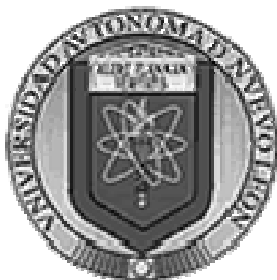


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN POSGRADO



**GENERACIÓN *IN SITU* DEL ION FERRATO [Fe (VI)] VÍA
FOTOCATALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA PARA LA DEGRADACIÓN
DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO**

Por:
Minerva Villanueva Rodríguez

**Como requisito parcial para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
con orientación en Química Analítica Ambiental**

Julio 2011

GENERACIÓN *IN SITU* DEL ION FERRATO [Fe (VI)] VÍA FOTOCATALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA PARA LA DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Aprobación de la tesis:

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez
Director de Tesis

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Co-director de Tesis

1er. Vocal

2do. Vocal

3er. Vocal.

Dra. Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Minerva Villanueva Rodríguez
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha: Julio-2011

Título de estudio: Generación *in situ* del ion ferrato [Fe (VI)] vía fotocatalítica y electroquímica para la degradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

Número de páginas: 108

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental

Área de estudio: Ciencias exactas

Propósito y método de estudio: El objetivo de este trabajo fue la formación *in situ* del ion ferrato [Fe (VI)] una especie altamente oxidante, para realizar mediante dos procesos catalíticos, la descomposición de un contaminante orgánico. Se seleccionó como modelo de contaminante a un herbicida ampliamente utilizado, el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), ya que los herbicidas y otros plaguicidas constituyen uno de los principales contaminantes del agua a nivel mundial.

El primer proceso aplicado fue la Fotocatálisis Heterogénea, utilizando como catalizador precursor del ferrato, un óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizado por sol-gel. En este método, la activación fotónica del catalizador generaría el ion ferrato (FeO_4^{2-}), el cual en combinación con los radicales hidroxilo (HO^\bullet) formados en el proceso fotocatalítico degradarían eficientemente el 2,4-D. Sin embargo, bajo las condiciones estudiadas sólo se dio el proceso radicalario sin la generación del ferrato.

El segundo proceso realizado fue la oxidación anódica en medio ácido usando como precursor del ferrato una sal ferrosa y utilizando un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) como ánodo y un electrodo de platino (Pt) como cátodo. En este proceso, el radical hidroxilo formado en el ánodo en conjunto con el ferrato electrogenerado creó un efecto favorable en la descomposición del herbicida.

Contribuciones y conclusiones: De acuerdo con los resultados, los catalizadores sintetizados resultaron fotocatalíticamente activos en la descomposición del 2,4-D; sin embargo, no se detectó el ion ferrato durante el proceso fotocatalítico bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Por otra parte, la formación *in situ* del ion ferrato por oxidación anódica usando un ánodo de DDB y trabajando en condiciones ácidas, se caracterizó electroquímicamente; encontrando que esta especie reactiva se descompone en Fe^{3+} y O_2 . Se llevó a cabo la determinación y cuantificación del ferrato generado. Por este método se concluyó que la aplicación de esta técnica favorece la descomposición del 2,4-D debido a la acción del radical hidroxilo y del ion ferrato electrogenerado *in situ*.

Actualmente la fotocatalisis heterogénea y la oxidación anódica son tratamientos ampliamente utilizados debido a su versatilidad y eficacia en el tratamiento de contaminantes. Sin embargo, en este trabajo sólo el método electroquímico permitió la generación y aplicación del ion ferrato para el tratamiento de un contaminante orgánico.

Firma del Director de Tesis _____

AGRADECIMIENTOS

A *Dios*, por permitirme vivir esta etapa, conocer personas tan valiosas y disfrutar de nuevos horizontes.

A mi familia por su apoyo incondicional en todo momento, a mis hermanos que siempre están a mi lado y con los que comparto tantos buenos momentos. A mi mamá que siempre encuentra las palabras correctas cuando las necesito y a mi papá por enseñarme a ver las cosas con humor.

A mis asesores, la Dra. Arcely Hernández, que es pilar importante en mi formación profesional y personal; y al Dr. Juan Manuel Peralta, quien me inició en el estudio de la electroquímica, uno de mis grandes retos en este proyecto.

A Juan Manuel Favela por su enorme paciencia conmigo, por escucharme, por su cariño y apoyo. Y por ayudarme a vencer mis temores.

A mis compañeros del laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental que siempre me hacen la vida más amena y divertida aún en momentos difíciles, especialmente a las muchachitas: Magis, Lulú, Nidia, Momis, Carmín, y Norma. Gracias también a Esther y Laura V.

A los doctores Enric Brillas y Carlos Sánchez por su gran y valiosa ayuda en la realización de este proyecto.

A mis amigos de la UB, en especial a Amado y Edgar por sus asesorías en electroquímica e Isaraín por sus observaciones en el desarrollo de este trabajo y a todos por su gran amistad en tierras lejanas, a Abdu, Sergi y Lucio.

A los doctores Ulrico López, Leonor Blanco, Blanca Nájera y Azael Martínez por sus valiosas observaciones en este proyecto.

A los programas e instituciones que me apoyaron y me otorgaron una beca en diferentes momentos durante el doctorado: CONACYT, Becas MAEC-AECID 2009-2010, Facultad de Ciencias Químicas de la UANL y al departamento de Intercambio Académico de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

A las Facultades de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, de la Universidad de Barcelona y de la Universidad de Alicante, por el acceso a las instalaciones y el uso de equipos y reactivos utilizados durante el desarrollo de la tesis.

DEDICATORIA

A mi familia querida, mi fuente de motivación, fuerza y alegría. Los quiero mucho, mucho y fuerte, fuerte...

*El fruto del silencio es la oración,
el fruto de la oración es la fe,
el fruto de la fe es el amor,
el fruto del amor es el servicio,
el fruto del servicio es la paz.*

Madre Teresa de Calcuta.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	3
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	5
1.2.1 Fotocatalizadores.....	7
1.3 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS AVANZADOS	9
1.3.1 Electrodo de DDB.....	9
1.4 FERRATO	10
1.4.1 Usos del ferrato.....	13
1.4.2 Producción de ferrato.....	14
1.4.3 Aplicación <i>in situ</i> del ferrato generado electroquímicamente.....	17
1.5 JUSTIFICACIÓN	18
1.6 HIPÓTESIS	20
1.7 OBJETIVO GENERAL	20
1.7.1 Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 2	21
MATERIALES Y MÉTODOS	21
2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES	21
2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	22
2.2.1 Análisis Térmico (ATG-ATD).....	22
2.2.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	23
2.2.3 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	24
2.2.4 Difracción de rayos X (DRX).....	24
2.2.5 Análisis textural.....	24
2.3 DEGRADACIÓN DEL 2,4-D POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	25
2.4 DETERMINACIÓN DE Fe (VI) DURANTE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO	27
2.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ION FERRATO	27
2.5.1 Voltamperometría Cíclica (VC).....	27
2.5.2 Voltamperometría Hidrodinámica.....	28
2.5.3 Microscopía Electroquímica de Barrido (MEQB).....	28
2.6 DETERMINACIÓN DEL ION FERRATO ELECTROGENERADO	30
2.6.1 Especiación de hierro.....	30
2.6.2 Variables en la electrogeneración del ion ferrato.....	31
2.7 DEGRADACIÓN DEL 2,4-D CON FERRATO ELECTROGENERADO	32
2.8 DEGRADACIÓN DEL 2,4-D CON K₂FeO₄	33
CAPÍTULO 3	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1 Caracterización de Catalizadores	35
3.1.1 Análisis Térmico (ATD-ATG).....	35
3.1.2 Difracción de rayos X en polvos (DRX).....	37

3.1.3.	Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	38
3.1.4.	Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	39
3.1.5.	Análisis textural.....	41
3.2.	Degradación de 2,4-D por Fotocatálisis Heterogénea	42
3.3.	Determinación de Fe (VI) a partir de TiO₂-Fe₂O₃	49
3.4.	Caracterización electroquímica del ion ferrato	51
3.4.1.	Voltamperometría Cíclica (VC)	51
3.4.2.	Voltamperometría Hidrodinámica	55
3.4.3.	Microscopía Electroquímica de Barrido	58
3.5.	Determinación del ion ferrato electrogenerado	63
3.6.	Degradación del 2,4-D con ferrato electrogenerado	68
3.7.	Degradación del 2,4-D con K₂FeO₄.....	82
<i>CAPÍTULO 4</i>		85
<i>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</i>		85
<i>REFERENCIAS</i>		88
<i>APÉNDICE A.....</i>		97
<i>APÉNDICE B.....</i>		100
<i>APÉNDICE C.....</i>		104
<i>ANEXO A.....</i>		105
<i>ANEXO B.....</i>		107
<i>ANEXO C.....</i>		108

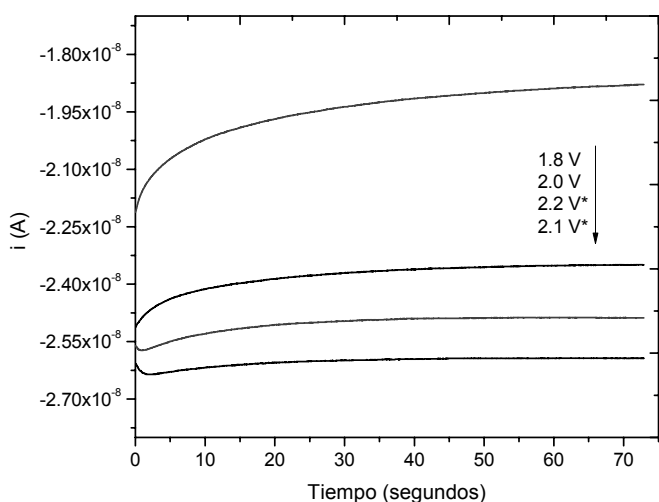
LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Potenciales de reducción de algunos agentes oxidantes usados en el tratamiento de agua potable y residual ⁵¹	11
Tabla 1.2. Algunos compuestos tratados mediante adición de sales de ferrato ^{51,52,54,62,65,66} ...	14
Tabla 2.1. Relación de las cantidades de reactivo empleadas para la preparación de los sólidos semiconductores.	21
Tabla 3.1. Valores de E_g experimentales de los diferentes catalizadores.....	41
Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de la reacción de degradación fotocatalítica de 2,4-D.	45
Tabla 3.3. Tabla de los resultados obtenidos en EDR.	58
Tabla 3.4. Valores de la corriente colectada en el sustrato de DDB y en el tip de Pt en el modo SG-TC, a partir de dos concentraciones diferentes de Fe^{2+}	62
Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de la eliminación del 2,4-D por electro-oxidación y electrogeneración de ferrato.....	71
Tabla 3.6. Intermediarios de la degradación de 2,4-D reportados en la literatura.	76
Tabla A.1. Disposición de residuos.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Posibles vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente.....	1
Figura 1.2. Estructura química del ácido 2,4- Diclorofenoxiacético.....	2
Figura 1.3. Mecanismo general de la fotocatalisis y la formación del par hueco/electrón en una partícula semiconductor.	6
Figura 1.4. Estructura del ion ferrato (FeO_4^{2-}).....	11
Figura 1.5. Distribución de las especies de Fe (VI) en solución acuosa.	13
Figura 1.6. Esquema general de posibles reacciones sobre $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para fotogenerar FeO_4^{2-} y radicales $\bullet\text{OH}$	19
Figura 2.1. Esquema del sistema para la síntesis de los semiconductores por vía sol-gel.	22
Figura 2.2. Esquema del sistema de degradación por fotocatalisis heterogénea.	26
Figura 2.3. Esquema del sistema de degradación electroquímica.	32
Figura 3.1 Polvos obtenidos por el método sol-gel. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% y c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1%.	35
Figura 3.2. Termograma de TiO_2 sintetizado por sol-gel a pH 3.....	36
Figura 3.3. Termogramas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.0% sintetizado vía sol-gel a pH 3.	36
Figura 3.4. Termogramas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% sintetizado vía sol-gel a pH 3.	37
Figura 3.5. Difractograma de los catalizadores sintetizados por vía sol-gel a pH 3.	38
Figura 3.6. Espectros FTIR de los xerogeles obtenidos por sol-gel.....	39
Figura 3.7. Espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente.	39
Figura 3.8. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de: a) TiO_2 Degussa, b) TiO_2 Sol-Gel, c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% y d) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1%.	40
Figura 3.9. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %.	42
Figura 3.10. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %.	42
Figura 3.11. Degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores. Concentración inicial 50 mg L^{-1} , 0.6 g L^{-1} de catalizador, radiación 365 nm de $800 \mu\text{W cm}^{-2}$. ■ TiO_2 , ● $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %, ▲ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %. Experimentos control: *Radiación UV, □ TiO_2 , ○ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %, Δ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %.	43
Figura 3.12. Remoción del carbono orgánico total en la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.	44
Figura 3.13. Cinética de la degradación de una solución de 2,4-D 50 mg L^{-1} mediante fotocatalisis heterogénea. (■) TiO_2 sol-gel, (○) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% y (▲) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.0%.	45
Figura 3.14. Formación de 2,4-diclorofenol durante la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.	46

Figura 3.15. Cromatograma de una muestra de degradación de 2,4-D por fotocatalisis heterogénea a 2 horas.	47
Figura 3.16. Formación de ácido fórmico durante la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.	48
Figura 3.17. Formación de ácido orgánico de tiempo de retención 6.15 minutos, con los diferentes catalizadores sintetizados.....	48
Figura 3.18. Ruta de degradación general propuesta durante la fotocatalisis de 2,4-D.	49
Figura 3.19. Espectros de absorción UV-Vis de las alícuotas cuando reaccionan con ABTS• a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 min) durante el proceso fotocatalítico empleando TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 0.5%.....	50
Figura 3.20. Voltamperometría Cíclica de FeSO ₄ 6 mM en HClO ₄ 0.1 M sobre un electrodo de DDB en placa a diferentes velocidades de barrido: (a) sin FeSO ₄ , (b) 10 mV s ⁻¹ , (c) 50 mV s ⁻¹ , (d) 100 mV s ⁻¹ , (e) 250 mV s ⁻¹ y (f) 500 mV s ⁻¹	52
Figura 3.21. Voltamperometría Cíclica de una sal de ferrato sobre un electrodo de DDB en placa a una velocidad de barrido de 100 mV s ⁻¹ . (a) Na ₂ SO ₄ 0.1M a pH 9, (b) K ₂ FeO ₄ 6 mM en Na ₂ SO ₄ 0.1M a pH 9.	53
Figura 3.22. Voltamperometría Cíclica de FeSO ₄ 0.5 mM en HClO ₄ 0.1 M sobre un electrodo de DDB de disco a diferentes velocidades de barrido: (a) 10 mV s ⁻¹ , (b) 50 mV s ⁻¹ , (c) 100 mV s ⁻¹ , (d) 250 mV s ⁻¹ y (e) 500 mV s ⁻¹	54
Figura 3.23. Representación bilogarítmica para la determinación del tipo de control en la formación del ion ferrato en la voltamperometría cíclica.....	55
Figura 3.24. Curvas de polarización de EDR con un electrodo de DDB en presencia de 0.5 mM de FeSO ₄ en medio acuoso de HClO ₄ 0.1 M, a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 10000 rpm y velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹	56
Figura 3.25. Representación de Koutechy – Levich para la formación de Fe (VI) sobre DDB-por EDR en presencia de 0.5, 1 y 2 mM de FeSO ₄ en H ₂ SO ₄ como electrolito soporte.	57
Figura 3.26. Representación de Koutechy – Levich para la formación de Fe (VI) sobre DDB-por EDR en presencia de 0.5, 1 y 2 mM de FeSO ₄ en HClO ₄ como electrolito soporte.	58
Figura 3.27. Curvas de MECB cuando el tip de platino se aproxima al electrodo sustrato de DDB en una solución de Fe ₂ (SO ₄) ₃ 3 mM en HClO ₄ 0.1 M. El potencial del tip se mantiene constante en 0.1 V vs. Ag/AgCl y el sustrato 2.05, 2.20 y 2.35 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de aproximación de 5 μm s ⁻¹	59
Figura 3.28. Corriente de reducción colectada en el tip de Pt a 0.1 V vs. Ag/AgCl. --- Recolección de Fe (III) a 1.3 V vs. Ag/AgCl y — Recolección de Fe (VI) a 2.2 Ag/AgCl vs. Ag/AgCl.	60



..... 62

Figura 3.30. Corriente de reducción colectada en el UME tip de Pt a 0.0 V vs. Ag/AgCl cuando se varía el potencial en el sustrato en el intervalo de formación del ferrato a partir de una solución 6 mM de Fe^{2+} 62

Figura 3.31. Esquema del proceso propuesto durante la electrogeneración del ion ferrato sobre un sustrato de DDB a partir de una solución de Fe^{2+} en medio ácido. 63

Figura 3.32. Cuantificación por la técnica ABTS de la concentración de Fe (VI) electrogenerada frente al tiempo de electrólisis en una solución 0.5 mM de FeSO_4 en HClO_4 0.1 M, usando una placa de DDB a diferente potencial (2.1, 2.5 y 2.9 V vs. Ag/AgCl). 64

Figura 3.33. Cuantificación espectrofotométrica del Fe (II), Fe (III) y Fe (VI) y la suma de éstos, a partir de diferentes concentraciones de FeSO_4 en H_2SO_4 0.05 M, sobre una placa de DDB cuando se aplica un potencial de 2.5 V vs. Ag/AgCl. A) 0.5, B) 1, C) 3.5 y D) 6 mM de FeSO_4 65

Figura 3.34. Cuantificación espectrofotométrica de Fe (VI) obtenida a partir de cuatro concentraciones diferentes de FeSO_4 (0.5, 1, 3.5 y 6 mM) en H_2SO_4 0.05 M, usando una placa de DDB como ánodo y aplicando un potencial de 2.5 V. 66

Figura 3.35. Cuantificación espectrofotométrica de Fe (VI) obtenida a partir de cuatro concentraciones diferentes de FeSO_4 (0.5, 1, 3.5 y 6 mM) en HClO_4 0.1 M, usando una placa de DDB y aplicando un potencial de 2.5 V. 67

Figura 3.36. Formación de H_2O_2 durante la electrólisis con electrodo de DDB. Sin hierro añadido: (■) 2.5 V, (●) 10 mA cm^{-2} , (▲) 50 mA cm^{-2} . Con Fe^{2+} 0.5 mM añadido: (□) 2.5 V, (○) 10 mA cm^{-2} , (△) 50 mA cm^{-2} 68

Figura 3.37. Voltamperogramas cíclicos consecutivos (4 ciclos) registrados para una solución con FeSO_4 0.5 mM y 2,4-D 50 mg L^{-1} en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de DDB de disco a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} 69

Figura 3.38. Eliminación de 2,4-D 50 mg L^{-1} mediante el ion ferrato electrogenerado aplicando un potencial de 2.5 V vs. Ag/AgCl, a partir de una sal ferrosa a diferentes concentraciones: (◇) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe^{2+} 0.5 mM, (○) Fe^{2+} 1.0 mM y (▲) Fe^{2+} 3.0 mM. 70

Figura 3.39. Cinética de la degradación de una solución de 2,4-D 50 mg L ⁻¹ mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe ²⁺ 0.5 mM, (○) Fe ²⁺ 1.0 mM, (▲) Fe ²⁺ 3.0 mM.	71
Figura 3.40. Remoción del Carbono Orgánico Total de una solución de 2,4-D 50 mg L ⁻¹ degradado mediante el ion ferrato eletrogenado a un potencial de 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) 0.5 mM, (○) 1.0 mM y (▲) 3.0 mM.	72
Figura 3.41. Evolución del 2,4-Diclorofenol generado durante la degradación del 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe ²⁺ 0.5 mM, (○) Fe ²⁺ 1.0 mM, (▲) Fe ²⁺ 3.0 mM.....	73
Figura 3.42. Evolución de los ácidos (A) maleico y (B) málico durante la eliminación del 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe ²⁺ 0.5 mM, (○) Fe ²⁺ 1.0 mM, (▲) Fe ²⁺ 3.0 mM.	74
Figura 3.43. Evolución de los ácidos (A) acético, (B) oxálico y (C) fórmico durante la eliminación del 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe ²⁺ 0.5 mM, (○) Fe ²⁺ 1.0 mM, (▲) Fe ²⁺ 3.0 mM.	75
Figura 3.44. Ruta de degradación propuesta del 2,4-D por ferrato electrogenerado en medio ácido.	76
Figura 3.45. Liberación de iones cloruro durante la eliminación de 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) 0.5 mM, (○) 1.0 mM y (▲) 3.0 mM.	78
Figura 3.46. Descenso de la concentración normalizada para una solución de 2,4-D 50 mg L ⁻¹ . (■, □) a potencial constante de 2.5 V y (▲, Δ) a j = 10 mA cm ⁻² y (●, ○) j = 50 mA cm ⁻² . (■, ▲, ●) Sin agregar hierro y (□, Δ, ○) agregando Fe ²⁺ 0.5 mM.	79
Figura 3.47. Descenso de la concentración normalizada para una solución de 2,4-D 50 mg L ⁻¹ . A potencial constante de 2.5 V y añadiendo (■) Fe ²⁺ 0.5 mM y (□) Fe ³⁺ 0.5 mM. A corriente constante de 10 mA cm ⁻² y añadiendo (▲) Fe ²⁺ 0.5 mM y (Δ) Fe ³⁺ 0.5 mM.	82
Figura 3.48. Descenso de la concentración normalizada de una solución 50 mg L ⁻¹ de 2,4-D tratada con K ₂ FeO ₄ . En buffer de fosfato y borato a pH 9.1, con una relación molar 1:1 (■) y 1:5 (○), y a pH 3.5 con una relación molar 1:1 (▲).	84
Figura A.1. Reacción de formación del complejo ferrostris-ortofenantrolina.....	95
Figura A.2. Espectro de absorción UV-Vis del complejo ferros tris orto-fenantrolina.95	
Figura A.3. Espectro de absorción UV-Vis del complejo monotiocianato [Fe(SCN) ²⁺]......	96
Figura A.4. Molécula de ABTS	97
Figura A.5. Espectro de absorción UV-Vis de ABTS (---) y del radical ABTS ^{•+} (—).....	97
Figura B.1. Imagen de Microscopio Electroquímico de Barrido. (A) Vista general de sistema de soporte y piezoeléctrico. (B) Vista del sistema de electrodos: sustrato, ultramicroelectrodo y electrodo de referencia.....	99

Figura B.2. Principios de operación en MEQB. A) Corriente en estado estacionario cuando el UME está situado a una distancia infinita del sustrato. B) Retroalimentación negativa cuando el UME se acerca a un sustrato aislante. C) Retroalimentación positiva cuando el UME se acerca a un sustrato conductor.....101

NOMENCLATURA

2,4-D	Ácido 2,4-Diclorofenoacético
2,4-DCF	2,4-diclorofenol
ABTS	Molécula de 2,2'azino bis(3,etilbenzotiazolina-6-sulfonato) de diamonio
ATG-ATD	Análisis térmico diferencial - Análisis termogravimétrico
Ag/AgCl	Plata/Cloruro de plata
BET	Brunauer Emmer Teller
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
(C ₄ H ₉)OH	Butanol
CLAR	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
DDB	Diamante Dopado con Boro
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
Eg	Banda de energía prohibida
F	Constante de Faraday
FeO ₄ ²⁻ /Fe(VI)	Ion ferrato
Fe(C ₅ H ₈ O ₂) ₃	Acetil acetato de hierro III
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
<i>hν</i>	Energía
K ₂ FeO ₄	Ferrato de potasio
L-H	Modelo de Langmiur-Hinshelwood
MEQB	Microscopía Electroquímica de Barrido
mg L ⁻¹	Miligramos por litro
M	Concentración molar
mM	Concentración milimolar
nm	Nanómetros
mL min ⁻¹	Mililitros por minuto
mV s ⁻¹	Milivolts por segundo
•OH	Radical hidroxilo
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
rad s ⁻¹	Radianes por segundo
rpm	Revoluciones por segundo
SG-TC	Sustrato generador – Tip Colector
TiO ₂	Dioxido de titanio
Ti(C ₄ H ₉) ₄	Butóxido de titanio
ton cm ⁻²	Toneladas por centímetro cuadrado
UME	Ultramicroelectrodo
V	Volt
VC	Voltamperometría Cíclica
μW cm ⁻²	Microwats por centímetro cuadrado

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Uno de los recursos más importantes a nivel mundial es el agua, el cual requiere especial atención debido a su inadecuada distribución y mal aprovechamiento. En México, aproximadamente el 77% de este recurso es empleado en la agricultura¹ y de acuerdo con datos obtenidos en la última década, sólo una quinta parte de las descargas residuales es tratada².

Por otra parte, el elevado incremento de la población exige la producción de una mayor cantidad de alimentos, con lo que se promueve el uso de productos agrícolas tales como fertilizantes y plaguicidas. Sin embargo, en ocasiones se tiene poco control sobre el uso y disposición de este tipo de compuestos, ocasionando así un problema ambiental. Durante la manufactura, transporte, aplicación y disposición final, los plaguicidas pueden entrar al ambiente y pasar por una serie de procesos como se muestra en la Figura 1.1³.

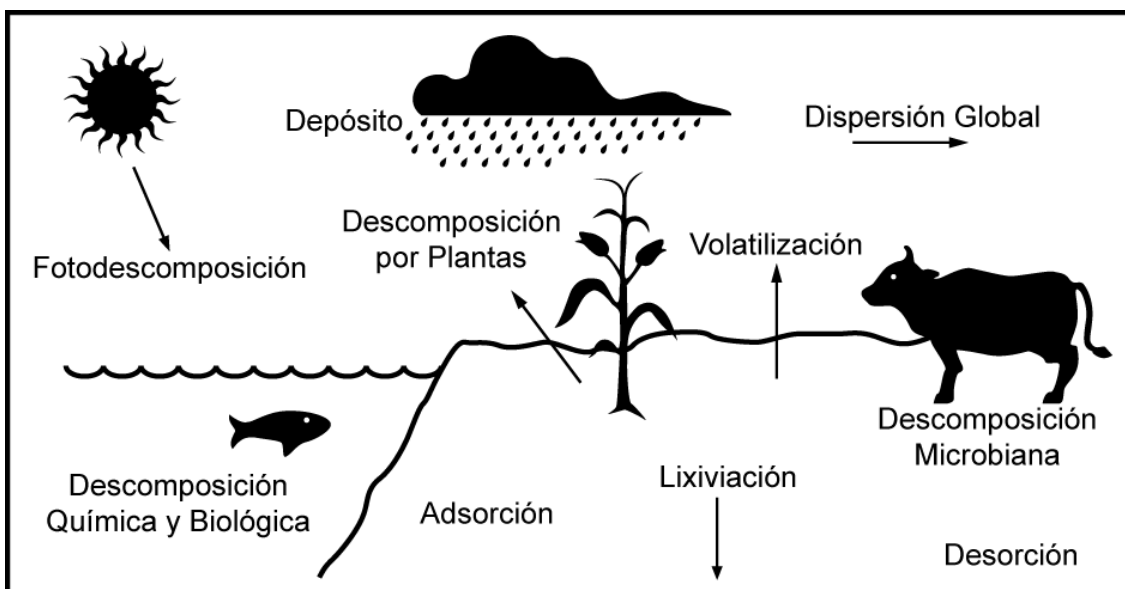


Figura 1.1 Posibles vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente³.

