rayos X de energía dispersiva o microanálisis de rayos X de energía dispersiva. Se considera una técnica analítica empleada para el análisis elemental de una muestra o bien para su caracterización electroquímica (Wang, 2016).

*Fundamento:* El análisis se realiza cuando la muestra es ionizada de átomos cuando un electrón incidente expulsa un electrón de capa interna. Posteriormente el átomo ionizado se puede relajar de diferentes maneras, la principal es mediante la pérdida de energía mediante un electrón de capa externa que se encarga de ocupar el lugar que dejó el electrón expulsado. Por consiguiente, al perder energía se emite un fotón de rayos x (fluorescencia de rayos x), su energía corresponde a la diferencia en los niveles de energía entre los electrones expulsados y los de la capa exterior involucrados. De esta manera los rayos X que se emitan van a tener una energía específica del elemento; el análisis químico se puede realizar con un detector de energía dispersiva. (Holbrook et al., 2015)

El DRX se puede utilizar para caracterizar porque cada elemento tiene una estructura atómica única que permite tener un espectro de emisión de rayo x con picos característicos de cada elemento. (Wang, 2016). También puede ser utilizado de manera exitosa en muestras a granel cuando el volumen analizado tiene una composición elemental homogénea, la superficie es plana y la energía de las líneas de rayos X no están por debajo de 1 keV (Hodoroaba, 2020).

### **Difracción de Rayos X (XRD, X-ray Diffraction)**

Es una técnica de caracterización química no destructiva utilizada para analizar fluidos, polvos y cristales; útil para determinar la cristalinidad de diferentes compuestos y el análisis de la microestructura de materiales. El patrón de difracción se utiliza para comparar entre muestras para hacer la caracterización respecto a una base de datos de patrones conocidos para dichas muestras (Nasrollahzede et al., 2019).

*Fundamento:* Se basa en el análisis químico cuantitativo, por medio de la comparación con otras sustancias standard que presentan valores establecidos o mezclas patrones que se utilizan como referencia.

La interferencia constructiva se produce por medio de los rayos x incidentes y la muestra de acuerdo a la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción (Nasrollahzede et al., 2019).

Los rayos X se definen como ondas de radiación electromagnética que son dispersadas por los electrones de los átomos, tienen una longitud de onda del orden del espaciamiento interatómico que presentan los sólidos cristalinos. Se producen por medio de un tubo de rayo catódico; el cual construye radiación monocromática además de que concentra toda la radiación producida para enviarla posteriormente a la muestra y el espacio de la red en las muestras cristalinas (Nasrollahzede et al., 2019).

## **ANEXO D. Técnicas electroquímicas empleadas para caracterizar las películas de óxidos de los DSA**

Las técnicas de caracterización electroquímica miden una respuesta a una señal impuesta, la señal permite entender el comportamiento y brinda información de las propiedades del sistema. La señal va a perturbar el estado de equilibrio del sistema y como consecuencia se va a generar un comportamiento resultante que se traduce como una respuesta; la perturbación se da por medio de la variación de potencial en el electrodo, variación en la concentración de especie electroactiva, variación en la presión, variación en el paso de corriente, temperatura o alguna otra forma de excitación (García, 2008).

La perturbación comúnmente se hace mediante variaciones de potencial o bien aplicación de corriente por lo que el sistema genera una respuesta cambiando su comportamiento debido al potencial del electrodo, la corriente o la carga. La información que se obtiene por las técnicas de caracterización electroquímica es una relación de densidad de corriente y el potencial, registro del tiempo desde el inicio del proceso y en algunos casos sobre la carga transferida. La técnica que se elige para el análisis depende de la variable eléctrica seleccionada para controlar y tomar en cuenta cómo se puede obtener la variable que será medida (García, 2008).

### **Voltamperometría cíclica (VC)**

Se considera una técnica de carácter versátil, de fácil medición y rápida que permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre cualquier especie electroactiva (una especie se oxida o se reduce) (Guy et al., 2016). Es de los primeros experimentos que se llevan a cabo para el estudio electroquímico de la superficie de los electrodos, de los materiales biológicos o de los compuestos. Su alta veracidad en cuanto a los resultados es debida a la capacidad de su amplio intervalo de potencial para ver el comportamiento óxido-reducción (García, 2008).

