



**EFFECTO DEL PH SOBRE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FENOL
EMPLEANDO UN ÁNODO DIMENSIONALMENTE ESTABLE DE SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂
EFFECT OF PH ON THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PHENOL USING
A DIMENSIONALLY STABLE ANODE OF SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂**

G.C. López-Ojeda*, Ma. R. Gutiérrez-Lara y A. Durán-Moreno

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, C.P. 04510. México, D.F.

Recibido 15 de Febrero de 2013; Aceptado 19 de Mayo de 2015

Resumen

En el presente trabajo se estudió el desempeño de un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés) recubierto con capas de SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ para su empleo en la oxidación anódica de soluciones sintéticas de fenol. Las capas de recubrimiento fueron aplicados por depositación catódica sobre una malla metálica de titanio, seguida de una activación térmica a 450 °C. El ánodo se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y voltamperometría cíclica. Para las pruebas experimentales se empleó un reactor tubular y concentraciones de fenol de 100, 300, 500 y 1000 mg/L utilizando NaCl como electrolito soporte y valores de pH de 2, 7 y 12. El mecanismo de oxidación fue función del pH, por medio de la generación de oxidantes derivados del cloro sumada a la generación de radicales hidroxilo de la electrolisis del agua. En todos los casos, se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 90% medidos en términos de disminución de fenol, del 80% para la demanda química de oxígeno y del 70% en el carbono orgánico total. En los experimentos realizados con la mayor concentración de fenol en condiciones ácidas, se observó el efecto de polimerización de los subproductos de la oxidación del fenol.

Palabras clave: tratamiento de aguas residuales, oxidación anódica, ánodo dimensionalmente estable, óxido de estaño, fenol.

Abstract

In the present work as been studied the performance of a dimensionally stable anode (DSA) coated with layers of SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ to be used in the anodic oxidation of synthetic solutions of phenol. The coating layers were applied by cathodic deposition on a titanium mesh, followed by thermal activation at 450° C. The anode was characterized by scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. In the experimental tests we employed a tubular and phenol concentrations of 100, 300, 500 and 1000 mg/L using NaCl as supporting electrolyte and conducting the experiments at different pH values of 2, 7 and 12. The mechanism of oxidation was function of the pH, through the generation of oxidants chlorine derivatives added to the generation of hydroxyl radicals obtained from the electrolysis of water. In all cases, removal percentages obtained were greater than 90% measured in terms of decrease of phenol, 80% for the chemical oxygen demand and 70% for the total organic carbon. In the experiments with the higher concentration of phenol in acidic conditions, was observed the effect of polymerization of the byproducts of oxidation of phenol.

Keywords: wastewater treatment, anodic oxidation, dimensionally stable anode, tin oxide, phenol.

* Autor para la correspondencia. E-mail: : alfdur@unam.mx
Tel. (+52 55) 56225293, Fax (+52 55) 56225303.

1 Introducción

Los procesos electroquímicos han tenido un gran auge en los últimos años en el tratamiento de contaminantes orgánicos en fase acuosa, particularmente en lo que se refiere al uso del proceso de la oxidación anódica. En dicho proceso se emplean los electrodos conocidos como Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA, por sus siglas en inglés), los cuales son dispositivos con una gran actividad electro-catalítica. Dicha actividad es función del material con el cual están fabricados, como es el caso del boro dopado con diamante (BDD) o del que están recubiertos, por ejemplo, IrO₂, RuO₂, SnO₂-Sb₂O₅ (Zhue y col., 2008). Los ánodos con bajo sobre-potencial para la evolución de oxígeno tales como el grafito, IrO₂, RuO₂ o platino, tienen un comportamiento activo, dando como resultado una preferencia hacia los mecanismos de oxidación parcial de los compuestos orgánicos. Mientras que los ánodos con un valor alto de sobre-potencial para la evolución de oxígeno (o sea, que resultan ser catalizadores pobres para la reacción de generación de oxígeno) tales como la mezcla de SnO₂-Sb₂O₅, PbO₂ o el boro dopado con diamante (BDD), tienen un comportamiento no activo, favoreciendo con ello mecanismos de oxidación completa hasta CO₂ (Comminellis y col., 1997).

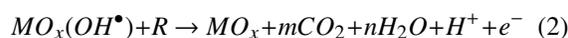
Con respecto al SnO₂, este es un semiconductor de tipo n con propiedades electro-catalíticas pobres, de modo que debe combinarse con otro elemento (como el Sb) para aumentar su conductividad (Feng et al. 2010). La combinación de SnO₂-Sb₂O₅ resulta en uno de los materiales para electrodos más prometedores para su aplicación en tratamiento de aguas residuales sólo superado por el BDD en cuanto a poder oxidante (Kapalka y col., 2008; Zhu y col., 2008) pero tiene la ventaja sobre este último de ser más sencillo de sintetizar. Para garantizar un mayor tiempo de vida útil de los electrodos preparados, es común emplear capas intermedias entre el metal base y el recubrimiento final. Estas capas tienen la función de aumentar la adherencia de la capa que le sigue (Zanta y col., 2006). De igual forma, para mejorar las propiedades de la capa final de recubrimiento, se pueden hacer mezclas de óxidos, mejorando con ello no sólo su poder electro-catalítico, sino también su tiempo de vida útil y su capacidad para resistir la inactivación (“pasivación”) por corrosión y ataque químico. De acuerdo a lo reportado por Feng y col. (2010), el tiempo de vida útil de los ánodos de SnO₂-Sb₂O₅ aumenta considerablemente utilizando rutenio ya sea como una pre-capa o como un elemento adicional

agregado a la formulación.

Para el caso de los electrodos de SnO₂-Sb₂O₅, el mecanismo de reacción más aceptado es el que considera la generación de radicales hidroxilo debido a la electrolisis del agua. Dichos radicales quedan fisisorbidos sobre la superficie del material del electrodo (Kapalka y col., 2008; Zhu y col., 2008; Scialdone, 2009).



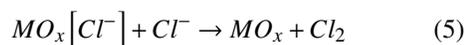
Los radicales hidroxilo (OH[•]) reaccionan de manera no selectiva con las sustancias orgánicas contaminantes logrando la oxidación total (mineralización) hasta CO₂ y agua de acuerdo a la reacción (2).



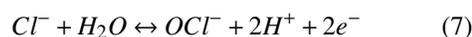
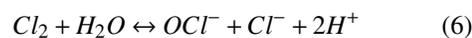
También puede ocurrir una oxidación parcial (conversión), con la cual se pueden generar compuestos más simples y susceptibles de tratar por otras tecnologías.



Cuando hay cloruros presentes en el medio, algo común en las aguas residuales las cuales contienen una cantidad variable de estos iones mezclados en su composición, puede existir el proceso denominado como evolución de cloro, en el cual se genera Cl₂ a partir de Cl⁻ y su transformación posterior a derivados clorados, los cuales actúan como compuestos oxidantes secundarios si la celda donde se lleva a cabo la reacción no está dividida (Polcaro y col., 2008; Cañizares y col., 2009). Los compuestos generados son función del pH y corresponden al cloro molecular (Cl₂), el ácido hipocloroso (HClO) y el hipoclorito (ClO⁻), mezcla conocida como “cloro activo”. La reacción inicia con la formación de un intermediario, Cl[•], el cual se adsorbe sobre la superficie del electrodo DSA empleado como ánodo, transformándose a Cl₂ (Tomcsányi y De Battisti, 1996; Polcaro y col., 2009).



Después ocurre la hidrólisis del Cl⁻ y Cl₂ en la cercanía del electrodo formando la especie hipoclorito.



Si el valor de pH disminuye aún más (< 5), el hipoclorito puede transformarse en ácido hipocloroso, de modo que se forma un equilibrio en función del pH.



La concentración relativa de estas especies cloradas depende tanto de la temperatura como del pH. A un pH menor de 5, el cloro está presente como HClO, mientras que en el intervalo de pH de 5 a 9 está en forma de ClO^- (Kodera y col., 2008). Tanto el HClO como el OCl^- son oxidantes fuertes:



Con base en lo anterior, en el presente trabajo se plantea como objetivo evaluar una nueva formulación de un DSA manufacturado con una malla de titanio recubierto con una mezcla ternaria de óxidos de estaño, antimonio y rutenio en la degradación de soluciones sintéticas del contaminante orgánico modelo fenol. La combinación de los óxidos de estaño y antimonio conforma la parte electrocatalítica principal del electrodo para las reacciones de oxidación y se postuló que la adición de rutenio podría mejorar la estabilidad y la vida útil del ánodo. Se decidió utilizar altas concentraciones iniciales de fenol (100, 300, 500 y 1000 mg/L), a valores de pH 2, 7 y 12 para probar la capacidad oxidante del DSA en condiciones extremas.

