

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERETARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DEL DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DEL Ti/IrO_2-RuO_2 Y SU APLICACIÓN EN EL PROCESO DE DESNITRIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA”

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENÍERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

MONTSERRAT ALEJANDRA LARA AGUILAR

DIRIGIDA POR

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

CODIRIGIDA POR

DRA. MARÍA ROSALINA PÉREZ GARCÍA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2026

REPOSITORIO INSTITUCIONAL DGBSDI-UAQ

La presente obra está bajo la licencia:
https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es

CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:

Atribución — Usted debe dar crédito de manera adecuada , brindar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios . Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.

NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con propósitos comerciales .

SinDerivadas — Si remezcla, transforma o crea a partir del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una excepción o limitación aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como publicidad, privacidad, o derechos morales pueden limitar la forma en que utilice el material.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERETARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DEL DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DEL Ti/IrO_2-RuO_2 Y SU APLICACIÓN EN EL PROCESO DE DESNITRIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA”

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

MONTSERRAT ALEJANDRA LARA AGUILAR

DIRIGIDA POR

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SINODALES

DR. ADRIAN SOSA DOMINGUEZ
DIRECTOR

DRA. MARÍA ROSALINA PÉREZ GARCIA
CODIRECTORA

DR. CARLOS HERNÁNDEZ RODRIGUEZ
SINODAL

DRA. ROSALBA HERNÁNDEZ LEOS
SINODAL

MEC. FRANCISCO ROMERO GONZALES
SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido Página

ÍNDICE GENERAL i

ÍNDICE DE CUADROS..... iii

ÍNDICE DE FIGURAS..... iv

RESUMEN

1 INTRODUCCIÓN. 1

2 ANTECEDENTES. 3

2.1 Problemática actual del agua. 3

2.2 Problemática de los nitratos en los recursos hídricos. 4

2.3 Métodos de tratamiento de agua. 6

2.4 Electrocatalizadores DSA. 8

2.5 Métodos de fabricación y factores importantes de los DSAs. 11

2.5.1 Deposición Electroforética (EPD). 12

2.6 Propiedades electrocatalíticas de los óxidos metálicos - metales de transición (IrO_2, RuO_2) 14

3 HIPOTESIS 18

4 OBJETIVOS. 19

4.1 General. 19

4.2 Específicos. 19

5 METODOLOGÍA..... 20

5.1 Materiales y Equipos. 20

5.2 Métodos..... 21

5.2.1 Pretratamiento de los sustratos de titanio..... 21

5.2.2 Procedimiento para la formulación de dispersiones de los óxidos metálicos. 23

5.2.3 Proceso de la deposición electroforética por EPD 25

5.2.4 Tratamiento térmico 26

5.2.5 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores DSA. 27

5.2.6 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA. 27

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 30

6.1 Caracterización fisicoquímica de las formulaciones electroforéticas. 30

6.2 Análisis de la masa depositada de óxidos en las mallas de titanio..... 32

6.3 Caracterización morfológica y composicional de los electrodos DSA. 35

6.4 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA. 43

7 CONCLUSIONES..... 47

8 BIBLIOGRAFÍA..... 49

9 ANEXOS 52

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro **Página**

1. Clasificación de los POAs. 8
2. Ventajas y desventajas que presentan los electrodos DSA. 10
3. Parámetros para la eficiencia de EPD. 13
4. Óxidos activos y no activos 16
5. Reactivos empleados con sus especificaciones. 20
6. Equipos empleados en la metodología 21
7. Cantidades empleadas en la formulación de IrO2 y RuO2. 23
8. Cantidades empleadas en la formulación de IrO2 – RuO2. 24
9. Curva de calibración. 29
10. Recopilación de mejores resultados de potencial Z (pZ), tamaño de partícula (TP) y conductividad (σ) en función del pH. 32
11. Condiciones con mayor masa. 34
12. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | IrO2. 38
13. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | IrO2. 39
14. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | RuO2. 41
15. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | RuO2. 42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura Página

1. Clasificación de los contaminantes medioambientales. 4
2. Características del radical OH..... 7
3. Formas que pueden presentar los electrodos de titanio a) forma de placa, b) mallas, c) malla en forma de placa extendida. 11
4. Diagrama esquemático del sistema de deposición electroforética 13
5. Estructura cristalina tipo rutilo. 15
6. Corte vertical de 5 rombos de malla de titanio 22
7. Proceso de decapado de mallas de titanio. 22
8. Formulación de dispersión IrO2 – RuO2 23
9. Izq: Zetasizer; Dcha: Celda. 25
10. Izq: mufla; dcha: DSA posterior a tratamiento térmico. 26
11. SEM/EDX. Izq: EVO 15 ZEISS SmartSEM Touch 2.4; Dcha: Hitachi SU3500 27
12. Izq.: potenciostato Bio-Logic; Dcha.: celda 3 electrodos: Electrodo de Trabajo (ET), Contraelectrodo (CE) y Electrodo de Referencia (ER). 28
13. Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva corriente contra potencial (I vs E). 29
14. Izq: celda utilizada para la electrolisis; Dcha: espectrofotómetro UV-Vis 30
15. Caracterización fisicoquímica de las formulaciones electroforéticas: a) IrO2, b) RuO2, c) IrO2-RuO2. 31
16. Masa depositada (mg/cm2) de a) Ti | IrO2, b) Ti | RuO2 y c) Ti | IrO2 – RuO2 a pH 3, 5, 7 y voltajes 10,15, 20. 33
17. Diagrama de contornos de la variación de temperatura inicial y final durante la EPD de la dispersión IrO2 – RuO2..... 34

18. Imágenes SEM con aumento de 50X (a, b, c), 500X (a',b',c'); Ti (decapado)(a, a'), Ti | IrO2 (b,b'), y Ti | IrO2 – RuO2 (c,c')..... 35
19. Ti | IrO2 a) imagen SEM, b) mapeo de la distribución de los elementos, c) mapeo del contenido de Ir y d) espectro del análisis elemental EDX..... 37
20. a) Segunda muestra de Ti | IrO2 a) imagen SEM, b) mapeo de la distribución de los elementos, c) mapeo del contenido de Ir y d) espectro del análisis elemental EDX. 39
21. Microscopia electrónica de barrido de Ti | RuO2, (b) mapeo del contenido de Ir de la muestra y (c) análisis elemental EDX..... 40
22. (a) microscopia electrónica de barrido de Ti | IrO2-RuO2, (b) mapeo del contenido de Ir y Ru de la muestra, (c) análisis elemental Ru y (d) análisis elemental de Ir..... 41
23. Análisis elemental EDX de Ti | IrO2-RuO2..... 42
24. Curvas j vs E: a) Ti | IrO2, b) Ti | RuO2, c) Ti | IrO2-RuO2..... 44
25. Izq: RNO, Dcha: RNO·OH..... 44
26. Curvas de calibración RNO..... 45
27. Curvas de calibración RNO..... 45
28. Eficiencia electrocatalítica del electrocatalizador Ti | IrO2 – RuO2. 46

RESUMEN.

La actual problemática de los contaminantes emergentes (CE) en los cuerpos de agua ha generado una creciente preocupación debido a sus potenciales efectos adversos sobre la salud humana y los ecosistemas acuáticos. Debido a que un gran número de estos contaminantes emergentes (CE) no se eliminan en su totalidad con los métodos convencionales de aguas residuales; sobre todos los que provienen del sector industrial. En este contexto, la búsqueda de tecnologías avanzadas de tratamientos de CE que sean sostenibles, efectivas y económicamente viables han sido un gran campo de estudio en los últimos años. Los procesos de oxidación avanzada (POA_s) emergen como una alternativa prometedora para la degradación de los CE, gracias a su capacidad para generar especies oxidantes altamente reactivas, capaces de mineralizar una amplia gama de contaminantes. El actual trabajo de investigación se centra en electroquímica y fisicoquímicamente sintetizar y caracterizar electrodos DSA (ánodos dimensionalmente estables) conformados de Ti como sustrato y su deposición electroforética de los óxidos de iridio (IrO_2) y rutenio (RuO_2), variando los parámetros como el voltaje, el tiempo de deposición y el pH para verificar cual de estas condiciones es la más favorable para fabricar el DSA ideal. Una vez fabricado y caracterizado el electrocatalizador DSA de IrO_2-RuO_2 se realizarán algunas pruebas de desnitrificación electroquímica de un efluente de aguas contaminadas del sector industrial; durante este proceso electrolítico, como principal producto estable se espera obtener nitrógeno gaseoso N_2.

1 INTRODUCCIÓN.

Una de las temáticas que ha causado gran atención y polémica en la actualidad es la contaminación del agua debido a que la estimación de su abundancia en la tierra es alrededor de $1.385X10^9$ km^2 de esta, la cual se distribuye de la siguiente manera: el 97.3% es salada y el 2.08% está congelada en los polos y solo cerca del 1% es potable. La disponibilidad de este recurso vital no depende únicamente de la cantidad, sino también de su calidad. A pesar de que haya agua disponible, si se encuentra contaminada, su uso se ve restringido. En la antigüedad, la calidad del agua se delimitaba únicamente por su olor, sabor y color; pero a medida que la industria, el riego, y usos múltiples ha aumentado, el interés por el desarrollo e innovación de procesos para la remoción de contaminantes emergentes (CE), también.

Aunque la ciencia y tecnología ha avanzado gradualmente, aún sigue siendo complicado hacer una clasificación entre aguas no contaminadas y contaminadas. Debido a que, aparte de fungir como solvente universal, también arrastra y emulsiona numerosos compuestos con los que entra en contacto modificando su calidad.

Uno de los principales contaminantes del agua es el nitrógeno, el contaminante nitrogenado más frecuente en este líquido vital es el ion amonio, debido a que es un producto clave en el sector industrial además de ser un producto natural. Los nitratos son otros de los contaminantes que mantienen alerta a la población en general ya que un valor por arriba de 11.3 $^{mg}/_{L}$ puede ocasionar problemas tales como: eutroficación acelerada, metahemoglobinemia en infantes, etc.

En busca por resolver esta problemática, a lo largo del tiempo se han desarrollado procesos tanto biológicos como fisicoquímicos, algunos de estos son: nitrificación/desnitrificación biológica, la osmosis inversa y el intercambio iónico. Sin embargo, muchos de estos métodos no son rentables ni eficientes. Esto ha impulsado reciente desarrollo de los procesos electroquímicos en el manejo de CE hídricos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Son uno de los procesos electroquímicos más estudiados actualmente. Estos procesos suelen utilizar la generación de radicales OH que fungen como agente fuertemente oxidante, que con ayuda de otras tecnologías facilitan el tratamiento de los CE de los fluentes acuosos.

Dentro de los POAs se encuentran los electrocatalizadores DSA (ánodos dimensionalmente estables) que comúnmente emplean un electrodo de titanio los cuales son modificados con diferentes aleaciones u óxidos de metales de transición para garantizar una gran estabilidad tanto catalítica como mecánica. Estos pueden presentarse en forma de material expandido, mallas o redes.

De este modo, el estudio y elaboración de los electrocatalizadores DSA son una alternativa prometedora para contrarrestar la gran problemática de los CE en las aguas residuales.

2 ANTECEDENTES.

2.1 Problemática actual del agua.

En la actualidad la contaminación hídrica es una problemática que afecta a todos los grupos demográficos tanto industrializados como a los menos industrializados. La contaminación hídrica se puede afirmar cuando hay una alteración de calidad y composición debido a la introducción de algún material externo. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el agua está contaminada “cuando su composición se haya modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural”. Cuando se introducen compuestos de distinto origen y naturaleza química, ajenos al agua son conocidos como contaminantes emergentes (CE); se conoce poco de ellos en cuanto a su impacto, tratamiento y presencia. Debido a esto el predecir las consecuencias a nivel ambiental y efectos de salud: es complicado (Guadarrama y col., 2016).

Estos contaminantes en su mayoría no están regulados, pero pueden estarlo Figura 1. Algunos ejemplos de los CE relevantes que han sido materia de estudio en la actualidad son: surfactantes, antisépticos, esteroides, hormonas, productos farmacéuticos, aditivos industriales, subproductos del tratamiento de agua, retardantes de fuego, productos de cuidado personal, aditivos de gasolina, etc. (De la Cruz y col., 2013).

Una de las fuentes más importantes de los contaminantes emergentes en la cual nos enfocaremos es en la industria; Dado que muchas plantas industriales, suelen verter sus residuos en océanos, lagos y ríos (Becerril, 2009).

El adecuado tratamiento de los residuos es un factor que preocupa a diversos sectores. Algunos de estos residuos son clasificados como peligrosos y pueden afectar el ecosistema (Toledo, 2017).



Figura 1. Clasificación de los contaminantes medioambientales.

(modificado de Hernando, 2017).

Un residuo peligroso puede causar efectos o daños de forma directa o indirecta a la salud humana y el ambiente. Debido a que poseen propiedades inflamables, reactivas, explosivas, radiactivas, toxicas, corrosivas, infecciosas. Algunos de los contaminantes más comunes provenientes de las industrias son: amianto, plomo, mercurio, nitratos y fosfatos, entre otros (Guadarrama y col., 2016).

Hay múltiples consecuencias debido a los diferentes CE, entre las cuales se pueden destacar: desaparición de ecosistemas y vida marina, falta de este recurso vital, generación de enfermedades en la población humana, por medio del consumo o escases del agua puede surgir un envenenamiento en especies pertenecientes a otros ecosistemas (Hernando, 2017).

2.2 Problemática de los nitratos en los recursos hídricos.

Los nitratos (especie oxidada de nitrógeno) se encuentran a bajas concentraciones en diversos ecosistemas acuáticos de manera natural. Un ejemplo de ello es el agua

subterránea donde ocurren actividades volcánicas y procesos de consolidación de sedimentos. Sin embargo, la contaminación de nitratos en los efluentes de agua es provenientes de actividades antropogénicas como el tratamiento de aguas residuales, agricultura intensiva, pero sobre todo del sector industrial; este último ha sido un tema de interés debido a la problemática mundial que estos implican en el sector de salud, ambiental y económico (Montiel, 2014).