Dentro de los plaguicidas se encuentran los herbicidas, los cuales controlan el crecimiento de plantas indeseadas, uno de ellos es el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) cuya estructura se muestra en la Figura 1.2. Desde la aparición de este

herbicida en el mercado en 1946, ha sido ampliamente utilizado para el control de una serie de hierbas dicotiledóneas tales como diente de león, campanilla, anisillo, cadillo, erigerón del Canadá, plantas acuáticas como los lirios, entre otras especies. Se ha convertido así, en el tercer herbicida más utilizado en el norte de América y en el resto del mundo. Su uso se ha extendido a cultivos de trigo y pequeños granos como sorgo, maíz, arroz, caña de azúcar y soya, siendo también aplicado en terrenos no agrícolas como en áreas de recreo y jardines⁴.

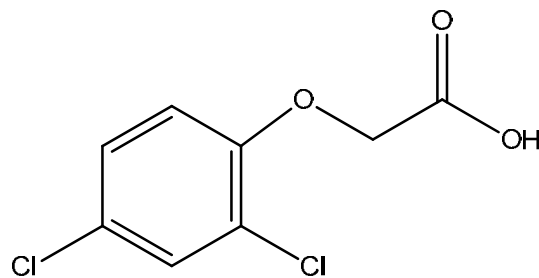


Figura 1.2. Estructura química del ácido 2,4- Diclorofenoxiacético

El herbicida 2,4-D presenta un bajo coeficiente de adsorción en el suelo, haciéndolo fácilmente lixiviable, y su presencia en mantos freáticos y cuerpos de agua puede causar problemas de salud tanto en seres humanos como en otros seres vivos debido a su toxicidad y posible efecto carcinogénico^{5,6}. Existen reportes que mencionan la pérdida de ganado bovino por problemas renales y hepáticos, a causa de intoxicaciones accidentales con el 2,4-D⁷, lo que no descarta la posibilidad de que se pueda encontrar este herbicida también en agua potable. Tanto la normativa nacional como extranjera consideran dentro de sus regulaciones a este compuesto con una concentración límite entre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y $70 \mu\text{g L}^{-1}$ ^{8,9}, por lo que su control en aguas residuales y potables resulta importante.

Actualmente se ha llevado a cabo una serie de procesos con el fin de reducir el impacto que contaminantes orgánicos como el 2,4-D causan al ambiente. El tratamiento de contaminantes comúnmente se realiza eliminándolos por métodos tradicionales tales como: adsorción con carbón activado u otros adsorbentes; oxidación térmica u oxidación química con reactivos tales como: permanganato de potasio, ozono y cloro. Sin embargo, estos tratamientos generan a su vez un residuo que en ocasiones resulta

tóxico como en el caso de la oxidación con cloro, el cual forma subproductos de desinfección¹⁰.

Otro tratamiento ampliamente utilizado es el microbiológico debido a que es uno de los más económicos. Sin embargo, para la degradación de un compuesto ligeramente tóxico como el 2,4-D, este tratamiento resulta poco efectivo, puesto que se han reportado periodos de aclimatación del microorganismo de más de cien días y la degradación se logra en un largo tiempo y con bajas concentraciones del herbicida^{11,12,13}.

Por lo anterior, se ha recurrido al empleo de diversas tecnologías como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) para la degradación del 2,4-D, los cuales se describirán en la siguiente sección.

Un método de degradación de contaminantes que no está incluido dentro de los PAO, es la oxidación con ferrato [Fe (VI)], el cual ha cobrado importancia gracias a su poder oxidante, versatilidad y que no produce residuos peligrosos. Sin embargo, no se ha probado en la degradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, ni tampoco se ha estudiado mucho en su aplicación *in situ* en compuestos orgánicos. Es por eso que en el presente trabajo se plantea su aplicación *in situ* en la degradación de este herbicida.

1.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los PAO se basan en la formación de especies altamente oxidantes, principalmente el radical hidroxilo (HO•), el cual es aprovechado para la degradación de contaminantes debido a su elevado poder oxidante ($E^{\circ} = 2.8 \text{ V vs. ENH}$). La acción de este radical produce cambios en la estructura del contaminante hasta su mineralización. Los radicales hidroxilo, pueden ser producidos en diversos procesos^{14,15}.

- a) Tecnologías basadas en radiación: UV/H₂O₂, UV_{vac}, UV/ultrasonido
- b) Tecnologías basadas en Ozono: O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/TiO₂
- c) Proceso Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)
- d) Fotocatálisis heterogénea

- e) Métodos electroquímicos de oxidación avanzada: electro-oxidación, electro-Fenton y fotoelectro-Fenton
- f) Tratamiento de PAO acoplados

Algunas de estas tecnologías han sido utilizadas en la eliminación de 2,4-D. Entre ellas se encuentra la aplicación de ozono y sus variantes como O_3/H_2O_2 los cuales han resultado en un 80% de degradación del 2,4-D en 8 horas ¹⁶ y mejora cuando se combina con fuentes de luz como $O_3/UV/Fe^{2+}$ ¹⁷ logrando una degradación del 100% en tan solo 12 minutos en muestras sintéticas. Por su parte, la combinación con radiación ionizante ¹⁸ mejora la degradación de 2,4-D en comparación con la ozonización¹⁹. A pesar de que se obtienen buenos resultados con la aplicación tanto de ozono como de radiación ionizante, esto puede elevar los costos de operación y el riesgo de manipulación.

El tratamiento Fenton combina el ion ferroso (Fe^{2+}) con peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo como se muestra en la Reacción 1.1. El proceso Fenton se ha utilizado en la degradación del 2,4-D y se ha demostrado que este proceso puede aumentar el porcentaje de degradación cuando se eleva la temperatura. El efecto de la temperatura fue demostrado por Lee y colaboradores²⁰ quienes obtuvieron un porcentaje de degradación del 2,4-D del 50 % en 110 min cuando la temperatura se mantuvo a 10 °C, mientras que a 50 °C, se alcanzó el mismo porcentaje en menos de 5 minutos. Por su parte, Bandala y colaboradores degradaron el 2,4-D en un 17, 59 y 95% en 48 min, trabajando a 20, 30 y 40 °C respectivamente²¹. En ambos trabajos, la relación molar de $Fe^{2+}:H_2O_2$ utilizada fue de 1:10.



Algunos trabajos forman *in situ* los reactivos participantes con procesos electroquímicos como la formación de Fe^{2+} usando un ánodo de hierro de sacrificio²² o por la electrogeneración de H_2O_2 por electro-Fenton y fotoelectro-Fenton²³; donde la producción de los reactivos Fenton y la degradación son dependientes de la corriente aplicada y logra degradar el herbicida en pocos minutos. La aplicación de ozono, por su parte es otra forma de generar H_2O_2 y en combinación con Fe^{2+} y luz UV puede también

mineralizar eficientemente al 2,4-D hasta un 93% en comparación con un 52% cuando solo se utiliza O_3 y Fe^{2+} ¹⁷.

Entre las reacciones similares al proceso Fenton, se ha descrito el uso de cobalto (Co) y peroximonosulfato (PMS) con una relación molar de 1:250 para la degradación de 100 mgL^{-1} de 2,4-D. Con este método se obtuvo una constante de velocidad de 0.045 min^{-1} , mientras que con Fenton se obtuvo 0.011 min^{-1} ²¹. Sin embargo, tanto en Fenton como en el método con cobalto, es importante evaluar el costo y la toxicidad de los reactivos utilizados para su aplicación en efluentes reales.

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La Fotocatálisis heterogénea, es una técnica perteneciente a los PAO, la cual fue desarrollada desde los años 70's. Es una técnica no selectiva que puede aplicarse para degradar compuestos orgánicos hasta su completa mineralización ²⁴.

El proceso fotocatalítico consiste básicamente en la activación de un semiconductor con fotones de la región ultravioleta o visible. En un semiconductor, los estados electrónicos no se encuentran solapados como ocurre en los metales, por lo que existe una región vacía de energía entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) llamada banda gap o banda de energía prohibida (E_g). Cuando la radiación aplicada al semiconductor posee una energía igual o mayor a la E_g , un electrón de la BV será promovido a la BC del semiconductor, formando así el par electrón-hueco como se observa en la Figura 1.3 ²⁵.

Figura 1.3. Mecanismo general de la fotocatalisis y la formación del par hueco/electrón en una partícula semiconductor.

Los huecos formados oxidan a las especies que se encuentren presentes en el medio y oxidan también al agua, produciendo así los radicales $\bullet\text{OH}$. Simultáneamente, los radicales hidroxilo promueven la oxidación de la materia orgánica a través de una sucesiva ruptura de sus enlaces hasta la formación de compuestos más simples como dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O); mientras que los heteroátomos en la estructura del contaminante como cloro, nitrógeno, o azufre pueden formar ácidos minerales como el ácido clorhídrico (HCl). Por otro lado, los electrones en la BC pueden promoverse a un aceptor de electrones como el oxígeno molecular para formar el radical superóxido o a un ion metálico para reducirlo ^{24,26}. Esto hace que la fotocatalisis heterogénea sea una técnica aplicable también a contaminantes inorgánicos.

Dentro de los factores que afectan el proceso fotocatalítico se encuentran los siguientes: naturaleza del catalizador, masa del catalizador, longitud de onda e intensidad de radiación, concentración del contaminante, diseño del reactor, pH del medio, oxígeno disuelto y la presencia de ciertos iones. Por lo que es importante encontrar las condiciones más adecuadas para cada contaminante y sistema de degradación.

Otro aspecto que hace de la fotocatalisis heterogénea un proceso ampliamente estudiado, son las ventajas que ofrece con respecto a tratamientos convencionales, tales como:

1. La posibilidad de utilizar energía solar como fuente de radiación para activar el catalizador.
2. Capacidad de convertir sustancias tóxicas en compuestos menos tóxicos o totalmente inocuos.
3. Logra degradar prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, e incluso mezclas complejas de contaminantes.
4. Es aplicable tanto a contaminantes en medio acuoso como en fase gaseosa.
5. Las condiciones de reacción son suaves y no es necesaria la aplicación de reactivos adicionales.
6. La formación de residuos secundarios tóxicos es mínima.
7. Es posible recuperar y reutilizar el catalizador, haciéndolo un proceso rentable²⁶.

En la degradación fotocatalítica del 2,4-D, se han obtenido resultados satisfactorios cuando se emplea el TiO_2 como catalizador tanto en suspensión como soportado utilizando radiación UV o radiación solar, con diferentes eficiencias de acuerdo con las condiciones de reacción^{27,28}. Estos trabajos utilizan TiO_2 o TiO_2 modificado y logran un porcentaje de degradación aproximadamente del 90% en menos de 3 horas. Algunos de estos trabajos emplean como fuentes de radiación la luz solar^{29,30} y otros usan el catalizador soportado^{31,32} lo cual reduce costos de energía y de operación.

De acuerdo con las necesidades y la finalidad del tratamiento se pueden hacer algunas modificaciones en el sistema de degradación como la combinación de procesos o modificación del catalizador. Entre los tratamientos combinados pueden señalarse la aplicación de ultrasonido, foto-Fenton, ozonización, tratamiento electroquímico, tratamiento biológico, membranas y adsorción física³³. Mientras que en la modificación del catalizador se espera mayor actividad catalítica o mejor respuesta con radiación de menor energía.

1.2.1 Fotocatalizadores

Entre los semiconductores más utilizados en fotocatalisis, se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2) debido a sus características como: no tóxico, insoluble, bajo costo y de alta actividad fotocatalítica. Sin embargo, su actividad con radiación visible²⁵.

Un catalizador se puede modificarse mediante sensibilización con un colorante, dopaje con ciertos metales de transición o por síntesis de óxidos mixtos, para favorecer su activación con radiación de mayor longitud de onda. Por otro lado, la deposición de algunos metales como el platino, modifican las propiedades superficiales del catalizador, mejorando así su actividad fotocatalítica²⁵.

Otro de los objetivos de la modificación es inhibir el proceso de recombinación del par electrón-hueco, ya que este proceso reduce la actividad fotocatalítica cuando entra en competencia con la transferencia de carga a las especies adsorbidas. Algunos metales de transición pueden actuar como trampas o aceptores de los electrones y huecos fotogenerados, separando las cargas y evitando así el proceso de recombinación.

Los metales de transición como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+} , se han empleado para inhibir el proceso de recombinación y modificar el valor de la banda de energía prohibida^{24 25 34}. Algunos óxidos mixtos como la combinación del TiO_2 con ZrO_2 , SnO_2 , MoO_3 , WO_3 , In_2O_3 y Nb_2O_5 ha mejorado la actividad catalítica, aunque algunos no son muy estables o resultan muy costosos³⁵. Se ha observado también que a bajos niveles de dopante (menos del 0.5%) el efecto es más favorable^{24,36,37} como se ha reportado con $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁸.

Algunas investigaciones recientes han considerado catalizadores modificados, obteniendo buenos resultados como en el caso del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ reportado por Rodríguez-González y col., que da lugar a una mayor velocidad de reacción en comparación con el TiO_2 sin modificar²⁸. También se han probado otros catalizadores como la ftalocianina de cobre en sílice³⁹ y capas de hidróxidos de Mg-Zn-Al ⁴⁰.

El método de síntesis por su lado, también juega un papel importante en la actividad del catalizador. El método sol-gel es uno de los más utilizados debido a su versatilidad y a las condiciones de preparación del catalizador, influyendo notablemente en las propiedades del catalizador. Este método involucra procesos físicos y químicos asociados con hidrólisis, polimerización, secado y densificación. Los materiales obtenidos por este método pueden ser aplicados con fines ópticos, químicos, electrónicos, mecánicos o biomédicos y poseen características como: grandes áreas superficiales, alta porosidad, películas delgadas y tamaños de partícula pequeños. Con

esta técnica es posible controlar una serie de variables tales como: pH, temperatura, tiempo de reacción y reactivos utilizados^{41,42}.

1.3. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS AVANZADOS

La oxidación anódica es otro tratamiento que ha sido aplicado a un gran número de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y ha sido probado con diferentes electrodos, con los cuales se obtienen diferentes resultados en la degradación y en eficiencia de corriente. El proceso se basa principalmente en la oxidación de los contaminantes por medio de los radicales hidroxilo formados por la oxidación anódica del agua.

En el estudio de Quan y col., se utilizó un electrodo de platino (Pt) dopado con TiO₂/Ti para aprovechar el proceso fotocatalítico y mejorar la degradación de 2,4-D⁴³. Sin embargo, uno de los principales problemas observados en la mayoría de los electrodos es la disminución de la actividad causada por la evolución de O₂ y la formación de películas sobre la superficie del electrodo. Una alternativa para la resolución de estos inconvenientes es el uso de los electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB)⁴⁴.

1.3.1. Electrodo de DDB

Los electrodos de DDB son fabricados sobre sustratos de titanio o silicio mediante la técnica de deposición de vapor químico en filamento caliente. El filamento se calienta hasta 2560 °C y el sustrato a 850 °C haciendo pasar metano y trimetilboro hasta obtener una película delgada⁴⁵. Estos electrodos poseen las siguientes ventajas con respecto a electrodos comunes tales como^{45,46,47}:

- Gran resistencia a la corrosión, lo que los hace química y electroquímicamente estables.
- Amplia ventana de potencial capaz de producir radicales hidroxilo con alta eficiencia.
- Tienen un elevado sobrepotencial para la electrolisis del agua y la evolución del O₂.

- Dan lugar a elevadas eficiencias de corriente en muchos procesos oxidativos.
- Tienen una superficie inerte, con propiedades de baja adsorción, autolimpiable y resistentes a la desactivación.
- Se considera un electrodo no activo, en el que la oxidación de compuestos orgánicos y la evolución de oxígeno se lleva a cabo vía la formación de radicales hidroxilo.
- Durante y al final del tratamiento, no liberan residuos peligrosos como los electrodos de PbO₂.

El electrodo de DDB ha sido utilizado en la electro-oxidación de 2,4-D y otros herbicidas similares con un porcentaje de eliminación de Carbono Orgánico Total (COT) mayor al 50% y eficiencias de corriente hasta de 16% cuando se aplican densidades de corriente desde 30 mA cm⁻² ⁴⁸. Otra investigación demuestra el uso del electrodo de DDB en combinación con microondas, mejorando la degradación del 2,4-D de un 60 a más del 90 % en 3 horas⁴⁴.

Por otra parte, estos electrodos tienen la capacidad de electrosintetizar algunos compuestos orgánicos y otros altamente oxidantes como peroxodisulfatos, peroxodifosfatos y percarbonatos^{49,50}.

1.4. FERRATO

Los estados de oxidación más conocidos del hierro son Fe²⁺ y Fe³⁺; aunque este metal de transición puede formar especies más oxidadas, de las cuales la más común es el estado de oxidación 6+ ó FeO₄²⁻ designado también como Fe (VI), que en forma de sal presenta una coloración púrpura.

El ion ferrato (FeO₄²⁻) o Fe (VI) es una especie que ha recibido gran atención como un novedoso agente oxidante, ya que no produce compuestos tóxicos que puedan afectar el medio ambiente. El ion ferrato posee un potencial de reducción de 0.7 V vs. ENH en medio alcalino y 2.2 V vs. ENH en medio ácido, el cual es un valor mayor que el de otros desinfectantes comunes como el ozono o el peróxido de hidrógeno ^{51,52} tal como se aprecia en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Potenciales de reducción de algunos agentes oxidantes usados en el tratamiento de agua potable y residual^{51, 53}.

Oxidante/Desinfectante	Reacción (o símbolo)	E° (V)
Flúor	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	3.03
Radical hidroxilo	HO^\bullet	2.80
Ferrato	(ácido) $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \leftrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
	(básico) $FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$	0.72
Ozono	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.77
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.67
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.50
Hipoclorito	$HClO + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1.48
Perclorato	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow Cl^- + 4H_2O$	1.38
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.35
Oxígeno disuelto	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.23
Dióxido de cloro	$ClO_2(aq) + 2e^- \leftrightarrow ClO_2^-$	0.95

El Fe (VI) es una especie tetraédrica que posee una estructura con cuatro enlaces covalentes equivalentes como se observa en la Figura 1.4 ^{54,55}. En el tratamiento de contaminantes en agua, es considerado como un agente amigable con el ambiente, puesto que no se reporta generación de residuos peligrosos como sucede con los subproductos derivados del tratamiento con cloro ^{51,56}.

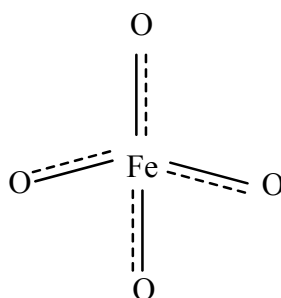


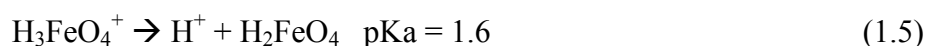
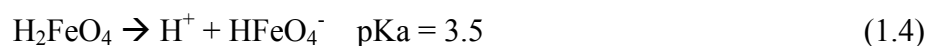
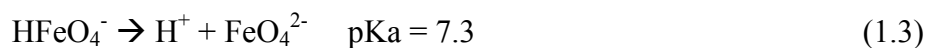
Figura 1.4. Estructura del ion ferrato (FeO_4^{2-})

Frecuentemente, el tratamiento del agua con ferrato, requiere la adición directa de sales como K_2FeO_4 o $BaFeO_4$ ⁵⁶. La cantidad de ferrato y condiciones de reacción deben considerar el tipo de contaminante, concentración de contaminante y pH. Comúnmente, las soluciones de ferrato tienden a precipitar en pocos minutos en forma de Fe^{3+} debido a su inestabilidad (Reacción 1.2), aunque esto se puede reducir trabajando en medios alcalinos, así como también con la presencia de ciertos iones como hidroxilo, cloruro y nitrato. Algunos medios amortiguadores de pH de borato y fosfato también previenen la descomposición de este ion y la precipitación de Fe^{3+} . Se sabe también que soluciones de concentración mayor a 0.025M de esta especie son poco estables^{53,55,57}.



En la degradación de contaminantes, el porcentaje de oxidación depende de factores como la relación molar entre ferrato y contaminante, el pH y tipo de contaminante. Comúnmente, es necesario añadir una proporción desde 3:1 a 5:1 (ferrato:contaminante) para lograr una degradación eficiente^{51,54}.

Se han observado mejores resultados conforme disminuye el valor de pH, lo que puede ser explicado por el elevado potencial de reducción del ferrato en medio ácido y la reactividad de sus especies protonadas, independientemente de la estabilidad del reactivo en solución. Algunos autores reportan una especie protonada a pH menor de 7 (Reacción 1.3), la cual posee mayor actividad que la especie no protonada sobre algunas moléculas orgánicas^{58,59,60}. Se ha mencionado además la existencia de otras especies protonadas de ferrato (Reacciones 1.4 y 1.5) cuya proporción se muestra en la Figura 1.5. Sin embargo, poco se sabe sobre su reactividad relativa^{55,59}.



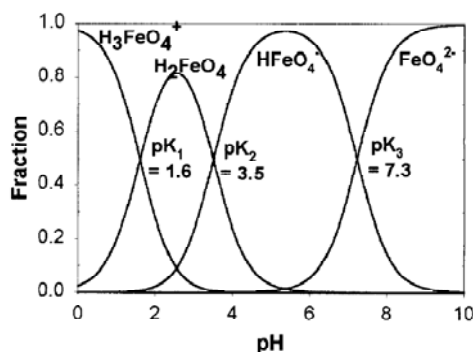


Figura 1.5. Distribución de las especies de Fe (VI) en solución acuosa.

1.4.1. Usos del ferrato

Entre las aplicaciones más comunes del ferrato se encuentran: su uso como un agente oxidante y coagulante en procesos de tratamiento de aguas residuales, como adsorbente de metales pesados, como electrolito en baterías, como agente oxidante en reacciones de síntesis orgánica y como una fuente de especie supervalente con aplicaciones potenciales en otras áreas como en química orgánica o química analítica^{51,52}.

La versatilidad del ferrato, permite combinar sus propiedades de oxidante y coagulante para el tratamiento de aguas residuales. Se han reportado investigaciones de degradación de contaminantes emergentes como productos farmacéuticos, mostrando también la capacidad del ferrato como un agente coagulante en la remoción de fosfato⁵⁸. El mismo método se aplica también a metales pesados como el arsénico, cuya presencia en efluentes es peligrosa⁶⁰. Un estudio similar aprovecha su poder de oxidación sobre el cianuro y la coagulación de metales pesados⁶¹.

Algunos agentes patógenos como *E. coli*, *Pseudomonas* y algunos virus también pueden ser inactivados por la presencia de ferrato, por lo que se han realizado esfuerzos para la desinfección del agua mediante la adición de esta especie oxidante, además de ser de utilidad después del tratamiento secundario para eliminar restos de microorganismos⁶². Algunos de estos estudios reportan también un mayor poder de desinfección en comparación con agentes como cloro o bromo⁵³.

La aplicación del ferrato mejora también las características organolépticas del agua como la remoción de color y turbidez y el olor generado por algunos compuestos⁵⁹.

También se ha observado que los valores algunos parámetros del agua como DBO y DQO pueden también ser reducidos con la adición de sales de ferrato. Un resumen de los usos del ferrato se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Algunos compuestos tratados mediante adición de sales de ferrato^{51,52,54,62,65,66}

Naturaleza del contaminante	Agentes contaminantes reportados
<i>Compuestos orgánicos</i>	Alcohol, Sulfuros alifáticos, Aminoácidos, Compuestos carboxílicos, Compuestos nitrogenados, Tiourea, Disruptores endócrinos, Ácidos húmicos y fúlvicos, Antibióticos de sulfonamida, Fenol y compuestos relacionados
<i>Compuestos inorgánicos</i>	Cianuro, Amonio, Hidroxilaminas, Sulfuro de hidrógeno, Metales (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , y Hg^{2+} , As^{3+}), Ácido nitriloacético
<i>Microorganismos</i>	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia coli</i> , Colifago f2, Virus Q β

El ion ferrato ha comenzado a probarse en combinación con otras técnicas como la fotocatalisis heterogénea para crear un efecto sinérgico en la degradación de especies orgánicas, logrando una degradación casi 4 veces más eficiente que con los procesos individuales^{63,64}

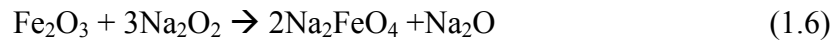
Para la mayoría de estos trabajos, la sal de ferrato^{65,66} se sintetizó químicamente como se describe en la siguiente sección.

1.4.2. Producción de ferrato

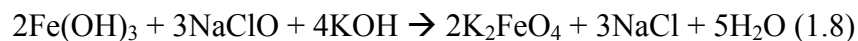
Existen una serie de métodos para la producción de ferrato, entre los que destacan la oxidación en seco, oxidación húmeda y métodos electroquímicos.

Oxidación en seco. El principio básico es la oxidación y calentamiento del óxido férrico con peróxido de sodio o potasio a altas temperaturas (hasta 800 °C) con flujo de

oxígeno (Reacción 1.6). Una de las principales desventajas de este método es que si no se controla la temperatura puede causar detonaciones, se favorece la descomposición del mismo ferrato generado y se elevan los costos de energía que implican el calentamiento.



Oxidación húmeda. Ocurre mediante la oxidación de una sal férrica como FeCl_3 o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ en condiciones alcalinas usando como agente oxidante cloro o hipoclorito como se representa en las siguientes Reacciones 1.7 y 1.8 ^{52,53}:



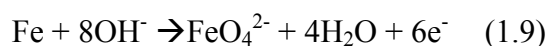
En muchas investigaciones se sigue el procedimiento reportado por Thompson⁶⁷ o mediante la técnica descrita por Audette y Quail⁶⁸. A pesar de obtener grados de pureza altos (> 90 %) por esta vía, los porcentajes de recuperación son bajos (aproximadamente 15%) ^{53,50,65} y el rendimiento depende del método de preparación, la pureza de los reactivos y condiciones estrictas de preparación.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, la síntesis de las sales de ferrato para el tratamiento de contaminantes requieren de procesos laboriosos y costosos, además de del uso de compuestos corrosivos como el hipoclorito, por lo que se han desarrollado procedimientos electroquímicos.

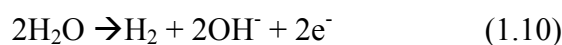
Electrosíntesis. Existen dos rutas principales de síntesis: síntesis electroquímica directa con un ánodo de hierro de sacrificio y la síntesis electroquímica con un electrodo inerte en una solución de hierro.

a) Electrosíntesis con ánodo de hierro. Este proceso se lleva a cabo a través de la oxidación anódica con un ánodo de sacrificio de hierro o una aleación, usando un electrolito de NaOH o KOH hasta oxidarse a Na_2FeO_4 o K_2FeO_4 de acuerdo con las Reacciones 1.9 y 1.10 ⁶⁹.

Reacción en el ánodo



Reacción en el cátodo



La formación del ferrato por este método depende fuertemente de la densidad de corriente aplicada, el tipo de electrodo, el área superficial, la temperatura, el diseño del reactor, la concentración y el tipo de electrolito⁷⁰.