*Fundamento:* La medición del electrodo mediante la CV se da cuando el electrodo es sumergido en una solución que no lleva agitación, se forma un ciclo de potencial y se mide

la corriente resultante. El potencial del electrodo que se analiza, conocido como electrodo de trabajo, es controlado con un electrodo de referencia como puede ser: mercurio-sulfato de mercurio, plata-cloruro de plata, electrodo de calomel saturado o mercurio-óxido de mercurio. El potencial aplicado a través del electrodo de trabajo y del electrodo de referencia se considera una señal de excitación, esta señal es un barrido lineal de potencial con una onda cuya forma es triangular y barre el potencial que corresponde al electrodo entre dos valores, en ocasiones conocidos como potenciales de cambio. El voltamperograma cíclico se produce al medir la corriente del electrodo de trabajo cuando ocurre el barrido de potencial. La corriente se puede tomar como la señal de respuesta debido a la señal de excitación del potencial (García, 2008).

### **Cronoamperometría**

Se encarga del estudio de la variación de la respuesta de corriente respecto del tiempo bajo control potencioestático (Lindon et al., 2020).

*Fundamento:* La técnica mide la intensidad de corriente al aplicar un potencial de onda cuadrada al electrodo de trabajo en función del tiempo, esta variación depende de la concentración del analito. El electrodo de trabajo pasa de un potencial en el cual no hay reacción del electrodo a uno correspondiente a la corriente limitada de transporte de masa y la resultante tiempo-corriente es registrada (Lindon et al., 2020).

### **Electrólisis o coulombimetría**

Es una técnica electroanalítica titulométrica cuantitativa selectiva porque los electrodos utilizados y los medios de reacción solo transforman la sustancia de interés. Se utilizan macroelectrodos de platino, potencioestatos y amperostatos. Determina que cantidad de electricidad se consume durante el proceso; el titulante se obtiene por electrolisis in situ.

*Fundamento:* Se basa en la ley de Michael Faraday, la cual sustenta que: “la masa de una sustancia alterada en un electrodo durante la electrolisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo, si a través de este se hace pasar durante el tiempo una corriente continua de intensidad fija” (Marín et al., 2014).

## 12. Referencias

- Araújo, D.T., Gomes, M.A., Silva, R.S., De Almeida, C.C., Martínez-Huitle, C.A., Eguiluz, K.I.B. & Salazar-Banda, G.R., Ternary dimensionally stable anodes composed of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> with CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, or Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for efficient naphthalene and benzene electrochemical removal, *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(2017) 547-561.
- Beer, H. US Pat. 3 711 385 (1973).
- Beer, H., U.S. Pat 3,236,756 (1966).
- Bonfatti, F., Ferro, S., Lavezzo, F., Malacarne M., Lodi, G. & De Battisti A., Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate II. Role of Active Chlorine Mediation, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(2000), 592-596.
- Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M.A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, 109 (2009), 6570–6631
- Carvalho, L., De Andrade A.R., & Bueno, P.R., Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes, *Quimica Nova*, 29(2006), 796-804.
- Chávez-Guerrero, E.I. (2006) Tesis de maestría, Construcción de dos celdas electroquímicas escala laboratorio para la electrogeneración del reactivo de fenton y para oxidación anódica, UNAM, 1-184.
- Chen, X., Chen, G., Gao, F. & Yue, P., High-performance Ti/BDD electrodes for pollutant oxidation, *Environmental Science and technology*, 37(2003) 5021–5026.
- Del Socorro-Lázaro, P., & La Rosa-Toro, A., Evaluación de electrodos basados en SnO<sub>2</sub> dopados con Sb, Ru y TiO<sub>2</sub> fabricados por la técnica Pechini, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(2013), 150-161.
- Duarte, J.L.S., Melili, L., Gomes, L.M., Soletti J.I. & Zanta, C.L.P.S., Electrochemical process and Fenton reaction followed by lamellar settler to oil/surfactant effluent degradation, *Journal of Water Process Engineering*, 31(2019), 100841.
- Duarte, J.L.S., Soares, W.M.G., Gomes, L.M., Tonholo, J. & Zanta, C.L.P.S., Electrochemical Oxidation of Safrole Using Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> System: Preparation,