Debido a que los nitratos tienen una gran solubilidad en agua, estos suelen alcanzar concentraciones importantes en cuerpos de agua. Estas concentraciones han traído costos muy elevados para su remoción. Por ello se ha limitado la presencia de N-NO_3 en aguas de consumo humano, gracias a la legislación de varios países; el límite permisible recomendado según la (OMS) es 11.3 mg/L y de acuerdo con la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994 expresado como NO_3^- 10 mg/L (Fan y col., 2013). Si estas concentraciones son superadas, las consecuencias pueden ser variables y desfavorables para el ser humano, tales como: metahemoglobinemia que en su mayoría se manifiestan en infantes de hasta 6 meses y causa una disminución de la capacidad de transporte de oxígeno de los glóbulos rojos, suelen atravesar la placenta en mujeres embarazadas causando defectos del tubo neural, paladar hendido, etc. Otros problemas de salud, en adultos, se debe a los nitritos con una participación de bacterias en el estómago y vejiga urinaria. Por lo que es importante que se controles y cumplan los niveles de concentración recomendados (Montiel, 2014).

La remoción de nitrato de las aguas residuales comúnmente suele hacerse mediante desnitrificación biológica que utiliza reactores biológicos anóxicos para transformar los nitratos en nitrógeno gaseoso y a pesar de ser un proceso eficaz requiere un mantenimiento continuo de parámetros como el pH, fuente de carbono y temperatura. También se usan tecnologías más verdes como la osmosis inversa, resinas de intercambio iónico con el inconveniente de requerir una segunda tecnología de remoción por que se generan aguas de rechazo con contenidos altos de nitratos (Lacasa et al., 2012).

Actualmente las tecnologías electroquímicas (electrocoagulación, electrólisis, etc.) han incrementado considerablemente su importancia para el tratamiento de efluentes líquidos, ya que muestran una fácil operación y alta efectividad en la remoción de contaminantes (Lacasa et al., 2012).

En la remoción de nitratos utilizando la electrólisis o desnitrificación electroquímica, está presente el cloruro que se produce durante el proceso electrolítico de reducción de nitratos dando lugar a la reacción de cloración y por lo tanto la producción del gas nitrógeno como producto más estable. Para poder llevar a cabo estas reacciones, es necesario tener un material de electrodo eficiente y económicamente accesible (Lacasa et al., 2012).

2.3 Métodos de tratamiento de agua.

Métodos convencionales: generalmente los tratamientos de CE en agua se clasifican en tres categorías: fisicoquímicos, biológicos y avanzados. Los métodos tradicionales como: la osmosis inversa, cloración, oxidación térmica, la adsorción con carbón activado u otros materiales, etc. Sin embargo, muchas veces estos métodos no son suficientemente efectivos para alcanzar las regulaciones locales o internacionales. Por ello se utilizan tratamientos alternativos como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) (Gil y col., 2012).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son procesos fisicoquímicos que facilitan la total o parcial eliminación de los contaminantes emergentes, son utilizados cuando los CE son resistentes a los métodos convencionales (Glaze y col., 1987); estos procesos involucran habitualmente la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente al radical hidroxilo (·OH) que se caracteriza por tener el segundo potencial más elevado dentro de los oxidantes más típicos después del flúor Figura 2 (Toledo, 2017).

Se conocen además del radical OH otras Especies Oxidantes Reactivas (EOR) poderosas que pueden hacer parte en la eliminación de CE como el $O_2^{\circ-}$, H_2O°, o el

H_2O_2. Los radicales anteriormente mencionados se pueden clasificar por la forma en que son generados ya sea fotoquímicos o por otras formas de energía (Glaze y col., 1987).

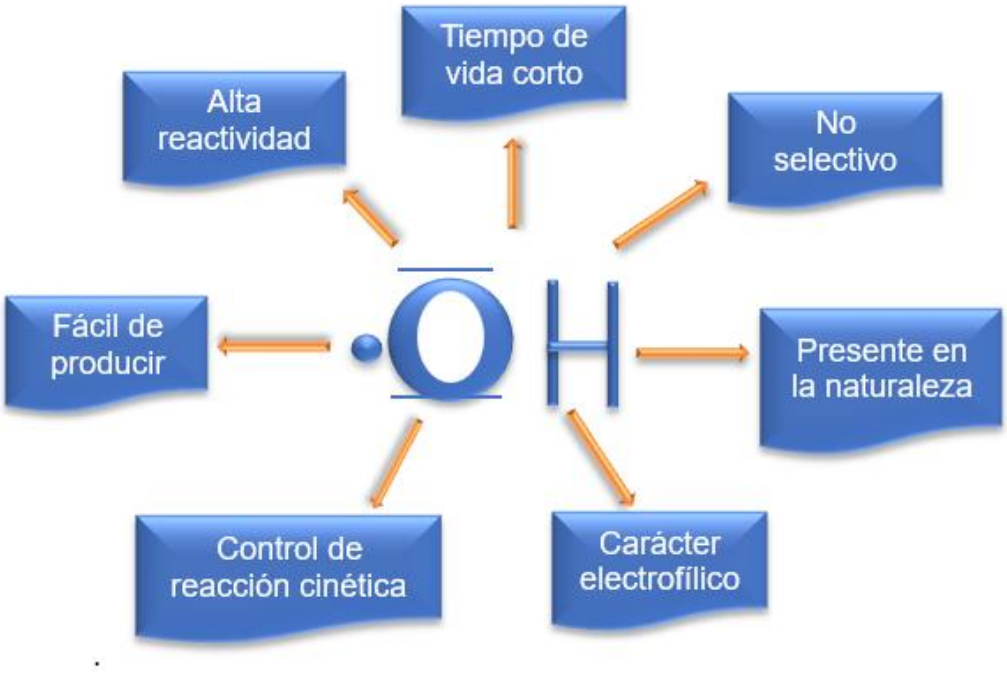


Figura 2. Características del radical OH

(diseño propio).

Como se puede observar en el Cuadro 1. Existen muchos métodos de oxidación avanzada para la remoción de CE. Para poder hacer la elección del método ideal y más eficiente se tienen que analizar diferentes parámetros y controles necesarios. Algunos de los aspectos a considerar previo a su elección son: El CE que se quiere remover, así como su concentración, selectividad, tiempo de remoción, comportamiento del método a las condiciones de trabajo como: pH, miscibilidad, volatilización de algunos compuestos a la hora de burbujear que limita el trabajar con temperaturas elevadas y que sean rentables tanto económica, ambiental y energéticamente. (Becerril, 2009).

Cuadro 1. Clasificación de los POAs.
(Hernando, 2017).

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos	
	Tipo de proceso	Rango de longitudes de onda de radiación (nm)
Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-)	Fotólisis del agua con ultravioleta de vacío (UVV)	<190
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/ H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno (UV/H_2O_2)	<280
Fenton y procesos relacionados (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ozono (UV/ O_3)	280-315
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y procesos relacionados	UV-Visible hasta 450
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Hierro cero-valente y UV	UV
Plasma no térmico (descarga corona)	Fotocatálisis heterogénea con TiO_2	UV hasta 380-400
Ultrasonido, descarga electrohidráulica		
Oxidación con aire húmedo		
Oxidación con agua sub/y supercrítica		
Hierro cero-valencia		
Ferrato		

2.4 Electrocatalizadores DSA.

El POAs de mayor interés en este estudio son los ánodos dimensionarme estables (DSA, por sus siglas en inglés, Dimensionally Stable Anodes). En la segunda mitad del siglo XX fueron desarrollados y patentados en 1965 por Henri Bernard Beer, la razón de su creación se justificó con la necesidad de sustituir el electrodo de grafito que era usado en la generación de cloro a nivel industrial, el cual presentaba un desgaste por la generación de O_2, a la hora de a aplicar altos sobrepotenciales (Beer, 1980).

Este inconveniente provocaba costos muy elevados de mantenimiento ya que, al consumirse los electrodos durante el proceso, estos requerían ser cambiados, Resultando como una excelente alternativa los DSA constituidos de un sustrato metálico recubierto de una película de óxidos que pueden ser de IrO_2, RuO_2, los cuales fueron los primeros óxidos metálicos fabricados (preparados por descomposición térmica) y los más estudiados en el área de la electroquímica. Estos óxidos pueden combinarse de manera binario y/o ternaria si se mezclan con otros óxidos (Beer, 1980).

Estos electrodos son considerados dentro de la industria electroquímica como uno de los mejores desarrollos tecnológicos, debido a las características que presentan como: su estabilidad física y química (de ahí el nombre de dimensionalmente estables), sus bajos costos de mantenimiento y operación, su bajo empleo de precursores metálicos, su resistencia a la corrosión, ahorro de energía eléctrica, versatilidad de producción, entre muchas otras ventajas Cuadro 2. Es por ello por lo que presentan una gran variedad de aplicaciones en al ámbito de la investigación y la industria (Montilla, 2003).

Para obtener información del desempeño y rendimiento de estos electrodos, ha surgido un gran interés sobre la forma en que se depositan las disoluciones precursoras sobre los sustratos y el tipo de óxidos sinterizados para su elaboración (Montilla, 2003).

Cuadro 2. Ventajas y desventajas que presentan los electrodos DSA.

(Carvalho y col., 2016).

Ventajas	Desventajas
Larga vida útil: gracias a su estabilidad y resistencia a la corrosión.	Reciclaje difícil y reparación poco rentable.
Su robustez y durabilidad minimizan la necesidad de mantenimiento, lo que aumenta su costo / eficiencia.	No todos los electrolitos son adecuados ya que algunos pueden interferir con la eficiencia del proceso.
Reducción en el consumo de energía y operación eficiente los hacen más amigables con el medio ambiente.	Usan precursores clorados que generan vapores tóxicos.
Versatilidad: fabricación adaptada a las necesidades, gran aplicación electroquímica.	Sensibles a impurezas en el baño electrolítico, lo que puede acelerar su degradación o afectar su rendimiento.
El contaminante se oxida de forma indirecta mediante la generación de radicales hidroxilos.	Se pueden formar subproductos indeseables si existe la presencia de cloruros en el medio de la reacción.
Tienen una mejor eficiencia de mineralización en comparación con otros electrodos.	La naturaleza “activa” a veces conduce a una mineralización incompleta del contaminante.

La mayor ventaja que tiene el uso industrial de los electrodos DSA está más relacionada con su estabilidad más que con sus propiedades electrocatalíticas para la reacción deseada, ya que solo se consigue reducir el sobrepotencial anódico en 0.1 V. Un ejemplo de su estabilidad es la vida útil en la reacción de producción de cloro, que llega a ser de hasta 10 años (Montilla, 2003).

Los electrodos DSA se conforman de un sustrato de titanio el cual es el responsable de distribuir la corriente y dar estabilidad mecánica y química al electrodo debido a la formación de su propio oxido TiO_2, estos electrodos tienen la ventaja de ser muy versátiles y que puedan estar en forma de mallas, redes o metal expandido Figura 3;

disminuyendo el bloqueo de la superficie y la caída óhmica producido por el “efecto burbuja” (burbujas de gas generadas en la superficie del ánodo y un recubrimiento por una película de óxidos que normalmente provienen de metales nobles los cuales en su mayoría presentan una estructura de rutilo (Montilla, 2003).

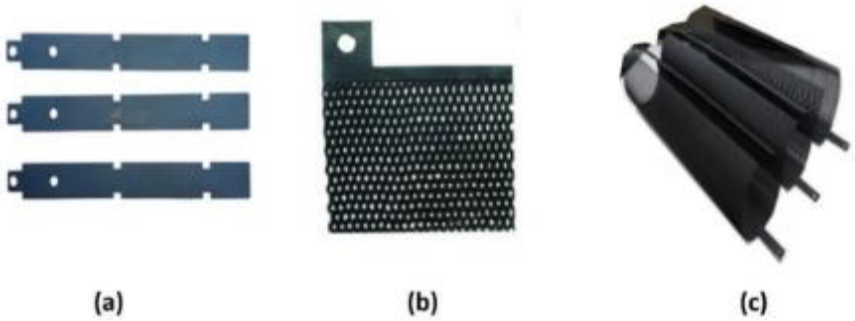


Figura 3. Formas que pueden presentar los electrodos de titanio a) forma de placa, b) mallas, c) malla en forma de placa extendida.

(Montilla, 2003).

2.5 Métodos de fabricación y factores importantes de los DSAs.

Durante la fabricación de los DSA es muy importante considerar diversos factores que proporcionaran al electrodo propiedades muy particulares como películas homogéneas y resistentes a la corrosión, para obtener electrodos que se puedan emplear en diversos pH. Algunos de estos factores en su forma de elaboración son la forma en que se pretrata el sustrato, la morfología superficial del sustrato para llevar a cabo el depósito, la naturaleza química de los precursores metálicos para formar la película de óxidos que cubren a los DSA como Sn, Ir, Ru, Sb, aplicándolos a los diferentes sustratos, la solución precursora, hasta el análisis que arrojan las técnicas de caracterización entre otros (Montilla, 2003).

La oxidación electroquímica de este proceso se lleva a cabo en una celda o reactor, un electrodo de trabajo que en la oxidación es el ánodo, y un contra electrodo donde se llevan a cabo las reacciones de reducción (cátodo), sumergidos en una solución (electrolito), la cual debe ser capaz de conducir la electricidad (Montilla, 2003).

Los ánodos como grafito, platino o IrO_2 y RuO_2 tienen un bajo sobre potencial para la evolución del oxígeno por ello prefieren mecanismos de oxidación parcial de los compuestos orgánicos. Mientras que los ánodos con un valor alto de sobre potencial tales como la mezcla de SnO_2-Sb_2O_5, PbO_2 o el boro dopado BBD, favorecen el mecanismo de oxidación completa hasta CO_2 (Montilla, 2003).

2.5.1 Deposición Electroforética (EPD).

La deposición electroforética (EPD) es una técnica ampliamente utilizada para la fabricación de recubrimientos y películas sobre diferentes sustratos. La EPD se basa en el movimiento de partículas cargadas en un medio liquido hacia un electrodo bajo la influencia de un campo eléctrico constante, permitiendo la formación de un recubrimiento en la superficie del electrodo convirtiéndolos en una herramienta valiosa en el desarrollo de tecnologías avanzadas por su capacidad al depositar materiales de formas complejas y con propiedades específicas Figura 4 (Chávez y col., 2012).