Resulta importante en este método contar con un ánodo de alta eficiencia de corriente, bajo sobrepotencial y elevada porosidad. Además se ha reportado que cierta cantidad de carbono en el electrodo aumenta el rendimiento de la formación de ferrato. La versatilidad de esta técnica permite utilizar como ánodo prácticamente cualquier tipo de hierro como acero, hierro dúctil, maleable o rígido, en forma de cilindro, placa o alambre⁶¹. Otras investigaciones describen como precursor del ferrato a la magnetita (Fe_3O_4)⁷¹, hierro en polvo y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe_2O_3 ⁷².

Debido a las diferencias en solubilidad y estabilidad de las sales de ferrato, el tipo de electrolito juega un rol importante⁶¹. De acuerdo con una serie de publicaciones, la formación de ferrato se ve favorecida cuando se utiliza como electrolito KOH, obteniendo rendimientos y una pureza mayor al 90%⁵³ a diferencia de otros hidróxidos como NaOH o LiOH. Por otra parte, la mezcla de NaOH/KOH demostró mayor eficiencia en la formación de ferrato a partir de Fe_2O_3 , usando la voltamperometría cíclica y el análisis de los picos observados⁷³.

Lo expuesto anteriormente revela una disminución de costos en comparación con la síntesis húmeda en términos de reactivos, además de un menor número de pasos en la síntesis con aumento en el rendimiento. Así se ha optimizado la producción de ferrato por este método a escalas mayores encontrando la mayor eficiencia de corriente (35%) y el menor consumo de energía (7.2 kW h kg^{-1}) cuando se aplica una densidad de corriente de 3.6 mA/cm^2 con lo que se produce aproximadamente 1.8 mM de ferrato, con una concentración óptima de electrolito de NaOH 14 M en aproximadamente 25 minutos⁷⁴.

b) Electrosíntesis con ánodo inerte. Estudios recientes proponen el uso de ánodos inertes para la formación de ferrato como el electrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ ⁷⁵. Una de las características del electrodo que se emplea en esta técnica debe considerar la evolución de oxígeno, ya que puede actuar como una reacción parásita en el proceso, especialmente cuando el ánodo presenta una ventana de potencial angosta.

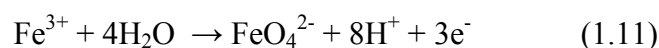
El electrodo de DDB es una excelente alternativa debido a sus propiedades (descritas en la sección 1.3.1). Algunas investigaciones reportan la formación de ferrato a partir de Fe° en polvo y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre este electrodo⁵⁰.

1.4.3. Aplicación *in situ* del ferrato generado electroquímicamente

En los procedimientos anteriormente descritos de síntesis de ferrato, es necesario un paso adicional de recuperación, lavado con solventes y secado a vacío para la obtención de las sales de ferrato. Por otro lado, es necesario realizar una evaluación costo-beneficio en las plantas tratadoras debido al elevado precio de la sal de ferrato. Por lo anterior, la tendencia actual en el tratamiento con ferrato es la generación *in situ* para la eliminación de los contaminantes.

Algunos trabajos desarrollados recientemente demuestran la factibilidad de generar el ferrato en medio alcalino y al mismo tiempo dar tratamiento a aguas residuales tanto en método batch ⁷⁶ como en flujo continuo ⁷² cuidando la configuración del reactor para evitar la formación de películas sobre la superficie de los electrodos causado por los contaminantes. A pesar de lograr importantes avances en la eficiencia de corriente y reducción de costos para la formación de ferrato, todavía se utilizan elevadas concentraciones de compuestos corrosivos como NaOH y KOH.

Lee y col., reportaron un estudio realizado por medio de voltamperometría cíclica demostrando que el ferrato se puede generar *in situ* a un potencial de 2.7 V vs. Ag/AgCl a partir una sal de Fe^{2+} en medio ácido utilizando un electrodo de DDB, distinguiéndose claramente la señal correspondiente al Fe (VI) formada mediante la Reacción 1.11 ⁷⁷:



Sin embargo, a la fecha no existen más trabajos reportados en la literatura sobre el tratamiento de contaminantes con el ion ferrato formado en estas condiciones a pesar del potencial que ofrece en cuanto a la degradación de compuestos orgánicos. Tampoco se tiene conocimiento de las variables que puedan afectar la degradación de contaminantes por este método.

1.5.JUSTIFICACIÓN

De acuerdo con la literatura consultada, el ferrato es una especie oxidante de gran importancia en el tratamiento de contaminantes de diferente naturaleza, por lo que resulta interesante desarrollar nuevo conocimiento en relación a su caracterización, aplicación y formación por rutas distintas a las ya existentes.

Teniendo como base que durante el proceso fotocatalítico se forma una compleja serie de especies oxidantes y que es posible formar el ion ferrato a partir de un precursor de hierro como Fe_2O_3 , se pretende formar el ion ferrato mediante la activación fotónica del semiconductor modificado $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ considerando que los huecos generados se adicionarán a la banda de valencia del Fe_2O_3 promoviendo la oxidación del Fe(III) a Fe(VI) en presencia de agua, mientras que los electrones generados en el proceso de activación son inyectados en la banda de conducción del óxido férrico para reducirlo nuevamente y de esta forma mantener el óxido estable (Figura 1.6). En este proceso se espera un efecto sinérgico del ferrato producido con los radicales HO^\bullet producidos por el TiO_2 durante el proceso fotocatalítico, lo que deberá favorecer la degradación del 2-4,D.

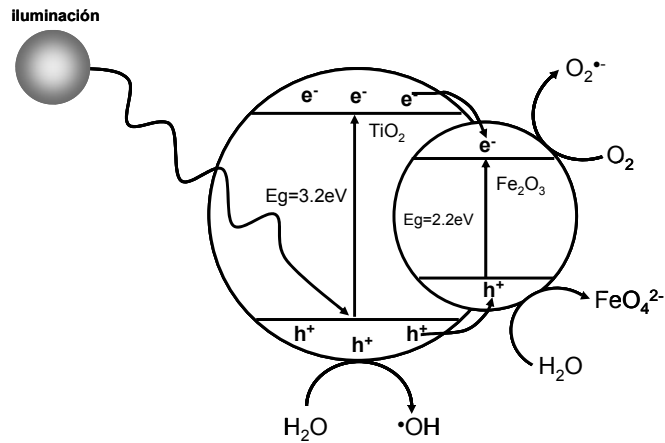


Figura 1.6. Esquema general de posibles reacciones sobre TiO₂-Fe₂O₃ para fotogenerar FeO₄²⁻ y radicales •OH.

Por otra parte, es posible formar el ion ferrato en electrodos inertes como el DDB a partir de una serie de precursores de hierro y se sabe que el poder de oxidación del ferrato aumenta conforme se reduce el valor de pH, tal como se mencionó en la sección anterior. Sin embargo, no hay reportes de la aplicación de este método en la degradación de contaminates, los por lo que en este trabajo se planteó como una alternativa, la aplicación del ion ferrato electrogenerado en medio ácido a partir de una sal ferrosa sobre un electrodo de DDB y su caracterización en la degradación del herbicida 2,4-D.

1.6. HIPÓTESIS

La formación *in situ* del ion ferrato mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea y oxidación anódica con electrodo de DDB, favorece la eliminación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético en medio acuoso.

1.7. OBJETIVO GENERAL

Generar *in situ* el ion ferrato mediante dos procesos catalíticos: fotocátalisis heterogénea y oxidación anódica con electrodo de DDB para la degradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético en medio acuoso.

1.7.1. Objetivos Específicos

1. Sintetizar el óxido mixto con diferentes porcentajes de hierro, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0.5 %) y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.0 %) vía sol-gel.
2. Caracterizar los catalizadores por ATD-ATG, DRX, espectrofotometría FTIR, UV-Vis y análisis textural.
3. Evaluar la fotogeneración del ion ferrato a partir del $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
4. Degradar fotocatalíticamente el ácido 2,4- Diclorofenoxiacético con los diferentes catalizadores obtenidos.
5. Comparar la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales preparados.
6. Caracterizar electroquímicamente la formación del ion ferrato en medio ácido con un electrodo de DDB a partir de una sal ferrosa.
7. Evaluar la formación electroquímica del ion ferrato sobre un electrodo de DDB a partir de una sal ferrosa.
8. Degradar el ácido 2,4- Diclorofenoxiacético con el ion ferrato electrogenerado.
9. Determinar el efecto del Fe (VI) en la degradación del 2,4-D cuando es generado mediante fotocátalisis y por electro-oxidación.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para la síntesis de los semiconductores se utilizó una relación 1:4 (butóxido de titanio:H₂O) y 1:20 (butóxido de titanio:butanol), de acuerdo a la proporción de reactivos señalada en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Relación de las cantidades de reactivo empleadas para la preparación de los sólidos semiconductores.

<i>Reactivo</i>	<i>Catalizador</i>		
	TiO₂	TiO₂-Fe₂O₃ 0.5 %	TiO₂-Fe₂O₃ 1 %
Ti(C₄H₉)₄	20 mL	20 mL	20 mL
(C₄H₉)OH	110.6 mL	110.6 mL	110.6 mL
H₂O	4.23 mL	4.23 mL	4.23 mL
Fe(C₅H₈O₂)₃	---	0.068 g	0.034 g

En cada síntesis, se mezcló terbutóxido de titanio Ti(C₄H₉)₄ (Fluka) con la mitad de la porción de n-butanol (C₄H₉)OH (J. T. Baker), y se mantuvo en agitación por una hora, después la mezcla se ajustó a pH 3 con ácido acético (J. T. Baker de alta pureza), utilizando un potenciómetro Orion 420 A. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del sistema montado.

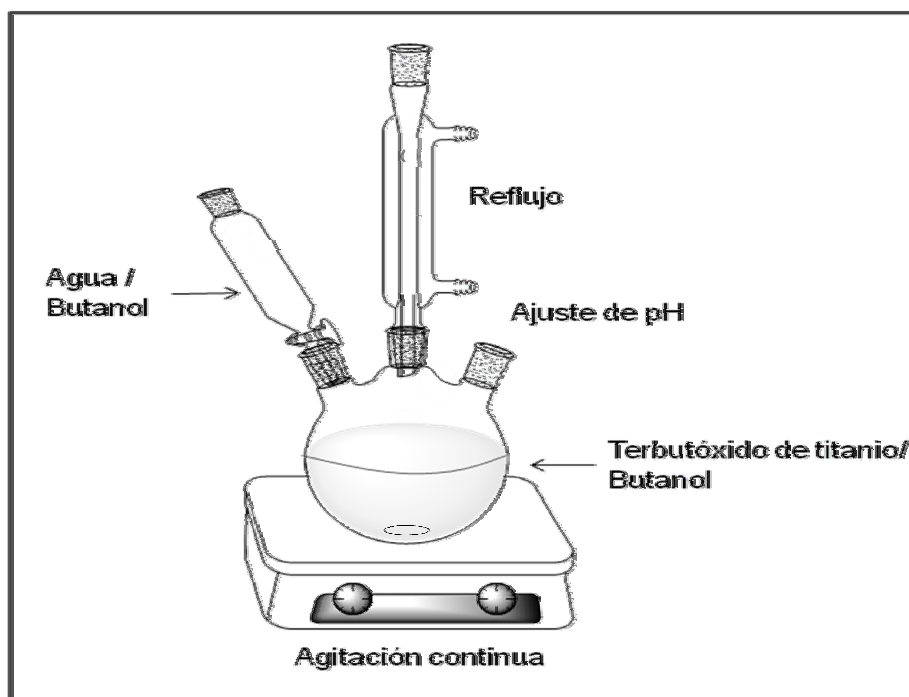


Figura 2.1. Esquema del sistema para la síntesis de los semiconductores por vía sol-gel.

Aparte se mezcló agua con la porción restante de n-butanol y se añadió gota a gota al matraz que contenía el terbutóxido de titanio manteniendo la agitación continua, para la obtención del gel. Para el caso de los óxidos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$), se sigue la misma metodología, pero con la adición de una solución de acetilacetonato férrico $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ (Aldrich) disuelto en n-butanol, previo al ajuste de pH. Los residuos generados se dispusieron de acuerdo al Anexo A.

El gel obtenido se dejó envejecer por 48 horas y luego se evaporó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el xerogel, una vez evaporado el solvente. Cada uno de los sólidos obtenidos fue analizado por las técnicas de caracterización descritas a continuación.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.2.1. Análisis Térmico (ATG-ATD)

Los xerogeles fueron caracterizados por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATG-ATD). El ATD mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y

el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Por su parte, el ATG registra continuamente la masa de una muestra en atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo.

Los termogramas obtenidos con estas técnicas, permiten determinar los eventos endotérmicos y exotérmicos que se están llevando a cabo durante la descomposición térmica y que están asociados a cambios físicos y químicos como evaporación del solvente, descomposición de compuestos orgánicos residuales o formación de fases cristalinas⁷⁸.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo TA-Instrument modelo SDT-2960 con una velocidad de calentamiento de 10 °C cm⁻¹ en atmósfera de aire y se utilizó alúmina como material de referencia.

2.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Por esta técnica, se analizaron los geles frescos sintetizados y los polvos tratados térmicamente con el fin de determinar grupos funcionales presentes en los catalizadores.

En la espectroscopía de infrarrojo se registran las señales producidas por las moléculas, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados rotacionales y vibracionales. Para que la molécula absorba la radiación infrarroja, debe tener un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación, de este modo, el campo eléctrico de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos⁷⁸.

La región de infrarrojo empleada en este análisis fue la de infrarrojo medio (entre 4000 y 400 cm⁻¹), ya que en esta región es posible observar señales causadas por la presencia de grupos funcionales residuales de la síntesis y seguir el proceso de hidroxilación después del tratamiento térmico.

Los polvos fueron preparados en pastillas con bromuro de potasio grado FTIR (Aldrich) previamente deshidratado (120 °C) en una proporción 1:20 muestra:KBr. La mezcla se

colocó en un dado y se aplicó una presión de 7 ton cm^{-2} por 5 minutos en una prensa Carver Model Hidraulic Mode. Las pastillas fueron entonces analizadas en un espectrofotómetro IR Perkin Elmer Paragon 1000 PC, llevando a cabo 10 barridos para cada muestra.

2.2.3. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

En esta técnica se estudió el comportamiento del material cuando es sometido a radiación de la región ultravioleta-visible (200-800 nm) debida a transiciones electrónicas. En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que permite conocer la energía de banda prohibida o E_g de los semiconductores tratados térmicamente.

Los sólidos después de haber sido calcinados, se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Cary Scan acoplado a una esfera de integración Labsphere, los barridos se realizaron en un rango de 200 a 700 nm. Se utilizó como estándar de referencia un estándar certificado de reflectancia Labsphere SCSWT010 47870-1-1.

2.2.4. Difracción de rayos X (DRX).

En esta técnica, cuando un haz de rayos X incide contra la superficie de un cristal, difracta en un ángulo 2θ y una porción del haz es dispersada por los electrones de los átomos ordenados en los cristales originando patrones de difracción ⁷⁸.

Los catalizadores se analizaron en un difractómetro Siemens D500, utilizando una radiación de $\text{Cu } \alpha$ ($\text{Å} = 1.5418$). La intensidad fue registrada en el intervalo de 2θ de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0.05° . Posteriormente, los patrones de difracción se compararon contra los patrones de la base de datos del equipo.

2.2.5. Análisis textural

La actividad del catalizador está determinada por una serie de factores, entre ellos el área superficial y las características de la porosidad. El área superficial puede calcularse

por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de isothermas de adsorción de N₂, las cuales se pueden obtener de la adsorción física de un gas como el nitrógeno en la superficie de un sólido.

El área superficial específica se determinó en los semiconductores calcinados a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en un equipo Quantachrom Autosorb-1.

2.3. DEGRADACIÓN DEL 2,4-D POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) en un reactor batch como se muestra en la Figura 2.2. Todas las soluciones utilizadas, fueron preparadas con agua de alta pureza de un sistema Milipore MiliQ, los reactivos fueron de grado reactivo.

Una solución de 250 mL del 2,4-D (Spectrum) de 50 mg L⁻¹ y 0.6 g L⁻¹ de catalizador fueron homogeneizados con agitación constante en oscuridad por 30 min, después de este tiempo, el sistema fue irradiado con una lámpara Spectroline de 365 nm a una distancia de 5 cm de la solución. El pH de la solución fue de 3.5, el valor normal del 2,4-D, ya que está reportado que a este pH, la degradación fotocatalítica es más efectiva^{29 79}. La intensidad de radiación recibida a esta distancia, se midió con un radiómetro Mannix UV 340, la cual fue de 800 μW cm⁻². Después de homogeneizar, se tomaron muestras cada 30 minutos hasta completar seis horas. Estos análisis se llevaron a cabo por triplicado y los residuos generados se dispusieron de acuerdo al Anexo A.



Figura 2.2. Esquema del sistema de degradación por fotocatalisis heterogénea.

Las muestras colectadas fueron filtradas con un filtro de nylon Whatman de $0.45\mu\text{m}$. La degradación del 2,4-D fue evaluada por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) en fase reversa, en un cromatógrafo Perkin Elmer Series 200 con un detector UV-Vis a 285 nm. Como fase móvil se usó una mezcla de 50:50 acetonitrilo:agua ajustada a pH 3.5 con ácido acético, siendo estos reactivos de grado cromatográfico. La columna utilizada fue Perkin Elmer Spheri-5 ODS 5μ , 250×4.6 mm. El flujo aplicado fue de 1 mL min^{-1} y el volumen de inyección fue de $20\ \mu\text{L}$.

Por otra parte, el grado de mineralización del contaminante fue evaluado mediante la determinación del carbono orgánico total (COT) en un analizador de COT Shimadzu modelo V CGH con automuestreador modelo ASI-V.

Uno de los compuestos de degradación, el 2,4-diclorofenol, se identificó y analizó bajo las mismas condiciones de análisis que el 2,4-D. La formación de compuestos más simples como los ácidos orgánicos se evaluó por CLAR en un cromatógrafo Waters 2695 con detector UV-Vis 2996 con arreglo de diodos. Como fase móvil se empleó ácido sulfúrico 4 mM a un flujo de 0.6 mL min^{-1} ; se utilizó una columna de exclusión iónica BioRad Aminex HPX-87H de $300\text{ mm} \times 7.8\text{ mm}$. El volumen de inyección fue de $10\ \mu\text{L}$.

2.4.DETERMINACIÓN DE Fe (VI) DURANTE EL PROCESO FOTOCATALÍTICO

La evaluación de la formación de Fe (VI) durante el proceso fotocatalítico, se llevó a cabo mediante la técnica con ABTS (Apéndice A).

Debido a que el catalizador mixto de mayor actividad fue el $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5%, se utilizó una suspensión de este catalizador sin la presencia del herbicida para evaluar la presencia del ion ferrato. La suspensión fue ajustada al mismo pH de la solución de 2,4-D (pH 3.5) y se homogeneizó durante 30 minutos en oscuridad, posteriormente fue irradiada con una lámpara de 360 nm a una distancia de 5 cm y se tomaron alícuotas a diferentes tiempos.

Las muestras colectadas (0, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos) se hicieron reaccionar con ABTS y fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 12 para obtener sus espectros de absorción.

2.5.CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ION FERRATO

Las siguientes técnicas electroquímicas (Apéndice B) se llevaron a cabo para determinar la formación, características de transporte y posible mecanismo de formación del ion ferrato, con el electrodo de DDB en medio ácido.

2.5.1. Voltamperometría Cíclica (VC)

Se llevaron a cabo los estudios de VC (Apéndice B) con una celda electroquímica de tres electrodos conteniendo un electrodo en placa de DDB de 5 cm^2 como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de platino (Pt) y utilizando un Potenciostato/Galvanostato BAS-Epsilon. Las determinaciones de VC se realizaron usando 50 mL de una disolución de FeSO_4 6 mM en HClO_4 0.1 M a cinco diferentes velocidades de barrido (10, 50, 100, 250, 500 mV s^{-1}).

Como referencia y para confirmar la señal del ion ferrato, se realizó un voltamperograma con un electrodo de DDB en una solución comercial de ferrato K_2FeO_4 (Aldrich) 0.5 mM en Na_2SO_4 0.1 M ajustado a pH 10 con KOH, debido a que en este valor de pH el ion ferrato es más estable.

Por otra parte, para determinar el tipo de control en la formación del ion ferrato, se llevó a cabo otra serie de barridos en un disco de 12.4 mm² de DDB (Adamant Technologies) en una solución de FeSO_4 0.5 mM en HClO_4 0.1 M. Se usó un electrodo de Pt como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como referencia y un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT100 de Ecochemie. Las velocidades de barrido fueron de 10, 50, 100, 250 y 500 mVs^{-1} .

2.5.2. Voltamperometría Hidrodinámica

Otro método aplicado para la determinar el tipo de control que se lleva a cabo en la formación del ion ferrato y para determinar el número de electrones transferidos, fue la voltamperometría hidrodinámica (Apéndice B).

Esta técnica se realizó con electrodo de disco rotatorio (EDR) 12.4 mm² de DDB en una solución de FeSO_4 0.5 mM y HClO_4 0.1 M. Se usó un electrodo de Pt como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl y un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT100 de Ecochemie. Las curvas voltamperométricas se registraron a diferentes velocidades de rotación (100, 400, 900, 1600, 2500, 3600, 4900, 6400 y 8100 rpm) controladas por un sistema Methrom a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} y a 25 °C.

De los datos obtenidos en estas gráficas, se determinó el coeficiente de difusión del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ considerando $n = 1$. Posteriormente, este parámetro fue utilizado para el cálculo de electrones transferidos en la formación del ion ferrato aplicando la ecuación de Koutecky-Levich.

2.5.3. Microscopía Electroquímica de Barrido (MEQB)

Otra técnica que brinda información sobre un proceso electroquímico específico es la Microscopía Electroquímica de Barrido (Apéndice B). La MEQB es técnica

electroanalítica relativamente reciente, que fue utilizada para probar caracterizar del ion ferrato de un modo independiente a las técnicas empleadas comúnmente. Para ello fue necesario definir los potenciales de trabajo a partir de un estudio con voltamperometría cíclica a una solución 3 mM de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en 0.1 M de HClO_4 . En estas pruebas se utilizó un microscopio electroquímico modelo CHI910B. En primer lugar, se identificó el potencial de formación del ferrato sobre DDB a partir de las voltamperometrías sobre un sustrato de DDB en placa. En segundo lugar, se realizó una nueva voltamperometría cíclica sobre un ultramicroelectrodo (UME) o tip de Pt de 10 μm de diámetro con el fin de identificar los potenciales donde el Fe^{3+} y Fe^{2+} se reducen y oxidan, respectivamente, bajo condiciones de control por difusión.

Una vez determinados los potenciales a partir del estudio voltamperométrico, se seleccionó el potencial en el que se mantuvo constante el tip, fue aquel en el que la reducción de Fe^{3+} se lleva a cabo bajo condiciones de control por difusión en el tip de Pt, en este caso a 0.3 V vs. ENH. Por otra parte, se registraron diferentes curvas de aproximación registrando la corriente colectada en el tip cuando se acerca al sustrato a una velocidad de 1 $\mu\text{m s}^{-1}$ mientras el sustrato de DDB fue mantenido a diferentes potenciales dentro del intervalo en el que se observa la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} y Fe (VI) simultáneamente.

Se obtuvo una serie de curvas de aproximación cuando se acercó el tip al sustrato, manteniendo el potencial del DDB en la zona donde aparece una corriente de oxidación asociada a la generación del ion ferrato (2.25 – 2.55 V vs. ENH).

El estudio de MEQB se utilizó también en un segundo experimento con el objetivo de probar el proceso de inhibición que sufre la producción de ion ferrato en la superficie del DDB. En este caso se utilizó el modo de operación denominado Sustrato Generador – Tip Colector (SG-TC). Este estudio se llevó a cabo con una solución 3 mM de Fe^{2+} .

Se utilizó el UME tip de Pt de 10 μm como detector (colector) de la generación de Fe^{3+} y/o O_2 proveniente de la degradación del ion ferrato, para ello se mantuvo el UME tip de Pt a una distancia constante de 5 μm respecto al sustrato y a un potencial constante de 0.3 V vs ENH. Por otro lado, sobre el sustrato de BDD se llevó a cabo una serie de cronoamperometrías variando el potencial del sustrato a 1.6 V y 2.4 V, con el fin de

comparar la corriente generada en el sustrato de DDB con la corriente detectada en el tip de Pt. Este experimento es análogo al experimento clásico de detección de intermedios de reacción que se lleva a cabo utilizando la voltamperometría sobre electrodo de disco-anillo rotatorio⁸⁰.

En el mismo modo de operación SG-TC de MEQB, se llevaron a cabo otras pruebas con el sustrato de DDB y el tip de Pt, para determinar el efecto de la concentración de Fe^{2+} y el efecto de la presencia de Fe^{3+} en la electrogeneración del ferrato. Estos estudios se realizaron manteniendo la distancia entre el tip y el sustrato a $5 \mu\text{m}$ como en la prueba anterior; pero en esta ocasión se trabajó con soluciones 0.5 y 6.0 mM de Fe^{2+} y el potencial del sustrato se varió entre 2.0 y 2.4 V vs. ENH, mientras que en el tip se mantuvo en 0.2 V vs. ENH. Entre cada experimento se evitó la presencia de Fe^{3+} mediante la aplicación de un potencial 0 V vs. ENH para favorecer la acumular únicamente Fe^{2+} y además se burbujeó con argón para desplazar el O_2 presente en la solución.

2.6.DETERMINACIÓN DEL ION FERRATO ELECTROGENERADO

2.6.1. Especiación de hierro

Una vez caracterizada la formación del ion ferrato, se cuantificó su concentración al aplicar un potencial constante o una corriente constante a una solución de FeSO_4 en medio ácido. También fue cuantificada la concentración de Fe^{2+} consumida durante la electrólisis y la concentración de Fe^{3+} y FeO_4^{2-} formados (Apéndice A). Los residuos generados se dispusieron de acuerdo al Anexo A.

La especie ferrosa fue cuantificada espectrofotométricamente mediante la formación del complejo con orto-fenantrolina, el cual se analizó a 510 nm por espectrofotometría UV-Vis. Por su parte, la especie férrica fue cuantificada espectrofotométricamente por la formación de su complejo con el ion tiocianato a 450 nm; mientras que la identificación y cuantificación del ion ferrato electrogenerado *in situ*, se llevó a cabo mediante la técnica espectrofotométrica con ABTS a 415 nm. Debido a la posible formación de peróxido de hidrógeno en el sistema, este compuesto también fue evaluado

espectrofotométricamente por la formación del complejo con peroxisulfato de titanio (Apéndice A).

2.6.2. Variables en la electrogeneración del ion ferrato

Potencial constante. Para determinar la influencia del potencial de oxidación aplicado al sistema, se usó una solución de FeSO_4 0.5 mM en HClO_4 0.1 M y se varió el voltaje dentro del intervalo en el que se observó la señal de ion ferrato (2.1, 2.5 y 2.9 V vs. Ag/AgCl). En estas pruebas se utilizó como ánodo una placa de DDB y un cátodo de platino y se llevaron a cabo en una celda no abierta y utilizando una fuente de poder Agilent 6552A, manteniendo agitación constante y una temperatura de 25 °C. A partir de estos resultados, se estableció el potencial de oxidación aplicado en los experimentos sucesivos.