2 Metodología experimental

2.1 Caracterización electroquímica

2.1.1. Sistema electroquímico

El reactor empleado es de tipo tubular de plástico acrílico con un volumen útil de 2.2 litros en un modo de operación potencioestático, con una alimentación de electrolito por lotes. Se utilizó una bomba peristáltica MasterFlex de Cole Parmer para la alimentación de electrolito por la parte inferior del reactor. Se introdujo una corriente de aire al sistema también por la parte inferior con el fin de tener un sistema completamente mezclado. El cátodo utilizado fue una barra de grafito de $1.414 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ de área superficial. El electrodo fue manufacturado con una malla de titanio de área de $4.42 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. Se asumió un factor de área efectiva del 40% por los espacios vacíos (malla de corte romboidal), de modo que el área efectiva

fue de $1.768 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. La densidad de corriente promedio inicial se mantuvo en 260 A/m^2 para todos los experimentos. Los electrodos fueron conectados a una fuente de poder de marca Laboratory DC Power Supply modelo GPR-3060D. El ánodo y el cátodo fueron colocados estando el cátodo de grafito en la parte central y la malla en la parte externa, envolviendo al cátodo en un arreglo similar a tubos concéntricos. El electrolito soporte para las soluciones sintéticas fue preparado con NaCl 0.1 M (J. T. Baker) ajustando el valor de pH en los experimentos correspondientes a 2 por la adición de H_2SO_4 concentrado ($> 98\%$ J.T. Baker), a 7 por la adición de H_2SO_4 o NaOH 6M (J. T. Baker) según el caso para ajustar el valor promedio de pH de 5.8 del agua destilada que fue utilizada, y a 12 adicionando NaOH 6M. Las soluciones sintéticas iniciales fueron preparadas con fenol ($> 99\%$ J.T. Baker) a las concentraciones de 100, 300, 500 y 1000 mg/L. El volumen empleado para todas las pruebas fue de 2L de solución. La disminución de fenol inicial fue medida realizando diluciones utilizando el método espectrofotométrico por la reacción con 4-aminoantipirina empleando un fotómetro Spectronic 21D de Milton Roy (NMX-AA-050-SCFI-2001); las mediciones de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) fueron realizadas con la técnica a reflujo cerrado (NMX-AA-030-SCFI-2001); los análisis de Carbono Orgánico Total (COT) fueron monitoreados con un equipo Shimadzu TOC-V Total Organic Carbon Analyser.

2.1.2. Preparación de los electrodos

El electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ se preparó con una malla de titanio de tipo micro de corte romboidal de 21 cm de largo por 22 cm; la malla fue maquinada y doblada en forma cilíndrica, la cual fue limpiada primero con agua y jabón y posteriormente con una solución de HCl y HNO_3 (J. T. Baker) concentrados en una relación 50/50 en volumen y calentada a 80°C durante 1 hora, dejando secar a temperatura ambiente.

La malla fue recubierta con cinco capas sucesivas de TiO_2 (Degussa P-25), disuelto en una mezcla de agua y 2-propanol, aplicadas mediante depositación catódica y dándole posteriormente tratamiento térmico a 450°C . Para las capas siguientes de RuO_2 se utilizó $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) disuelto en 2-propanol y agua destilada. Se repitió el procedimiento anterior aplicando cinco capas de RuO_2 y calcinando a 450°C . Para las capas finales de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ se preparó una mezcla con SnCl_2 ($>98\%$

Sigma Aldrich), SbCl_3 (>99%) y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) disueltos en 2-propanol (Sigma Aldrich) y HCl (J. T. Baker), aplicando la misma técnica de recubrimiento pero calcinando ahora a 550°C . Posteriormente el electrodo obtenido fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y voltamperometría cíclica empleando H_2SO_4 1 M, NaOH 1 M, NaCl 0.1 M y NaCl 0.1 M con 100 mg/L de fenol.

3 Resultados y discusión

3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 1(a) se muestra la superficie del titanio después de limpiarlo con la mezcla de ácidos. Eso promueve el “picado” del metal, generando imperfecciones que sirven como puntos de adhesión o “anclas” para las capas siguientes de óxido depositadas. En la Figura 1(b) se presentan las capas iniciales de TiO_2 sobre la malla de titanio. Tras el recubrimiento con TiO_2 , la superficie adquiere porosidad, la cual es típica para el óxido de titanio preparado con polvo nanoparticulado con alto contenido de fase anatasa. Este tipo de material de recubrimiento proporciona un gran factor de rugosidad.

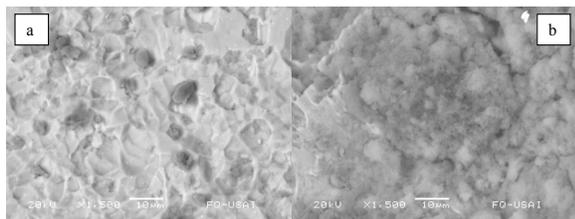


Fig. 1. Microfotografías del soporte metálico de titanio (x1500) (a) tras limpieza con ácidos, (b) después de recubrir con capas de TiO_2 .

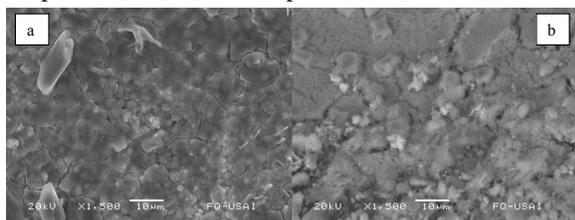


Fig. 2. Microfotografías del soporte metálico de titanio (x1500) (a) tras recubrir con capas de RuO_2 , (b) después de aplicar las capas finales de SnO_2 - Sb_2O_5 - RuO_2 .

En la Figura 2(a), después de aplicar el segundo tipo de óxido, RuO_2 , las capas de TiO_2 quedan cubiertas con las nuevas capas de RuO_2 , el TiO_2 funciona como “adhesivo” hacia el soporte metálico. La capa resultante es más compacta a comparación de la de TiO_2 original. El último recubrimiento, mostrado en la Figura 2(b), compuesto de la mezcla de los tres óxidos, cubrió a su vez a la capa anterior de RuO_2 , de modo que se vuelve a incrementar tanto la porosidad como la rugosidad, lo que conlleva a un incremento en el área superficial de reacción.

3.2 Voltamperometría cíclica

A continuación se presentan los resultados de voltamperometría cíclica realizados con el electrodo de trabajo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$.

En la Figura 3(a), el barrido muestra que el electrodo sólo presenta la evolución de oxígeno, la cual empieza a un valor cercano a 1.25 V, y la evolución de hidrógeno en -0.6 V, en presencia de H_2SO_4 1 M. No se aprecian otros posibles procesos redox adicionales. No hay cambios apreciables del comportamiento del electrodo en ciclos sucesivos, lo que denota que el recubrimiento es estable en medio ácido. En presencia de NaOH 1 M, en la Figura 3(b), también se aprecian los picos anódico y catódico de la evolución de oxígeno e hidrógeno, siendo ahora a 0.6 V en el lado de la oxidación y a -1.3 V del lado de la reducción. No hay cambios del comportamiento del electrodo en ciclos sucesivos. No hay otros procesos redox adicionales. De manera similar a lo reportado por Panic y col. (2006) en el estudio de electrodos de titanio recubiertos con RuO_2 , el cambio y desplazamiento en las señales de oxidación y reducción, obtenidas al comparar los voltamperogramas empleando H_2SO_4 y NaOH puede atribuirse a la menor concentración de protones en el medio puesto que los protones están involucrados de manera directa en varios tipos de transiciones redox de tipo sólido sobre la superficie del electrodo, las cuales ocurren en todo el rango de potencial de estabilidad del electrolito.

Los siguientes experimentos fueron realizados cambiando el electrolito soporte de H_2SO_4 y NaOH por NaCl. Esto se realizó con el fin de probar su comportamiento y estabilidad ante la presencia del cloruro disuelto. Se muestran las curvas empleando sólo NaCl como electrolito soporte y posteriormente con el compuesto orgánico fenol, el cual se emplea como contaminante modelo.