La EPD es ampliamente utilizada en la fabricación de cerámicos para electrónica, polímeros, metales y composites para aplicarlos en la protección contra la corrosión, electrodos para baterías, la fabricación de sensores, fabricación de implantes biomédicos, entre otros (González y col., 2017).

Para obtener una EPD eficiente se debe obtener una suspensión estable de las partículas relevantes a depositar, son habituales disolventes como alcoholes y cetonas; pero para evitar problemas ambientales relacionados con el uso de disolventes orgánicos y una mejora en los costos se puede recurrir un medio acuoso. Aunque el uso de dicho medio puede llevar a la forma de burbujas en el depósito debido a la hidrolisis al utilizar un voltaje excesivo durante la EPD. Para solucionar estos inconvenientes se han propuesto el uso de membranas, electrodos de paladio que absorben el hidrogeno de la reacción del agua o la reducción de voltaje, sin embargo, incapacitan la deposición directa sobre el electrodo Cuadro 3. (Chávez, 2012).

Cuadro 3. Parámetros para la eficiencia de EPD.

(creación propia).

Parámetro	Descripción
Aditivos	Aditivos mejoran la dispersión y adhesión del recubrimiento.
Voltaje y tiempo de aplicación.	Voltaje y tiempo controlan espesor y densidad del recubrimiento.
Concentración de partículas.	La concentración de partículas determina viscosidad, estabilidad y tasa de deposición.
pH de la suspensión.	El pH afecta la carga, movilidad y estabilidad de las partículas.
Potencial zeta	Carga eléctrica superficial ≤ - 30 mV y ≥ 30 mV igual a suspensión coloidal estable.

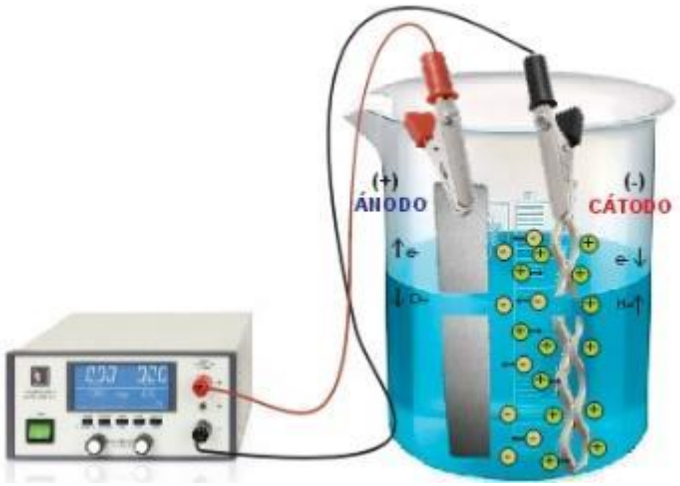


Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de deposición electroforética .

(modificada de Hernando, 2017).

2.6 Propiedades electrocatalíticas de los óxidos metálicos - metales de transición (IrO_2, RuO_2).

El RuO_2 y el IrO_2 son los óxidos metálicos más estudiados por los electroquímicos. Estos óxidos presentan aspectos en común como su buena conductividad y su estructura cristalina tipo rutilo. Esta estructura es adoptada por muchos dióxidos de un gran número de metales tanto del bloque *p* (Sn, Pb, Ge, Te, y Si) como metales de transición de las series 3d, 4d, y 5d (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Rh, Ta, Ir, Pt y algunos más). Cada catión en la estructura tipo rutilo se encuentra situado en el centro de un octaedro formado por oxígenos que se encuentran en el centro de un triángulo equilátero formado por los cationes metálicos. La distancia más corta entre metal y metal se da a lo largo del eje c de la celdilla unidad (Figura 5) (Montilla, 2003).

Con excepción de los óxidos de Ge, Sn, Te, Si, Ti, V, Mn, Pb, y Nb los otros óxidos pueden clasificarse como conductores metálicos. Algunos de estos dióxidos metálicos presentan una conductividad suficiente por sí mismos para poder ser usados como electrodos como el PbO_2 y MnO_2 o pueden doparse apropiadamente para que aumente su conductividad (Montilla, 2003).

Muchos de los electrodos DSA los óxidos conductores de metales nobles (Ru e Ir, principalmente) se combinan con otros óxidos no conductores de metales que aumentan su estabilidad y actividad electrocatalítica. Estos óxidos promotores suelen ser los óxidos de Ti, Ta, V, Zr, o Sn. La mejoría de las propiedades de la capa del oxido mixto electrocatalítico y que se formen disoluciones solidas más estables tanto química como electroquímicamente, o aumenten grandemente la dispersión del metal noble es la similitud entre las estructuras cristalinas de los diversos óxidos (Montilla, 2003).

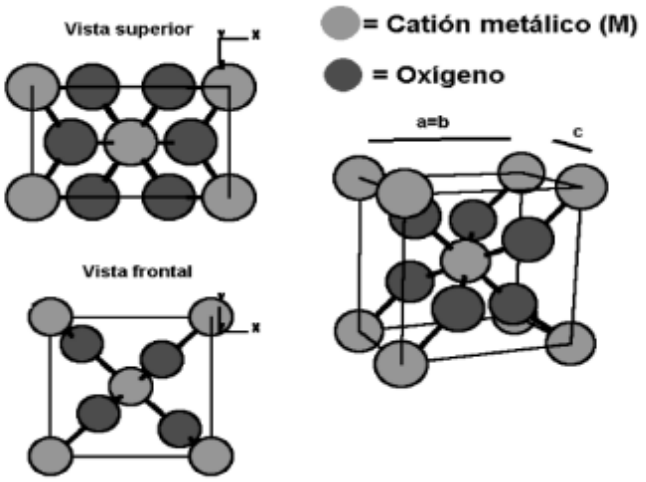


Figura 5. Estructura cristalina tipo rutilo.

(Montilla, 2003).

Los óxidos usados en los DSA se clasifican en activos que funcionan como electrocatalizadores para la reacción de evolución de oxígeno, dicha reacción se favorece utilizando electrolitos de soporte a pH ácidos y los no activos electroquímicamente que funcionan como estabilizantes y proporcionan un mayor tiempo de vida al recubrimiento, pero estos óxidos no activos presentan un inconveniente al incorporarse 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 (García, 2021).

Los ánodos con bajo sobrepotencial para la evolución de oxígeno tales como el grafito, IrO_2, RuO_2 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 sobrepotencial para la evolución de oxígeno (o sea, que resultan ser catalizadores pobres para la reacción de generación de oxígeno) tales como la mezcla de SnO_2, Sb_2O_5, PbO_2 o el boro dopado con diamante (BDD), tienen un comportamiento no activo, favoreciendo con ello mecanismos de oxidación completa hasta CO_2 Cuadro 4 (Correa, 1987).

Cuadro 4. Óxidos activos y no activos

(Correa, 1987).

No activos	Activos
Ta_2O_5	RuO_2
SnO_2	IrO_2
BDD	
ZrO_2	
PbO_2	
TiO_2	

El mecanismo reacción más aceptado es el que genera radicales hidroxilos debido a la electrolisis del agua. La 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 $MO_x(\circ OH)$ como se muestra en la Ecuación 1.

$$MOx + H_2O \rightarrow MOx(^{\circ}OH) + H + e^- \qquad \text{Ecuación 1}$$

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 OH, como las especies MO_{x+1} son las responsables de oxidar a los contaminantes (Peña y col., 2020).

Cuando se presenta un valor de potencial anódico mayor al valor registrado para la formación de O_2 E°= 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 Ecuación 2.

$$MO_X(\cdot OH)_{(ads)} \rightarrow MO_{X+1(ads)} + H^+(ac) + e^- \qquad \text{Ecuación 2}$$

Si el contaminante se encuentra presente, el superóxido adsorbido $MO_{X+1(ads)}$se consume y provoca la oxidación del contaminante, ver Ecuación 3.

$$MO_{X+1(ads)} + R \rightarrow RO_{(ads)} + MO_x$$ Ecuación 3

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

$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$ Ecuación 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 $MO_X(\cdot OH)$ se ve disminuida cuando la Ecuación 1 es más lenta que la Ecuación 2; es decir, se generan menos $MO_X(\cdot OH)$ de los que se transforman. En este caso, el Pt se le considera como electrodo activo (Montilla Jiménez, 2003).

3 HIPOTESIS

La fabricación de electrocatalizadores estables tipo DSA de Ti/IrO_2-RuO_2 mediante la técnica de deposición electroforética (EPD), permitirá obtener una alta eficiencia del proceso de desnitrificación electroquímica para la reducción de nitratos a gas nitrógeno.

4 OBJETIVOS.

4.1 General.

Fabricar, caracterizar y evaluar el funcionamiento de los electrocatalizadores de Ti/IrO_2-RuO_2 fabricados por Deposición Electroforética (EPD) para el tratamiento de aguas.

4.2 Específicos.

- Formular y caracterizar al menos dos soluciones coloidales estables de óxidos metálicos (IrO_2 y IrO_2-RuO_2).
- Evaluar los parámetros de control de la técnica Deposición Electroforética (EPD) para la fabricación de los electrodos DSA (empleando de 5 a 20 V por un tiempo de 10 a 30 minutos).
- Caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente los electrodos DSA.
- Evaluar la funcionalidad de los ánodos DSA, mediante la evaluación de su eficiencia en la reducción de nitratos presentes en el agua residual.

5 METODOLOGÍA.

5.1 Materiales y Equipos.

En el Cuadro 5 se describen las especificaciones de los reactivos a utilizar para la fabricación de los electrocatalizadores DSA.

Cuadro 5. Reactivos empleados con sus especificaciones.
(Propio)

Reactivos	Especificaciones
Malla de Titanio	Titanio puro
Ácido clorhídrico	37% Karal
Ácido nítrico	70% Sigma-Aldrich
Etanol	Pureza 96%, Sigma-Aldrich.
Agua	Destilada
Hexadeciltrimetilamonio bromuro (CTAB)	Sigma-Aldrich, H5882-100G, pureza ≥ 98%
Dióxido de iridio (IrO_2)	Sigma-Aldrich, traza de metales 99.9%.
Dióxido de rutenio (RuO_2)	Sigma-Aldrich, traza de metales 99.9%
Dióxido de titanio (TiO_2)	Sigma-Aldrich, traza de metales ≥99.5%, nano polvo tamaño de partículas de 21 nm.
Hidróxido de sodio	>98% Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	97% Sigma-Aldrich
N, N-Dimetil-P-fenilendiamina	Sigma-Aldrich, pureza 97%.

En el Cuadro 6 se describen las especificaciones de los equipos a utilizar, entre otros:

Cuadro 6. Equipos empleados en la metodología
(Propio)

Equipos y/o material	Especificaciones
Fuente de poder	BK PRECISION 12Vdc/0.5 A 5Vdc/ 0.5A
Ultrasonido	Cole-Parmer 8892
pHmetro	Tablet EDGE, HANNA.
Equipo de potencial zeta (pZ)	Zetasizer Nano ZS
Celda capilar para medir pZ	DTS1070
Mufla	Thermo 0 – 550ºC
Balanza de precisión	A & D, HR-200 MAX 210 g, 0.1mg
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y EDX acoplado.	EVO15 ZEISS SmartSEM Touch 2.4 y AztecOne V6.0 de Oxford Instruments Nanotechnology Tools Limited.
Difractómetro de Rayos-X	D8 Advance
Potenciostato-Galvanostato	Bio-Logic VSP-300

5.2 Métodos.

5.2.1 Pretratamiento de los sustratos de titanio

Para poder llevar a cabo los electrocatalizadores DSA por EPD, inicialmente fue esencial llevar a cabo el acondicionamiento del sustrato de titanio, como se describe a continuación. Se determinó el área de los rombos de la malla de titanio y se secciono la malla en 4 rombos verticales con dimensiones de 0.5 x 6 cm Figura 6, que posteriormente fueron tratados para limpiarlas de algún contaminante, eliminar la capa de óxido de titanio (TiO_2), que pasiva el metal y de aumentar la rigurosidad y disminuir la porosidad con el fin de aumentar la adherencia del electrocatalizador al sustrato ya que son factores que pueden interferir con los procesos posteriores.



Figura 6. Corte vertical de 4 rombos de malla de titanio.
(creación propia).

Para llevar a cabo este pretratamiento se colocaron los 4 rombos de las mallas de titanio dentro de una solución de ácido clorhídrico grado reactivo con la relación que se muestra en la Ecuación 5.

$$\frac{\acute{a}rea\ extendida\ de\ la\ malla\ de\ Ti}{volumen\ de\ HCl\ concentrado} = \frac{128\ cm^2}{1000\ cm^3} = 0.128\ cm^{-1} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Supervisando que se mantuviera a no más de 70 °C el HCl, en una campana de extracción, se retiraron los rombos de la solución y se colocaron 5 minutos en una solución de HNO_3 grado reactivo donde se eliminaron los cloruros de titanio formados en la superficie del electrodo, Figura 7; por último, se neutralizaron enjuagando con agua destilada y se dejaron secando a temperatura ambiente sobre un paño. Una vez que se trataron las mallas de titanio y estuvieron secas se pesaron y registro este resultado (Pérez, 2008).



Figura 7. Proceso de decapado de mallas de titanio.
(Propia)

5.2.2 Procedimiento para la formulación de dispersiones de los óxidos metálicos.

Para la elaboración de las dispersiones, se preparó una formulación de IrO_2, RuO_2 y IrO_2 – RuO_2, óxido metálico en mezcla con agua destilada, etanol y surfactante hexadeciltrimetilamonio (CTAB), Figura 8



Figura 8. Formulación de dispersión IrO2 – RuO2 .

(propia).

En el Cuadro 7 y Cuadro 8 se puede apreciar las cantidades utilizadas en las formulaciones de dispersiones de los óxidos metálicos, según los cálculos y a una proporción de IrO_2 (100%) y IrO_2 – RuO_2 (100%:35%)

Cuadro 7. Cantidades empleadas en la formulación de IrO2 y RuO2.
(Propia)

Componentes de la formulación	Cantidad empleada
H_2O destilada	45 mL
Etanol	5 mL
IrO_2 o RuO_2 (según el caso)	1.48 mL (1 g / 5 mL) o 0.296g
CTAB	0.199 g

Cuadro 8. Cantidades empleadas en la formulación de IrO2 – RuO2. (Propio)

Componentes de la formulación	Cantidad empleada
H_2O destilada	45 mL
Etanol	5 mL
IrO_2	1.48 mL (1 g / 5 mL)
RuO_2	0.1170 g
CTAB	0.199 G

Posteriormente, fue necesario asegurar la estabilidad de las dispersiones, se sometieron las formulaciones de IrO_2, RuO_2 y IrO_2 – RuO_2 a agitación magnética durante 15 minutos y baño ultrasónico durante 20 minutos.