Concentración inicial de Fe^{2+} . Se realizaron pruebas a un potencial constante de 2.5 V vs. Ag/AgCl y se varió la concentración inicial de Fe^{2+} (0.5, 1, 3.5 y 6 mM), evaluando el consumo de éste y la formación tanto de Fe^{3+} como de Fe (VI).

Electrolito soporte. Debido a que la presencia del ion sulfato es más común en aguas residuales que el ion perclorato, se realizaron pruebas para determinar si existía alguna diferencia importante cuando el electrolito soporte era reemplazado por H_2SO_4 ; así como evaluar si la posible formación de derivados de la oxidación del sulfato en las condiciones experimentales pudieran interferir en el proceso de generación del ion ferrato. Dichos experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones iniciales de Fe (II).

Corriente constante. Otra serie de experimentos se realizaron a corriente constante (10 y 50 mA cm^{-2}) empleando soluciones de FeSO_4 0.5 mM con un electrolito soporte de H_2SO_4 0.05 M para determinar el grado de formación del ion ferrato en estas condiciones.

2.7. DEGRADACIÓN DEL 2,4-D CON FERRATO ELECTROGENERADO

Una vez estudiada la formación del ion ferrato, se evaluó su actividad oxidante sobre la molécula de 2,4-D empleando diferentes concentraciones iniciales de Fe^{2+} . Para la degradación del 2,4-D se preparó un sistema como el de la Figura 2.3, utilizando una placa de DDB de 5 cm^2 como ánodo y un alambre de Pt como cátodo en una celda no dividida con agitación magnética a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La distancia entre electrodos fue de 1.5 cm . El potencial de celda aplicado fue de 2.5 V con una fuente de poder Agilent 6552A, este potencial fue establecido de acuerdo con los resultados obtenidos de la sección 2.6.2. Estos experimentos fueron realizados por duplicado y los residuos generados se dispusieron de acuerdo al Anexo A.

La concentración inicial del herbicida fue de 50 mg L^{-1} en H_2SO_4 0.05 M empleando un volumen de 50 mL y se varió la concentración añadida de Fe^{2+} (0.5 , 1 y 3 mM). Para demostrar el efecto de ion ferrato generado, se comparó con electro-oxidación anódica, es decir, sin agregar hierro.

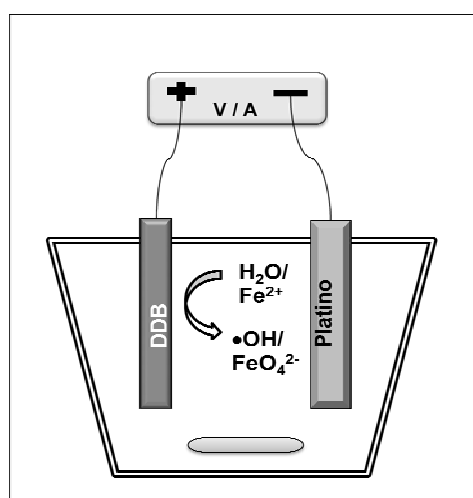


Figura 2.3. Esquema del sistema de degradación electroquímica.

La concentración del herbicida y su intermediario principal (2,4-diclorofenol) durante la degradación, fueron evaluadas por cromatografía de líquidos con una columna C18, usando como fase móvil agua/acetonitrilo en proporción 60/40 en buffer de fosfatos pH

3.5. Se utilizó un cromatógrafo de líquidos Waters 600 a 35 °C con detector UV con arreglo de diodos. Con el mismo equipo, fue determinada la concentración de los ácidos orgánicos formados durante la degradación usando una columna Aminex HPX-87H y H_2SO_4 4 mM como fase móvil.

Para la identificación de otros intermediarios, se llevó a cabo una extracción líquido-líquido de una alícuota de 100 mL de la reacción cuando se forma el ion ferrato a partir de Fe^{2+} 0.5 mM (muestras de 120 y 240 minutos) con diclorometano. Después, se secó el extracto orgánico con un poco de Na_2SO_4 y posteriormente se evaporó en un rotavapor a 35 °C. Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases-masas y los resultados se compararon con la base de datos del equipo.

Otra serie de degradaciones del 2,4-D, se llevaron a cabo a corriente constante (5 mA cm^{-2} y 50 mA cm^{-2}) usando 250 mL de una solución de 50 mgL^{-1} del 2,4-D y estos resultados se compararon con los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones a potencial de celda constante.

Para determinar la posible contribución del proceso Fenton en este sistema, se llevó a cabo una reacción con Fe^{2+} 0.5 mM y H_2O_2 0.5 mM que es aproximadamente la cantidad máxima de peróxido formada a 50 mA cm^{-2} .

2.8. DEGRADACIÓN DEL 2,4-D CON K_2FeO_4

Con el objeto de comparar la actividad de una sal de ferrato con el ferrato electrogenerado *in situ*, se evaluó la degradación de 2,4-D añadiendo la sal de ferrato comercial en una relación molar de 1:1 y 1:5 (2,4-D:ferrato) en buffer de fosfatos/boratos (pH 9.1) y otra degradación fue llevada a cabo en una relación 1:1 sin ajustar el pH de la solución de 2,4-D (pH 3.7).

Las muestras colectadas fueron filtradas con un filtro de nylon Whatman de 0.45 μm . La eliminación del 2,4-D se siguió por CLAR en fase reversa, con un cromatógrafo Perkin Elmer Series 200 con un detector UV-Vis a 229 nm. Como fase móvil se usó una mezcla 50:50 de acetonitrilo:agua ajustada a pH 3.5 con ácido acético, siendo estos

reactivos de grado cromatográfico. La columna utilizada fue Perkin Elmer Spheri-5 ODS de 5 μm y 250 mm x 4.6 mm. El flujo aplicado fue de 1 mL min^{-1} y el volumen de inyección fue de 20 μL .

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de Catalizadores

Los sólidos obtenidos por el proceso de síntesis sol-gel se muestran en la Figura 3.1, donde se aprecia el cambio de coloración causado por la incorporación de Fe_2O_3 .



Figura 3.1 Polvos obtenidos por el método sol-gel. a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% y c) $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1%.

3.1.1. Análisis Térmico (ATD-ATG)

Después de la evaporación del solvente, los polvos obtenidos se analizaron térmicamente por Análisis termogravimétrico y Análisis térmico diferencial (ATG-ATD). De acuerdo con los datos registrados de los termogramas correspondientes a las diferentes muestras (Figuras 3.2, 3.3 y 3.4), se determinó 500°C como la temperatura de calcinación para la obtención del compuesto cristalino. En la curva del ATG de las tres muestras preparadas, se observa una pérdida en peso de aproximadamente un 30-35% desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los $400\text{-}450^\circ\text{C}$, sin embargo a los 500°C el peso permanece constante. A esta temperatura se han eliminado totalmente los restos de solvente y alcóxido residual. Además, en la curva del ATD a los 500°C se presenta un pico exotérmico debido al cambio de energía asociado a la

transformación de la fase amorfa a la fase cristalina del TiO_2 . Aunque en la Figura 3.4 esta transformación no se percibe, posteriormente se establece por los resultados de Difracción de Rayos X.

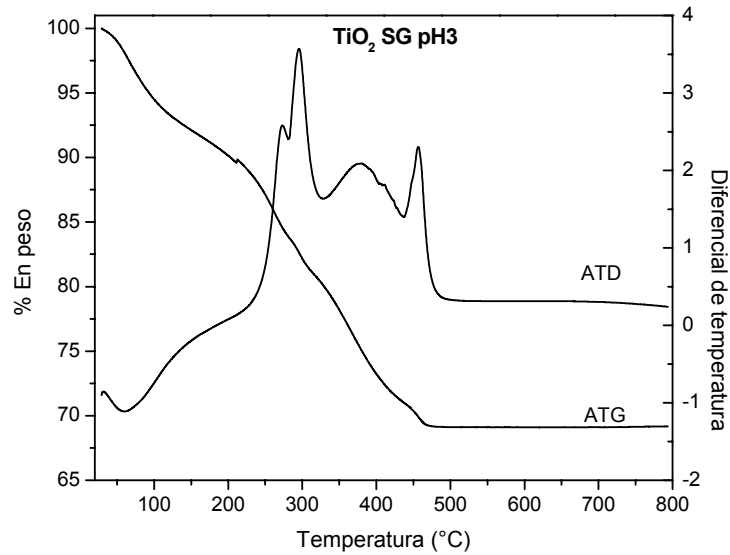


Figura 3.2. Termograma de TiO_2 sintetizado por sol-gel a pH 3.

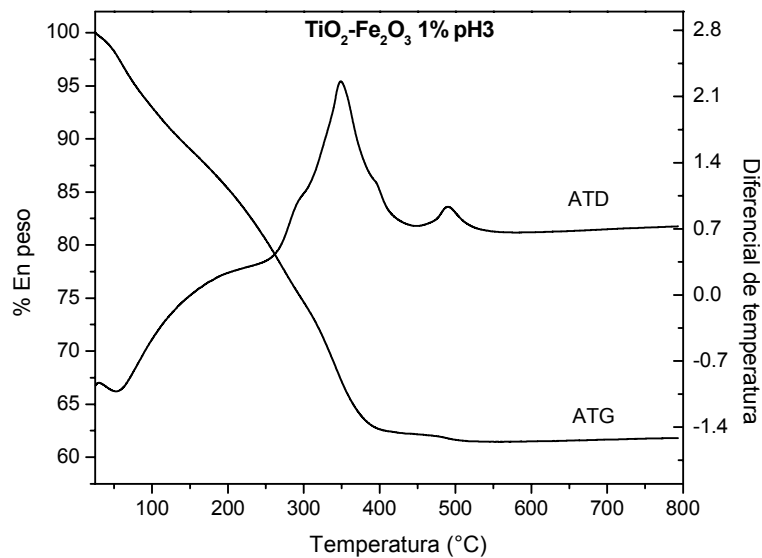


Figura 3.3. Termogramas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.0% sintetizado vía sol-gel a pH 3.

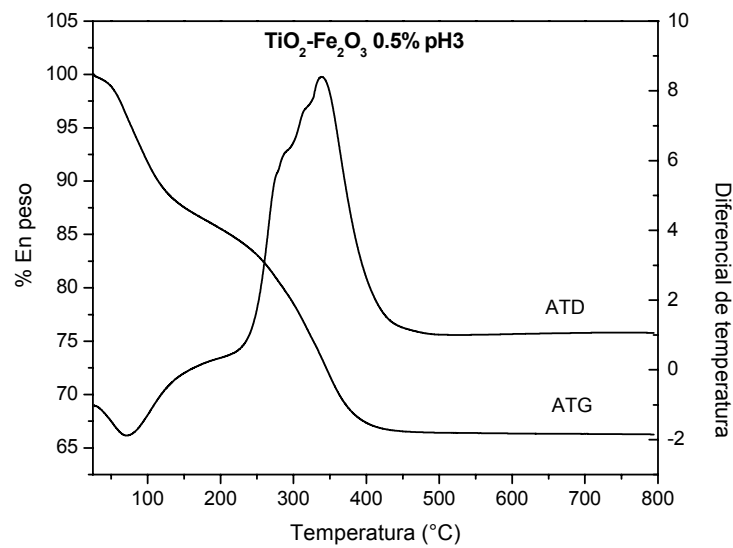


Figura 3.4. Termogramas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5% sintetizado vía sol-gel a pH 3.

3.1.2. Difracción de rayos X en polvos (DRX)

En los patrones de difracción de Rayos X mostrados en la Figura 3.5, las reflexiones de los difractogramas correspondientes a los polvos tratados térmicamente coinciden con las de la fase cristalina anatasa del TiO_2 ⁸¹ (Anexo B) reportada como una de las más activas fotocatalíticamente. Las reflexiones correspondientes al Fe_2O_3 no se observan debido a que los porcentajes presentes son muy bajos para ser detectados por esta técnica.

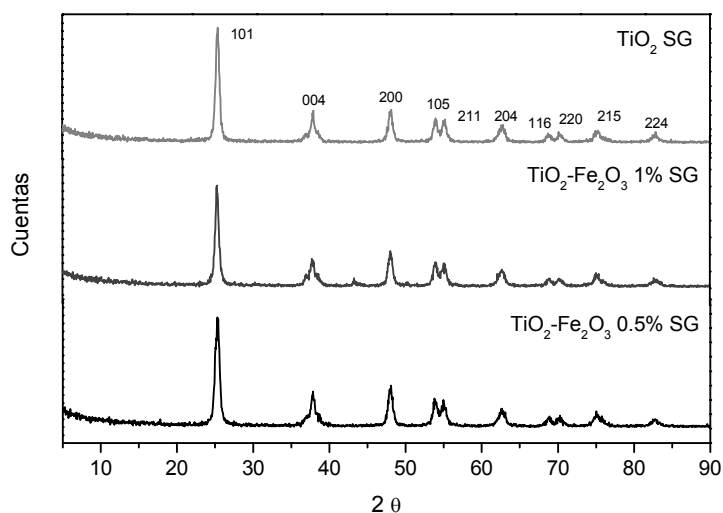


Figura 3.5. Difractograma de los catalizadores sintetizados por vía sol-gel a pH 3.

3.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros de infrarrojo correspondientes a los xerogeles (los polvos antes de calcinar a 500 °C se muestran en la Figura 3.6 e indican la presencia de grupos funcionales de los residuos de los precursores de la síntesis, principalmente entre 14500 y 1550 cm^{-1} debido a los enlaces C-C del butanol y del butóxido; además de grupos hidroxilo presentes por el agua ocluída en el gel (3500 cm^{-1}). Por otra parte, en los espectros de las muestras calcinadas mostradas en la Figura 3.7, se observa únicamente la banda correspondiente al movimiento vibracional de estiramiento del enlace metal-oxígeno (M-O) entre Ti-Oxígeno y Fe-Oxígeno, en la región comprendida entre 450 y 600 cm^{-1} ⁸², puesto que con el tratamiento térmico se eliminaron los residuos orgánicos residuales.

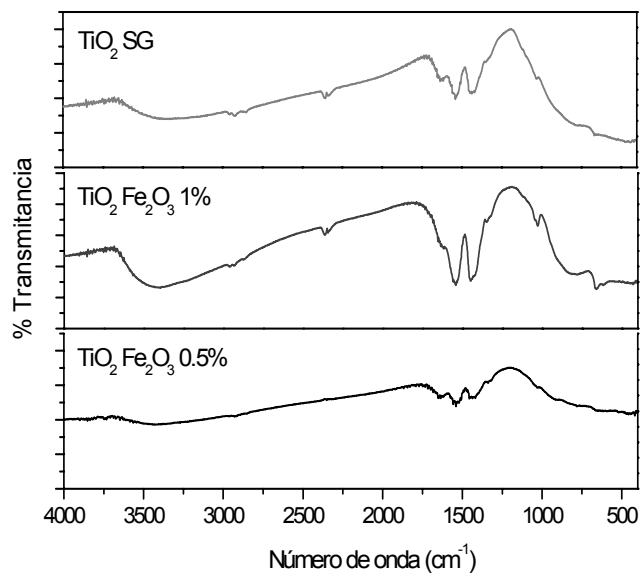


Figura 3.6. Espectros FTIR de los xerogeles obtenidos por sol-gel.

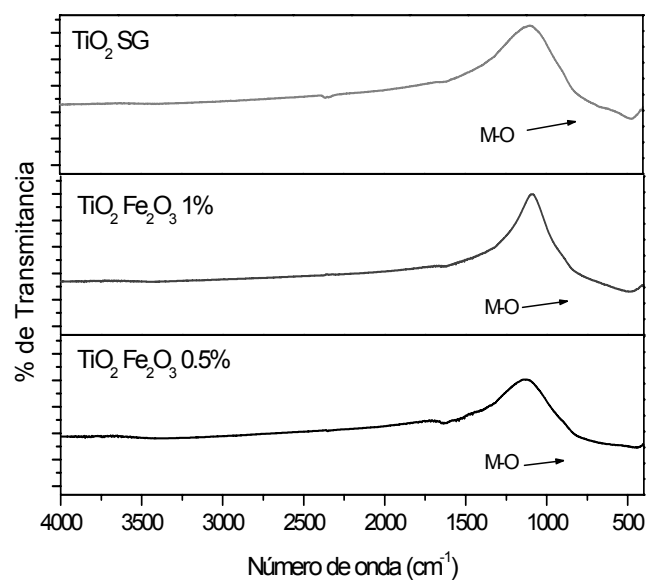


Figura 3.7. Espectros FTIR de los sólidos tratados térmicamente.

3.1.4. Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores sintetizados se muestran en la Figura 3.8 y se comparan con los del polvo comercial de TiO₂ (Degussa P-25). A partir de estos espectros se calculó la energía de banda prohibida (E_g) utilizando la ecuación 3.1.

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y $m = 1$ para una transición directa entre las bandas de valencia y de conducción. A partir de estos espectros, la E_g es calculada por la extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa; cuando es igual a cero, entonces $E_g = h\nu$ y la longitud de onda en nanómetros de dicha extrapolación se convierte en unidades de energía en electrón volt (eV) ⁸³.

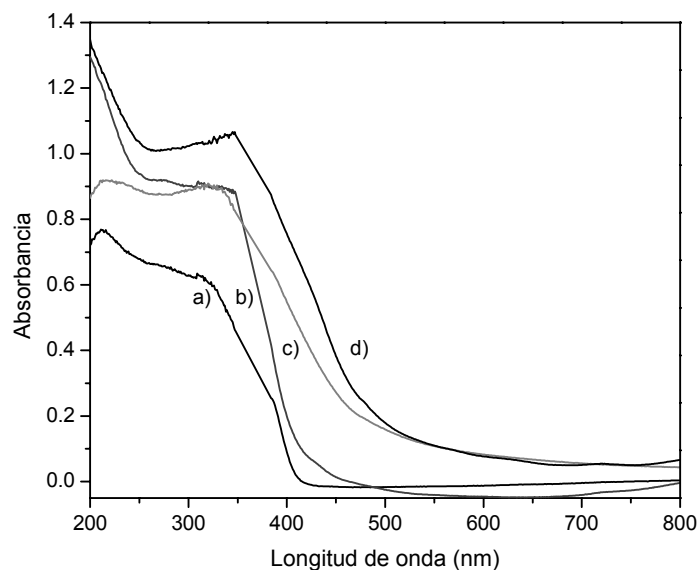


Figura 3.8. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa de: a) TiO₂ Degussa, b) TiO₂ Sol-Gel, c) TiO₂-Fe₂O₃ 0.5% y d) TiO₂-Fe₂O₃ 1%.

En estos espectros (Fig. 3.8) se observa un desplazamiento en la banda de absorción hacia la región visible cuando el catalizador es sintetizado por vía sol-gel en comparación con TiO₂ Degussa, el método de preparación ocasiona diferentes tipos de defectos en el material, lo que ocasiona cambios en sus características electrónicas. Por otra parte, se aprecia también un desplazamiento hacia regiones de menor energía

ocasionado por la incorporación de Fe_2O_3 , debido a que este óxido posee una $E_g = 2.2$ eV que corresponden a $\lambda = 560 \text{ nm}^{24}$. El valor de E_g de estos semiconductores se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores de E_g experimentales de los diferentes catalizadores.

Catalizador	Valor E_g (eV)
TiO ₂ Degussa	2.95
TiO ₂ Sol-Gel	2.92
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 0.5%	2.44
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 1%	2.41

3.1.5. Análisis textural

A partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno mostradas en las Figuras 3.9 y 3.10 se calcularon las áreas superficiales de los catalizadores mediante el método (BET). Los datos obtenidos para los catalizadores mixtos fueron los siguientes: TiO₂-Fe₂O₃ 1.0 % con un valor de área superficial de $56.93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el TiO₂-Fe₂O₃ 0.5 % con valor de $111.60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Un área superficial grande generalmente favorece la adsorción del contaminante y su degradación; sin embargo, se ha observado que la actividad catalítica también depende de otras condiciones como naturaleza y porcentaje del agente dopante, pH de la solución, masa del catalizador y concentración del contaminante, entre otros parámetros⁸⁴.

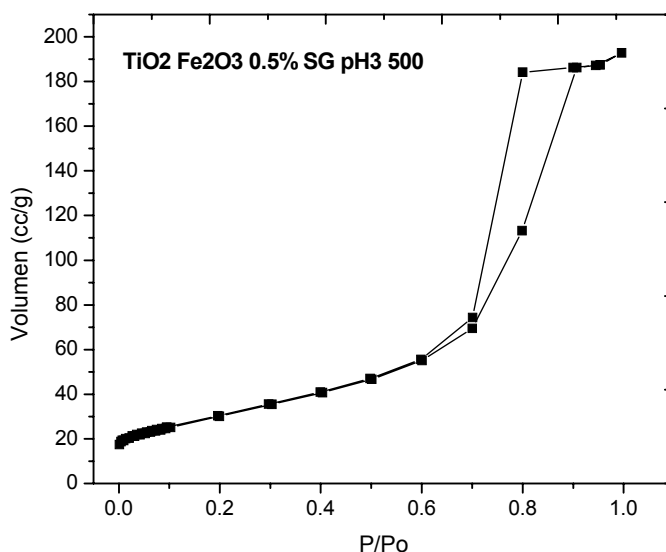


Figura 3.9. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %.

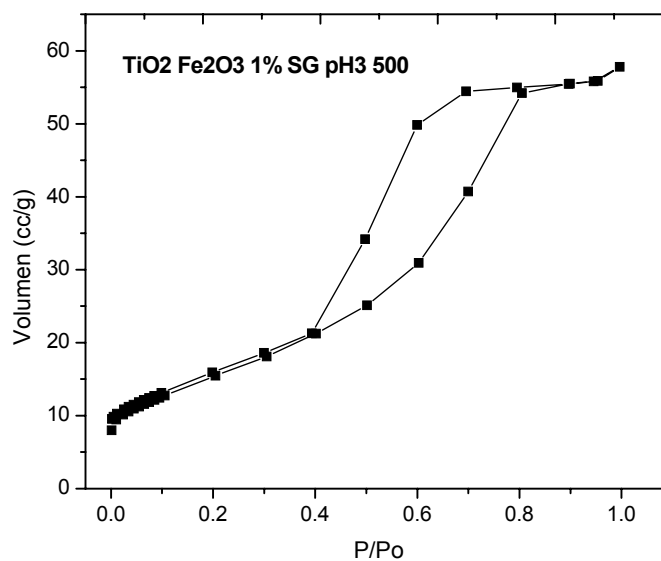


Figura 3.10. Isotherma de adsorción de nitrógeno de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %.

3.2. Degradación de 2,4-D por Fotocatálisis Heterogénea

De acuerdo con los resultados de la degradación fotocatalítica del 2,4-D, mostrados en la Figura 3.11, se observa que el catalizador de mayor actividad fue el TiO_2 sin Fe_2O_3 . Esto se debe posiblemente a diferencias en las propiedades texturales de los catalizadores

como es el tipo y tamaño de poro o el grado de hidroxilación como sucede cuando se comparan otros catalizadores²⁴. Por otro lado, cuando se compara la actividad de los óxidos mixtos se obtiene una mejor degradación del herbicida con el semiconductor con menor proporción de hierro, tal como se ha reportado en otros trabajos cuando se incorporan metales de transición en un óxido semiconductor^{38 82}.

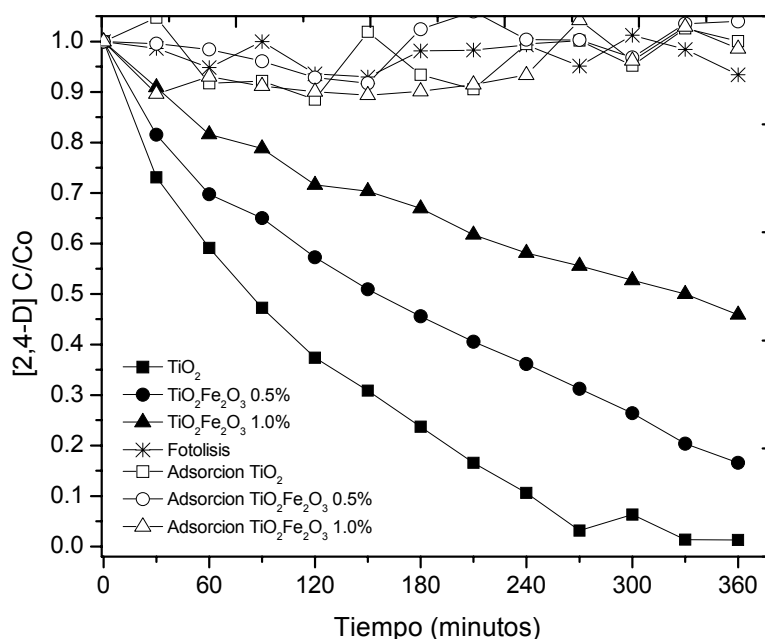


Figura 3.11. Degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores.

Concentración inicial 50 mg L^{-1} , 0.6 g L^{-1} de catalizador, radiación 365 nm de $800 \mu\text{W cm}^{-2}$. ■ TiO_2 , ● $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %, ▲ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %. Experimentos control: *Radiación UV, □ TiO_2 , ○ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5 %, △ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1 %.

Respecto a la remoción de carbono orgánico total (COT) durante el proceso, se observan también mejores resultados con el semiconductor TiO_2 sintetizado por sol-gel, en comparación con los óxidos mixtos (Figura 3.12). Es posible que en las condiciones de síntesis establecidas, el Fe_2O_3 se haya incorporado superficialmente en el TiO_2 , lo cual puede modificar su capacidad de adsorción y por lo tanto disminuir su actividad catalítica sobre la molécula de 2,4-D respecto al TiO_2 sin modificar. En otros trabajos como el de Rabindra, donde se utilizó una fibra de TiO_2 como catalizador y luz UV de 254 nm , se obtuvieron bajas remociones de COT (aproximadamente el 10 %)³¹, por lo

que puede decirse que la disminución del COT obtenido con los catalizadores sintetizados por sol-gel en este proyecto, es satisfactoria.

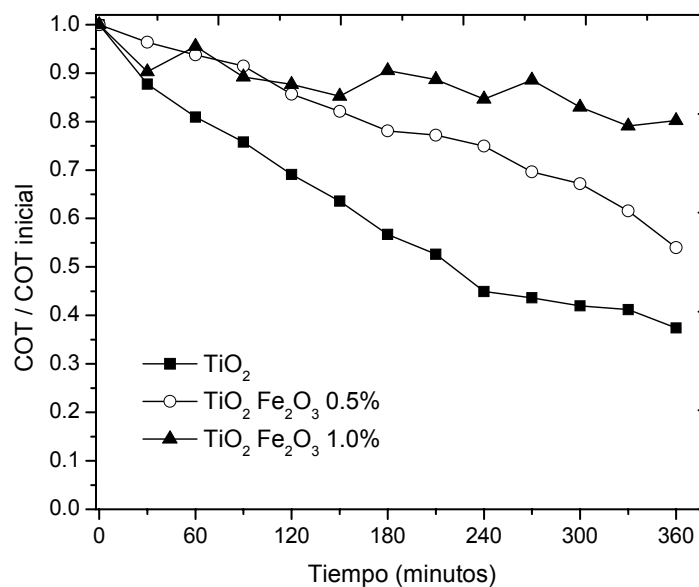


Figura 3.12. Remoción del carbono orgánico total en la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.