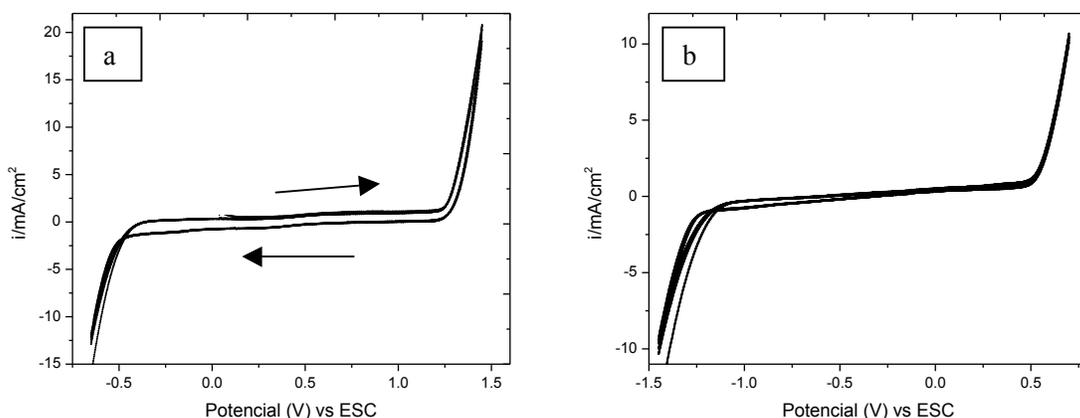


Fig. 3. Electrodo $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ en presencia de (a) H_2SO_4 1M, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s, (las flechas indican el sentido del barrido para todas las gráficas siguientes); (b) en presencia de NaOH 1M, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s.

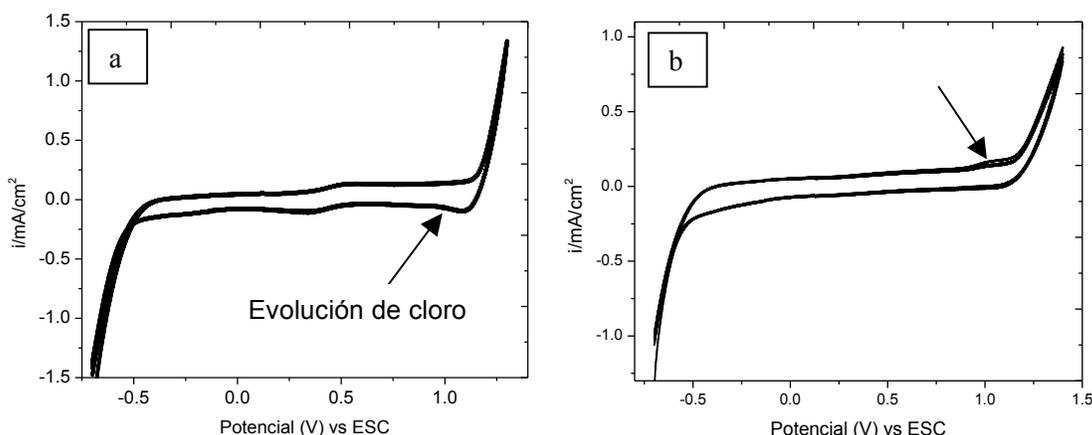


Fig. 4. Electrodo $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ en presencia de (a) NaCl 0.1M, pH: 2, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s; (b) NaCl 0.1M, 100 mg/L de fenol, pH 2, electrodo soporte de grafito, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s

En el voltamperograma de la Figura 4(a) en presencia de NaCl 0.1 M a pH ácido, hay un proceso redox que de acuerdo a Chen y col. (2011); Szyrkowics y col. (2005), corresponde a la evolución de cloro a valores cercanos a 1.2 V, el cual es un proceso irreversible. En soluciones ácidas de NaCl , los protones quedan involucrados en la oxidación de sitios activos sobre la superficie del electrodo, los cual los hace sitios adecuados para la adsorción de especies Cl^- . La evolución de cloro en tal caso ocurre en valores de sobrepotencial menores a comparación de la electrolisis de NaCl . También ocurre un ligero incremento en el valor de la corriente durante el barrido anódico, el cual es acompañado de una contraparte en el barrido catódico, la cual se asigna

a la desorción de las especies de cloro, cuyo valor de potencial se incrementa con el aumento en la concentración de cloruro (Panic y Nikolic, 2007). Tal proceso se atribuye principalmente a la presencia de RuO_2 en la formulación del recubrimiento del electrodo, el cual es un óxido selectivo a tal reacción (Thomassen y col., 2006). La magnitud de la evolución de cloro es función de la cantidad de RuO_2 adicionado durante la preparación de la solución precursora. El RuO_2 es un electrocatalizador activo para la evolución, tanto del oxígeno como del cloro, de modo que ambas reacciones ocurren en paralelo (Arikawa y Takasu, 1998; da Silva y col., 2003). La velocidad de estas reacciones depende de la concentración de iones cloruro en el electrolito, de

la composición y de la concentración del óxido en la capa de recubrimiento de los ánodos. La evolución de cloro es una reacción que ocurre fácilmente a bajos sobrepotenciales y que presenta altas eficiencias de corriente, de manera particular en medios con valores bajos de pH. Para el caso del cloro, su reacción de generación es independiente de la concentración de RuO_2 , pero es dependiente del área superficial del electrodo, puesto que es considerada como una reacción que ocurre principalmente en la capa de óxido más expuesta de los electrodos, a diferencia de la generación de oxígeno, la cual depende de la carga de óxido en el recubrimiento (da Silva y col., 2003). Se observa un ligero incremento en el valor de la corriente, el cual inicia a un valor cercano a 0.5 V lo cual se asemeja a lo que reportó Ciriaco y col. (2011), utilizando un electrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$, en donde el incremento en la corriente en el barrido anódico a potenciales mayores a 0.6 V (vs Ag/AgCl , KCl) podría indicar la oxidación del Sb (III) a Sb (IV) en el recubrimiento, teniendo a su vez su reacción complementaria en el barrido catódico.

En la Figura 4(b), en presencia de fenol, el proceso de evolución de cloro se ve minimizada de manera aparente por la presencia del contaminante, apareciendo ahora una respuesta (denotada por la flecha) en el barrido en sentido anódico a 1.1V. Lo anterior también marca el inicio del proceso de evolución de oxígeno y puede ser considerado como el comienzo del proceso de oxidación directa del fenol sobre la superficie del electrodo. En presencia del contaminante hay un incremento en el valor de corriente en el barrido anódico. Este proceso compete con la reacción de oxidación del agua (Ciriaco y

col., 2011). Además, la evolución de gas puede recubrir los poros del recubrimiento a valores altos de sobrepotencial, lo que causa una reducción de la transferencia de carga en la superficie del electrodo. Esta reducción es más evidente en soluciones que son favorables para la evolución de oxígeno debido a la baja solubilidad del oxígeno a comparación del cloruro (Panic y Nikolic, 2007).

En la superficie del electrodo y de acuerdo a lo comentado por otros autores, el agua se electroliza para producir radicales hidroxilo fisisorbidos, los cuales tienen un tiempo de vida menor que los oxidantes clorados, ya que solo actúan mientras se suministra corriente al ánodo. En el caso de los electrodos que están recubiertos con SnO_2 , estos pueden generar radicales OH^\cdot de manera eficiente, pero no son útiles para las reacciones de evolución de cloro ya que las reacciones de generación de especies oxidantes son más selectivas a producir, además de los radicales hidroxilo, especies tales como peroxodisulfato, peroxodicarbonato y peroxodisulfato, a diferencia del RuO_2 que es más selectivo para la evolución de cloro que para generar radicales OH^\cdot (Zhang y col., 2014).

En el voltamperograma de la Figura 5(a) se vuelve a observar un cambio en el valor de corriente a 0.47 V con su complementario a 0.34 V en el barrido en sentido catódico, la cual puede atribuirse al proceso redox del Sb (Ciriaco y col., 2011); la evolución de oxígeno inicia a 1.25 V y la evolución de hidrógeno ocurre a -0.43 V; es de recalcar que, con base en la gráfica, la evolución de cloro se ha minimizado a comparación del experimento a pH ácido.

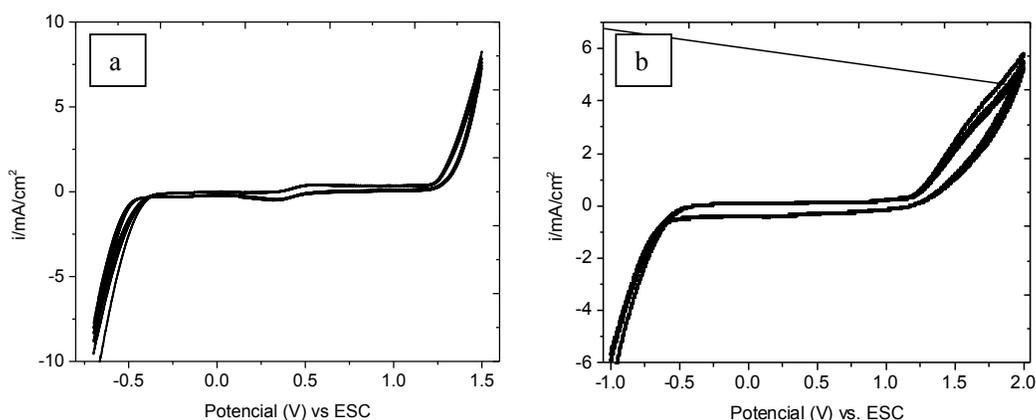


Fig. 5. Electrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ en presencia de (a) NaCl 0.1M, pH: 7, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s; (b) NaCl 0.1M, 100 mg/L de fenol, pH 7, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s.