- Characterization, and Role of Electrode Composition, *Electrocatalysis*, 4(2013), 320-328.
- Ferreira de Queiroz, D., De Lima, T.R., Spinola-Machado, S.A. & Utrera-Martinez, M.A., Electrochemical Determination of Norepinephrine by Means of Modified Glassy Carbon Electrodes with Carbon Nanotubes and Magnetic Nanoparticles of Cobalt Ferrite, *Sensors*, 18(2018), 1223.
- Forti, J.C, Ribeiro, J., Lanza, M., Adalgisa, R.A & Bertazzoli R., Electrochemical Characterization of DSA-Type Electrodes Using Niobium Substrate, *Electrocatalysis*, (2010), 129-138.
- Galicia, M. & González F., Electrochemical Oxidation of Tetrabutylammonium Salts of Aliphatic Carboxylic Acids in Acetonitrile, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2002), 46-50.
- García-Contreras, M.A., (2008), Tesis de doctorado, Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno, Instituto Politécnico, 1-164.
- González-Fuentes, M., Díaz, B., Vela, A. & González, F., Radical grafting of carbon surfaces by oxidation of 5nitroindole derived anions, *Journal of Electro analytical Chemistry*, 670(2012), 30-35.
- Guo, L., Li, X. & Chen G., techniques of electrode fabrication, Springer New York, 55-98, 2010.
- Gurrola, M., Guerra, M., Álvarez, L., Nava, R., Ledesma, L. & Arriaga, L., High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO<sub>2</sub>, *Journal of Power Sources*, 243(2013), 826-830.
- Guy, O. & Walker, K., Silicon Carbide Biotechnology, Segunda edición, USA, Elsevier, 85-141, 2016.
- Hansen, H.A., Man, I.C, Studt, F., Abil-Pedersen, F., Bligaard, T. & Rossmeisl J., Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(2010), 283-290.
- Hayfield, P.C.S, Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode PART II: the move from platinum to ruthenium oxide electrocatalysts, *Platinum Metals Review*, 42(1998), 46-55.

- Hodoroaba, V., Characterization of Nanoparticles, Primera edición, Alemania, Elsevier, 397-417, 2020.
- Holbrook, R.D., Galyean A.A, Gorham J.M., Herzing A. & Pettibone J., Overview of nanomaterial characterization and metrology, *Frontiers of nanoscience*, 8(2015), 47-87.
- Hu, J.M, Zhang, J.K, Meng HM., Zhang J.T. & Cao, C.N., Electrochemical-activity, stability and degradation characteristics of IrO<sub>2</sub>-based electrodes in aqueous solutions containing C1 compounds, *Electrochimica Acta*, 50(2005), 5370–5378.
- Isarain, E., Peralta-Hernández, J.M, Guerra, R & Morales-Ortiz, U., Caracterización de ánodos de PtPdO<sub>x</sub> y RuO<sub>2</sub> usados en una celda electroquímica para la eliminación del cloruro de metiltionina en una solución sintética, *Ingeniería-revista*, 16(2012), 131-140.
- Isarain-Chavez, E., Ramírez-Martínez, S., Maldonado-Vega, M., Lambert, J. & Peralta-Hernández, J.M., Superficie de respuesta aplicada al tratamiento de aguas residuales acoplando DSA y fotocátalisis, *Tecnología y ciencias del agua*, 6(2015), 51-67.
- Katsaounis, A., Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants in Water Using DSA Electrodes In-Cell Mediated (via Active Chlorine), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, (2012), 1-14.
- Kodre, K.V., Attarde, S.R., Yendhe, P.R., Patil, R.Y. & Barge, V.U, Differential scanning calorimetry: A review, *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3(2014), 11-22.
- Lan-Huong, T., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.F. Electrolytic Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Creosote Solution Using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> Circular Mesh Electrodes. *Journal of Environment Engineering*, 135(2009), 1051–1062.
- Lee, J.Y., Kang, D.K., Lee, K., Chang. D.Y., An Investigation on the Electrochemical Characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub> Anodes for the Application of Electrolysis Process. *Materials Sciences and Applications*, 2(2011), 237-243.
- León, M.T., Pomposo, G.G., Suárez, G J. & Vega, S.S. Treatment of Acid Orange 24 Solutions with Dimensionally Stable Anodes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(2009), 227-236.

- Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z. & Sugiura, N., Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt and Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt, *Journal of Hazardous Materials*, 162(2009) 455–462.
- Lindon, J.C, Tranter, G.E. & Holmes, J.L., Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Primera edición, Academic Press, 2020.
- Makgae, M.E., Klink, M.J. & Crouch, A.M., Performance of Sol-Gel Titanium Mixed Metal Oxide Electrodes for Electro-catalytic Oxidation of Phenol, *Applied Catalysis B, Environmental*, 84(2008), 659- 666.
- Marín-Medina, A., García-mendoza, A., Santiago-Záreta, A. & Baeza-reyes, A., Diseño, construcción y caracterización de titulaciones microcoulombimétricas ácido-base con monitoreo visual y micropotencimétrico: Aproximación metrológica, *Revista Cubana de Química*, 26(2014), 126-136.
- Melo, J.M.O., Duarte J.L.S., Ferro, A.B., Meili, L. & Zanta, C.L.P.S., Comparing Electrochemical and Fenton-Based Processes for Aquaculture Biocide Degradation, *Water Air and Soil Pollution*, 231, 79(2020), 1-14.
- Montilla, F., (2003), Tesis de doctorado, Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa, Universidad de Alicante, España.
- Msindo, Z.S., Sibanda, V. & Potgieter, J.H., electrochemical and physical characterisation of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%), IrO<sub>2</sub>/ (30%), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2010), 691-699.
- Nasrollahzede, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, M.S. & Issaabadi, Z., Plant-mediated green synthesis of nanostructures: mechanisms, characterization, and applications, *Interface Science and Technology*, 28(2019), 199-322.
- Ochoa-Muñoz, Y.J., Vargas-Urbano, M.A., & Rodríguez-Paez, J., Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechini, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 3(2009), 931-937.
- Pinheiro, H.M, Touraud, E. & Thomas O., Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters, *Dyes and Pigments*, 61(2004), 121-139.

- Renau-Piqueras, J. & Faura, M., Principios básicos del microscopio electrónico de barrido, primera edición, España, Elsevier, 1994.
- Rodríguez, F.A., Rivero, E.P., & González, I., Adapted Pechini method to prepare DSA type electrodes of RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> over titanium plates, *MethodsX*, 5(2018), 1613-1617.
- Sánchez-Muñoz, C., Enríquez-Rosado, R., López-Arjona, H. & Velázquez-Manzanares, M., Chronoamperometric studies of triazines transfer across the interface of two immiscible electrolyte solutions, *Ingeniare Revista Chilena de Ingeniería*, 26(2018), 585-592.
- Santos, D.,H.S., Duarte, J.L.S., Tavares, M.G.R., Tavares, M.G., Friedrich, L.C., Meili, L., Pimentel, W.R.O., Tohholo, J. & Zanta, C.L.P.S., Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 153(2020), 107940.
- Santos, D.S., Sinara, B.G., Júlio C.A. & Achilles J.B.D., Preparation and Characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation, *Materials Research*, 14(2011), 408-416.
- Sicard-Roselli, C., Brun, E., Gilles, M., Baldacchino, G., Kelsey, C., McQuaid, H., Polin C., Wardlow, N. & Currell, F., A New mechanism for hydroxyl radical production in irradiated nanoparticle solutions, *Nanoparticle Solutions*, 10(2014), 3338-3346.
- Soni, B.D., Patel U.D., Agrawal, A. & Ruparelia J.P., Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation, *Journal of Water Process Engineering*, 17(2017), 11-21.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. & Kaul S.N., A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent, *Water Research*, 35(2001), 2129-2136.
- Vargas-Becerril, N., Téllez-Jurado, L., Reyes-Gasga, J., Alvarez-Pérez, M.A., &Rodríguez-Lorenzo, L.M., Synthesis of nanosized carbonated apatite by a modified Pechini method: hydroxyapatite nucleation from a polymeric matrix, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 72(2014), 571-580

- Wang, G., *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*, Primera edición, Estados Unidos, Woodhead Publishing, 87–113, 2016.
- Zanbotto-Ramalho, A.M, Martínez-Huitle, C.A. &Ribeiro da Silva, D., Application of Electrochemical Technology for Removing Petroleum Hydrocarbons from Produced Water Using a DSA-type Anode at Different Flow Rates, *Fuel*, 89 (2010), 531-534.
- Zhao, Y., Fan, Q., Wang, X., Zhang, W., Hu, X., Liu, C. &Liang. W., Photoelectrocatalytic degradation of microcystin-LR using a dimensionally stable anode and the assessment of detoxification, *Chemical Engineering Journal*, 368(2019), 968–979.
- Zhu, X., Tong, M., Shi, S., Zhao, H. & Ni. J., Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes, *Environmental Science and Technology*, 42(2008), 4914–4920.