Se realizo la caracterización de las formulaciones a pH3, pH5, pH7 con un potenciómetro (Tablet EDGE con sondas digitales HANNA) el pH inicial y final de las formulaciones de IrO_2, RuO_2 y IrO_2 – RuO_2 en un sistema acuoso; para así antes de cada EPD ajustar al pH natural de la solución (medición del pH en solución una vez preparada la formulación) y llevar un registro de estos pH. Para ello se calibro el electrodo en solución acuosa utilizando tres puntos de calibración (4, 7 y 10). Una vez que se midio el pH inicial y ajustado con HCl 0.1 M y NaOH 0.12 M. de ser necesario, se procedió a diluir las formulaciones en una relación [1:0.05] y se mantuvieron 5 a 10 minutos en un baño ultrasónico Cole – Parmer 8892, para asegurar la homogeneidad de las dispersiones.

La caracterización de las formulaciones electroforéticas se realizó con la medición del potencial zeta y tamaño de partícula utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS y una celda capilar (DTS1070) Figura 9.



Figura 9. Izq: Zetasizer; Dcha: Celda.
(creación propia)

5.2.3 Proceso de la deposición electroforética por EPD

Se utilizo una celda (capacidad de 50 mL y vidrio pyrex) utilizando como electrodo la malla de titanio previamente cortadas, tratadas y pesadas que fue utilizada como cátodo y como contraelectrodo una malla de titanio platinizada limpia con etanol para eliminar impurezas, que fue el ánodo. Estos electrodos se colocaron y sostuvieron con pinzas caimán a 2 cm aproximadamente de distancia entre ánodo y cátodo dentro de la celda con la formulación IrO_2 o IrO_2 – RuO_2 previamente sometidas a agitación y ultrasonido, controlando el área sumergida del cátodo para tener la misma área depositada en las diferentes deposiciones y tener un mejor control a la hora de ser analizados. Se utilizo una fuente de poder para aplicar un voltaje constante de 10 V, 15 V y 20 V entre el ánodo y el cátodo durante 15 minutos como tiempo de deposición, por triplicado, se realizó un enjuague final a los depósitos.

Se utilizó un surfactante catiónico (hexadeciltrimetilamonio, CTAB) adicionado en las dispersiones en concentración micelar critica con la intención de intensificar la carga superficial de las partículas en la formulación de las dispersiones y mejorar la deposición de las partículas sobre el cátodo (Pérez, 2012).

5.2.4 Tratamiento térmico

Al finalizar los depósitos se aplicó un tratamiento térmico de 100 °C durante 10 minutos, con el propósito de eliminar el agua y solventes orgánicos del recubrimiento. Con ayuda de una mufla marca Thermo scientific Thermolyne modelo (FB1315M) (Fig. 9 izq.) se aplicaron 550 °C durante 30 minutos evitando superar dicha temperatura para reducir la posibilidad de que se genere TiO_2 y disminuir la eficacia de los electrodos y finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente (Fig. 10 dcha). Una vez fríos los electrodos se pesaron y estos resultados se compararon con los pesos de las mallas sin la deposición para calcular la masa depositada en $\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{cm}^2}$ (Pérez, 2012).



Figura 10. Izq: mufla; dcha: DSA posterior a tratamiento térmico.

(Propia).

5.2.5 Caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores DSA.

Se caracterizaron morfológicamente los electrodos de Ti (decapado), Ti | IrO_2 y Ti | IrO_2-RuO_2 previamente depositados y tratados térmicamente, utilizando microscopia de barrido electrónico (SEM) y para obtener información química de la superficie de los electrodos se utilizó dispersión de rayos X (EDX), ver Figura 11.



Figura 11. SEM/EDX. Izq: EVO 15 ZEISS SmartSEM Touch 2.4; Dcha: Hitachi SU3500.
(Propia)

5.2.6 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA.

Para caracterizar a los electrodos electroquímicamente se utilizó un potenciostato-galvanostato Bio-Logic VSP-300 (Figura 12 izq) y una celda de tres electrodos (Figura 12 dcha) de 50 mL con ácido sulfúrico 0.5 M H_2SO_4, con saturación de nitrógeno N_2 (gas) durante 1 min previo a la caracterización. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizaron los electrocatalizadores DSA elaborados por DEF (Ti/IrO_2, Ti/IrO_2-RuO_2), como contraelectrodo (CE) se utilizó un espiral de platino y como electrodo de referencia (ER) un electrodo Calomel (SCE, Saturate Calomel Electrode).

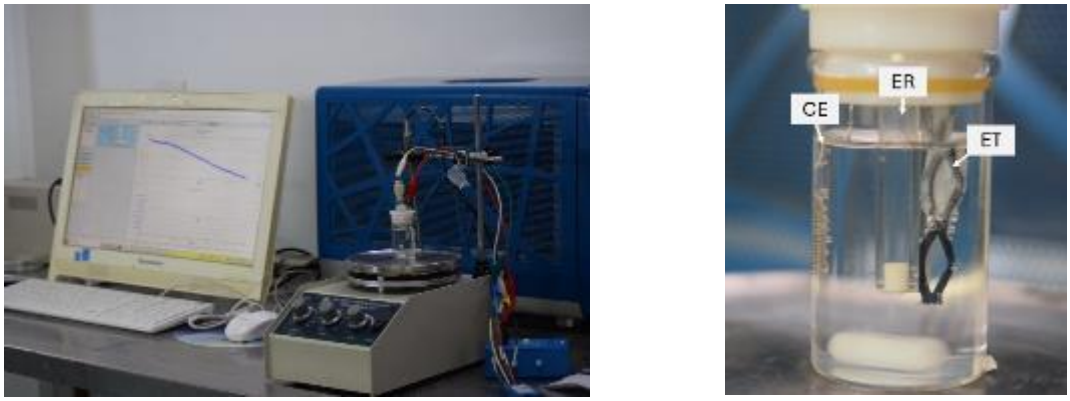


Figura 12. Izq.: potenciostato Bio-Logic; Dcha.: celda 3 electrodos: Electrodo de Trabajo (ET), Contraelectrodo (CE) y Electrodo de Referencia (ER). (Propia)

La caracterización electroquímica consistió en la medición del Potencial de Circuito Abierto (OCP: Open Circuit Potential) durante 1 h hasta su estabilización, seguido de una Cronoamperometría (CA). Esta técnica electroquímica nos ayudó a determinar el sobrepotencial de oxidación necesario para generar los radicales ·OH a través del análisis de las curvas corriente vs potencial [i vs E].

La Figura 13 muestra el procedimiento para la construcción de las curvas I vs E a partir de las respuestas cronoamperométricas (CA) aplicando diversos potenciales desde 1 V hasta 2.5 V con incrementos de 0.25 V [E1 = 1 V, E2 = 1.25 V, E3 = 1.5 V, E4 = 1.75 V, E5 = 2 V, E6 = 2.25 V y E7 = 2.5 V] (ver incido a) obteniendo la respuesta en valores de corriente durante un tiempo de 10 s (ver inciso b). El tiempo de muestreo para la construcción de las curvas I vs E fue de 2.5 s (ver inciso c).

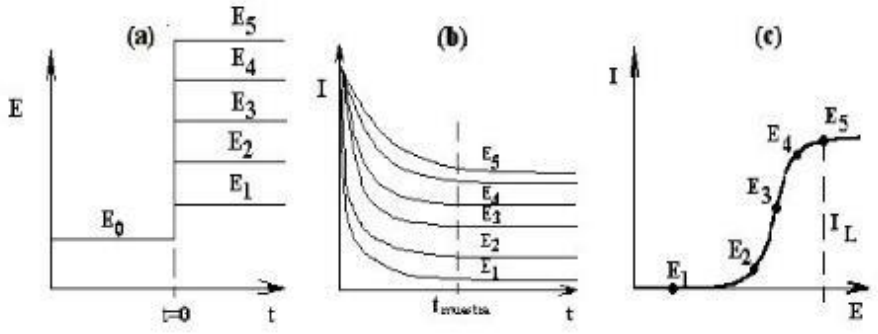


Figura 13. Esquema del procedimiento de construcción de las curvas intensidad de corriente muestreada contra pulso de potencial. (a) perturbación de potencial en el electrodo, (b) respuesta cronoamperométrica y (c) curva corriente contra potencial (I vs E). (Propia)

Previo a los ensayos electroquímicos se construyó una curva de calibración a partir de una solución madre de colorante de 40 ppm. Para ello se prepararon 7 soluciones estándar por dilución con Na_2SO_4 0.05M, manteniendo un volumen constante final de 2 mL. Los volúmenes de solución madre utilizados fueron los mostrados en el Cuadro 9. La absorbancia de cada solución se midió a 440 nm en un espectrofotómetro UV-Vis. Las concentraciones finales se calcularon mediante la ecuación C1V1 = C2V2 y se graficó absorbancia (nm) vs concentración (ppm).

Cuadro 9. Curva de calibración.
(Propia)

Solución estándar	**Volumen de solución madre (40ppm) (mL)**	**Volumen de Na_2SO_4 0.05M (mL)**
1	1.75	0.25
2	1.5	0.5
3	1.25	0.75
4	1	1
5	0.75	1.25
6	0.5	1.5
7	0.25	1.75

Como siguiente paso se llevó a cabo la detección de radicales hidroxilos (°OH); esta detección se realizó de manera indirecta empleando una solución buffer de fosfato a pH 7 con una concentración de $2x10^{-5}$ M de N, N-Dimetil-p-fenilendiamina (DMPD), se llevó a cabo una electrolisis, aplicando un valor de corriente dentro de la ventana de potencial de la formación de los radicales ·OH. Se detecto ese radical empleando un espectrofotómetro UV-Vis durante 30 minutos. Se empleo una celda con dos electrodos, el ánodo fue el electrodo DSA elaborado y como cátodo un alambre de platino aplicando una corriente de 0.5 mA/cm^2 (Pérez y col., 2014).



Figura 14. Izq: celda utilizada para la electrolisis; Dcha: espectrofotómetro UV-Vis (Propia).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3 Caracterización fisicoquímica de las formulaciones electroforéticas.

Con el propósito de determinar y señalar la magnitud de la interacción repulsiva entre las partículas coloidales, es decir predecir la estabilidad de las suspensiones formuladas se analizaron los resultados de la caracterización fisicoquímica. En la

Figura 15 se muestran los resultados obtenidos de potencial zeta, tamaño de partícula y conductividad en función del pH.

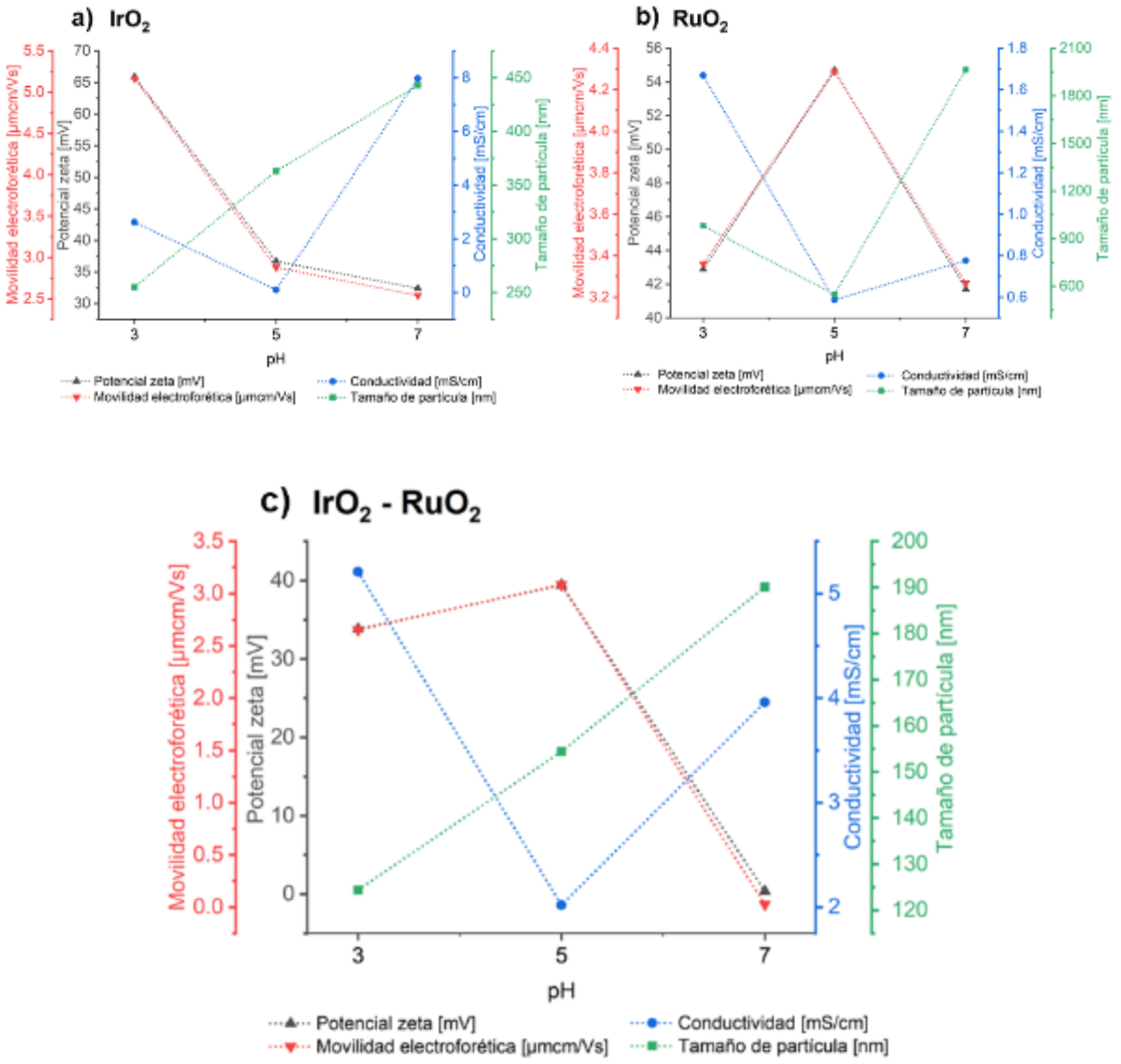


Figura 15. Caracterización fisicoquímica de las formulaciones electroforéticas: a) IrO2, b) RuO2, c) IrO2-RuO2.
(Propia)

Para la dispersión IrO_2 (Fig. 15 a) se observa que al incrementar el pH de 5 a 7 la potencial zeta y a su vez la movilidad electroforética disminuye de 65 mV a 35 mV, significa que disminuye la carga repulsiva de las partículas propiciando la baja estabilidad. Para la dispersión RuO_2 (Fig. 15 b) se observa que tanto en pH3 y pH7 el valor de potencial zeta baja ligeramente, no obstante, todos los valores se

consideran estables (>30mV). Para la dispersión IrO_2 – RuO_2 (Fig. 15 c) se observa que al incrementar el pH de 5 a 7 la potencial zeta disminuye a cero, anulando la carga repulsiva de las partículas.