En la Tabla 3.2, se resumen los datos obtenidos en la degradación del herbicida por fotocátalisis heterogénea con cada uno de los catalizadores sintetizados, utilizando radiación UV (365 nm), encontrando que la actividad catalítica tiene el siguiente orden: $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.5\%} > \text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 1\%}$. En esta misma tabla se muestran los parámetros cinéticos calculados a partir de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (Apéndice C) obtenidos a partir de la gráfica de la Figura 3.13.

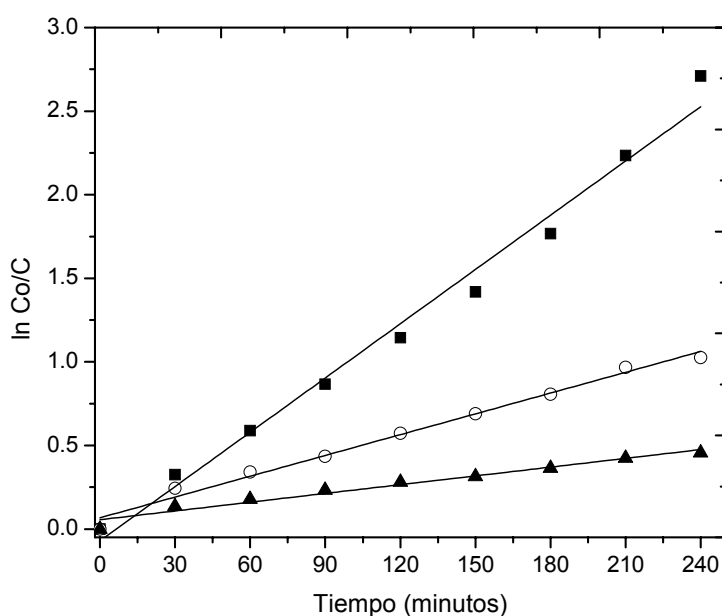


Figura 3.13. Cinética de la degradación de una solución de 2,4-D 50 mg L⁻¹ mediante fotocatalisis heterogénea. (■) TiO₂ sol-gel, (○) TiO₂-Fe₂O₃ 0.5% y (▲)TiO₂-Fe₂O₃ 1.0%.

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de la reacción de degradación fotocatalítica de 2,4-D.

Catalizador	% Degradación (4 h)*	% Degradación (6 h)*	k (min ⁻¹)*	R ²	t ^{1/2} (min)
TiO ₂	89.37 ± 2.81	98.69 ± 0.69	1.22 x 10 ⁻² ± 7.7x10 ⁻⁴	0.9791	56
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 0.5 %	64.16 ± 0.97	81.51 ± 1.72	4.47 x 10 ⁻³ ± 1.4x10 ⁻⁵	0.9917	155
TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ 1 %	36.50 ± 4.42	50.32 ± 2.79	1.80 x 10 ⁻³ ± 2.8x10 ⁻⁴	0.9827	385

*Número de réplicas = 3 ± desviación estándar

Estos resultados difieren con los reportados por otros autores en la degradación fotocatalítica del 2,4-D^{27,28}, en los que se obtienen mayores porcentajes de degradación. Sin embargo, esto se debe a que utilizan radiaciones de mayor energía, menores concentraciones del herbicida y modificación del catalizador con otros óxidos como In₂O₃. En este sentido, es importante señalar que la eficiencia de todo proceso fotocatalítico, está en función de los parámetros del método, así como también de los objetivos de la degradación, es decir si se busca la mineralización completa de los contaminantes o solamente la reducción de su toxicidad para tratamientos posteriores como el biológico⁸⁵.

Durante el seguimiento de la reacción de degradación de 2,4-D por CLAR se observó un intermediario de degradación, el cual se identificó como: 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF) de acuerdo con su tiempo de retención y debido también a que es uno de los compuestos más reportados en la degradación de 2,4-D por diversos autores tanto en tratamientos fotocatalíticos²⁷ como en otras tecnologías^{17,18}.

La formación del 2,4-DCF durante el proceso fotocatalítico, se aprecia en la Figura 3.14, donde comienza a evolucionar hasta un punto máximo en aproximadamente 4 horas y después la concentración disminuye gradualmente cuando inicia su oxidación. La concentración más alta de 2,4-DCF se obtiene con el catalizador sin dopar en comparación con los otros semiconductores.

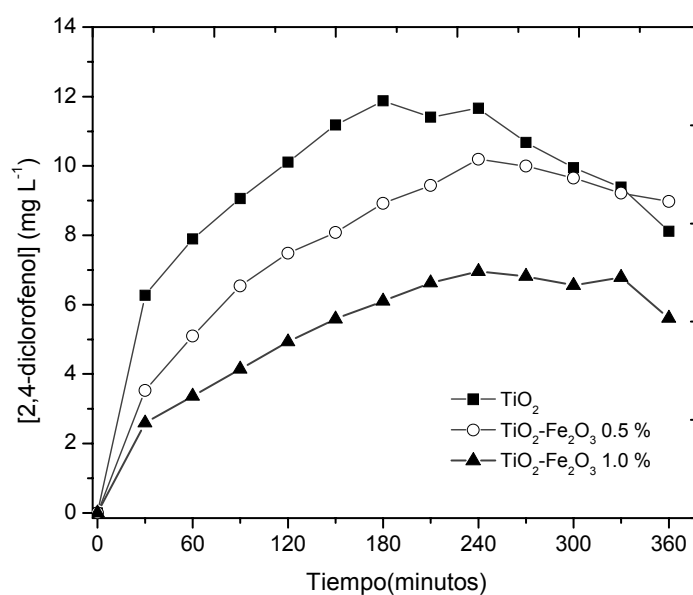


Figura 3.14. Formación de 2,4-diclorofenol durante la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.

Generalmente los intermediarios en fotocatalisis son compuestos hidroxilados debido al ataque homolítico del radical hidroxilo²⁴. En la degradación fotocatalítica se han identificado compuestos como clorohidroquinona y 4-clorofenol^{24 27 79}.

Otros intermediarios formados en la degradación fotocatalítica de 2,4-D son algunos ácidos orgánicos. En la Figura 3.15 se muestra un cromatograma de los ácidos orgánicos

formados y su tiempo de retención (6.15, 14.07 y 18.36 min); sin embargo, solo el pico de 14.07 min pudo ser identificado cuando se comparó con un estándar de ácido fórmico. Los picos restantes no coincidieron con ningún estándar disponible ni con tiempos de retención reportados en la literatura bajo las mismas condiciones cromatográficas. Entre los ácidos orgánicos reportados en la literatura que pueden obtenerse de la degradación fotocatalítica del 2,4-D, se encuentran: los ácidos oxálico, maléico, glicoxílico, glicólico, fumárico³¹.

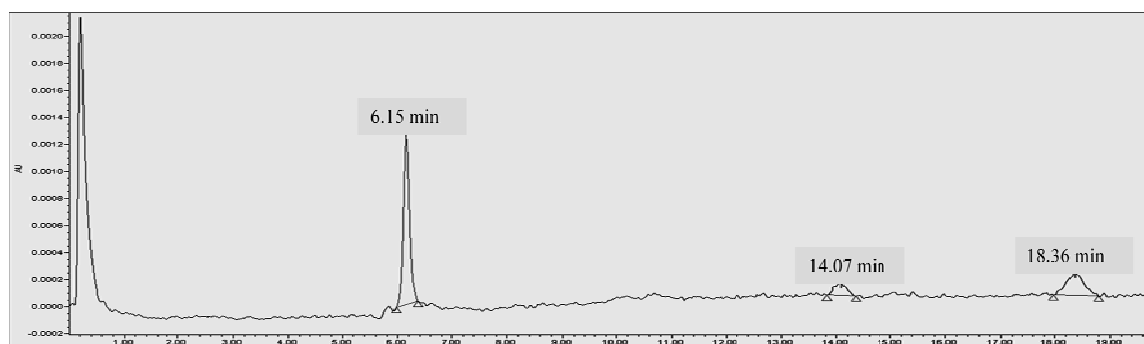


Figura 3.15. Cromatograma de una muestra de degradación de 2,4-D por fotocatalísis heterogénea a 2 horas.

A continuación se presentan las gráficas de formación del ácido fórmico (Figura 3.16) y el que se observa a 6.15 min (Figura 3.17) en la degradación fotocatalítica del 2,4-D con los diferentes catalizadores. El pico a 18.3 minutos solo se mantuvo constante desde su aparición y solo cambiaba su área en algunas muestras durante la degradación fotocatalítica, por lo que no se muestra la gráfica de su evolución y se desconoce su posible estructura.

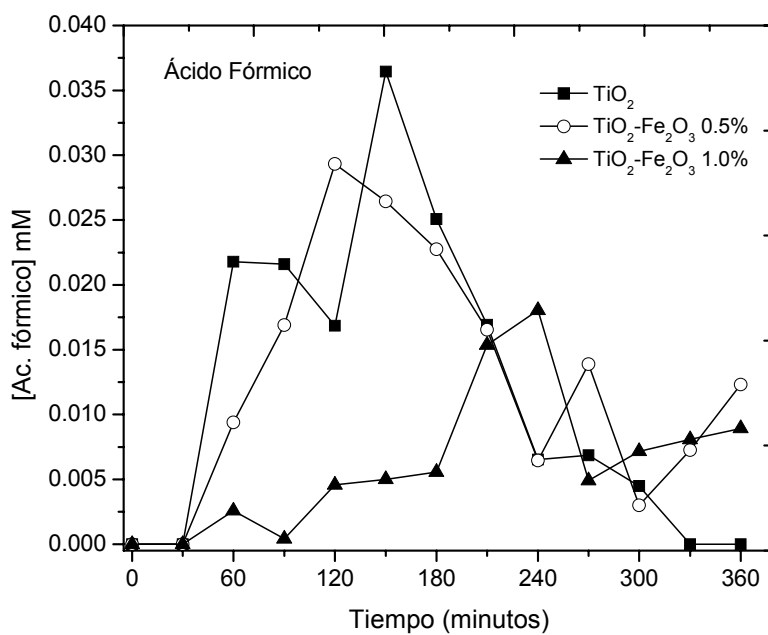


Figura 3.16. Formación de ácido fórmico durante la degradación fotocatalítica de 2,4-D con los diferentes catalizadores sintetizados.

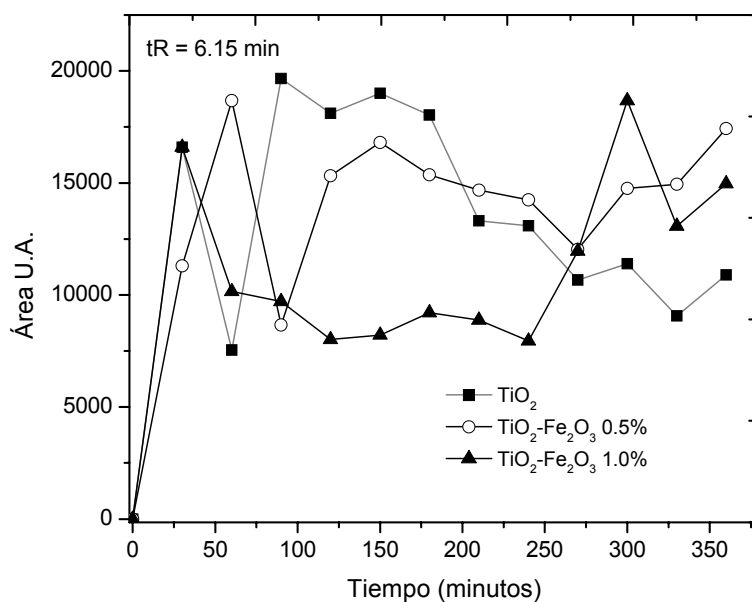


Figura 3.17. Formación de ácido orgánico de tiempo de retención 6.15 minutos, con los diferentes catalizadores sintetizados.

A pesar de que no se detectó el ácido glicólico dentro de los intermediarios, este compuesto está reportado como uno de los ácidos principales de la degradación fotocatalítica del 2,4-D³¹ y como un paso previo a la formación de los otros ácidos por diferentes tratamientos¹⁷⁻²³. Figura 3.18. La flecha punteada indica una serie de pasos previos de la degradación en la que se forman compuestos que no pudieron identificarse en este trabajo, pero que sin embargo, de acuerdo con la Figura 3.12, ocurre una mineralización parcial de la molécula.

Figura 3.18. Ruta de degradación general propuesta durante la fotocatalisis de 2,4-D.

3.3. Determinación de Fe (VI) a partir de $TiO_2-Fe_2O_3$

De acuerdo con trabajos reportados en los que se combina la fotocatalisis heterogénea con la adición de K_2FeO_4 , se ha observado que el ferrato actúa como un mejor aceptor de electrones que la molécula de oxígeno, contribuyendo de esta manera a la degradación de compuestos orgánicos especialmente al inicio de la reacción⁶³.

En el presente trabajo, se irradió una suspensión del óxido mixto de mayor actividad fotocatalítica ($TiO_2-Fe_2O_3$ 0.5%) para estudiarlo como precursor de ferrato y se tomaron alícuotas de la solución para evaluar la formación de ferrato por el método ABTS (Apéndice A). En la Figura 3.19 se muestran los espectros de absorción UV-Vis

registrados a diferentes tiempos en esta prueba; sin embargo, no fue posible apreciar la banda de absorción correspondiente a la transición electrónica ocasionada por la presencia del radical ABTS a 415 nm, cuando se forma el radical $ABTS^{\bullet+}$ por la presencia de ferrato. Algunas de las posibles causas se enlistan a continuación:

- El método no posee la suficiente sensibilidad para la detección del ferrato en las concentraciones que se pudiera estar formando a partir del catalizador, considerando:
 - ✓ Límite de detección = 0.0011 mM.
 - ✓ Límite de Cuantificación = 0.0039 mM.
- Se desconoce hasta el momento si la incorporación del Fe_2O_3 en el TiO_2 sea superficial, intersticial o de sustituyente. Sin embargo, esto puede afectar la formación del ion ferrato.
- La energía aplicada al sistema fotocatalítico no es suficiente para que el Fe^{3+} del Fe_2O_3 se transforme en ferrato como ocurre con métodos químicos y electroquímicos cuando se utiliza como precursor del ferrato al Fe_2O_3 ^{53 72}.

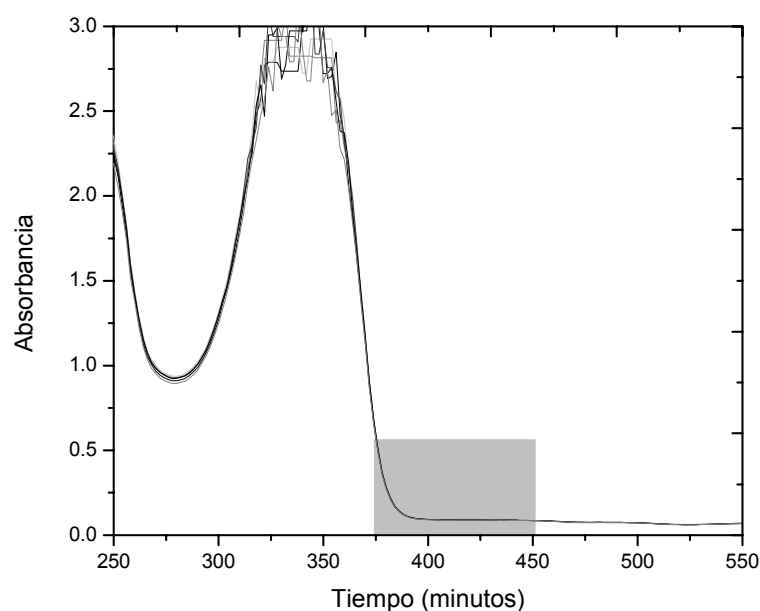


Figura 3.19. Espectros de absorción UV-Vis de las alícuotas cuando reaccionan con $ABTS^{\bullet}$ a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 min) durante el proceso fotocatalítico empleando $TiO_2-Fe_2O_3$ 0.5%.

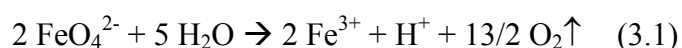
3.4. Caracterización electroquímica del ion ferrato

A excepción del trabajo de Lee y col.⁷⁷, poco se ha estudiado sobre la formación del ion ferrato en medio ácido. En las siguientes técnicas electroquímicas se muestra pruebas de la formación de esta especie y su comportamiento en diferentes condiciones experimentales.

3.4.1. Voltamperometría Cíclica (VC)

La Figura 3.20 muestra los voltamperogramas cíclicos para una solución 6 mM de FeSO₄ en medio ácido sobre un electrodo de DDB. En la gráfica se observan dos picos anódicos uno a 1.0 y el otro entre 2.3 y 2.5V vs. Ag/AgCl, los cuales se asignan a la oxidación del Fe (II) a Fe (III) y Fe (VI) respectivamente. También se aprecia una señal catódica a 0.2 V vs. Ag/AgCl que se asigna a la reducción a Fe (II).

Uno de los primeros estudios sobre de la electrogeneración de ferrato en DDB con sal ferrosa en medio ácido fue hecho por Lee y col.⁷⁷, quienes determinaron la formación del ferrato a potenciales cercanos a 2.5 V vs. Ag/AgCl. Sin embargo, mencionan que ocurre un proceso en el que el ferrato formado se descompone a Fe (III) (Reacción 3.1), de manera similar como ocurre con las sales de ferrato en solución (Reacción 1.2). Por otra parte, en la Figura 3.20, no se aprecia una señal de reducción anterior a la señal del Fe (II) que muestre la reducción de ferrato a Fe (III); sin embargo, es muy probablemente que pico no se detecte debido a que la señal de FeO₄²⁻ es cercana a la evolución del O₂ observada aproximadamente a 2.5 V vs. Ag/AgCl como se aprecia en el inserto de la Figura 3.20, y es posible que el ferrato se descomponga a Fe (III) en este punto, lo que ocasiona que solo se vea el pico de reducción del Fe (III) a Fe (II) a 0.2 V vs. Ag/AgCl.



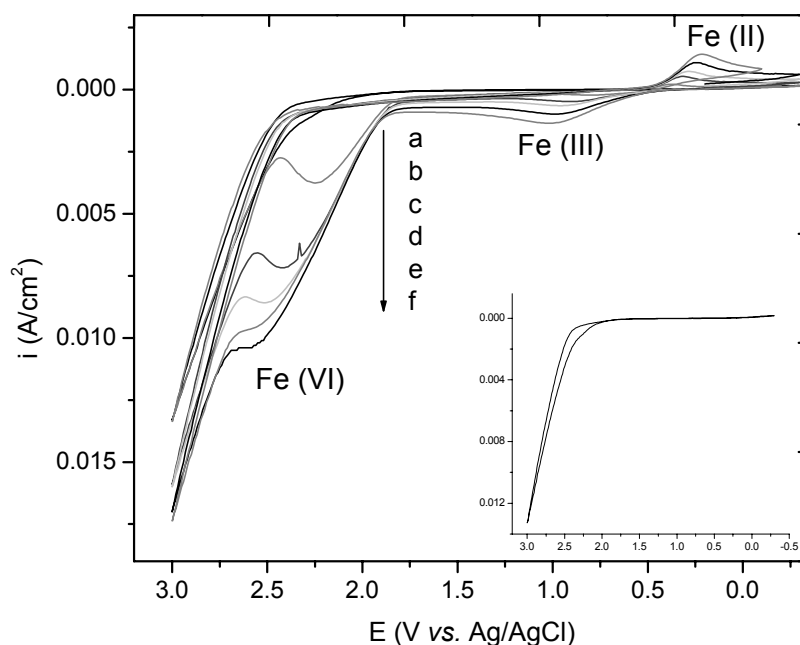


Figura 3.20. Voltamperometría Cíclica de FeSO_4 6 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de DDB en placa a diferentes velocidades de barrido: (a) sin FeSO_4 , (b) 10 mV s^{-1} , (c) 50 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} , (e) 250 mV s^{-1} y (f) 500 mV s^{-1} .

A diferencia de estos resultados, los voltamperogramas cíclicos realizados en medios altamente alcalinos por Zhang y col., muestran un pico correspondiente a la oxidación a FeO_4^{2-} a 0.8 V vs. Hg/HgO y un pico de reducción a Fe(III) a 0.2 V vs. Hg/HgO sobre un electrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ a partir de Fe(OH)_3 ⁷⁵; mientras que Híves y col. obtuvieron un pico anódico a 0.4 V y dos catódicos a 0.35 V y 0.1 V vs. Pt (como electrodo de pseudoreferencia) a partir de Fe_2O_3 sobre un electrodo de oro, correspondientes al Fe(III) y otra especie reducida, probablemente Fe(II) ⁷³. Esto demuestra que cada sistema de formación de ferrato difiere en su mecanismo de reducción e indica que la estabilidad del ferrato en medio alcalino permite observar el pico de reducción a Fe(III) .

La asignación de los picos de la Figura 3.20, se compararon con los de una sal de K_2FeO_4 (Figura 3.21), encontrándose que el número de los picos anódicos y catódicos coinciden y así como su posición relativa en el intervalo de la ventana de potencial del DDB. Sin embargo, se aprecia un desplazamiento en los potenciales

de formación, lo que puede deberse al tipo de electrolito utilizado, el cual se seleccionó para darle mayor estabilidad al ion ferrato que las otras especies.

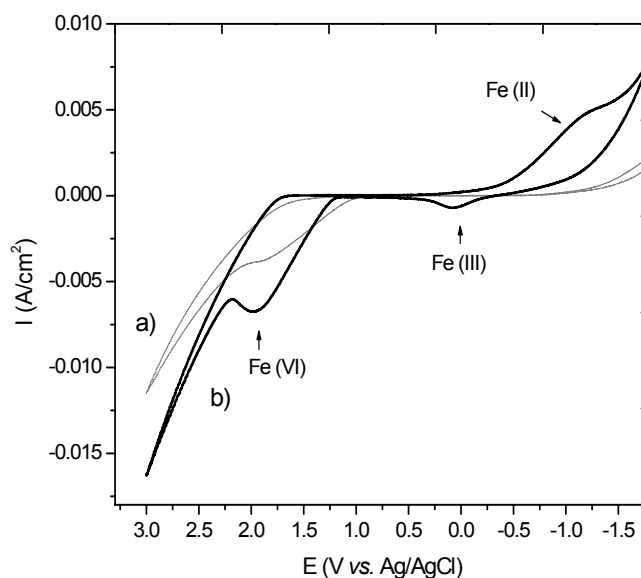


Figura 3.21. Voltamperometría Cíclica de una sal de ferrato sobre un electrodo de DDB en placa a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . (a) Na_2SO_4 0.1M a pH 9, (b) K_2FeO_4 6 mM en Na_2SO_4 0.1M a pH 9.

De acuerdo con la Figura 3.20 y 3.22, la intensidad de la señal se incrementa conforme aumenta la velocidad de barrido. Debido a que se obtuvo una mejor definición del pico anódico de Fe (VI) con el disco de DDB en un potenciostato Autolab, la intensidad de pico de la Figura 3.23 se graficó con respecto a la velocidad de barrido para establecer el proceso que controla este sistema.

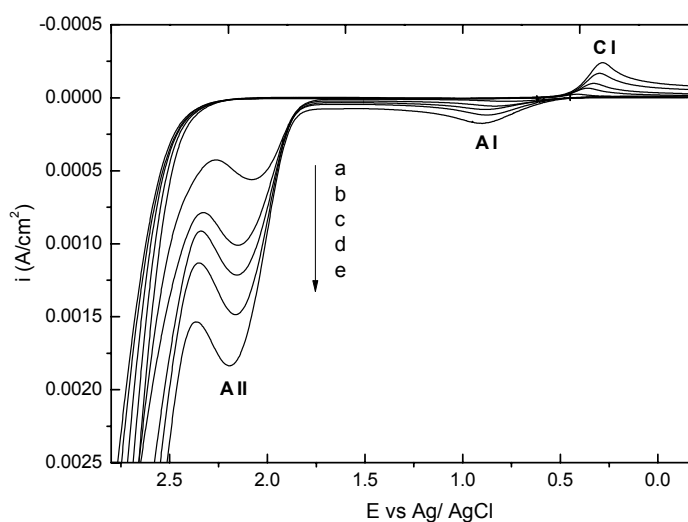


Figura 3.22. Voltamperometría Cíclica de FeSO_4 0.5 mM en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de DDB de disco a diferentes velocidades de barrido: (a) 10 mV s^{-1} , (b) 50 mV s^{-1} , (c) 100 mV s^{-1} , (d) 250 mV s^{-1} y (e) 500 mV s^{-1} .

La Figura 3.23 muestra la representación bilogarítmica entre la intensidad de pico y la velocidad de barrido, con una pendiente próxima a 0.26. De acuerdo con otro trabajo⁸⁶, esto indica que el sistema se encuentra regido por un control mixto de difusión y transporte de carga, ya que cuando la pendiente es igual a 0.1 el proceso es regido por transporte de carga y a 0.5 por difusión. Esto permite comprender y explicar los resultados de otros análisis electroquímicos realizados.

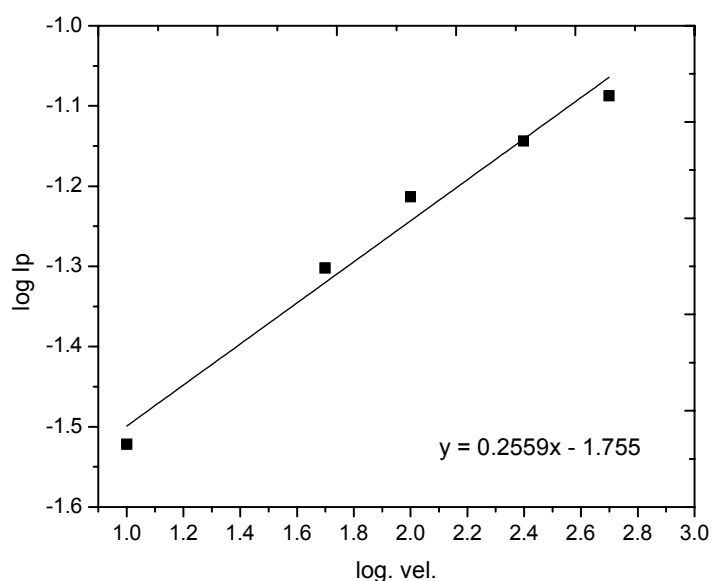


Figura 3.23. Representación bilogarítmica para la determinación del tipo de control en la formación del ion ferrato en la voltamperometría cíclica.