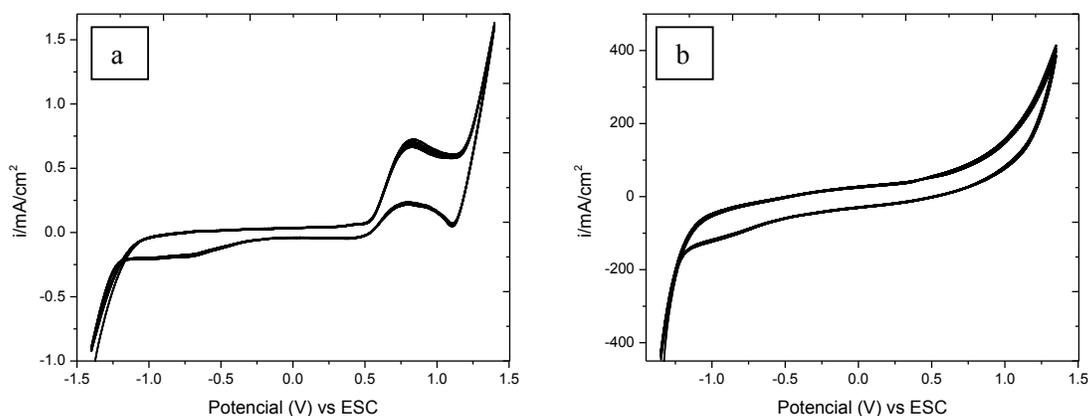


Fig. 6. Electrodo $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ en presencia de (a) NaCl 0.1M, pH 12, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s; (b) NaCl 0.1M, 100 mg/L de fenol, pH 12, electrodo de referencia ESC, 10 ciclos, barrido de 50 mV/s.

En la Figura 5(b), en presencia de fenol, hay un ligero incremento en la densidad de corriente con un valor de -0.4 mA/cm^2 en el barrido de reducción, no hay indicios de algún proceso de oxidación en el barrido en la región de estabilidad del agua como en los análisis a pH de 2.

En la Figura 6(a), hay una respuesta que pudiera ser el proceso de adsorción y desorción de los iones cloruro, la cual estaría sujeta a verificación posterior, dado que inicia en el barrido anódico con un valor cercano a 0.7 V, teniendo su complementario a 1.2 V en el barrido catódico; la evolución de oxígeno inicia a 1.15 V.

A diferencia de lo observado en las Figuras 4 y 5 en las cuales no se visualizan cambios muy importantes en la densidad de corriente con y sin la presencia de fenol, en la Figura 6, a pH 12, la presencia de fenol provoca un incremento muy grande en la densidad de corriente pasando del intervalo de -0.7 a 1.2 mA/cm^2 en ausencia de fenol de 300 a -170 mA/cm^2 . Teniendo en cuenta que el pKa del fenol es de 10, al valor de pH de 12 el fenol se encuentra en su forma iónica, lo que puede estar favoreciendo la transferencia de carga.

3.3 Pruebas aceleradas de tiempo de vida

Para evaluar la estabilidad y posible tiempo de vida del recubrimiento, se preparó un electrodo fresco con un área geométrica de 13 cm^2 . El electrolito soporte fue H_2SO_4 3 M bajo condiciones galvanoestáticas y el cátodo de grafito. La densidad de corriente se estableció de 3600 A/m^2 y la temperatura de trabajo fue la ambiental de $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Se estableció como el tiempo de vida útil del electrodo el tiempo en el cual

se detectara un cambio superior al 10% en el valor del potencial inicial aplicado, medido en la fuente de poder utilizada en el circuito. Los resultados se muestran en la Figura 7.

El material de recubrimiento presentó un comportamiento estable durante los primeros 285 minutos manteniendo el valor promedio de 5.3 V; tiempo en que tuvo el primer cambio en el valor del potencial hasta 6.5 V. Después de los 300 minutos se registró un aumento continuo en el valor del potencial y a un tiempo de 405 min, se consideró que el recubrimiento quedó desactivado completamente al tener un valor de potencial mayor a los 16 V y una corriente de 0.4 A. En la Figura 8 se muestra el electrodo dañado.

Al comparar la foto de la Figura 8 con la foto de la Figura 2b, la cual corresponde a la del electrodo recién recubierto, ahora se observan regiones de tonalidad diferente, lo que indica daño de la capa externa de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ y exposición de capas de TiO_2 . La pasivación de los electrodos de tipo DSA bajo condiciones aceleradas de tiempo de vida puede atribuirse a la formación de una capa de TiO_2 la cual no es conductora por las condiciones agresivas del medio o por transformación de los componentes de la formulación que se desprenden del electrodo al formar especies solubles (Chen y Chen, 2005; Lassali y col., 2000). De acuerdo con dichos autores, la desactivación puede deberse a la acción del H_2SO_4 al promover reacciones de corrosión electroquímica. Conforme transcurrió el experimento, el recubrimiento sufrió un decapado o daño a su estructura, de modo tal que el H_2SO_4 pudo entonces migrar hacia la superficie del metal soporte, generando TiO_2 por reacción directa

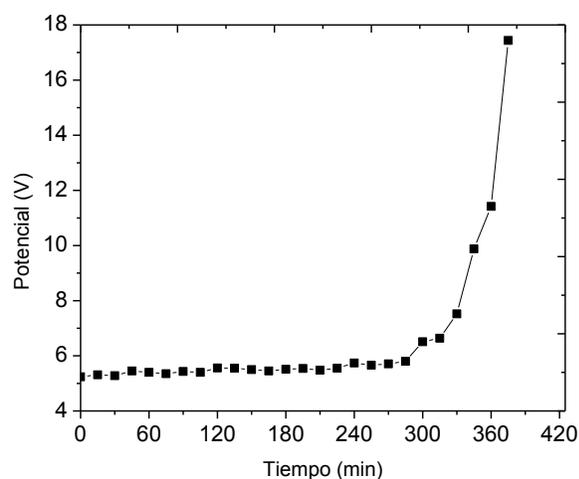


Fig. 7. Prueba simulada de tiempo de vida del recubrimiento de un electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; $j= 3600 \text{ A/m}^2$, H_2SO_4 3 M.

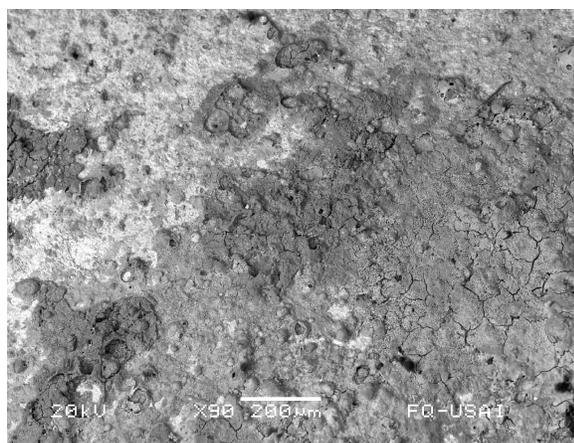


Fig. 8. Superficie dañada del electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$; $j= 3600 \text{ A/m}^2$, H_2SO_4 3 M.

con el metal base e inhibiendo la actividad electrocatalítica de la capa de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$.

Ding y col. (2009) reportaron que los electrodos del tipo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en condiciones aceleradas de vida (100 mA/cm^2 y H_2SO_4 0.5 M) duraron 12.1 horas; Correa Lozano y col. (1997) reportaron resultados similares con electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ los cuales también duraron 12 horas a las condiciones de 100 mA/cm^2 y H_2SO_4 1 M. Para un electrodo del tipo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, Chen y col. (2011) reportaron un tiempo de vida cercano a las 250 horas a una temperatura de 35°C , $10,000 \text{ mA/cm}^2$ y NaCl 0.5

M. En este trabajo se evidenció que el uso del rutenio como un tercer componente en la formulación del electrodo presenta un efecto positivo en la estabilidad del mismo.