En el Cuadro 10 se puede apreciar el resumen de las mejores condiciones de pH y movilidad electroforética para las dispersiones: a) IrO_2 se obtuvo a pH 3 las cargas eléctricas superficiales de partículas en suspensión más altas, con valores de potencial Z / movilidad electroforética de máximo 66 mV / 5.16 µmcm/Vs y un tamaño de partícula de 256 nm, (b) RuO_2 a pH 5 las cargas eléctricas superficiales de partículas en suspensión más altas, con valores de potencial Z / movilidad electroforética de máximo 55 mV / 3.3 µmcm/Vs y un tamaño de partícula de 610 nm y (c) IrO_2 – RuO_2 a pH 3 las cargas eléctricas superficiales de partículas en suspensión más altas, con valores de potencial Z / movilidad electroforética de máximo 34 mV / 2.7 µmcm/Vs y un tamaño de partícula de 125 nm.

Cuadro 10. Recopilación de mejores resultados de potencial Z (pZ), tamaño de partícula (TP) y conductividad (σ) en función del pH.
(Propio)

Dispersión de óxidos	**pH**	**pZ (mV)**	**TP (nm)**	**σ (mS/cm)**	**Mob (µmcm/Vs)**
IrO_2	3	66	256	2.2	5.16
RuO_2	5	55	610	0.6	3.3
IrO_2 – RuO_2	3	34	125	5.2	2.7

Los resultados indicaron la formación de dispersiones coloidales estables y el signo del potencial Z permitió inferir el tipo de migración electroforética de las partículas bajo la aplicación de un campo eléctrico. En este caso, los valores positivos se asociaron a la presencia de especies cargadas superficialmente, lo que favoreció la deposición de tipo catódico.

5.4 Análisis de la masa depositada de óxidos en las mallas de titanio.

Como se puede apreciar en la Figura 16, se obtuvo masa depositada utilizando todas las formulaciones y variaciones de condiciones. Esto tiene relación directa con los

valores de potencial zeta obtenidos, para el Ti | IrO_2 (Fig. 16 a) al incrementar el pH de 5 a 7 la masa depositada obtenida fue menor, debido a la baja estabilidad de las partículas; para el Ti | RuO_2 (Fig. 16 b) las tres condiciones de pH fue adecuada, mostrando masas depositadas muy variables y bajas; para el Ti | IrO_2-RuO_2 (Fig. 16 c) muestra masas depositadas entre 0.1 a 0.3 mg/cm^2, a pH 3 y 7.

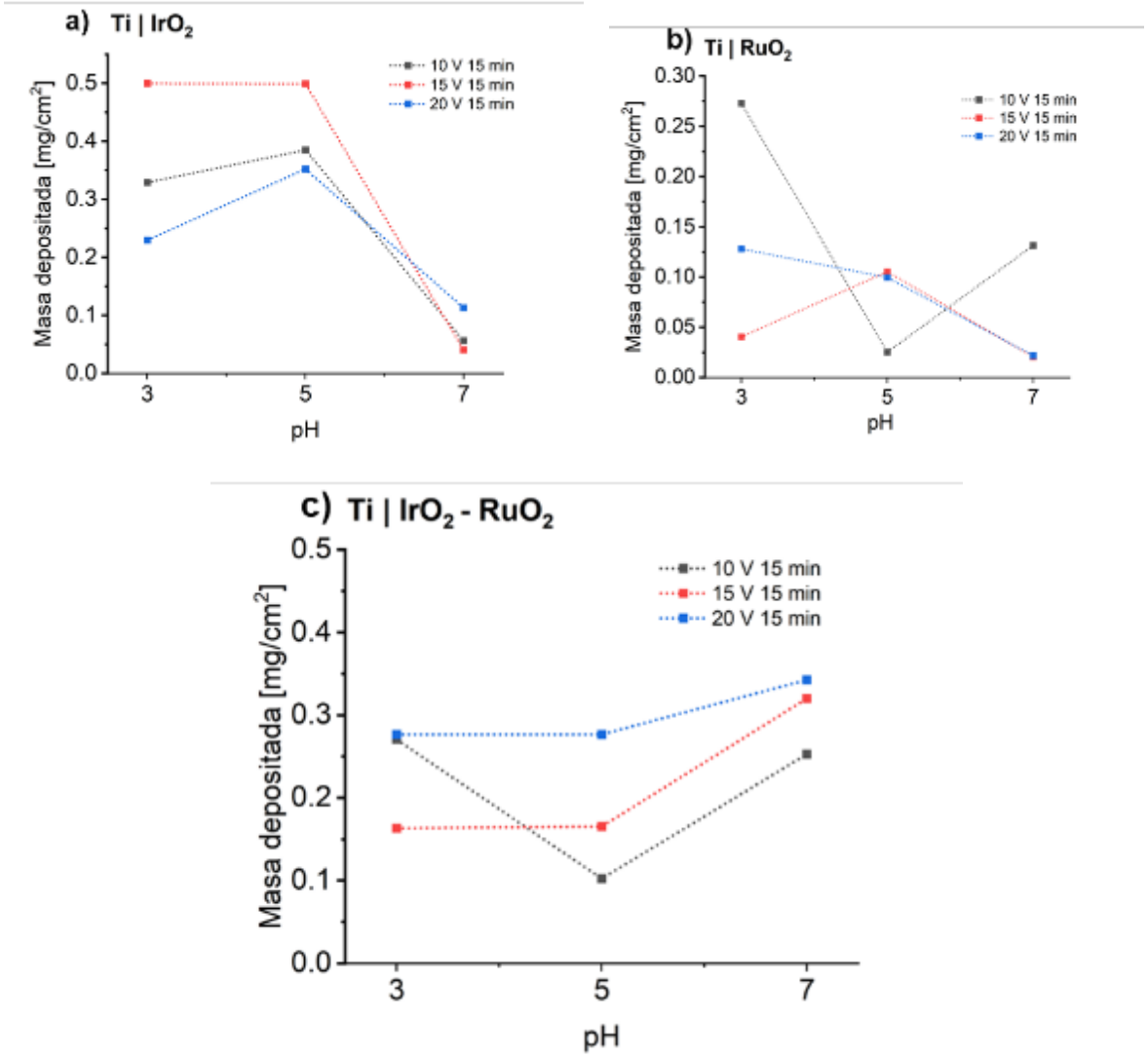


Figura 16. Masa depositada (mg/cm2) de a) Ti | IrO2, b) Ti | RuO2 y c) Ti | IrO2 – RuO2 a pH 3, 5, 7 y voltajes 10,15, 20.
(Propia).

Tras el análisis y la comparación de la masa depositada de las diversas dispersiones de óxidos metálicos individual y en mezcla se puede determinar cuáles son las condiciones más favorables de Depósito Electroforético (EPD) para obtener los DSA

más estables y funcionales. El Cuadro 11 muestra el resumen de las mejores condiciones de deposición electroforética para los óxidos de IrO_2, RuO_2 y la mezcla de IrO_2 – RuO_2, bajo las condiciones descritas de pH y voltaje aplicado para obtener las masas depositada indicadas.

Cuadro 11. Condiciones con mayor masa.
(Propio)

Dispersión de Óxidos	pH	Voltaje (V)	Masa depositada $(\frac{mg}{cm^2})$
Ti | IrO_2	3	15	0.5
Ti | RuO_2	3	10	0.28
Ti | IrO_2 – RuO_2	3	20	0.29

Con respecto a la formulación de interés Ti | IrO_2 – RuO_2, de manera complementaria se monitorizo la temperatura (Figura 17) de la dispersión durante la deposición electroforética (EPD) en los diversos pHs (3, 5, 7) y los diversos voltajes (10, 15, 20 V) aplicados. A pH 3, voltaje 10 y 15 V se observa el intervalo de temperatura más bajo, un ΔT de 3 grados aprox. durante la EPD, indicando una deposición mas controlada y estable termicamente.

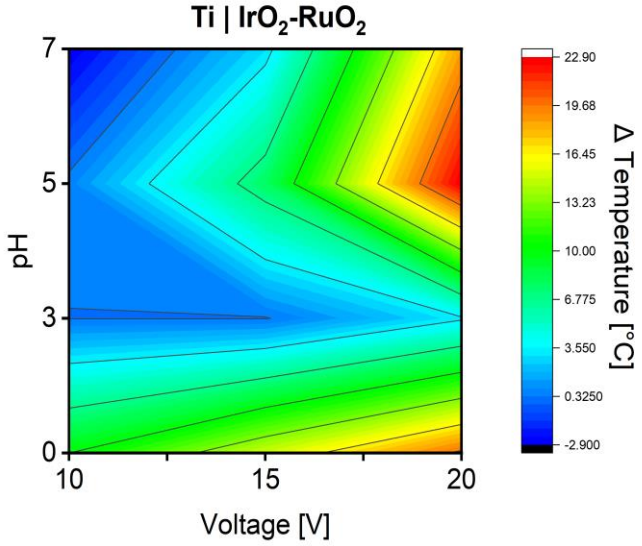


Figura 17. Diagrama de contornos de la variación de temperatura inicial y final durante la EPD de la dispersión IrO2 – RuO2.
(Propia)

5.5 Caracterización morfológica y composicional de los electrodos DSA.

Se utilizó SEM con la finalidad de obtener información superficial física de los electrodos y EDX para obtener información química.

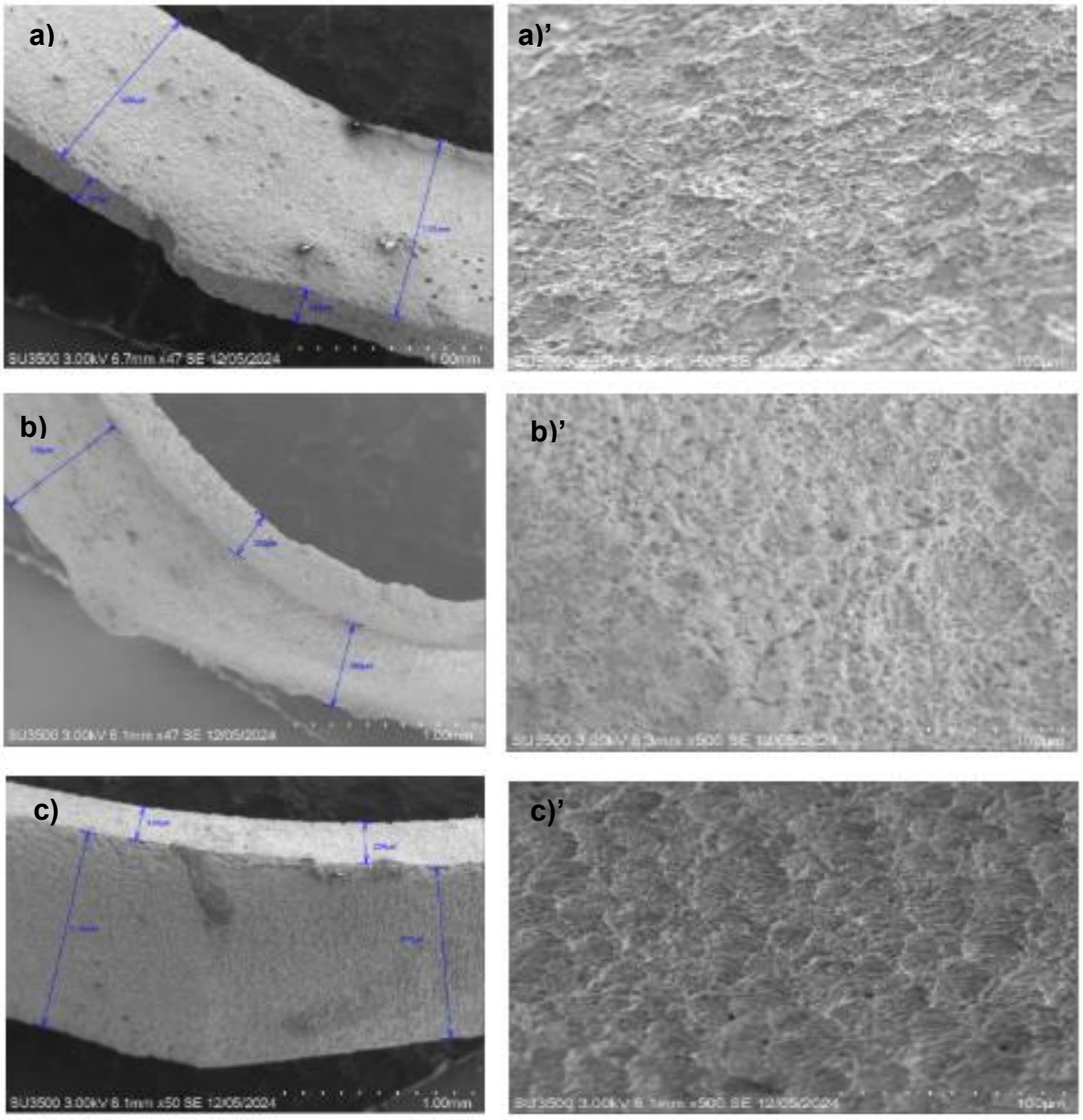


Figura 18. Imágenes SEM con aumento de 50X (a, b, c), 500X (a',b',c'); Ti (decapado)(a, a'), Ti | IrO2 (b,b'), y Ti | IrO2 – RuO2 (c,c').
(Propia)

Las micrografías de la Figura 18 permitieron analizar la evolución morfológica del sustrato de titanio tras ser tratado con el decapado y la posterior deposición de recubrimientos Ti | IrO_2 y Ti | IrO_2-RuO_2 a los aumentos 50X para visión general y 500X para analizar la morfología superficial.