3.4.2. Voltamperometría Hidrodinámica

Con el fin de determinar el número de electrones transferidos para la formación de ferrato por la técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR), se llevaron a cabo pruebas a diferentes velocidades de rotación, a partir de las cuales se construyeron las curvas de polarización en el intervalo de 0 a 2.5 V *vs.* Ag/AgCl mostradas en la Figura 3.24. Estos voltamperogramas indican un aumento en la corriente límite en el intervalo de 1.1 y 2.3 V *vs.* Ag/AgCl cuando aumenta la velocidad de rotación del electrodo y este comportamiento está controlado primordialmente por difusión como lo describe la ecuación de Levich en la ecuación 3.2 (Apéndice B).

$$i_L = 0.62 nFAD^{2/3}w^{1/2}v^{-1/6}C_0 \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

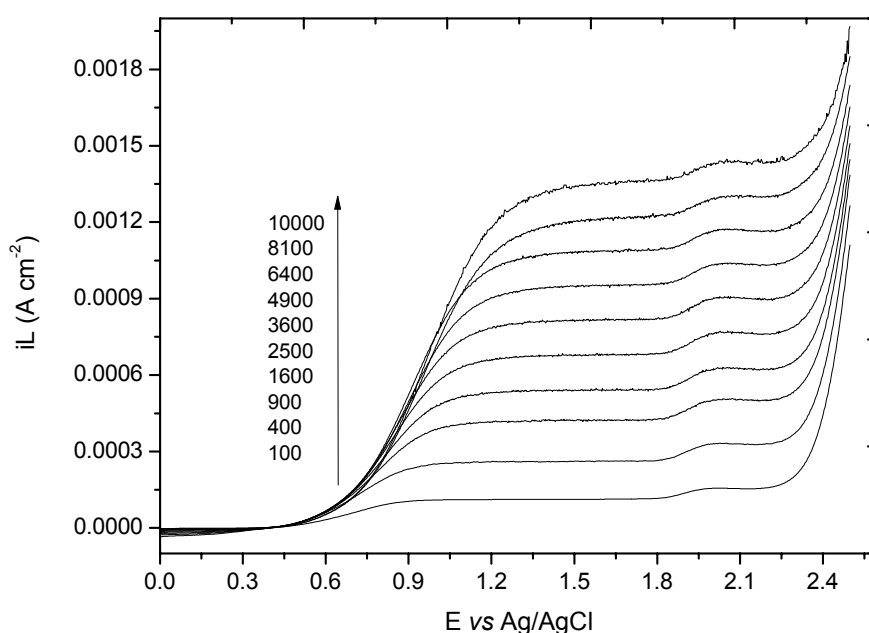


Figura 3.24. Curvas de polarización de EDR con un electrodo de DDB en presencia de 0.5 mM de FeSO_4 en medio acuoso de HClO_4 0.1 M, a diferentes velocidades de rotación entre 100 y 10000 rpm y velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Sin embargo, la corriente límite en el intervalo de la formación de ferrato (a partir de 1.8 V vs. Ag/AgCl) presenta un crecimiento inferior al esperado con respecto al intervalo de formación de Fe^{3+} y de acuerdo a lo observado en las voltamperometrías, esto probablemente se deba a que solo una pequeña porción de Fe^{2+} se oxida a Fe(VI) , o que parte del ferrato formado no alcanza a ser detectado en el disco rotatorio.

Los datos obtenidos de estas curvas se utilizaron para calcular número total de electrones transferidos en el proceso de formación de ferrato y se determinó a partir del inverso de la corriente límite frente al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación de acuerdo con la ecuación de Koutechy – Levich de la ecuación 3.3 (Apéndice B).

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{nFAKC} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} C v^{1/6}} \frac{1}{w^{1/2}} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

En las Figuras 3.25 y 3.26 se muestran las buenas correlaciones lineales obtenidas al aplicar esta ecuación en el intervalo de formación de ferrato con los diferentes

electrolitos soporte. Para el cálculo de electrones transferidos en la formación del ferrato, se utilizó el coeficiente de difusión calculado previamente considerando $n = 1$ en el intervalo cuando se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} a diferentes concentraciones (0.5, 1 y 2 mM) a partir de la ecuación 3.3 usando como electrolito soporte tanto HClO_4 como H_2SO_4 , usando un electrodo de área de 12.4 mm^2 .

Los resultados se muestran en la Tabla 3.3 e indican n número de electrones transferidos en la región de formación del ferrato de sólo 1.5 electrones, mucho menor que los 3 electrones requeridos para el paso de Fe (III) a Fe (VI). Esto sugiere la existencia de un proceso de descomposición del Fe (VI) electrogenerado, probablemente con participación del Fe (III) que origina una corriente mucho menor que la esperada para un proceso difusivo.

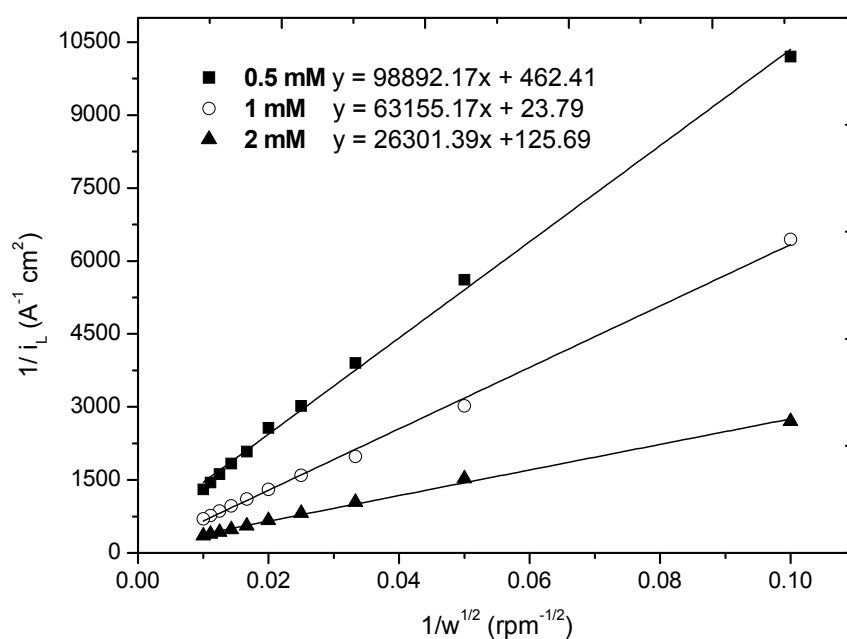


Figura 3.25. Representación de Koutechy – Levich para la formación de Fe (VI) sobre DDB-por EDR en presencia de 0.5, 1 y 2 mM de FeSO_4 en H_2SO_4 como electrolito soporte.

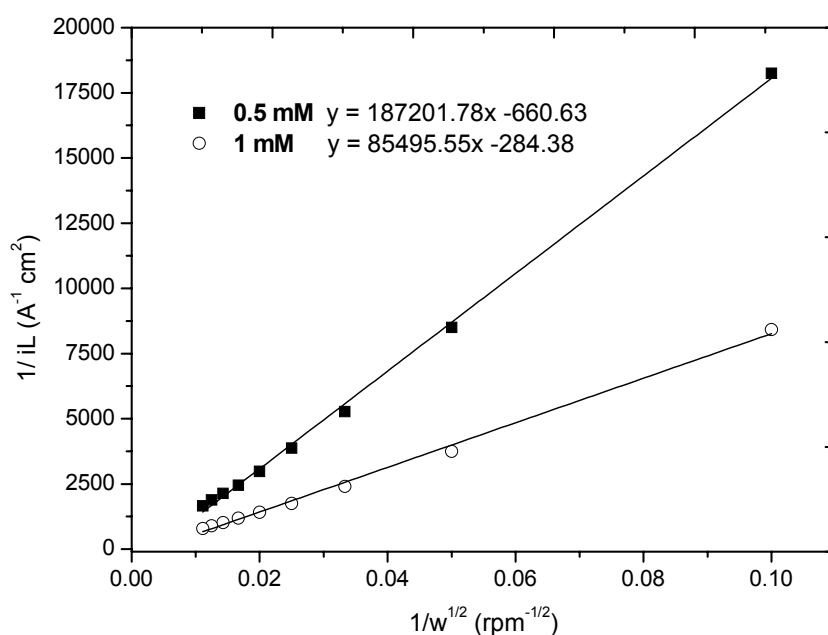


Figura 3.26. Representación de Koutechy – Levich para la formación de Fe (VI) sobre DDB-por EDR en presencia de 0.5, 1 y 2 mM de FeSO₄ en HClO₄ como electrolito soporte.

Tabla 3.3. Tabla de los resultados obtenidos en EDR.

Electrolito soporte	D calculado (cm ² s ⁻¹)	n calculado
HClO ₄	2.38 x 10 ⁻⁵	1.45
H ₂ SO ₄	2.29 x 10 ⁻⁵	1.68

3.4.3. Microscopía Electroquímica de Barrido

De acuerdo con los resultados de la voltamperometría cíclica (Figura 3.20 y 3.22) se designaron los potenciales de trabajo de los electrodos, estableciéndose 0.3 V vs. ENH como potencial de trabajo en el Tip para asegurar la reducción de las especies de hierro en solución y para el sustrato el potencial de trabajo se estableció entre 2.0 y 2.3 V vs. Ag/AgCl.

En el modo operativo de retroalimentación, se observó un comportamiento de retroalimentación positiva conforme el Tip se acerca al sustrato tal como se obtuvo en un diseño simulado mostrado en la Figura 3.27 con línea continua. En esta misma figura se aprecia un cambio significativo en la corriente desde distancias lejanas (25 d/a), especialmente cuando el potencial se acerca a 2.3 V *vs.* Ag/AgCl; esto sugiere un proceso catalítico del ferrato cuando se compara con las gráficas obtenidas por Wipf y Bard ⁸⁷, en las cuales se estudia el sistema Fe (II)/Fe (III) en medio ácido y la corriente se mantiene prácticamente constante hasta distancias muy cercanas entre el tip y el sustrato (3 d/a).

Bajo estas condiciones las curvas de aproximación que anteriormente mostraban únicamente la corriente de retroalimentación muestran ahora una desviación en ellas debido a la contribución de la corriente colectada en el tip y proveniente de la formación del ion ferrato y su posterior degradación formando Fe^{3+} y O_2 .

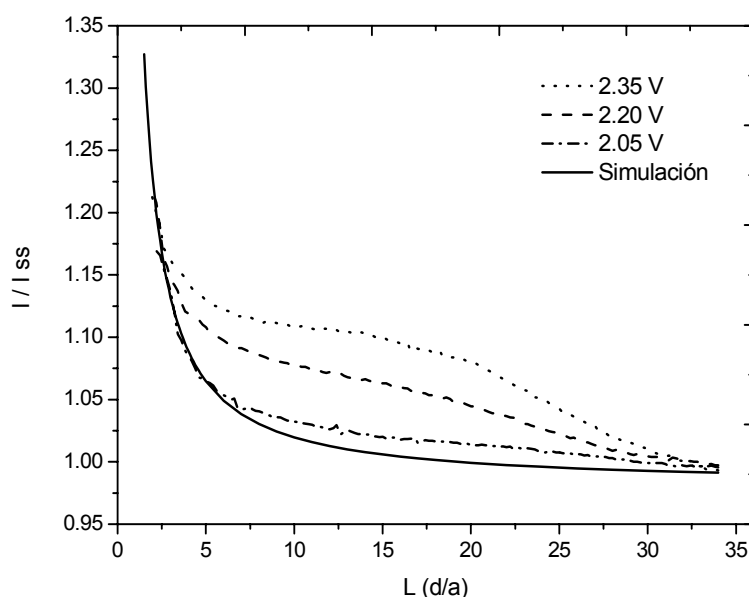


Figura 3.27. Curvas de MECB cuando el tip de platino se aproxima al electrodo sustrato de DDB en una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 mM en HClO_4 0.1 M. El potencial del tip se mantiene constante en 0.1 V *vs.* Ag/AgCl y el sustrato 2.05, 2.20 y 2.35 V *vs.* Ag/AgCl con una velocidad de aproximación de $5 \mu\text{m s}^{-1}$.

Para demostrar el proceso de descomposición catalítica de Fe (VI) a Fe (III), se llevó a cabo una prueba en el modo operativo de Sustrato Generador – Tip Colector del MECB. En este experimento, se utilizó la corriente colectada en el tip a potencial constante (0.1 V vs. Ag/AgCl) como medida de la generación de Fe^{3+} y/o O_2 proveniente de la degradación del ion ferrato. Para ello se varió el potencial del sustrato, manteniendo una distancia tip-sustrato constante y a partir de una solución de Fe^{2+} .

La gráfica de la Figura 3.28 muestra la corriente colectada durante la formación de Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} en disolución cuando el sustrato de DDB es sometido al potencial de 1.3 V vs. Ag/AgCl, obteniendo una corriente constante de -1×10^{-8} A. En cambio, al aplicar al sustrato de DDB un potencial constante de 2.2 V vs. Ag/AgCl que es el potencial donde comienza la formación de ferrato, se observa un aumento de la corriente colectada en el tip en los primeros segundos y después regresa a corrientes más negativas hasta alcanzar valores similares a cuando se estaba produciendo la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto indica la formación del ion ferrato inicialmente, pero también la aparición de un proceso inhibitor posterior.

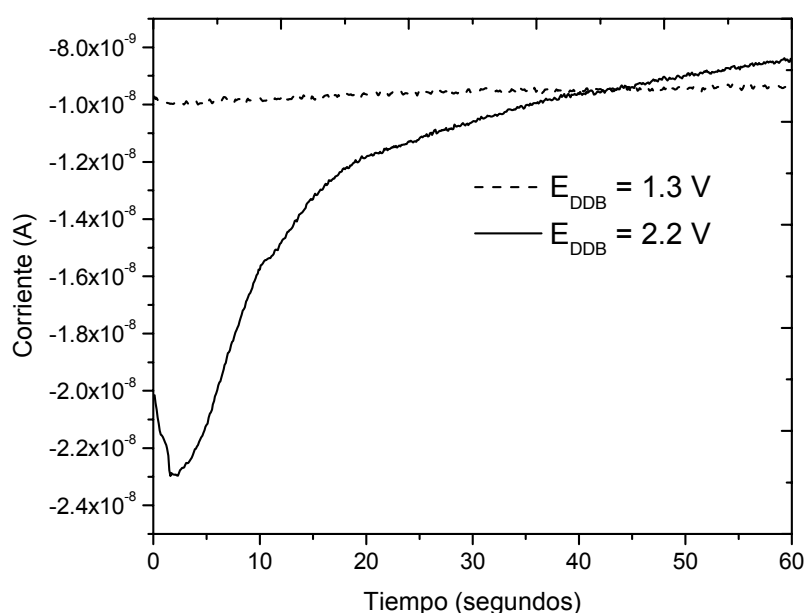


Figura 3.28. Corriente de reducción colectada en el tip de Pt a 0.1 V vs. Ag/AgCl. --- Recolección de Fe (III) a 1.3 V vs. Ag/AgCl y — Recolección de Fe (VI) a 2.2 Ag/AgCl vs. Ag/AgCl.

En la Figura 3.29, se muestran las gráficas de la corriente colectada en el tip de Pt cuando se varía el potencial en el sustrato en el intervalo de formación del ferrato y se aprecia un incremento en la corriente del tip conforme aumenta el potencial en el sustrato de DDB; sin embargo, en la Figura 3.30 (6 mM de Fe^{2+}) se observa que la corriente del tip a 2.2 V *vs.* Ag/AgCl es menor que a 2.3 V, pero mayor que 2.0 V *vs.* Ag/AgCl. Este comportamiento indica un proceso de inhibición causado por la presencia de Fe^{3+} , considerando que a 1.8 V *vs.* Ag/AgCl únicamente se forma Fe^{3+} , mientras que a potenciales desde 2.0 V *vs.* Ag/AgCl y mayores, se forma tanto FeO_4^{2-} como Fe^{3+} y éste último se genera en mayor concentración cuando se trabaja con concentraciones superiores de Fe^{2+} . Estos resultados se explican también con la Tabla 3.4, en la cual se muestran las corrientes obtenidas bajo las condiciones de este estudio.

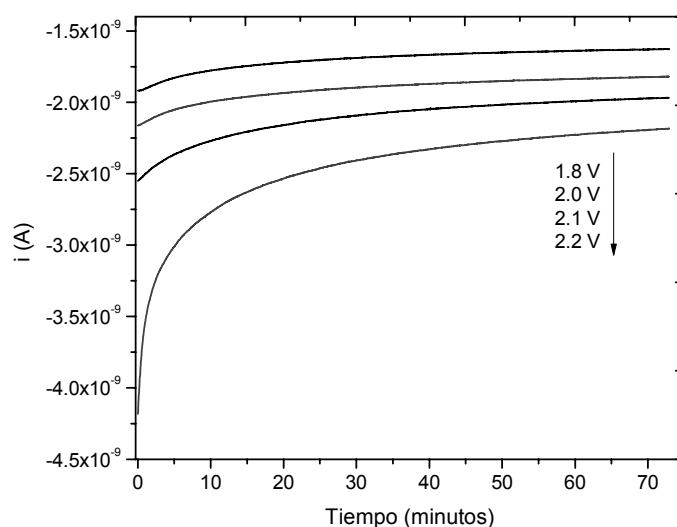


Figura 3.29. Corriente de reducción colectada en el UME tip de Pt a 0.0 V *vs.* Ag/AgCl cuando se varía el potencial en el sustrato en el intervalo de formación del ferrato a partir de una solución 0.5 mM de Fe^{2+} .

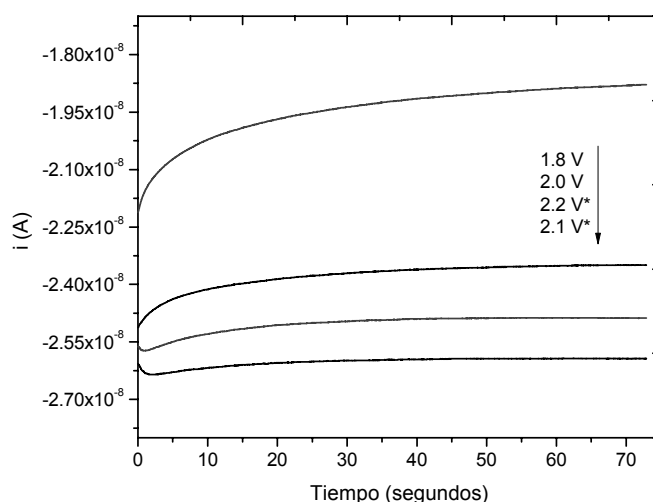


Figura 3.30. Corriente de reducción colectada en el UME tip de Pt a 0.0 V vs. Ag/AgCl cuando se varía el potencial en el sustrato en el intervalo de formación del ferrato a partir de una solución 6 mM de Fe^{2+} .

Tabla 3.4. Valores de la corriente colectada en el sustrato de DDB y en el tip de Pt en el modo SG-TC, a partir de dos concentraciones diferentes de Fe^{2+} .

E_{DDB} (V vs. Ag/AgCl)	$i_{\text{Tip}} \text{ (A) } - 70 \text{ s}$ $\text{Fe}^{2+} \text{ } 0.5 \text{ mM}$	$i_{\text{DDB}} \text{ (A) } - 70 \text{ s}$ $\text{Fe}^{2+} \text{ } 0.5 \text{ mM}$	$i_{\text{Tip}} \text{ (A) } - 70 \text{ s}$ $\text{Fe}^{2+} \text{ } 6 \text{ mM}$	$i_{\text{DDB}} \text{ (A) } - 70 \text{ s}$ $\text{Fe}^{2+} \text{ } 6 \text{ mM}$
1.8	-1.62×10^{-9}	4.66×10^{-6}	-1.88×10^{-9}	5.82×10^{-5}
2.0	-1.82×10^{-9}	1.64×10^{-5}	-2.35×10^{-9}	1.10×10^{-4}
2.1	-1.97×10^{-9}	2.74×10^{-5}	-2.59×10^{-9}	1.71×10^{-4}
2.2	-2.19×10^{-9}	3.67×10^{-5}	-2.48×10^{-9}	2.18×10^{-4}

A partir de estos resultados de microscopía electroquímica y considerando los resultados de voltamperometría cíclica e hidrodinámica, se propone el mecanismo mostrado en la Figura 3.31. La oxidación de una solución de Fe^{2+} se llevó a cabo en medio ácido sobre un sustrato de DDB al cual se aplica un potencial constante de 2.3 V vs. Ag/AgCl y utilizando un ultramicroelectrodo de platino con un potencial de 0.3 V vs. Ag/AgCl para reducir las especies de hierro y oxígeno presentes en la solución. El ion ferroso se oxida en el sustrato a Fe^{3+} y se reducen nuevamente en el tip de Pt. Por otro lado, el ion férrico que no han sido capturados por el tip, continúan su oxidación hasta FeO_4^{2-} sobre el sustrato; sin embargo, la inestabilidad del ferrato en medio acuoso

ocasiona su descomposición a Fe^{3+} y liberación de una molécula de oxígeno. Esto provoca un aumento en la corriente del tip y puede explicar el comportamiento observado en el modo de retroalimentación a largas distancias del sustrato (Figura 3.27) y también el cambio en la corriente de formación del ferrato en el modo SG-TC (Figura 3.28).

Figura 3.31. Esquema del proceso propuesto durante la electrogeneración del ion ferrato sobre un sustrato de DDB a partir de una solución de Fe^{2+} en medio ácido.

3.5. Determinación del ion ferrato electrogenerado

La región en la que se forma el ferrato está comprendida entre 2.1 y 2.7 V vs. Ag/AgCl, dependiendo del fabricante del electrodo de DDB, tal como se mencionó en la sección anterior. La concentración de ferrato obtenida a tres diferentes potenciales se muestra en la Figura 3.32. Como la evolución de ferrato es similar en los tres potenciales, se eligió el valor de 2.5 V como potencial en los experimentos para asegurar la formación

del ferrato en cantidad suficiente y evitar la descarga de oxígeno como reacción parásita.

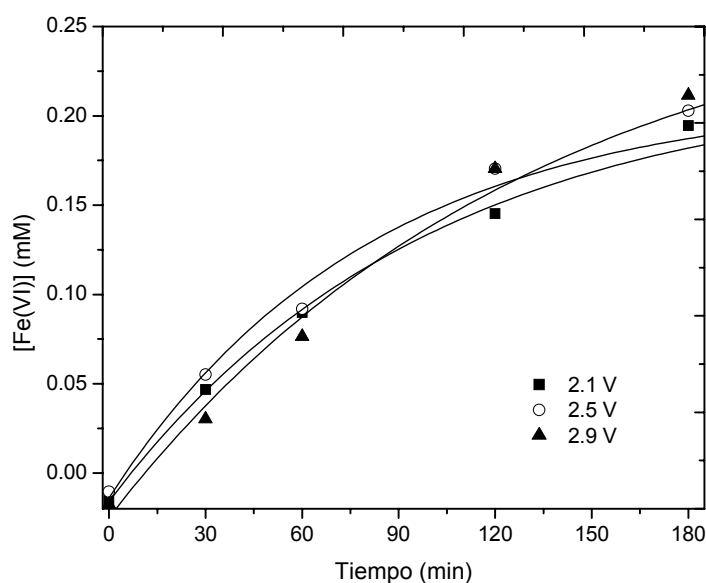


Figura 3.32. Cuantificación por la técnica ABTS de la concentración de Fe (VI) electrogenerada frente al tiempo de electrólisis en una solución 0.5 mM de FeSO_4 en HClO_4 0.1 M, usando una placa de DDB a diferente potencial (2.1, 2.5 y 2.9 V vs. Ag/AgCl).

Una vez establecido el potencial de trabajo, se determinó el efecto de la concentración inicial del ion ferroso sobre la producción electroquímica de ferrato.

En la Figura 3.33 se aprecia la disminución de Fe (II) conforme avanza la reacción, mientras que las concentraciones de Fe (III) y Fe (VI) aumentan. En cada una de las gráficas se observa también que la suma de las especies da aproximadamente el total de hierro inicial, por lo que su pérdida puede deberse probablemente a la formación de algún tipo de depósito adsorbido sobre la superficie de los electrodos que no se aprecie a simple vista o a la formación de algún complejo de hierro no detectado espectrofotométricamente.

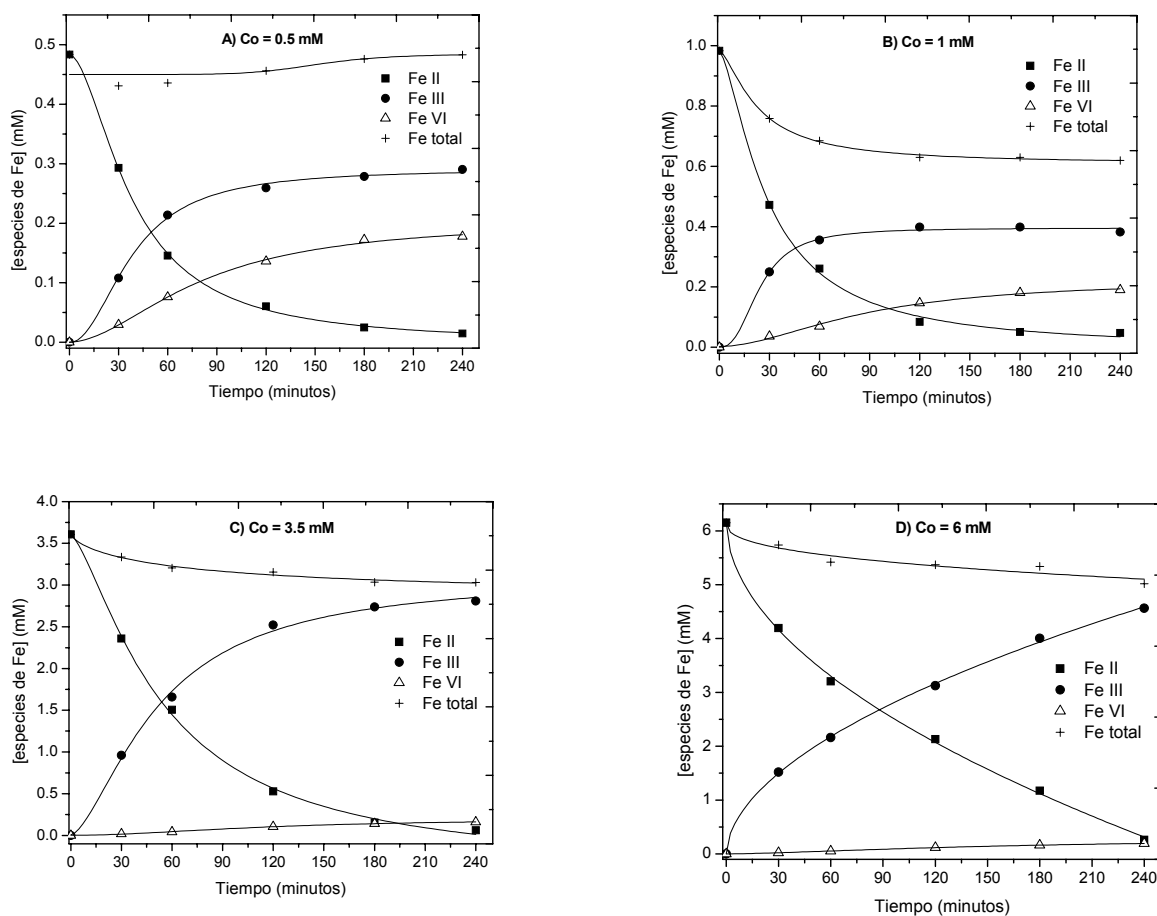


Figura 3.33. Cuantificación espectrofotométrica del Fe (II), Fe (III) y Fe (VI) y la suma de éstos, a partir de diferentes concentraciones de FeSO₄ en H₂SO₄ 0.05 M, sobre una placa de DDB cuando se aplica un potencial de 2.5 V vs. Ag/AgCl. A) 0.5, B) 1, C) 3.5 y D) 6 mM de FeSO₄.

Para apreciar mejor el efecto de la concentración inicial de Fe²⁺, estos resultados fueron representados en la misma escala en la Figura 3.34, donde se observa aproximadamente la misma concentración de ferrato formado; aunque al parecer las concentraciones más bajas muestran una velocidad de generación de ferrato más rápida en los primeros minutos. Los resultados de esta figura sugieren que un exceso de Fe³⁺ inhibe la electrogeneración de ferrato.