3.4 Degradación de fenol

En la figura 9 se presentan los resultados de la degradación de fenol a las concentraciones iniciales de 100, 300, 500 y 1000 mg/L.

A la concentración 100 mg/L, el fenol disminuyó rápidamente a más del 90% en los primeros 15 minutos de experimentación en todos los valores de pH, logrando una oxidación total a un tiempo de 75 minutos. Con la concentración de 300 mg/L, en los primeros 15 minutos también se logra una disminución en promedio de más del 80% en todos los valores de pH, logrando la oxidación completa a un tiempo de 90 minutos. A pH de 2, la concentración mínima se alcanza después de los 120 minutos. En los experimentos a 500 mg/L se logra la oxidación de más del 90% en los tres valores de pH en un tiempo de experimentación de 180 minutos. Sin embargo, a pH de 2 se observa que la concentración de fenol disminuye más rápido, reduciendo su valor original en un 92% a un tiempo de 90 minutos, mientras que a pH 7 y 12 la disminución del fenol sigue un comportamiento similar, de modo que en 90 min apenas se ha logrado un 40% para estos dos valores de pH. La oxidación completa para los 3 valores de pH se logra a los 210 minutos. Este tipo de comportamiento se ha observado en otras investigaciones tales como la degradación contaminantes modelo conteniendo cloruro o utilizando electrolitos con cloruro, puesto que han confirmado la generación y presencia hipoclorito en valores bajos de potencial, además de otras especies oxidantes como los radicales hidroxilo (Ciriaco y col., 2011).

En los experimentos con la concentración de 1000 mg/L, los resultados obtenidos a un pH de 2, mostraron que ocurre una rápida disminución en la concentración de fenol, de modo tal que en 30 minutos se ha reducido la concentración inicial en un 83%, lográndose la disminución total al minuto 300. A un pH de 7, la velocidad de disminución en la concentración de fenol no es tan pronunciada como en el experimento a pH de 2, de modo tal que en el mismo intervalo de tiempo de 300 minutos apenas se ha logrado remover el 85% de la concentración inicial, alcanzándose la oxidación completa después del minuto 420. En los experimentos a pH de 12, la gráfica muestra lo que serían posibles cambios en la cinética

de oxidación. Primero se presenta un comportamiento de tipo lineal, iniciando en el minuto 30 y hasta el minuto 210, denotando lo que sería un posible control de reacción por transferencia de corriente (presencia en el medio de una gran cantidad de materia reaccionante, con una disminución de la concentración o transformación propiciada por el electrodo de tipo constante), siendo entonces una cinética de orden cero (Pletcher y Walsh, 1990; Pacheco y col., 2007), disminuyendo la concentración del fenol hasta un 65%. Posteriormente la forma de la curva cambia, mostrando un comportamiento de tipo exponencial, donde ahora el proceso presenta una cinética de primer orden, de manera similar a los experimentos pasados. La concentración mínima se alcanza al minuto 360, oxidándose el fenol completamente después de 420 minutos.

3.5 Disminución de la demanda química de oxígeno

Los resultados obtenidos para la disminución de la demanda química de oxígeno se presentan en la Figura 10.

En los experimentos de disminución de la DQO, los mecanismos de oxidación mediados por la combinación de oxidantes clorados y radicales hidroxilo transforman a la molécula del fenol en subproductos que sucesivamente se van degradando, de modo que si aumenta la concentración inicial, el tiempo de experimentación también aumenta al existir más especies a degradar. A una concentración de 100 mg/L, a pH de 2, se logra una disminución del 91% en 135 minutos; a pH de 7 la concentración de DQO disminuye 82% en el mismo tiempo y a pH de 12 se reduce el 72%.

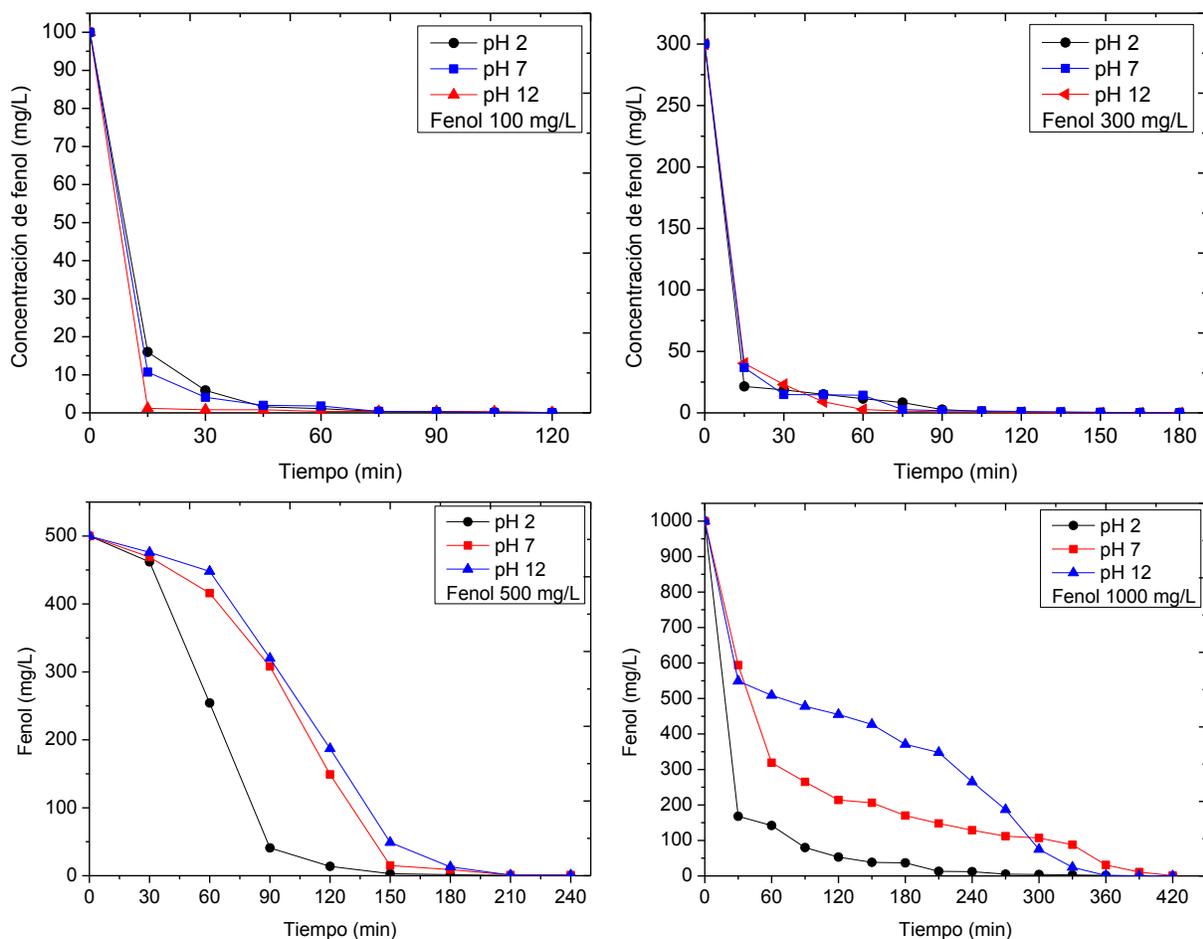


Fig. 9. Experimentos de disminución de fenol. Volumen de tratamiento 2 L, NaCl 0.1 M, electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Concentración inicial de 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L y 1000 mg/L.