En la imagen 50X (Fig. 18 a), la superficie del titanio presenta una morfología relativamente homogénea con presencia de irregularidades y defectos tipo picaduras y a mayor aumento 500X (a') se puede apreciar con mayor claridad las micro cavidades presentes que son sugerentes del tratamiento dado con la finalidad de generar sitios activos para la nucleación de los recubrimientos y eliminar la capa pasiva superficial.

En la imagen a 50X (Fig. 18 b) se analizó el recubrimiento de Ti | IrO_2 se visualizó una reducción notable de defectos y una capa continua de recubrimiento de IrO_2 respecto al Ti decapado; en la imagen a mayor aumento (b') se observó la superficie más homogénea y relativamente compacta lo cual sugirió una adecuada cobertura del sustrato mediante la deposición electroforética del IrO_2.

En la imagen a 50X (Fig. 18 c) se analizó el recubrimiento de Ti | IrO_2-RuO_2 mostrando una superficie más irregular en comparación con Ti | IrO_2 y al observar más a detalle en la imagen 500X (c') se identificó que el recubrimiento presento una morfología agrietada tipo mud crack, caracterizada por la formación de microgrietas distribuidas en la superficie, lo cual incrementa el área superficial efectiva del material.

El análisis SEM-EDX de la Figura 19 permitió evaluar tanto la morfología como la composición elemental del recubrimiento de IrO_2. La microestructura (a) presento una morfología un tanto rugosa, asociada a un incremento del área superficial activa, lo cual es determinante en el desempeño electroquímico del material. El mapeo elemental en superficie (b) evidencio una distribución heterogénea del IrO_2, identificando en (c) como elemento principal al iridio (Ir); este comportamiento es característico del proceso de nucleación heterogénea, donde las variaciones locales en la energía superficial y la distribución de corriente favorecen el crecimiento

selectivo del recubrimiento. Como resumen se muestra en (d) el espectro del análisis elemental EDX la presencia del Iridio depositado por EPD.

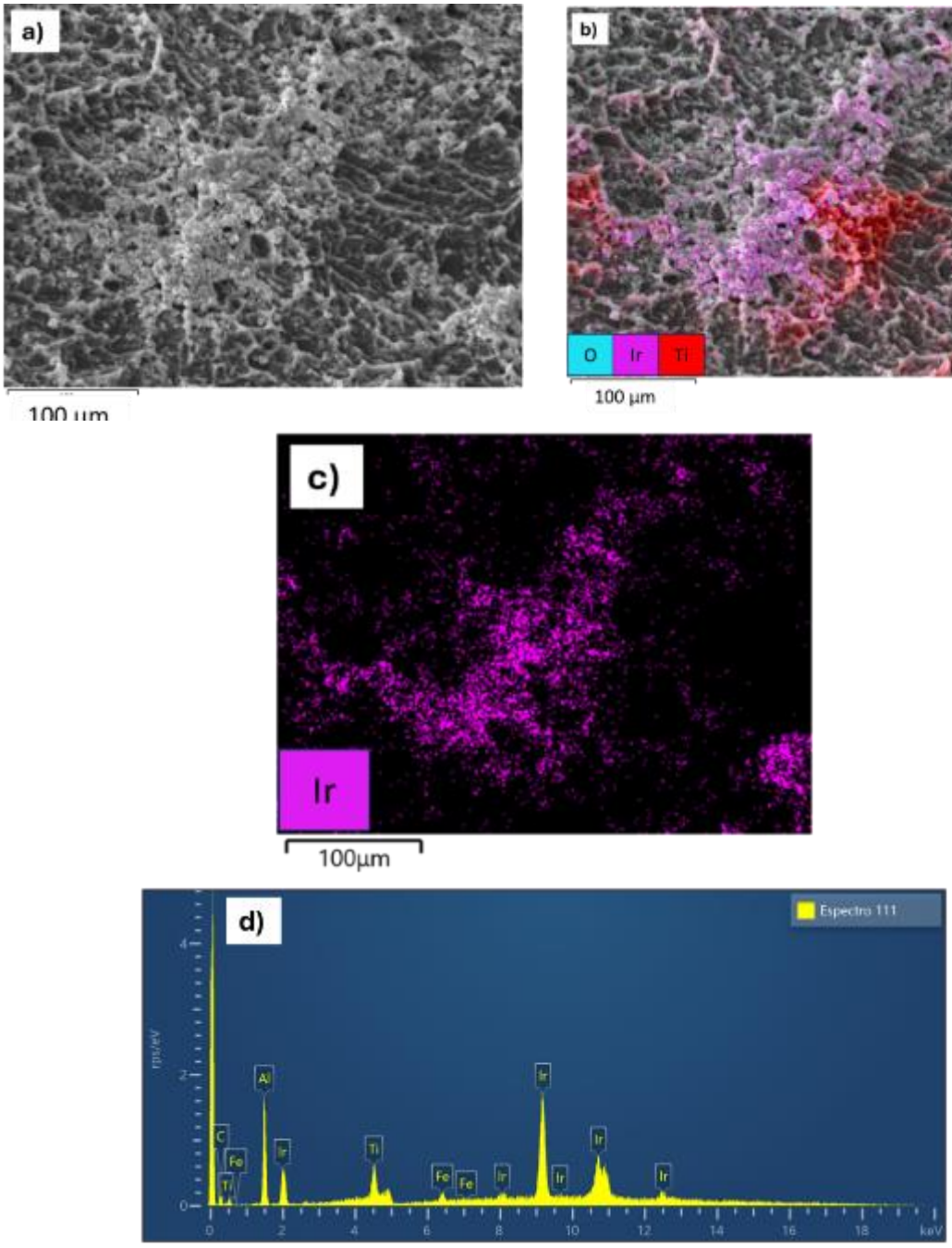


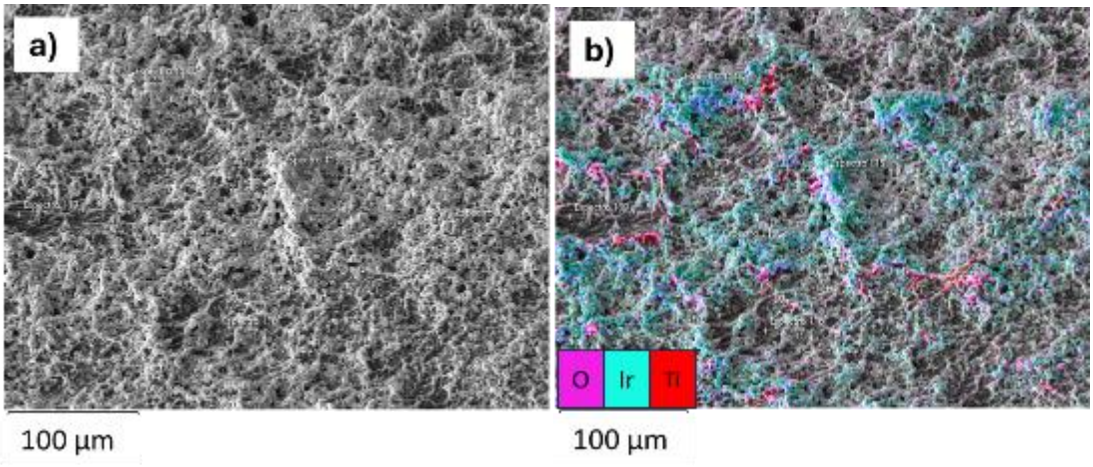
Figura 19. Ti | IrO2 a) imagen SEM, b) mapeo de la distribución de los elementos, c) mapeo del contenido de Ir y d) espectro del análisis elemental EDX. (Propia).

Con el Cuadro 12 se confirmó una alta concentración de Iridio (Ir) con un 71.67 % peso, junto con la presencia de oxígeno que respalda la formación de óxido de iridio; también se pudo detectar titanio este indico que el recubrimiento no es completamente continuo o presento un espesor limitado en ciertas zonas.

Cuadro 12. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | IrO2. (Propio)

Elemento	% Peso
C	7.91
O	15.31
Ti	2.54
Fe	2.57
Ir	71.67
Total	100

Una segunda muestra de depósito electroforético de IrO_2 se muestra en la Figura 20 en comparación con la figura previa, se observó un recubrimiento con una morfología rugosa (a), se muestra el mapeo elemental de oxígeno, iridio y titanio (b), el mapeo elemental en superficie evidencio una distribución heterogénea del Ir (c) y el resumen de la identificación elemental se muestra en (d) comprobando la detección del Iridio.



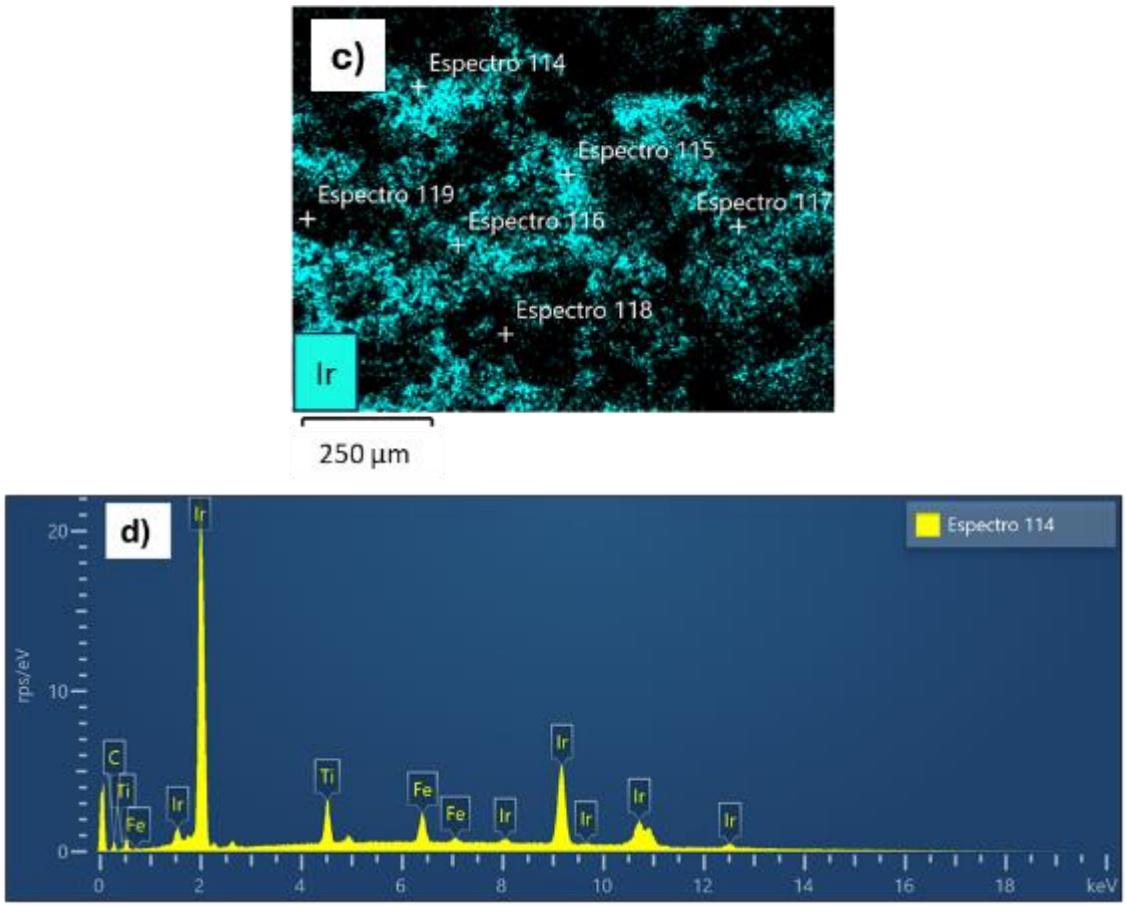


Figura 20. a) Segunda muestra de Ti | IrO2 a) imagen SEM, b) mapeo de la distribución de los elementos, c) mapeo del contenido de Ir y d) espectro del análisis elemental EDX.
(Propia).

La cuantificación elemental mostrada en el Cuadro 13 revelo un incremento en la concentración de IrO_2 (84.48%), lo que indico un depósito más uniforme del recubrimiento y una mayor cobertura del sustrato.

Cuadro 13. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | IrO2.
(Propio)

Elemento	%Peso
C	4.54
O	2.75
Ti	4.01
Fe	4.23
Ir	84.48
Total	100

La micrografía SEM de Ti | RuO_2 Figura 21 (a) presenta una morfología abierta y altamente rugosa, que generaron una superficie significativamente desarrollada; el mapeo elemental del Ru (b) sugirió ser uniforme, aunque de baja densidad y el espectro de la imagen (c) confirmo la presencia de los elementos Ti, Ru y O en el recubrimiento, destacando la alta intensidad de Titanio correspondiente al sustrato y la baja cobertura observada en el análisis morfológico.