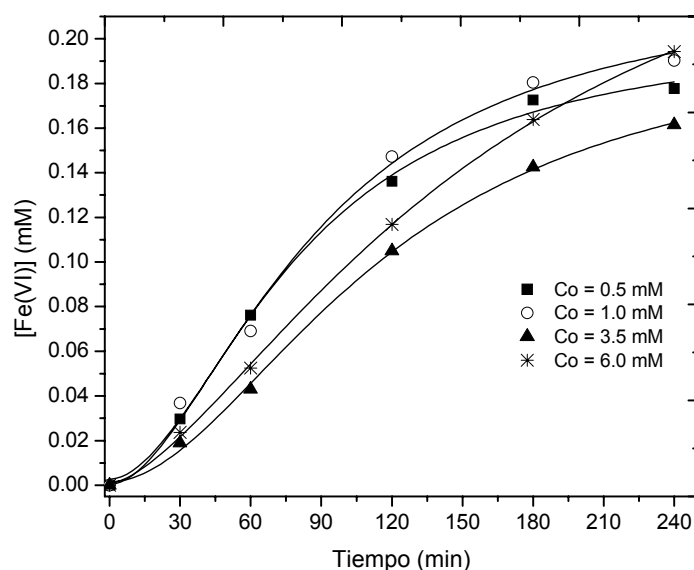


Figura 3.34. Cuantificación espectrofotométrica de Fe (VI) obtenida a partir de cuatro concentraciones diferentes de FeSO_4 (0.5, 1, 3.5 y 6 mM) en H_2SO_4 0.05 M, usando una placa de DDB como ánodo y aplicando un potencial de 2.5 V.

Estos resultados (Fig. 3.34) se obtuvieron usando como electrolito soporte H_2SO_4 0.05 M debido a que el sulfato es un anión más común en aguas residuales que el perclorato. Para asegurar que fuera comparable cuando se usa el HClO_4 como electrolito soporte, se realizó la misma serie de experimentos, encontrándose una ligera diferencia entre ellos en la electrogeneración del ferrato como puede observarse en la Figura 3.35. Se aprecia en los primeros minutos una mayor velocidad de formación del ferrato a bajas concentraciones de Fe^{2+} en comparación con las concentraciones más altas, aunque en todos los casos se obtuvo aproximadamente la misma concentración máxima de ferrato (aproximadamente 0.2 mM).

Un aspecto importante a resaltar en las dos Figuras 3.34 y 3.35, es que independientemente de la concentración inicial del precursor del ferrato, la cantidad máxima obtenida de Fe (VI) obtenida es próxima a 0.2 mM. En la electrosíntesis de esta especie en medio alcalino a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se reportan concentraciones similares de ferrato, las cuales se explican en base a la solubilidad de las especies de hierro, aunque el rendimiento en la producción mejora sólo cuando se usa hierro en polvo como precursor de ferrato, aumentando la densidad de corriente aplicada y aumentando las

concentraciones del electrolito (NaOH)⁵⁰. Esto indica que en medio ácido es posible modificar los parámetros de generación del ferrato para aumentar el rendimiento. Sin embargo, para fines del presente trabajo, es suficiente esta concentración para estudiar la contribución del ion ferrato en las pruebas de degradación del 2,4-D.

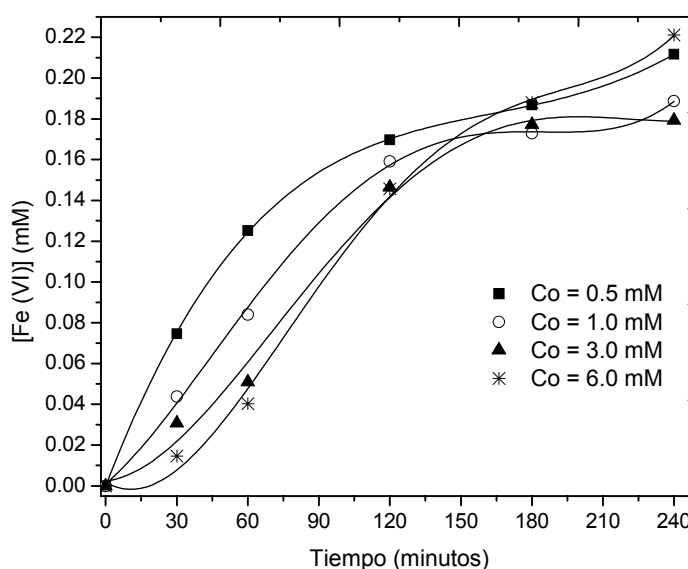
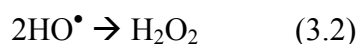


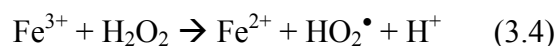
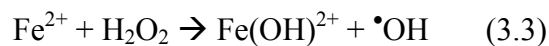
Figura 3.35. Cuantificación espectrofotométrica de Fe (VI) obtenida a partir de cuatro concentraciones diferentes de FeSO₄ (0.5, 1, 3.5 y 6 mM) en HClO₄ 0.1 M, usando una placa de DDB y aplicado un potencial de 2.5 V.

Por otra parte, la formación de radicales hidroxilo sobre el electrodo de DDB, puede dar lugar a la formación de peróxido de hidrógeno H₂O₂, especialmente a altas densidades de corriente de acuerdo con la Reacción 3.2⁴⁵. El H₂O₂ puede oxidar compuestos orgánicos por sí mismo y generar radicales hidroxilo en el seno de la reacción cuando se combina con sales ferrosas por la reacción Fenton.



En la Figura 3.36, se muestra la evolución del peróxido de hidrógeno en el sistema electroquímico en ausencia y presencia de hierro. De acuerdo con estos resultados, la formación de H₂O₂ es mayor a una densidad de corriente constante que a potencial constante, acumulándose en gran cantidad a 50 mA cm⁻², ya que se favorece la

evolución de oxígeno en el sistema y se alcanzan voltajes de hasta 13.4 V. También se aprecia que la presencia de hierro disminuye la acumulación del H_2O_2 obtenida, debido a que esta especie puede reaccionar con los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} presentes en la solución por medio de la reacción de Fenton (3.3) y Fenton-like (3.4) respectivamente ²¹:



Por otra parte, la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} sobre el ánodo de DDB también puede contribuir al descenso de la concentración del H_2O_2 .

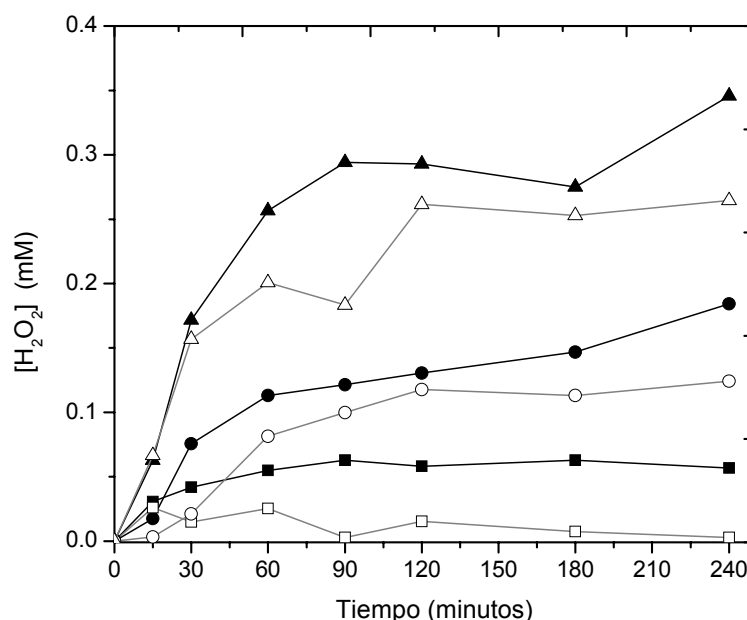


Figura 3.36. Formación de H_2O_2 durante la electrólisis con electrodo de DDB. Sin hierro añadido: (■) 2.5 V, (●) 10 mA cm^{-2} , (▲) 50 mA cm^{-2} . Con Fe^{2+} 0.5 mM añadido: (□) 2.5 V, (○) 10 mA cm^{-2} , (Δ) 50 mA cm^{-2} .

3.6. Degradación del 2,4-D con ferrato electrogenerado

Previo a la degradación de 2,4-D por la vía electroquímica, se realizó una voltamperometría cíclica en presencia de una solución de 2,4-D y Fe^{2+} , que se presenta en la Figura 3.37, en la cual se aprecian los picos correspondientes a la oxidación a Fe

(III) y Fe (VI), además de un pico anódico a 1.8 V *vs.* Ag/AgCl que puede asociarse al 2,4-D. También puede verse el pico catódico de reducción a Fe (II) a 0.6 V *vs.* Ag/AgCl.

Es sabido que la presencia de compuestos orgánicos como los fenoles pueden formar una película polimérica sobre los electrodos, provocando una reducción en la eficiencia del proceso como se ha observado al trabajar a potenciales entre 1.5 y 2 V con un electrodo de DDB ⁴⁷. En el presente trabajo, se aplicó un potencial de 2.5 V, el cual además de oxidar a la molécula de 2,4-D posee las siguientes ventajas: evitar la polimerización sobre el ánodo, favorecer la formación de radicales hidroxilo y generar al mismo tiempo al ion ferrato en el medio de reacción.

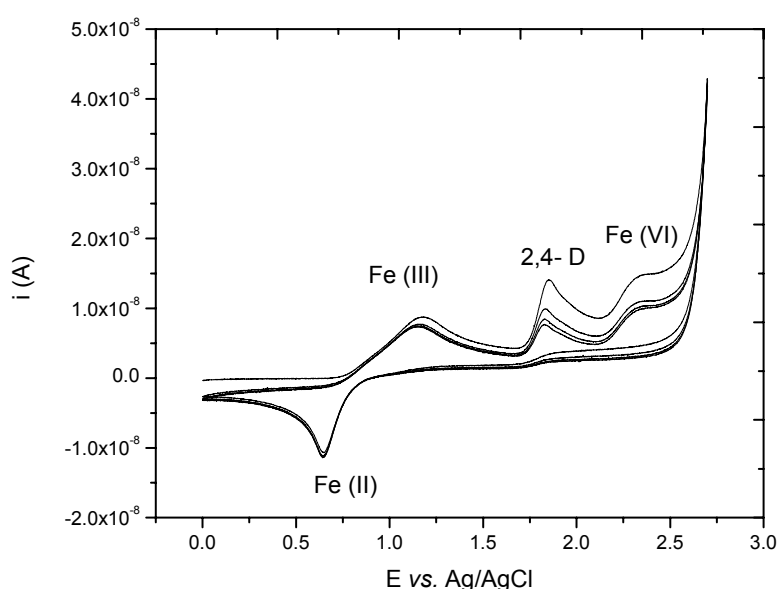
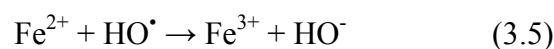


Figura 3.37. Voltamperogramas cíclicos consecutivos (4 ciclos) registrados para una solución con FeSO_4 0.5 mM y 2,4-D 50 mgL^{-1} en HClO_4 0.1 M sobre un electrodo de DDB de disco a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

La Figura 3.38 muestra el descenso de la concentración del 2,4-D en el sistema electroquímico de generación de ferrato y se compara contra la electro-oxidación. Se aprecia que la formación del ferrato mejora la degradación del herbicida. Por otro lado, se observa que a medida que aumenta la concentración de la sal ferrosa, disminuye la velocidad de eliminación del 2,4-D y esto puede deberse a que un exceso de iones ferroso actúan como secuestrantes de los radicales hidroxilo formados en el ánodo de

acuerdo con la reacción 3.5. Además de que provocan una mayor concentración de Fe^{3+} en disolución lo que conlleva la inhibición del proceso de formación del ión ferrato.



Debe considerarse también que de acuerdo con lo expuesto en la sección 3.5, la velocidad de generación de ferrato es más rápida cuando se aplican bajas concentraciones de Fe^{2+} , lo que indica que la concentración de ferrato presente en el medio acuoso durante los primeros minutos mejora la eliminación de 2,4-D. La influencia de la concentración de ferrato fue mostrada por Jiang y col. ⁷⁶, quienes probaron 2 diferentes concentraciones de ferrato para la remoción de sólidos suspendidos, fósforo y demanda química de oxígeno y se observaron mejores resultados con la concentración más alta de K_2FeO_4 .

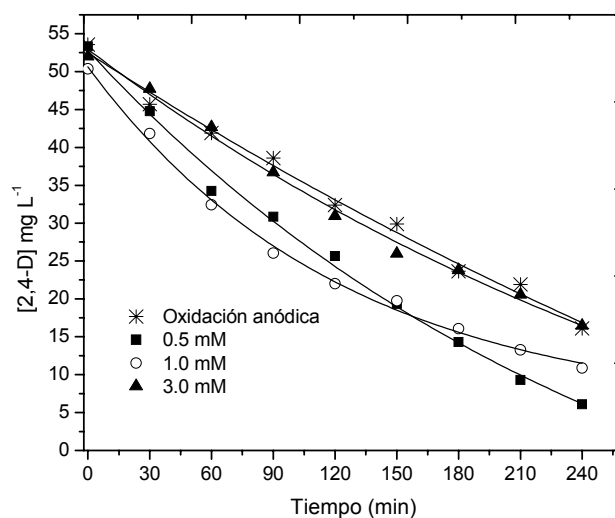


Figura 3.38. Eliminación de 2,4-D 50 mg L^{-1} mediante el ion ferrato electrogenerado aplicando un potencial de $2.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, a partir de una sal ferrosa a diferentes concentraciones: (\diamond) sin hierro (oxidación anódica), (\blacksquare) Fe^{2+} 0.5 mM , (\circ) Fe^{2+} 1.0 mM y (\blacktriangle) Fe^{2+} 3.0 mM .

En la Figura 3.39 se muestra el cambio de concentración respecto al tiempo aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood (Apéndice C) y a partir de este análisis, se calcularon los parámetros cinéticos de la Tabla 3.5; donde se observa que la presencia

del ion ferrato mejora la eliminación del 2,4-D y que a bajas concentraciones de Fe^{2+} como precursor de ferrato se obtiene la mejor velocidad de eliminación, logrando un tiempo de vida media de 80 minutos. Las curvas presentan una relación lineal, especialmente cuando el ferrato se forma a partir de 1 y 3 mM de Fe^{2+} con lo cual se puede comprobar que el proceso sigue una cinética de pseudo-primero orden, en el caso de la electro-oxidación y la adición de 0.5 mM de Fe^{2+} , el ajuste es ligeramente menor, lo que puede deberse a errores experimentales, puesto que ya se ha reportado un comportamiento de pseudo-primero orden en la electro-oxidación del 2,4-D⁴⁴.

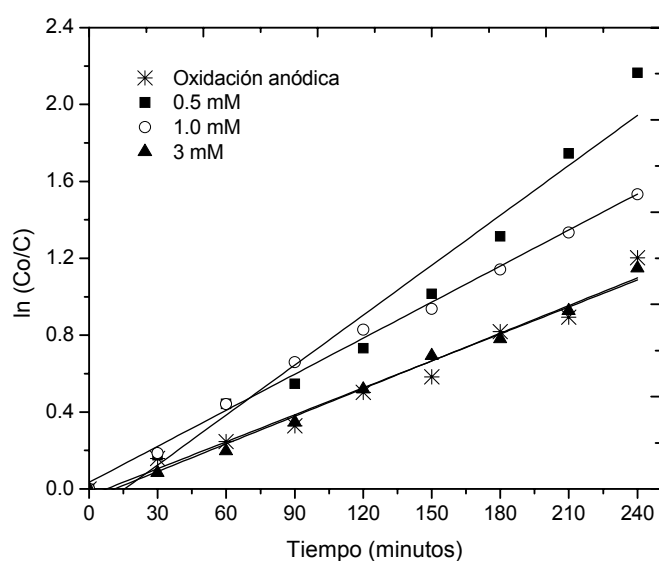


Figura 3.39. Cinética de la degradación de una solución de 2,4-D 50 mg L⁻¹ mediante el ion ferrato electrogenerado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe^{2+} 0.5 mM, (○) Fe^{2+} 1.0 mM, (▲) Fe^{2+} 3.0 mM.

Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de la eliminación del 2,4-D por electro-oxidación y electrogeneración de ferrato.

[Fe^{2+}] añadido (mM)	% Degradación (4 h)*	k (min ⁻¹)	R ²	t ^{1/2} (min)
0.0	70.32 ± 9.91	4.67 x 10 ⁻³ ± 9.8x10 ⁻⁴	0.971	148
0.5	93.12 ± 7.00	8.66 x 10 ⁻³ ± 1.8x10 ⁻³	0.969	80
1.0	78.15 ± 8.43	6.25 x 10 ⁻³ ± 9.8x10 ⁻⁴	0.994	110
3.0	72.58 ± 5.69	4.80 x 10 ⁻³ ± 7.0x10 ⁻⁴	0.991	144

*Número de réplicas = 2 ± desviación estándar

La remoción de COT muestra un comportamiento similar con diferentes concentraciones iniciales de Fe^{2+} y con la electro-oxidación (Figura 3.40). En esta serie de experimentos se logró remover aproximadamente un 30% de COT a pesar de obtener porcentajes de eliminación del 2,4-D mayores al 70 % en 4 horas, tal como ocurre en la oxidación anódica del fenol en medio ácido sobre un electrodo de DDB reportada por Iniesta y col⁴⁷. y esto se debe a la presencia de compuestos intermediarios de la degradación.

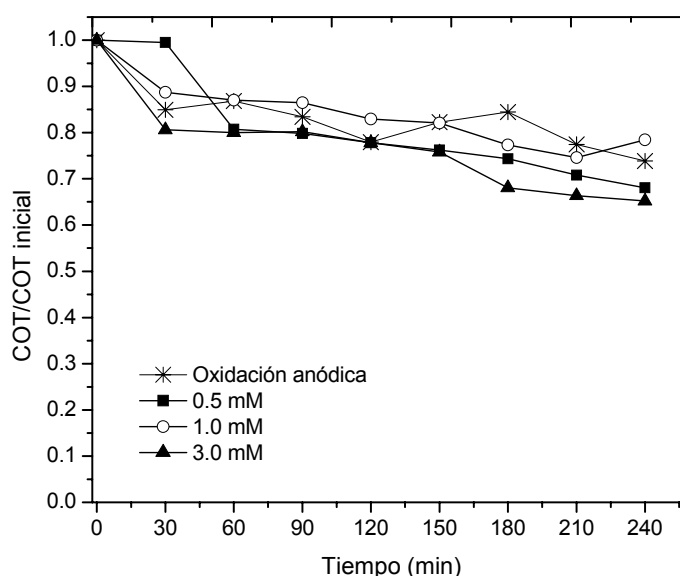


Figura 3.40. Remoción del Carbono Orgánico Total de una solución de 2,4-D 50 mg L^{-1} degradado mediante el ion ferrato electrogenerado a un potencial de 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) 0.5 mM, (○) 1.0 mM y (▲) 3.0 mM.

El compuesto 2,4-Diclorofenol (2,4-DCF) fue uno de los principales intermediarios identificados durante la degradación vía electroquímica y como se puede apreciar en la Figura 3.41, la velocidad de formación del 2,4-DCF es mayor cuando se genera el ion ferrato; y se observa también que conforme avanza la reacción de descomposición aproximadamente a los 150 minutos, la concentración de 2,4-DCF empieza a disminuir hasta alcanzar un concentración similar a la obtenida por electro-oxidación.

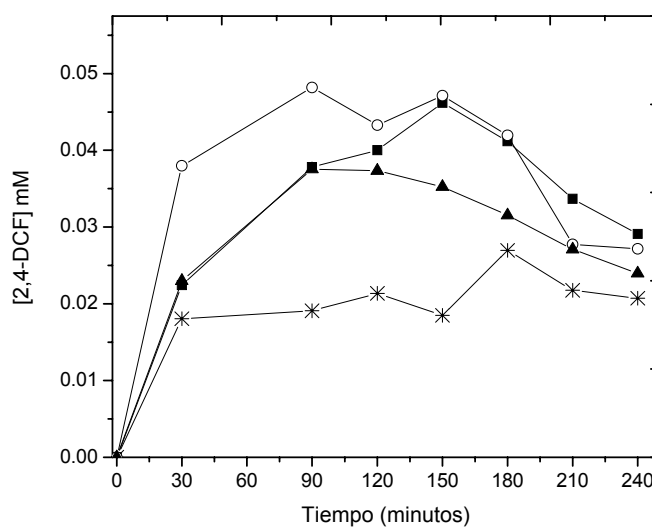


Figura 3.41. Evolución del 2,4-Diclorofenol generado durante la degradación del 2,4-D mediante el ion ferrato electrogenerado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe^{2+} 0.5 mM, (○) Fe^{2+} 1.0 mM, (▲) Fe^{2+} 3.0 mM.

En la degradación electroquímica de 2,4-D, se identificaron algunos ácidos orgánicos de cadena corta con 2 a 4 carbonos, por cromatografía de líquidos de exclusión iónica, tales como: ácido maleico ($\text{tr} = 8.2$ min), málico ($\text{tr} = 9.4$ min), acético ($\text{tr} = 14.9$ min), oxálico ($\text{tr} = 6.9$ min) y fórmico ($\text{tr} = 13.6$ min). La Figura 3.42 presenta la evolución de los ácidos maleico y málico con las diferentes concentraciones de Fe^{2+} añadido. En ambos casos se observa una mayor producción de ácido cuando se forma el ion ferrato aplicando bajas concentraciones de Fe^{2+} y por electro-oxidación y conforme aumenta la concentración de Fe^{2+} , esta tendencia disminuye.

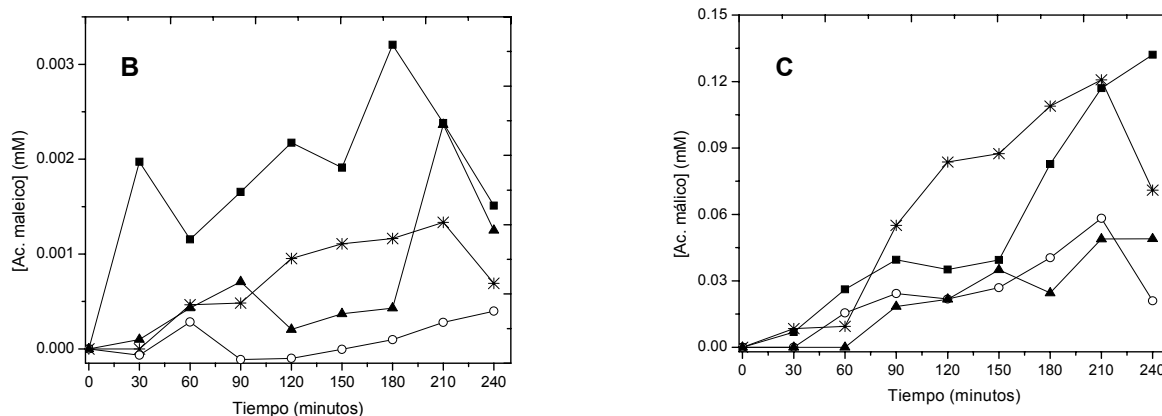


Figura 3.42. Evolución de los ácidos (A) maléico y (B) málico durante la eliminación del 2,4-D mediante el ion ferrato electrogenerado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe²⁺ 0.5 mM, (○) Fe²⁺ 1.0 mM, (▲) Fe²⁺ 3.0 mM.

La evolución de los ácidos acético y fórmico en la Figura 3.43 sugieren que cuando se forma el ion ferrato durante la degradación, la velocidad de oxidación del ácido acético a ácido oxálico o su rompimiento a ácido fórmico aumenta, debido a que se observan bajas concentraciones de ácido oxálico y fórmico en la electro-oxidación.

Por otro lado, el ácido oxálico puede provenir también del rompimiento del anillo aromático, ya que este ácido es uno de los principales productos de degradación de una serie de compuestos aromáticos⁸⁸.

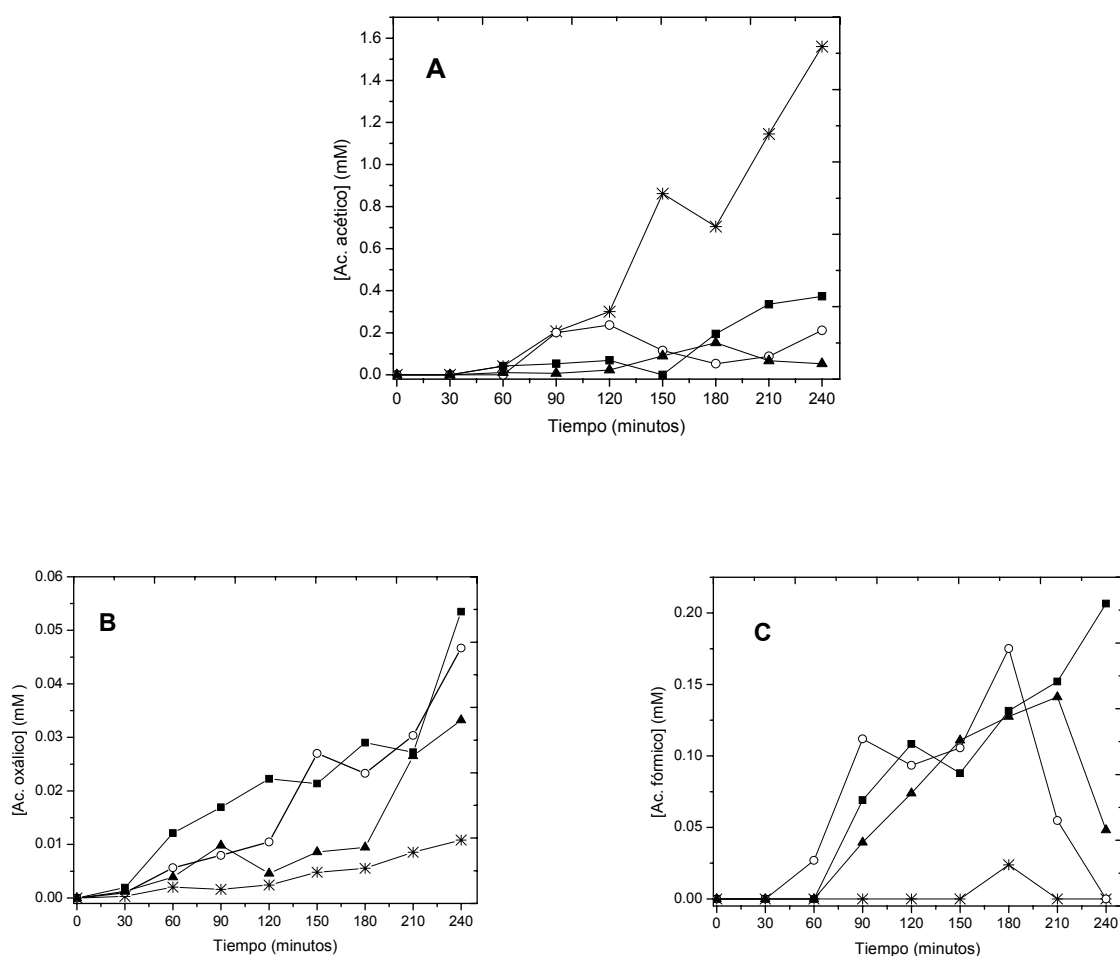


Figura 3.43. Evolución de los ácidos (A) acético, (B) oxálico y (C) fórmico durante la eliminación del 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) Fe^{2+} 0.5 mM, (○) Fe^{2+} 1.0 mM, (▲) Fe^{2+} 3.0 mM.