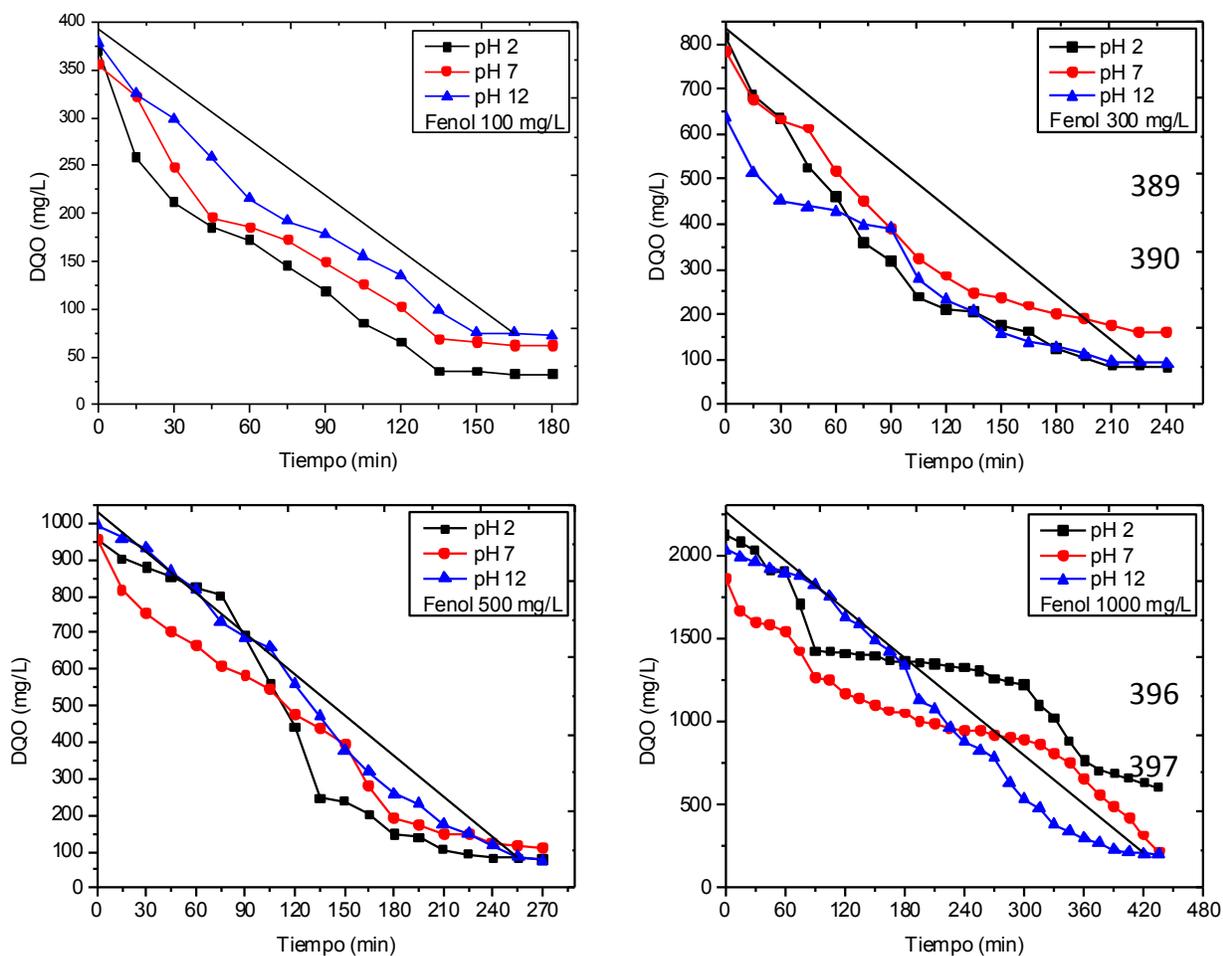


Fig. 10. Disminución de la DQO. Volumen de tratamiento 2 L, NaCl 0.1 M, electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Concentración inicial de fenol 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L y 1000 mg/L.

Con 300 mg/L, a un pH de 2, se logra remover el 90% en 4 horas, a un pH de 7 se remueve el 80% de la concentración inicial y a pH de 12 el 86%. El incremento en la concentración favorece el porcentaje de oxidación puesto que hay una mejor transferencia de masa al electrodo, esto es, hay más materia orgánica que puede reaccionar en un instante dado. Con las soluciones a una concentración inicial de fenol de 500 mg/L, a 270 min de reacción, los porcentajes de remoción a pH de 2, 7 y 12 estuvieron comprendidos entre 89% y 92%. Para las pruebas con 1000 mg/L de fenol, a pH de 2 se logró la disminución del 71.4%, a pH de 7 el 88% y a pH de 12 el 90%.

En el caso del experimento a pH 2, a partir de los 75 minutos y de manera similar a lo visto en las pruebas de la sección anterior, hay un cambio en el mecanismo de degradación, pasando de una reacción de pseudo-primer orden, con una tendencia de disminución de la concentración con

respecto al tiempo de tipo exponencial e implicando un control por transferencia de masa (Pletcher y Walsh, 1990; Panniza y col., 2008), se pasa a un control por transferencia de corriente, donde existe la disminución de la concentración con respecto al tiempo con un comportamiento lineal de orden cero (Li y col., 2008). Esto quiere decir que el sustrato o contaminante llega al ánodo más rápido de lo que puede ser oxidado por los oxidantes secundarios generados, de modo que el contaminante o sus intermediarios se acumulan en el medio y sobre la superficie del electrodo. Debido a esto inicia la polimerización de parte del fenol inicial, generándose compuestos que no pueden ser degradados de manera eficiente (Krawczyk y Skowronski, 2012), puesto que a esas condiciones, el área de electrodo o la densidad de corriente son insuficientes para generar la cantidad de oxidantes necesarios para transformar los subproductos. Debido al efecto del difusor de aire

en la base del reactor y al ascenso de las burbujas generadas sobre el electrodo por la turbulencia, los compuestos poliméricos permanecen mezclados en el medio, adheriéndose una parte de estos al ánodo. Por ende, los intermediarios producto de la oxidación llegan a ocupar sitios activos formando una película que se adhiere a la superficie del electrodo, reduciendo así la velocidad de transformación a un valor constante hasta un tiempo crítico de 300 minutos, momento en que la disminución de la materia orgánica vuelve a presentar un cambio en la cinética de reacción, modificándose el comportamiento de vuelta a pseudo-primer orden, indicando que el proceso de polimerización ha reducido la concentración de fenol y sus derivados a un valor mínimo en que las reacciones de electrodo vuelven a tener efecto.

Es de resaltar que este fenómeno no se presentó en los experimentos a pH neutro y básico; en este último caso existió la formación de abundante espuma a partir de los 120 minutos y antes de los 300 minutos, momento en que dicha espuma redujo su volumen y dejó de producirse. Se asume que la generación de especies oxidantes, en este caso radicales hidroxilo únicamente, fue la necesaria para oxidar al fenol y sus derivados, de modo que el tipo de mecanismo de generación de especies oxidantes (cloro activo, radicales hidroxilo o mezcla) depende fuertemente del pH.

En todos los valores de pH se alcanza un estado estacionario aparente donde el valor de la DQO no disminuye. Para saber si el valor de la DQO final no era modificada por la presencia de los oxidantes electrogeneradoso algún posible cambio no contemplado en el electrolito, se realizaron tres experimentos donde se emplearon soluciones de NaCl sin fenol a los tres valores de pH y electrolizando durante un tiempo de 120 min. El valor final de la DQO fue, para pH de 2 de 28.3 mg/L, a pH 7 de 37.4 mg/L y para pH 12 de 33.1 mg/L; para el caso de las soluciones con el contaminante modelo, los valores finales reportados de la DQO fueron (iniciando con la concentración de 100 hasta 1000 mg/L de fenol respectivamente), para pH de 2 de 32, 82, 78.6 y 605.33 mg/L, para pH de 7 de 62.7, 158.6, 112, 218.6 mg/L y para pH de 12 de 72, 92, 75.3 y 202 mg/L. Como se observa, hay una variación con respecto a los valores finales de la DQO de las soluciones empleadas como blancos, aumentando el valor de la DQO final mientras más alta fue la concentración inicial, lo cual sugiere que es necesario más tiempo de reacción para la transformación de los intermediarios, considerando además que gran parte del valor final de la DQO es principalmente por la presencia de ácidos carboxílicos

(Tahar y Savall, 1998).

3.6 Disminución y remoción del carbono orgánico total (COT)

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.

Se observa que el material de recubrimiento del electrodo es capaz de mineralizar al fenol y sus subproductos de oxidación hasta CO₂, reflejado en la disminución del carbono orgánico total. A la concentración de 100 mg/L se logró una eficiencia de remoción del 68% para todos los valores de pH en un tiempo de 2 horas. Dados los resultados de la demanda química de oxígeno, la cantidad de carbono orgánico total que no se remueve es debido a la generación de los subproductos finales tales como los ácidos carboxílicos, los cuales son compuestos que se mineralizan lentamente por su reacción con los radicales hidroxilo (Tahar y Savall, 1998). A la concentración de 300 mg/L, a pH ácido se removió el 60%, a pH de 7 el 69% y a pH de 12 se redujo el 70%, en un tiempo de 5 horas. Con 500 mg/L de fenol, se alcanzó una remoción del 79% al pH de 2, del 75% a pH de 7 y de 73% al pH más básico en 5 horas de experimentación. A la concentración de 1000 mg/L, las eficiencias de remoción fueron respectivamente de 46%, 84% y 82% en un tiempo de 6 horas de electrólisis. En la prueba a pH ácido, hasta los 250 minutos de experimentación, los resultados también mostraron una cinética de remoción de COT muy similar a la de orden cero, análoga a la encontrada en la prueba de DQO.