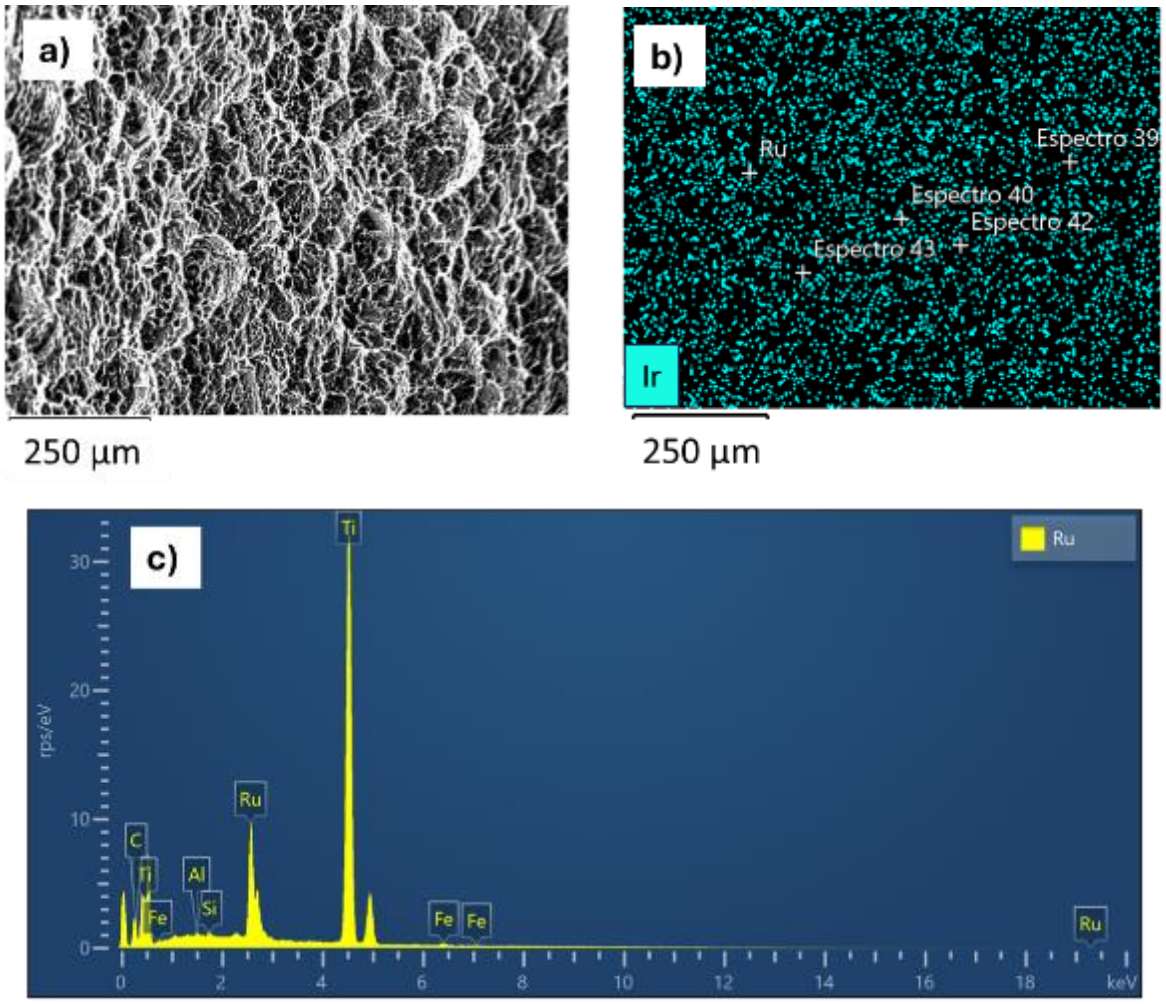


Figura 21. Microscopia electrónica de barrido de Ti | RuO2, (b) mapeo del contenido de Ir de la muestra y (c) análisis elemental EDX.
(propia)

En el Cuadro 14 se puedo apreciar una alta concentración de titanio 51.45 % peso, baja concentración de rutenio 8.02 % peso y presencia de oxígeno 35.85 % peso, lo que demuestra baja cantidad de IrO_2 depositado por EPD.

Cuadro 14. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | RuO2. (Propio)

Elemento	%Peso
C	3.66
O	35.85
Ti	51.45
Fe	1.03
Ru	8.02
Total	100

La morfología del sistema mixto Ti | IrO_2-RuO_2 se muestra en la Figura 22 (a) presento características intermedias entre los recubrimientos individuales, combinando regiones densas, rugosas y heterogéneas, con regiones compactas y otras más abiertas, lo que demuestra la coexistencia de ambos óxidos en la superficie; el mapeo elemental se muestra en (b), la identificación elemental del Rutenio se muestra en (c), y la identificación elemental del Iridio se muestra en (d) evidencio la presencia simultanea y distribución homogénea de los elementos principales, Ir y Ru, lo que demostró la deposición electroforética de ambos óxidos.

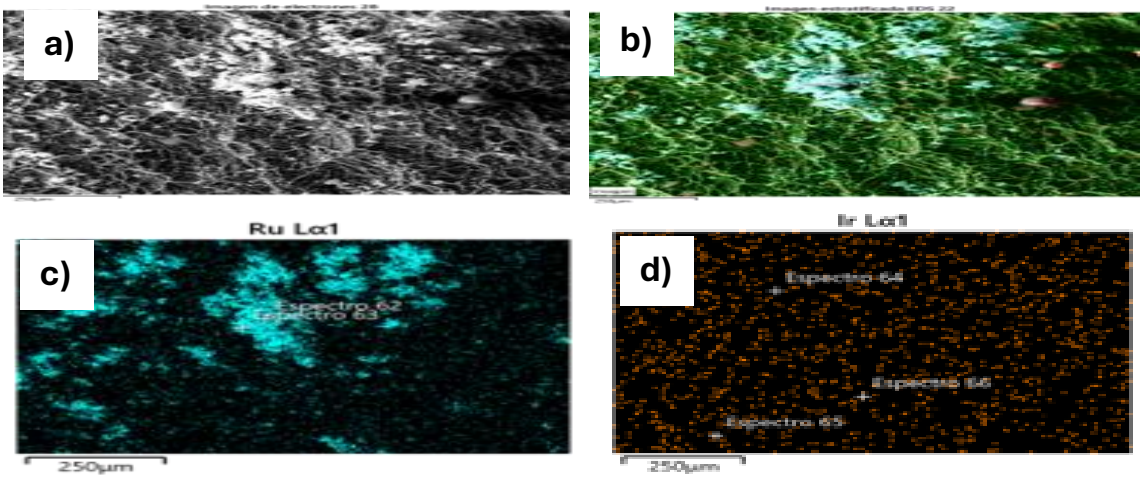


Figura 22. (a) microscopia electrónica de barrido de Ti | IrO2-RuO2, (b) mapeo del contenido de Ir y Ru de la muestra, (c) análisis elemental Ru y (d) análisis elemental de Ir. (propia).

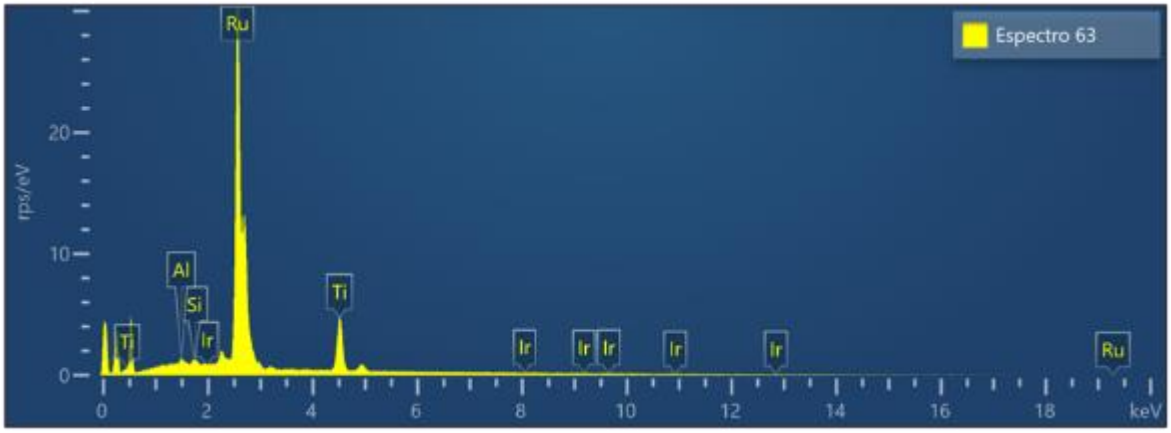


Figura 23. Análisis elemental EDX de Ti | IrO2-RuO2.

(Propia)

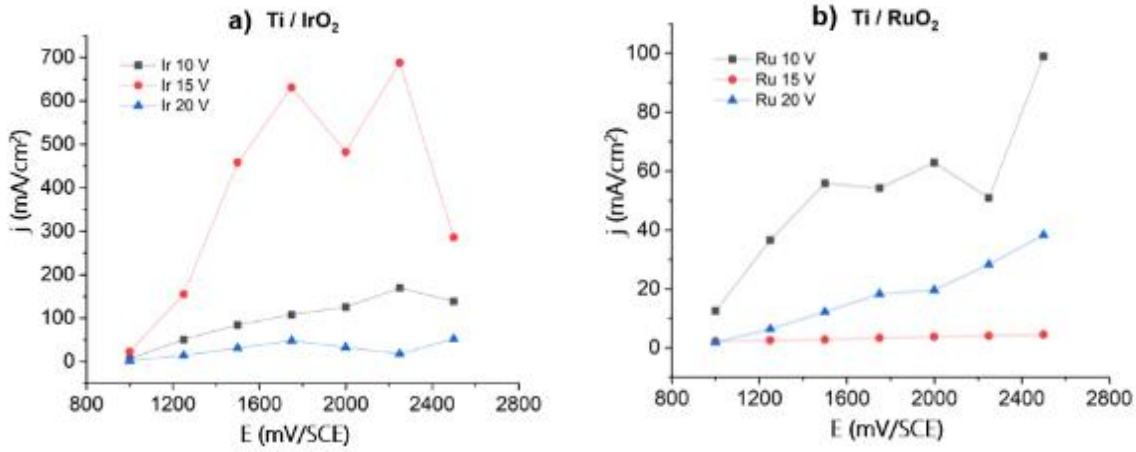
La distribución e intensidad de las señales del análisis elemental EDX de la Figura 23 indicaron una contribución mucho mayor del Ru, concordando con el análisis cuantitativo del Cuadro 15 sugiriendo que, en el sistema mixto obtenido, el rutenio constituyo la fase predominante del depósito Ru (60.41%), mientras que el Ir se encontró en menor proporción Ir (3.55%), posiblemente actuando como componente modificador de la microestructura y de las propiedades electroquímicas del recubrimiento. Las señales y cuantificación correspondientes a oxigeno de la Figura 23 y Cuadro 15 pudieron respaldar la formación de especies oxidadas.

Cuadro 15. Cuantificación elemental del depósito electroforético de Ti | RuO2.
(Propio)

Elemento	%Peso
C	4.21
O	23.77
Al	0.28
Si	0.52
Ti	7.26
Ru	60.41
Ir	3.55
Total	100

5.6 Caracterización electroquímica de los electrodos DSA.

En la Figura 24 se muestra la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores DSA desarrollados, a) Ti | IrO_2, b) Ti | RuO_2 y c) Ti | IrO_2-RuO_2. En las curvas de densidad de corriente, j (mA/cm^2) *vs.* potencial aplicado, E (mV/SCE) se muestra que para el Ti | IrO_2 (Fig. 23 a) las mejores condiciones de trabajo indicadas previamente en el Cuadro 11 fue de 15 V, muestra los valores de densidad de corriente más altos (hasta 650 mA/cm^2) en todo el intervalo de potencial (1000 mV/SCE a 2500 mV/SCE) indicando una alta actividad electrocatalítica en comparación con los resultados obtenidos para el Ti | RuO_2 (Fig. 24 b) observando que los valores de densidad de corriente obtenidos a 10 V disminuyeron notablemente, hasta 7 veces menos, indicando menor actividad. En el caso del Ti | IrO_2 – RuO_2 (Fig. 24 c) a 20 V los valores de densidad de corriente se encuentran por debajo de los 10 mA/cm^2, podría parecer el indicativo de una baja actividad electrocatalítica, no obstante, es posible visualizar claramente las dos pendientes: 1ra. Pendiente: es característica de la generación de los radicales ·OH en el intervalo de potencial (1000 a 1800 mV/SCE), mientras que la 2da. Pendiente: es característica de la generación de oxígeno en el intervalo de potencial de 2000 a 2500 mV/SCE. A través de esta última gráfica (Fig. 24 c) fue posible definir la densidad de corriente necesaria de 0.5 mA/cm^2 para generar los radicales OH durante la electrolisis que a continuación se describe.



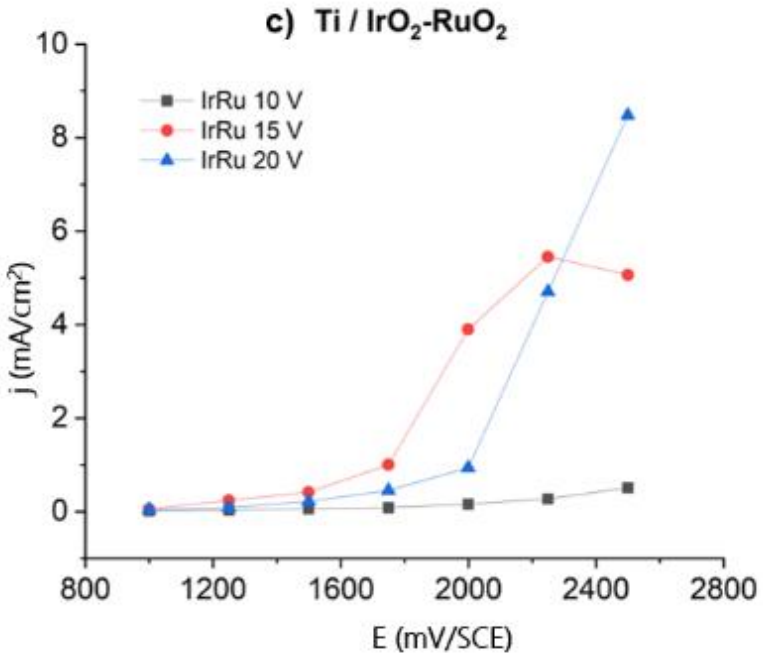


Figura 24. Curvas j vs E: a) Ti | IrO2, b) Ti | RuO2, c) Ti | IrO2-RuO2.
(Propia)

La actividad electrocatalítica de los electrodos Ti | IrO_2 – RuO_2 fue evaluada mediante la detección de la generación de radicales hidroxilos (·OH). Estos radicales pueden cuantificarse indirectamente utilizando el compuesto RNO (Fig. 25 izq) como sonda de identificación química, debido a su reacción selectiva con especies oxidantes, como los radicales ·OH, formando el compuesto RNO·OH (Fig. 25 dcha).

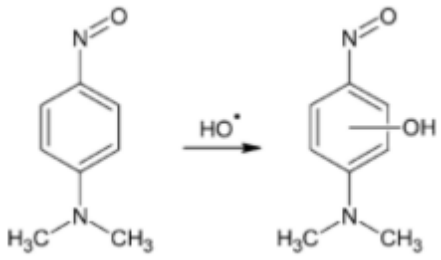


Figura 25. Izq: RNO, Dcha: RNO·OH.
(Propia).

A continuación, en la Figura 26 se muestra la curva de calibración construida a partir de la medición de absorbancia a diferentes concentraciones del compuesto RNO·OH.

Dicha curva fue utilizada para poder determinar la concentración final de la electrolisis realizada con el electrocatalizador DSA de Ti | IrO_2 – RuO_2 de 20 V.

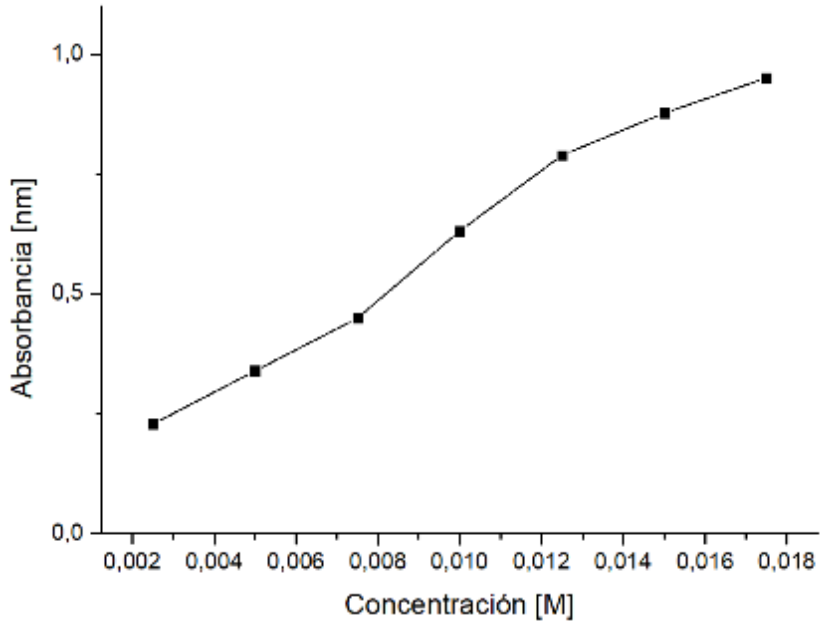


Figura 26. Curvas de calibración RNO.
(Propia).

La Figura 26 muestra los resultados obtenidos de la evaluación del electrocatalizador DSA de Ti | IrO_2 – RuO_2 de 20 V durante 30 min de electrolisis. Se observa una disminución gradual de la concentración del compuesto RNO·OH, identificado por absorbancia a 440 nm.

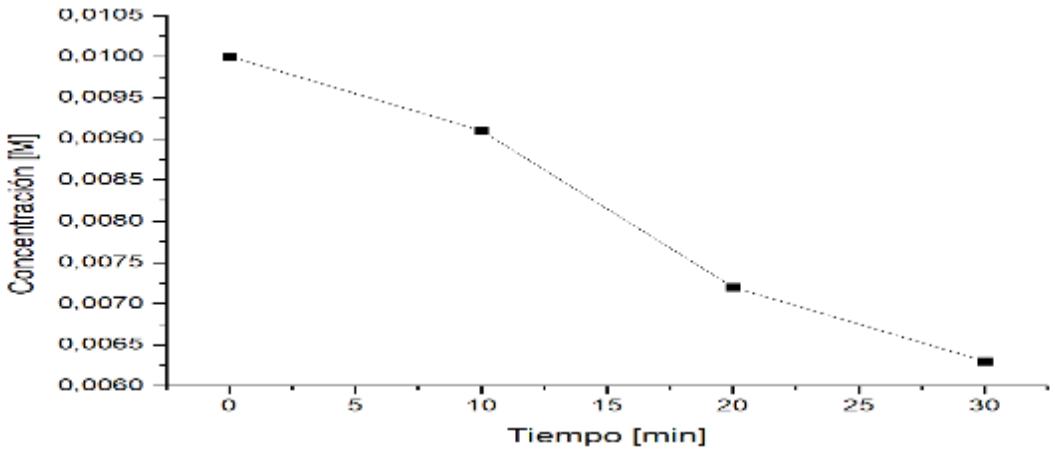


Figura 27. Curvas de calibración RNO.
(Propia).

En relación con la detección de los radicales ·OH, la disminución en la concentración de RNO·OH se utilizó como indicador de su formación, permitiendo así estimar la capacidad del electrocatalizador Ti | IrO_2 – RuO_2 de 20 V para generar especies reactivas de oxígeno (radicales hidroxilos) bajo las condiciones experimentales estudiadas. La Figura 28 muestra una eficiencia electrocatalítica del 38,65% para el electrocatalizador Ti | IrO_2 – RuO_2 en 30 min de electrolisis.

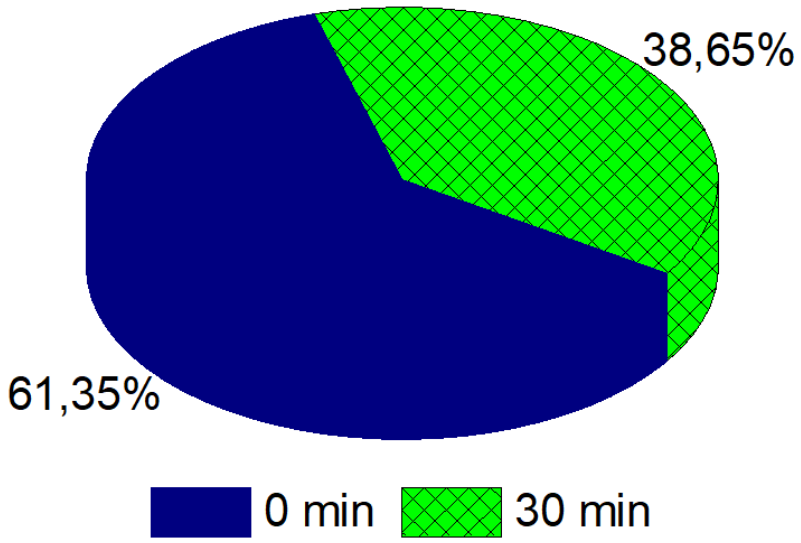


Figura 28. Eficiencia electrocatalítica del electrocatalizador Ti | IrO2 – RuO2. (Propia)

6 CONCLUSIONES

Durante el desarrollo y ejecución de la tesis fue posible fabricar, caracterizar y evaluar el funcionamiento de los electrocatalizadores de Ti | IrO_2, Ti | RuO_2 y Ti | IrO_2-RuO_2 fabricados por Deposición Electroforética (EPD) para el tratamiento de aguas, detallando las siguientes particularidades:

- La caracterización fisicoquímica de las suspensiones coloidales de IrO_2, RuO_2 y IrO_2-RuO_2 desarrolladas, permitió evaluar la estabilidad coloidal de las suspensiones y poder seleccionar las condiciones de trabajo. En concreto para la suspensión de IrO_2-RuO_2 fue posible determinar que las mejores condiciones para lograr una buena deposición electroforética fueron a pH3, donde las partículas coloidales de IrO_2 – RuO_2 tienen una alta carga eléctrica superficial de 34 mV, una buena movilidad electroforética de 2.7 μmcm/Vs, un tamaño de partícula que demuestra ser una suspensión coloidal sin aglomerados de 125 nm y finalmente una conductividad de 5.2 mS/cm.
- La evaluación de los parámetros de control de la técnica de Deposición Electroforética (EPD) para la fabricación de los electrodos DSA fue de gran interés para conocer el comportamiento del sistema empleando diferentes condiciones de trabajo (pH 3, 5, 7) y voltajes aplicados (10, 15, 20 V). Específicamente para la formulación IrO_2-RuO_2 se observó que la mayor masa depositada de 0.29 mg/cm^2 se obtuvo aplicando un voltaje constante de 20 V a pH3.
- Así mismo, la caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores DSA fabricados, demostró la deposición electroforética de los óxidos metálicos de IrO_2, RuO_2 y IrO_2-RuO_2 en los sustratos de titanio. La morfología de los depósitos fue analizada por SEM, mostrando una superficie amorfa y rugosa en comparación con el titanio decapado utilizado como referencia. Además, la identificación química elemental por EDX permitió demostrar la presencia de los elementos principales (Ir, Ru, O, Ti) en la superficie del sustrato, demostrando con éxito la deposición de los materiales de interés.
- La caracterización electroquímica los electrocatalizadores DSA desarrollados por EPD, permitió evaluar la ventana de potencial y densidad de corriente para así

seleccionar las mejores condiciones de trabajo del electrodo de interés Ti | IrO_2-RuO_2 (20 V). La 1ra. Pendiente de las curvas j vs E es característica de la generación de los radicales ·OH, identificada en el intervalo de potencial de 1000 a 1800 mV/SCE, donde fue posible definir 0.5 mA/cm^2 como la densidad de corriente óptima para la generación de los radicales OH durante la electrolisis.

- La evaluación de la funcionalidad de los electrocatalizadores DSA, se realizó a través de un método indirecto de análisis, siendo la detección de la generación de radicales ·OH los encargados de la reducción de nitratos presentes en el agua residual. Concretamente, la evaluación se realizó al electrodo de interés Ti | IrO_2-RuO_2 (pH3, 20 V, 15 min) determinando que la eficiencia electrocatalítica fue del 38,65% en 30 min de electrolisis.

7 BIBLIOGRAFÍA

Bartés, P., Tort-Martorell, A., Llabrés, X. G., Cintas, P., & Fernández, L. (2000). Control y mejora de la calidad.

Becerril Bravo, J. E. (2009). 3. Contaminantes emergentes (2009). Revista Digital Universitaria UNAM, 10, 5–6.

Beer, H. B. (1980). The Invention and Industrial Development of Metal Anodes 1.

Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., & Gumfekar, S. P. (2016). Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. In Chemical Engineering and Processing: Process Intensification (Vol. 109, pp. 178–189). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016.

Chávez-Valdez, A., & Boccaccini, A. R. (2012). Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods. Electrochimica Acta, 65, 70–89. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.015.

Correa-Lozano, B., Comninellis, C., & De Battisti, A. (1996). Service life of Ti/SnO_2 ± Sb_2O_5 anodes.

De la Cruz-González, N. (2013). Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados. www.tdx.cat.

Esteban Marina A. U., Pérez López, A (2001). water analysis-determination of total kjeldahl nitrogen in natural water, wastewater and treated wastewaters-test method.

Fan, N., Li, Z., Zhao, L., Wu, N., & Zhou, T. (2013). Electrochemical denitrification and kinetics study using Ti/IrO_2-TiO_2-RuO_2 as the anode and Cu/Zn as the cathode. Chemical Engineering Journal, 214, 83–90. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.026.

García Sandria, G. (2021). Síntesis y caracterización de DSAs empleando precursores metálicos no clorados y su aplicación para degradar tartrazina.

Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone: Science & Engineering, 9(4), 335–352. https://doi.org/10.1080/01919518708552148.

Gonzalez, Z., Filiatre, C., Buron, C. C., Sanchez-Herencia, A. J., & Ferrari, B. (2017). Electrophoretic Deposition of Ni $(OH)_2$ Nanoplatelets Modified by Polyelectrolyte

Multilayers: Study of the Coatings Formation in a Laminar Flow Cell. Journal of The Electrochemical Society, 164(7), D436–D444. https://doi.org/10.1149/2.0801707jes.

Guadarrama-Tejas, R. (2016). Contaminación del agua (Vol. 2). www.ecorfan.org/spain.

Hernando Ortega Natalia (2017). Estudio de la eliminación de Diclofenaco en aguas residuales mediante fotocatálisis heterogénea con TiO_2.

Janet Gil, M., María Soto, A., Iván Usma, J., & Darío Gutiérrez, O. (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments: Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos (Vol. 7, Issue 2).

Lacasa, E., Llanos, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2012). Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. Chemical Engineering Journal, 184, 66–71. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.090.

Montiel Palma, S. (2014). Identificación de zonas de contaminación por nitratos en el agua subterránea de la zona sur de la cuenca de México. Rev. Int. Contam. Ambien., 30(2), 149–165.

Montilla Jiménez, F. (2003). Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electródicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa.

Pelayo Torices, D. (2018). Procesos de Oxidación Avanzada: Avances recientes y tendencias futuras (Advanced oxidation processes: recent advances and future trends).

Peña Rodríguez Mayra & Barrera Díaz Carlos Eduardo (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua.

Pérez García, M. R. (2008). Tesis Maestría. Preparación, caracterización y utilización de electrodos catalizadores de evolución de oxígeno en una celda de electroflotación.

Pérez García, M. R. (2012). Tesis Doctorado. Preparación de electrocatalizadores de oxidación de agua para la producción de radicales ·OH y oxígeno por Depósito Electroforético (DEF).

Pérez, M. R., Oropeza, M. T., Nava, J. L., González, I., & Gradilla Martínez, I. (2008). Preparation and Evaluation of Electrocatalysts to Generate Oxygen Bubbles for the

Electroflotation Process. ECS Transactions, 15(1), 51–59. https://doi.org/10.1149/1.3046619.

Pérez García, M. R., López Pérez, P. A., Butrón Vargas, E. J., Talbot, J. B., Aguilar López, R., Oropeza Guzmán, M. T. (2014). Electrochemical Bleaching Process of N, N-dimethyl-p-nitrosoaniline (RNO) in DSA Electrocatalysts Fabricated by EPD. In Studies in Chemical Process Technology (SCPT) (Vol. 2). www.as-se.org/scpt.

Toledo Alejandro (2017). El agua en México y el mundo. Gaceta Ecológica, 64, 2–16.

Method 4500-NO3-, “Nitrogen-Nitrate”, Standard Methods for the Examination of wáter and Wastewater, American Public Health Association, Washington, DC 20005, 19th Edition., 1995, pp. 4-85 a 4-91.

Norma Mexicana. (2021). NMX-AA-099-SCFI-Water Analysis - Measurement of Nitrogen from Nitrites in Natural Waters, Wastewaters, Treated Wastewaters and Sea Waters – Test Method. 1–17.

8 ANEXOS

Figura 7. Dictamen del comité de bioética