3.7 Efecto de polimerización

La reacción de polimerización es un problema ya muy conocido en las investigaciones electroquímicas (Gattrell y Kirk, 1992; Krawczyk y Skowronski, 2012). Esto se atribuye a que las reacciones de oxidación propiciadas por el electrodo (mediadas por las especies oxidantes electrogeneradas), son insuficientes para mineralizar toda la materia orgánica, ocurriendo entonces reacciones secundarias de polimerización, las cuales transforman parte del fenol original en especies que a su vez forman compuestos que no pueden ser oxidados de manera eficiente y permaneciendo en el medio de la solución. Inicia con el ataque a la molécula de fenol por los radicales hidroxilo (u oxidantes clorados) formándose un radical fenoxi (Ferreira y col., 2006; Wang y col., 2008).



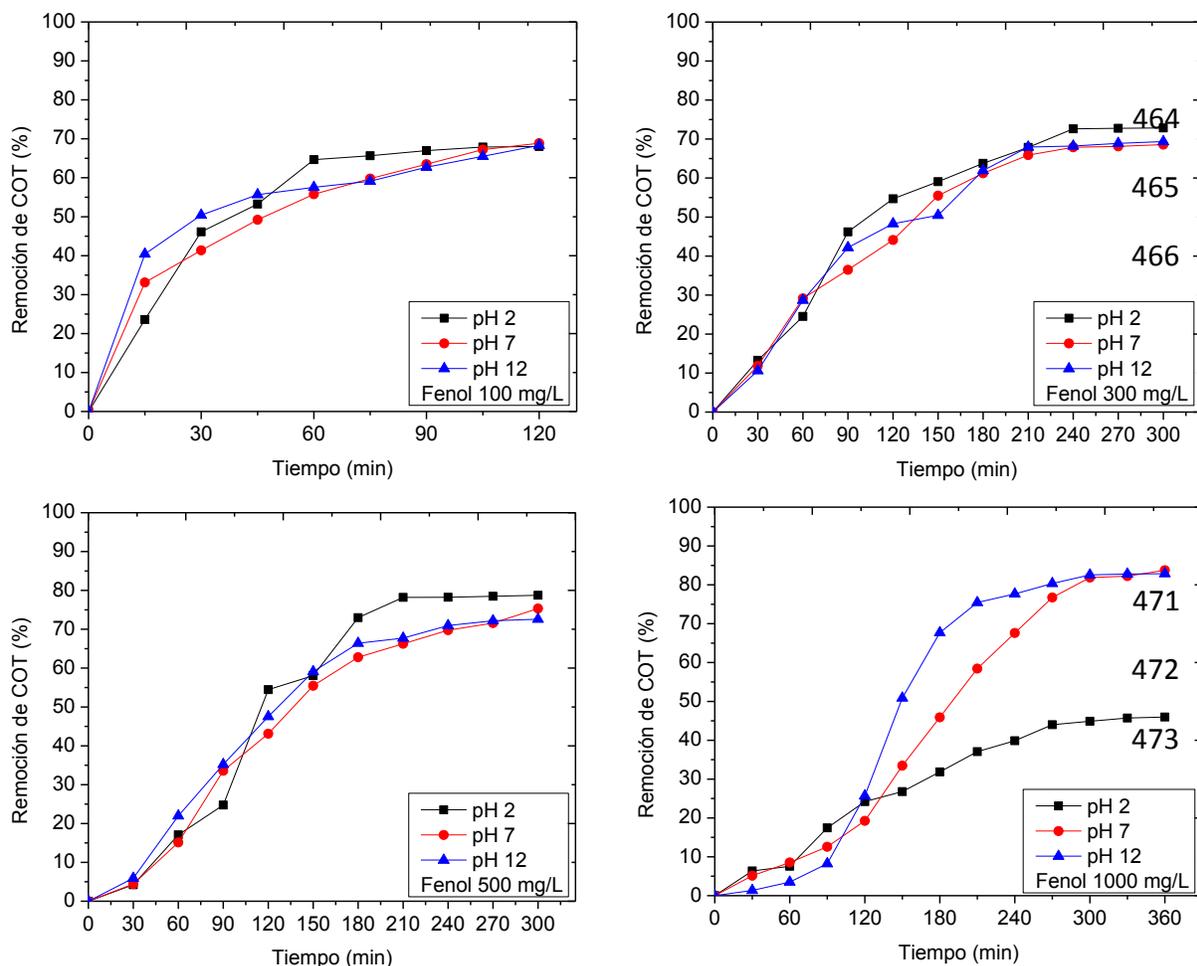
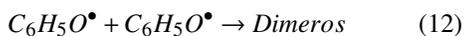


Fig. 11. Disminución de COT. Volumen de tratamiento 2 L, NaCl 0.1 M, electrodo de Ti/TiO₂/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Concentración inicial de fenol 100 mg/L, 300 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L.

La aparición de los productos de polimerización ocurre por la unión de los radicales fenoxi



Lo anterior se ha observado en los casos en los cuales el área de electrodo es insuficiente con respecto al volumen de electrolito tratado (Ferrera y col., 2006), puesto que hay muchas especies que compiten por todos los sitios activos del ánodo. Esto implica que la cantidad de oxidantes electro-generados (cloro activo y radicales hidroxilo) no es la suficiente para oxidar tal concentración de subproductos. Dado que ambas reacciones ocurren de manera simultánea, visualizado por los resultados de voltamperometría, parte de los radicales OH[•] generados se pierden por la formación de ácido hipocloroso por la combinación con el Cl⁻ del electrolito (Cañizares y col., 2009; Chen y col.,

2011).



En el presente estudio se observó que a concentraciones de fenol menores a 500 mg/L, el hipoclorito y el ácido hipocloroso fueron efectivos para degradar de manera eficiente la materia orgánica pero no fue el caso cuando la concentración de fenol fue de 1000 mg/L debido a que su poder oxidante es menor con respecto al radical hidroxilo. En cambio, en pH neutro y básico, predomina la generación de radicales hidroxilo, los cuales al poseer un poder oxidante mayor, son capaces de contrarrestar el efecto de polimerización al oxidar todos los subproductos presentes. También, cuando se inicia este efecto, se minimiza la eficiencia de generación de los mismos oxidantes ya que la formación de la capa de polímero sobre el ánodo impide la llegada de nuevas especies al

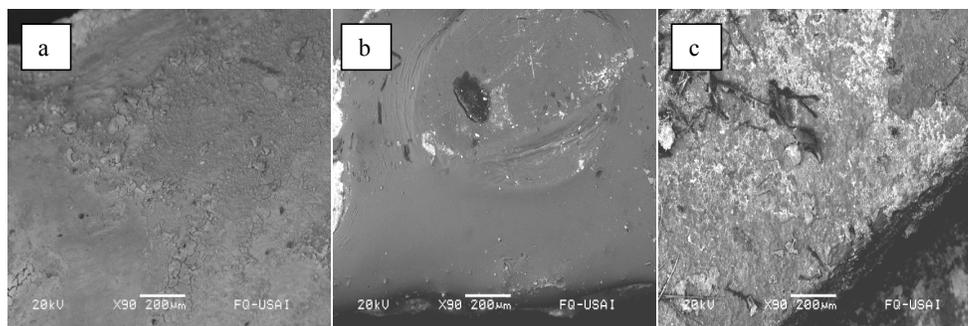


Fig. 12. Efecto de polimerización del fenol sobre el electrodo de $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ en medio ácido.

electrodo o la migración de vuelta al medio de aquellas que han sido transformadas.

La capacidad de un electrodo para soportar este proceso depende del material con que está fabricado o recubierto, puesto que las sustancias poliméricas pueden quedar adheridas de manera permanente, dañándolo irremediablemente o pueden formar una película tan gruesa que funciona como aislante, impidiendo la transferencia de electrones. En la Figura 12 se muestran fotos comparando secciones del electrodo a diferentes etapas de la experimentación (a) al inicio, electrodo fresco, (b) durante la experimentación, mostrando la película de polímero formada y, (c) al final de 6h mostrando restos de película de polímero.

Durante la experimentación, a pesar de la formación de la película que se adhiere al electrodo las reacciones en el ánodo continuaron, la remoción de DQO siguió aunque la disminución de COT llegó a un equilibrio, indicando que el electrodo no se pasivó sino que continuó promoviendo reacciones de oxidación parcial. Esto es indicación de que la capa polimérica sufre modificaciones en su estructura durante la experimentación; al final de 6h de prueba esta capa polimérica prácticamente queda destruida [Figura 12(c)].

Una explicación de la destrucción de la capa polimérica puede ser el efecto de la evolución de oxígeno, característica común en los electrodos DSA como el de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (Ding y col., 2007), la cual genera gases sobre la superficie del ánodo resultando en un ambiente que ataca la película de polímero. La malla empleada como base para el electrodo es un promotor natural de la turbulencia al tener área hueca y superficie discontinua (Su y col., 2011), de modo tal que la turbulencia provocada por la inyección de aire y las reacciones electroquímicas de generación de gases incrementaron el efecto mecánico de ruptura o quiebre en la película de polímero (Krawczyk y Skowronski,

2012).

Conclusiones

Se elaboró un electrodo hecho con una malla de titanio recubierto con capas de óxido de titanio, óxido de rutenio y óxido de estaño con la configuración $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ para la oxidación de fenol a diferentes concentraciones y a tres valores diferentes de pH. Esta combinación como material de recubrimiento, es prometedora en cuanto a su aplicación para sistemas electroquímicos de tratamiento de aguas residuales.

En condiciones potencioestáticas, los resultados mostraron que el material tiene la capacidad de promover reacciones de oxidación sobre el contaminante orgánico modelo fenol en los tres valores de pH (ácido, neutro y básico). Las reacciones de degradación son mediadas por la generación de especies oxidantes secundarias, siendo dichas reacciones función del pH del medio y del electrolito empleado. A pH ácidos, en presencia de cloruros, se propicia la evolución de cloro, generando cloro activo, y por otra parte, debido a la electrolisis del agua se generan radicales hidroxilo; a pH neutro y básico predomina la generación de estos últimos.

La velocidad de oxidación del fenol y de sus subproductos de oxidación, depende de su concentración y del pH. En los experimentos a concentraciones de 100 y hasta 500 mg/L de fenol se logró obtener porcentajes de remoción de DQO superior al 60% y hasta un valor máximo de 90%, lo anterior a los tres valores de pH probados. En el caso de los experimentos realizados a una concentración inicial de 1000 mg/L de fenol la remoción más alta de DQO que se obtuvo fue de 71% a pH ácido. Resultados equivalentes se tuvieron en el caso de la remoción de COT.

A la concentración más alta de fenol a pH ácido, ocurrió el efecto de polimerización de fenol formándose una película sobre la superficie del electrodo, lo cual provocó una disminución de la rapidez de degradación de DQO, la posterior destrucción de esta película se reflejó en un nuevo aumento en la rapidez de la degradación de DQO. Este efecto se evidenció con observaciones al microscopio electrónico. Así entonces, se demostró que el electrodo resistió el efecto de pasivación.

La formulación del DSA evaluado en el presente trabajo demostró ser efectiva para la degradación de fenol a condiciones extremas y ser estable con tiempos de vida útil razonables.

Referencias

- Arikawa T. y Takasu M. Y. (1998) Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO₂/Ti and RuO₂-TiO₂/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 511-516
- Cañizares P., Sáez C., Sanchez Carretero A. y Rodrigo M. A. (2009) Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology. *Journal of Applied Electrochemistry* 39, 2143-2149
- Chen S., Zheng Y., Wang S. y Chen X. (2011) Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater. *Chemical Engineering Journal* 172, 42-51
- Chen X. y Chen G. (2005) Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution. *Electrochimica Acta* 50, 4155-4159
- Ciriaco L. Santos D., Pacheco M. J. y Lopes A. (2011) Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode. *Journal of Applied Electrochemistry* 41, 577-587
- Comninellis Ch., O. Simond y Schaller V. (1997) Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta* 42, 2009-2012
- Correa Lozano B., Comninellis Ch., de Battisti A. (1997) Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 27, 970-974
- da Silva L. M., Boodts J. F. C., de Faria L. A. (2003) Chlorine evolution reaction at Ti/(RuO₂+CO₃O₄) electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 388-395
- Ding H., Feng Y. y Liu J. (2007) Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition. *Materials Letters* 61, 4920-4923
- Ding H., Feng Y., Lu J. (2010) Study on the service life and deactivation mechanism of Ti/SnO₂-Sb electrode by physical and electrochemical methods. *Russian Journal of Electrochemistry* 46, 72-76
- Feng Y, Liu J. y Ding H. (2010) Preparation, analysis and behaviors of Ti-based SnO₂ electrode and the function of rare earth doping in aqueous waste treatment. En *Electrochemistry for the environment* (Christos C., Guohua Ch. Ed.). Springer Science Business Media, New York, United States, 325-352
- Ferreira M., Varela H., Torresi R. M. y Tremiliosi Filho G. (2006) Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochimica Acta* 52, 434-442
- Gattrell M. y Kirk D. W. (1992) A Fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electrooxidation. *Journal of the Electrochemistry Society* 139, 2736-2744
- Kapalka A., Fóti G. y Comninellis Ch. (2008) Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, 7-16
- Kodera F., Umeda M. y Yamada A. (2008) Kinetics parameters for anodic oxidation of hypochlorite ion on Pt and Pt oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 53, 7961-7966
- Krawczyk P. y Skowronski J. M. (2012) Electrochemical reactivation of expanded graphite covered by oligomeric products of phenol electro-oxidation. *Electrochimica Acta* 79, 202-209
- Lassali T. A. F., Boodts J. F. C. y Bulhoes L. O. S. (2000) Faradaic impedance investigation of

- the deactivation mechanism of Ir based ceramic oxides containing TiO_2 and SnO_2 . *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 625-634
- Li S., Dorin B., McDowell M. S. y Bunce Nigel J. (2008) Mixed first and zero order kinetics in the electro-oxidation of sulfamethoxazole at a boron doped diamond (BDD) anode. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, 151-159
- Pacheco M. J., Morao A., Lopes A., Ciríaco L., Goncalves I. (2007) Degradation of phenols using boron-doped diamond electrodes: A method for quantifying the extent of combustion. *Electrochimica Acta* 53, 629-636
- Panic V- V. y Nikolic B. Z. (2007) Sol-gel prepared active ternary oxide coating on titanium in cathodic protection. *Journal of the Serbian Chemical Society* 72, 1393-1402
- Panniza M. Kapalka A. y Comninellis Ch. (2008) Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta* 53, 2289-2295
- Pletcher D. y Walsh F. C. (1990) Electrochemical Engineering. En *Industrial Electrochemistry* (Derek P., Frank C. W.). Chapman and Hall LTD, New York, United Estates.
- Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M. y Ferrara F. (2008) Product and by product formation in electrolysis of dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 38, 979-984
- Polcaro A. M., Vacca A., Mascia M., Palmas S. y Rodriguez Ruiz J. (2009) Electrochemical treatment of water with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chloride. *Journal of Applied Electrochemistry* 39, 2083-2092
- Scialdone O. (2009) Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochimica Acta* 54, 6140-6147
- SEMARNAT (2001) Norma Oficial Mexicana NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial. *Diario Oficial de la Federación*. 19 de julio de 2001
- SEMARNAT (2001). Norma Oficial Mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial. *Diario Oficial de la Federación*. 19 de julio de 2001
- Su J., Lu. H. Y., Xu H, Sun J. R. Han J. L. y Lin H. B. (2011) Mass transfer enhancement for mesh electrode in a tubular electrochemical reactor using experimental and numerical simulation method. *Russian Journal of Electrochemistry* 47, 1293-1298
- Szpyrkowics L., Kaul S. N., Neti R. N. y Satyanarayan S. (2005) Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Resources* 39, 1601-1613
- Tahar N. B., Savall A. (1998) Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *Journal of the Electrochemistry Society* 145, 3427-3434
- Thomassen M. Karlsen C., Borresen B., Tunold R. (2006) Kinetic investigation of the chlorine reduction reaction on electrochemically oxidised ruthenium. *Electrochimica Acta* 51, 2909-2918
- Tomcsányi L. y De Battisti A. (1996) Identification of the adsorbed intermediate of the electrooxidation of chloride by the cv technique. *Electrochim. Acta* 41, 2917-2919
- Wang X. M., Hu J. M., Zhang J. Q. y Cao Ch. N. (2008) Characterization of surface fouling of Ti/IrO₂ electrodes in 4-chlorophenol aqueous solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 53, 3386-3394
- Zanta C. L. P. S, Michaud P. A., Comninellis Ch., De Andrade A. R. y Boodts J. F. C. (2003) Electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 33, 1211-1215

Zhu X., Tong M., Shi S., Zhao H. y Ni J.
(2008) Essential explanation of the strong
mineralization performance of boron doped

diamond electrodes. *Environmental Science and
Technology* 42, 4914-4920