Por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (Anexo C), se identificaron algunos compuestos aromáticos durante la degradación con ion ferrato a partir de la concentración más baja de Fe^{2+} , los cuales fueron: clorohidroquinona ($m/z = 144$), 2,4-diclorofenoxi-etil éster ($m/z = 248$) y 2,4-diclorofenol ($m/z = 162$). El compuesto 2,4-diclorofenoxi-etil éster, posiblemente se deba a alguna contaminación en el estándar de 2,4-D o a una reacción compleja durante la degradación, combinándose con una molécula de bajo peso molecular.

Con los intermediarios encontrados se propone la ruta de degradación general mostrada en la Figura 3.44, donde la combinación de los radicales hidroxilo con el ion ferrato electrogenerado causan el la degradación de la molécula de 2,4-D. La oxidación del

herbicida comienza con el rompimiento de la cadena unida al anillo, lo que produce 2,4-DCF y ácido acético; después el 2,4-DCF continúa reaccionando con los oxidantes y presenta la liberación de un cloruro para formar el clorocatecol, para después formar el ácido maleico, málico y oxálico. Por otra parte, el ácido acético se oxida a ácido fórmico y ácido oxálico. Los complejos de oxalato férrico pueden también formarse en las condiciones de reacción debido a la adición de Fe^{2+} y la formación de ácido oxálico. Finalmente, la reacción continúa hasta la formación de CO_2 y H_2O . En algunos puntos de la ruta se utilizó una flecha punteada, que representa una serie de reacciones complejas, previas a la mineralización parcial que fue observada en la Figura 3.39, debido a que existen intermediarios que no pudieron ser identificados y que de acuerdo a reportes mostrados en la Tabla 3.6 pudieran estarse formando (resorcinoles o catecoles), además de otros ácidos como glicólico y fumárico^{17 23}.

Figura 3.44. Ruta de degradación propuesta del 2,4-D por ferrato electrogenerado en medio ácido.

Tabla 3.6. Intermediarios de la degradación de 2,4-D reportados en la literatura.

Tratamiento	Intermediarios	Referencia
Foto-Fenton	2,4-diclorofenol; 2,4-diclorofenolformato;	⁸⁹

	2,4-dicloro-1,(clorometoxi)benceno; 6,8-dicloro-2H-1,4benzodioxan-3ona	
Electrooxidación	2,4-diclorofenol; 4,6-diclororesorcinol; clorohidroquinona	23
$O_3/Fe^{2+}/UV$	2,4-diclorofenol; 4,6-diclororesorcinol; clorohidroquinona	17
O_3/H_2O_2	2,4-diclorofenol; 4,6-diclororesorcinol; clorohidroquinona; 4-clorocatecol; 3,5-diclorocatecol	16

Respecto a la actividad del ion ferrato, se reportan pocos intentos para describir los mecanismos involucrados. Sin embargo, comúnmente se lleva a cabo por transferencia de uno o dos electrones, formando ácidos conjugados de hierro hasta llegar a la formación de Fe^{3+} ^{56,65}. También se cree que las especies de Fe (IV) y (V) están involucradas en el mecanismo de degradación de algunos compuestos⁷⁶.

En compuestos fenólicos y ácidos orgánicos, se menciona una ruta de transferencia de un electrón, por la cual el Fe (VI) produce Fe (V) y un radical del compuesto orgánico como producto primario a través de la abstracción de un hidrógeno⁵². Por lo que es probable que éste sea el primer paso en la degradación de 2,4-D y posteriormente la degradación continúe con la especie Fe (V) que es más activa que el Fe (VI) aunque menos estable, de esta manera en conjunto con los radicales hidroxilo, la formación continua de ferrato mientras se aplica el potencial necesario, el herbicida es degradado hasta los componentes mostrados en la Figura 3.43.

La Figura 3.45 muestra la evolución del ión cloruro (Cl^-) en la solución durante la degradación del 2,4-D, lo que confirma la deshalogenación que sufre la molécula debida tanto a los radicales hidroxilo como al ion ferrato. En esta figura se observa mayor liberación de Cl^- cuando se trabaja con bajas concentraciones de Fe^{2+} (0.5 mM) para la formación del ferrato, mientras que concentraciones más elevadas (3 mM) la deshalogenación es más lenta. De acuerdo con un estudio realizado sobre la eliminación de clorofenoles y nitrofenoles, uno de los primeros pasos en la degradación, es la deshalogenación del anillo aromático y la degradación sobre electrodos de DDB parece

tener más dependencia química que electroquímica⁸⁸, es decir, que depende en mayor parte de las especies oxidantes generadas en el medio. Bajo las condiciones experimentales del presente trabajo, el radical hidroxilo y el ion ferrato dan lugar a mayores velocidades de liberación de cloruro con la electro-oxidación y con la formación de ferrato, especialmente a partir de Fe^{2+} 0.5 mM.

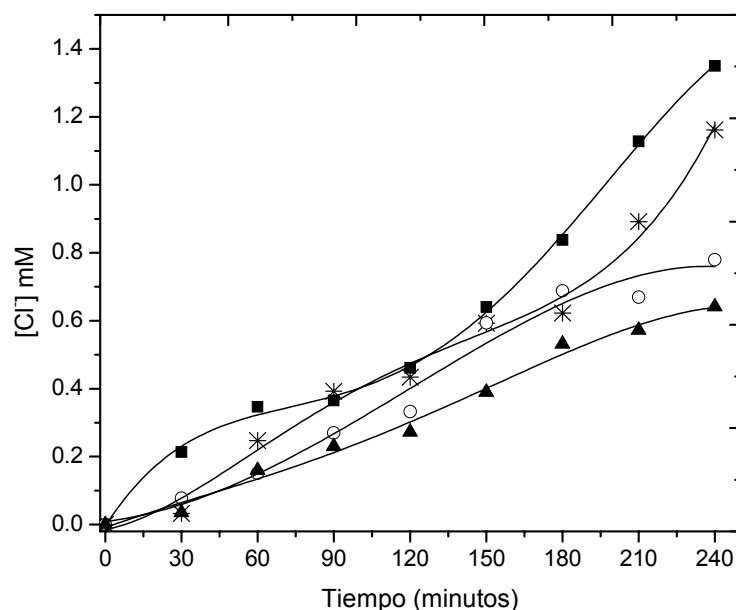


Figura 3.45. Liberación de iones cloruro durante la eliminación de 2,4-D mediante el ion ferrato eletrogenado a 2.5 V. (*) sin hierro (oxidación anódica), (■) 0.5 mM, (○) 1.0 mM y (▲) 3.0 mM.

La Figura 3.46 muestra los resultados obtenidos para la destrucción electroquímica del 2,4-D a potencial constante y a diferentes densidades de corriente. Se puede notar, que la adición del Fe^{2+} mejora el proceso de degradación tanto a potencial constante como a densidad de corriente constante. Así con una $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ en 90 minutos, el porcentaje de eliminación es del 50 % sin Fe^{2+} y del 98 % en presencia de Fe^{2+} , mientras que con una $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ el aumento en la destrucción del 2,4-D pasa del 65% al 100% cuando se agrega Fe^{2+} . Por otra parte, a un potencial de celda de 2.5 V la eliminación del 2,4-D mejoró de un 30% a un 51% en 240 minutos al añadir la sal ferrosa.

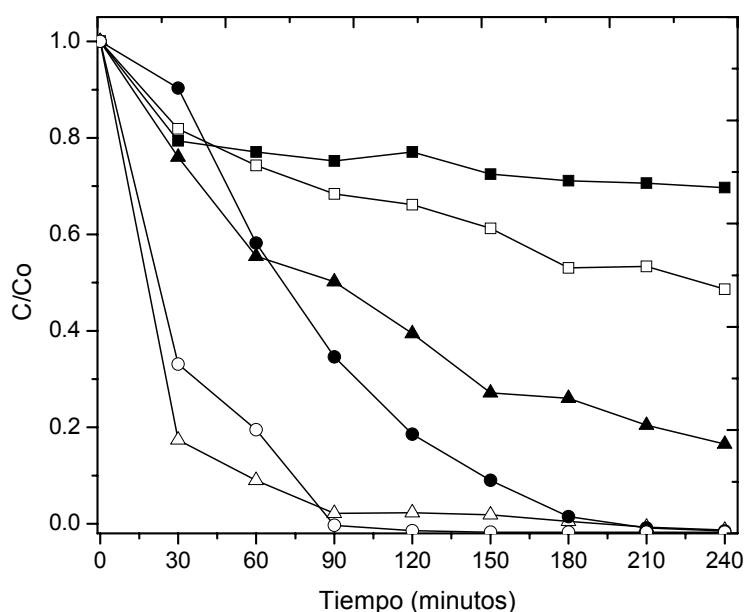


Figura 3.46. Descenso de la concentración normalizada para una solución de 2,4-D 50 mg L^{-1} . (■, □) a potencial constante de 2.5 V y (▲, Δ) a $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ y (●, ○) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. (■, ▲, ●) Sin agregar hierro y (□, Δ, ○) agregando $\text{Fe}^{2+} 0.5 \text{ mM}$.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se resumen en la Tabla 3.7 donde se muestran las concentraciones de las especies añadidas, así como las que se generan durante la destrucción electroquímica de 2,4-D sobre DDB en medio ácido. También se incluyen las constantes de velocidad calculadas de acuerdo al modelo L-H (Apéndice C) en las diferentes condiciones experimentales, así como las determinadas usando el tratamiento por reacción de Fenton para evaluar la posible contribución de este proceso a la oxidación electroquímica del compuesto. Por otra parte la potencia calculada en la degradación del 2,4-D con el ferrato electrogenerado a diferentes condiciones, indican que se aplican aproximadamente 0.37 W y 2.85 W aplicando 10 y 50 mAcm^{-2} respectivamente; mientras que a potencial constante (2.5 V) se aplican menos de 0.025 W; esto representa una ventaja del modo potencioestático sobre el proceso oxidativo haciéndolo menos costoso.

Tabla 3.7. Resultados de la eliminación del 2,4-D bajo diferentes condiciones de reacción. ^a Reactivo añadido ^b Reactivo formado.

Ensayo	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] _{max} (mM)	[Fe ^{VI}] _{max} (mM)	k (min ⁻¹)	t ^{1/2} (min)
2.5 V		0.056 ^b		1.11x10 ⁻³	624
2.5 V	0.50 ^a	0.002 ^b	0.24 ^b	2.75 x10 ⁻³	252
10 mA/cm ²		0.124 ^b		7.37 x10 ⁻³	94
10 mA/cm ²	0.50 ^a	0.184 ^b	0.35 ^b	26.1 x10 ⁻³	26
50 mA/cm ²		0.345 ^b		21.9 x10 ⁻³	31
50 mA/cm ²	0.50 ^a	0.264 ^b	0.33 ^b	27.2 x10 ⁻³	25
Fenton	0.50 ^a	0.50 ^a		0.545 x10 ⁻³	1271

La concentración de Fe (VI) generada entre 10 y 50 mA cm⁻² es similar, puesto que se inicia con una concentración de 0.5 mM de Fe²⁺ y debe considerarse la formación simultánea de Fe³⁺. En algunos estudios se ha observado que un aumento en la densidad de corriente disminuye el rendimiento en la producción del ferrato debido a que aumenta la evolución de oxígeno y con ésto su descomposición, como se ha reportado en la electrosíntesis de K₂FeO₄ en medio alcalino⁹⁰. De manera similar se reporta que a mayor concentración de gas hidrógeno en el cátodo, menor será la generación de ferrato en el ánodo⁷⁴ y probablemente esto se deba a la reducción simultánea a Fe³⁺ o Fe²⁺ del ferrato generado.

De acuerdo con estos datos (Tabla 3.7), las concentraciones de H₂O₂ generado varían según las condiciones experimentales establecidas, aunque en todos los casos fueron inferiores a 0.5 mM, cuya concentración fue estudiada para la degradación por Fenton puramente química. Como se puede observar en la Tabla 3.7, el proceso de Fenton da lugar a una velocidad muy baja de eliminación de 2,4-D comprada con los procesos

electroquímicos de oxidación en los cuales están involucrados tanto el radical hidroxilo formado en la superficie de DDB como el ion ferrato electrogenerado.

Con esto se puede establecer que a potencial constante la mayor contribución en la degradación electroquímica del 2,4-D se debe a la formación del ion ferrato electrogenerado *in situ* (0.24mM), puesto que la acumulación de peróxido de hidrógeno es mínima (0.002mM). En cambio, a densidad de corriente constante, la eliminación del 2,4-D se ve favorecida por la presencia de varios procesos oxidativos simultáneos: oxidación anódica, formación del ion ferrato y reacción de Fenton por la presencia de H_2O_2 , lo que permite eliminar un 100% del 2,4-D. Cabe mencionar que existen reportes que mencionan la posibilidad de que el ion ferrato sea una especie participante durante el proceso Fenton⁵⁰.

Otra serie de experimentos se llevaron a cabo para comparar la influencia del Fe^{2+} y Fe^{3+} como precursores del ferrato en la degradación de 2,4-D. Los resultados se muestran en la Figura 3.47, donde se observa un efecto inhibitorio en la degradación cuando el precursor del ferrato es el ion férrico, esto se puede deber a la formación de algunos complejos de Fe^{3+} por ejemplo con oxalato²³ y puede ser explicado también por los resultados obtenidos por MEQB en modo SG-TC, en el que de acuerdo a este estudio, la presencia de Fe^{3+} inhibe el proceso de electrogeneración del ferrato.

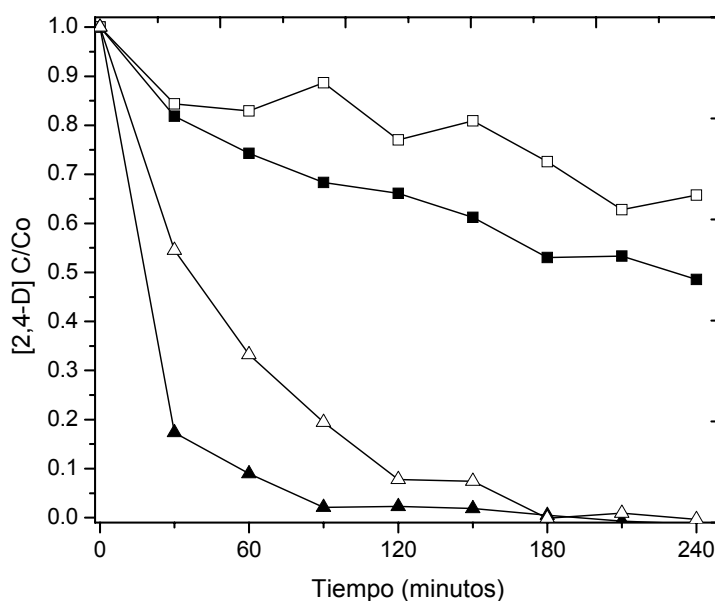


Figura 3.47. Descenso de la concentración normalizada para una solución de 2,4-D 50 mg L⁻¹. A potencial constante de 2.5 V y añadiendo (■) Fe²⁺ 0.5 mM y (□) Fe³⁺ 0.5 mM. A corriente constante de 10 mA cm⁻² y añadiendo (▲) Fe²⁺ 0.5 mM y (△) Fe³⁺ 0.5 mM.

3.7. Degradación del 2,4-D con K₂FeO₄

Se evaluó también la degradación de 2,4-D añadiendo la sal de ferrato comercial para determinar la contribución de esta especie en la degradación de 2,4-D y los resultados se muestran en la Figura 3.48. Dos de las pruebas se llevaron a cabo en una relación molar de 1:1 y 1:5 (2,4-D:Fe(VI)) en buffer de fosfato y borato (pH 9.1) como se reporta para otros contaminantes⁵¹⁻⁵⁴. Sin embargo, se obtuvo poca disminución en la concentración del herbicida aún cuando se trabajó con mayor cantidad de la sal de ferrato. Mientras que a pH 3.5 (pH de la solución del 2,4-D), la velocidad de degradación aumenta considerablemente en una relación molar 1:1. Esto se debe a que la especie protonada del ferrato es más activa, tal como lo demuestran algunas investigaciones, en las que a pH cercano a la neutralidad mejora la degradación con respecto a valores mayores a 8⁹¹⁻⁹². También se observa que la mayor parte de la oxidación se da en los primeros minutos y posteriormente la concentración del herbicida se mantiene prácticamente constante, este fenómeno también ocurre cuando se combinan el proceso fotocatalítico con la

adición de K_2FeO_4 , donde la contribución del ferrato se lleva a cabo principalmente dentro de los primeros minutos⁶³.

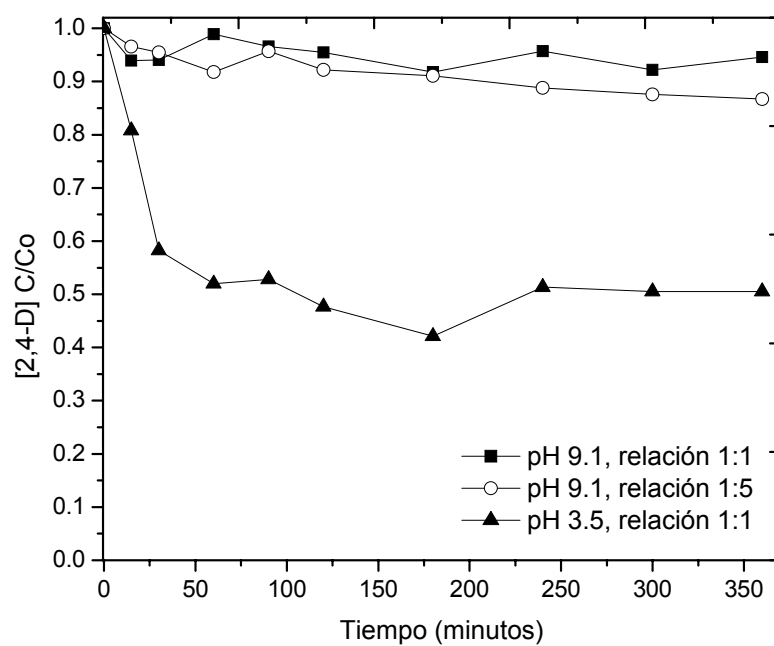


Figura 3.48. Descenso de la concentración normalizada de una solución 50 mg L^{-1} de 2,4-D tratada con K_2FeO_4 . En buffer de fosfato y borato a pH 9.1, con una relación molar 1:1 (■) y 1:5 (○), y a pH 3.5 con una relación molar 1:1 (▲).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Según el análisis de difracción de rayos X, la adición de Fe_2O_3 no altera la estructura cristalina del TiO_2 (anatasa), pero si ocasiona un corrimiento de la banda de absorción de los catalizadores hacia la región del espectro visible.
- De acuerdo con los resultados, la actividad catalítica de los materiales presentó el siguiente orden: $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 0.5\%} > \text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ 1\%}$, dado que la producción del ferrato con los óxidos mixtos no se detectó.
- Bajo las condiciones estudiadas no fue posible la detección del ion ferrato *in situ* durante el proceso fotocatalítico. Esta forma de generación de ferrato no se encuentra reportada hasta el momento; sin embargo, debido a la capacidad oxidativa del proceso fotocatalítico, cabe la posibilidad de generarlo cambiando las condiciones tanto de síntesis como de los parámetros del proceso.
- Respecto a la generación del ion ferrato por la vía electroquímica, los estudios de voltamperometría cíclica e hidrodinámica confirman la electrogeneración de Fe (VI) a partir de una sal ferrosa en medio ácido; así mismo, indican que la formación de la especie está regida por un proceso mixto de difusión y transporte de carga.
- El intervalo de potencial de la formación del FeO_4^{2-} analizado por microscopía electroquímica de barrido indica que ocurre un proceso de descomposición de FeO_4^{2-} a Fe^{3+} con producción de O_2 .
- Mediante la técnica del ABTS se identificó y cuantificó el ferrato electrogenerado en medio ácido, el cual se forma en concentraciones similares bajo diferentes condiciones experimentales en el rango de concentración de Fe^{2+} estudiado.
- Bajo las condiciones estudiadas, la adición de Fe^{2+} favoreció la electrooxidación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, debido a la acción tanto de los radicales hidroxilo (HO^\bullet) producidos en el ánodo como a la formación del ion ferrato.
- Los mejores resultados de degradación de 2,4-D se obtienen con la adición de bajas concentraciones de Fe^{2+} para la electrogeneración del ferrato.

- El ion férrico disminuye la producción de ferrato como se observó en el estudio de MEQB por SG-TC y en las degradaciones en las que se usó Fe^{3+} como precursor de ferrato, posiblemente por la formación de complejos con otras especies presentes en el medio.
- A potencial constante, la degradación de 2,4-D se lleva a cabo principalmente por la formación del ferrato más que por el proceso Fenton, ya que la acumulación de peróxido de hidrógeno en estas condiciones es mínima.
- La oxidación con ferrato electrogenerado es un proceso viable y efectivo para la degradación del 2,4-D.
- La electrogeneración *in situ* del ion ferrato en medio ácido con electrodo de DDB, presenta ventajas tales como: aplicación a compuestos orgánicos tóxicos y/o recalcitrantes, consumo de energía relativamente bajo, lo que reduce costos de operación cuando se trabaja a potencial constante; genera dos especies oxidantes de manera simultánea (FeO_4^{2-} y HO^\bullet), no utiliza reactivos costosos ni tóxicos al medio ambiente y no genera lodos que requieran un tratamiento posterior.

Recomendaciones:

- En el presente trabajo, se generó conocimiento acerca del ion ferrato formado y aplicado *in situ* en medio ácido, lo que servirá como base para investigaciones futuras modificando las condiciones de trabajo y evaluando el efecto de las variables involucradas.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso fotocatalítico, se recomienda hacer modificaciones en las condiciones de síntesis de los catalizadores, así como en las condiciones del proceso para explorar la formación del ion ferrato utilizando el catalizador TiO_2 - Fe_2O_3 .
- Aunque se generó conocimiento respecto a la electrogeneración del ion ferrato en medio ácido y su aplicación en la degradación de un contaminante orgánico, es importante estudiar en trabajos futuros, los parámetros que afectan la degradación tales como: pH, la presencia de algunos iones, temperatura, concentración y naturaleza del contaminante.

- En el presente proyecto se trabajó con muestras sintéticas a nivel laboratorio, por lo que se recomienda estudiar muestras reales y el efecto que la matriz tenga sobre el proceso oxidativo.
- Para ampliar el conocimiento generado en la electrogeneración de ferrato, se recomiendan estudios con celdas divididas, modelos de simulación considerando el efecto de HO^\bullet y Fe (VI), así como la estimación del tiempo de vida media del ferrato.
- Dado que la electrogeneración del ferrato implica la aplicación de un potencial o corriente al sistema, puede ser factible el uso de celdas solares como fuente de energía para disminuir los costos del proceso.

REFERENCIAS

-
- ¹ Sistema Nacional de Información del Agua (SINA) - Estadísticas del Agua en México (2008). www.conagua.gob.mx consultado 10/08/2010
- ² Secretaría de Marina y Recursos naturales (SEMARNAT). CONAGUA. Estadísticas del Agua en México (2010) www.inegi.gob.mx consultado 10/08/2010
- ³ Características físico-químicas de los plaguicidas y su transporte en el ambiente <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/plaguicidas/download//pytransporte.pdf> consultado 10/09/2007
- ⁴ Industry Task Force II on 2,4-D Research Data, Issue Backgrounder WHAT IS 2,4-D? www.24d.org consultado 14/10/09
- ⁵ World Health Organization, 2,4-D in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, WHO/SDE/WSH/03.04/70 (2003) 1-16
- ⁶ International Agency for Research on Cancer. Chlorophenoxi herbicides. IARC Monographs Supplement 7 (1987) 156-160
- ⁷ A. J. Ruiz Uribe, J. A. Medellín Ledesma, A. Snyderlaar Hardwike. Intoxicación accidental por ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) y en bovinos de engorda. Reporte de caso Revista Electrónica de Clínicos Veterinarios:, Vol. 3, No. 2 (2008) 1-5
- ⁸ NOM-127-SSA1-1994, Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización
- ⁹ EPA's drinking water regulations for 2,4-D. Maximum Contaminant Level Goal (MCLG) www.water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/2-4-d-2-4-dichlorophenoxyacetic-acid.cfm#four consultado 16/03/2011
- ¹⁰ M. T. Leal Ascencio. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones, Solar Safe Water, documentos de la Planta Solar de Almería 2005, España. www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/04_Capitulo_04.pdf consultado 16/08/2010
- ¹¹ F. C. Michel, C. A. Reddy, L. J. Forney. Microbial Degradation and Humification of the Lawn Care Pesticide 2,4- Dichlorophenoxyacetic Acid during the Composting of Yard Trimmings Applied and Environmental Microbiology 61 No. 7 (1995) 2566–2571

-
- ¹² F. A. Chinalia, K.S. Killham. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) biodegradation in river sediments of Northeast-Scotland and its effect on the microbial communities (PLFA and DGGE). *Chemosphere* 64 (2006) 1675–1683
- ¹³ H. Chin, H.; P. Elefsiniotis, and N. Singhal. Biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using an acidogenic anaerobic sequencing batch reactor. *Journal of Environment Engineering Science* 4 (2005) 57–63
- ¹⁴ R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53 (1999) pp. 51.
- ¹⁵ M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños Jaime Giménez, S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 219–256
- ¹⁶ Y. Ying-hui, M. Jun, H. Yan-jun. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. *Journal of Environment Sciences* 18, No. 6 (2006) 1043- 1049
- ¹⁷ E. Brillas, J. C. Calpe, P-L. Cabot. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 381–391
- ¹⁸ P. Drzewicz, M. Trojanowicza, R. Zona, S. Solar, P. Gehringer. Decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry* 69 (2004) 281–287
- ¹⁹ R. Zona, S. Solar. Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiation Physics and Chemistry* 66 (2003) 137–143
- ²⁰ Y. Lee, C. Lee, J. Yoon. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere* 51 (2003) 963–971
- ²¹ E. R. Bandala, M. A. Peláez, D. D. Dionysiou. S. Gelover, J. Garcia, D. Macías. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007) 357–363
- ²² Q. Wang, A. Lemley. Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment. *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 4509-4514

-
- ²³ E. Brillas, J. C. Calpe, J. Casado. Mineralization of 2,4-D by advanced Electrochemical oxidation processes. *Water Research* 34, No. 8 (2000) 2253 – 2262
- ²⁴ M. A. Fox and M. T. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357
- ²⁵ L. A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: principles, mechanisms and select results. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758
- ²⁶ K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 7683-7696
- ²⁷ M. Trillas, J. Peral and X. Domènech. Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂ *Applied Catalysis B: Environmental* 5, Issue 4 (1995) 377-387
- ²⁸ V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, and R. Gómez. Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel In₂O₃-TiO₂ mixed oxide catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2008) 266-270
- ²⁹ S. P. Kamble, S. P. Deosarkar, S. B. Sawant, J. A. Mouljn, and V. G. Pangarkar. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation: Batch and Continuous Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 8178-8187
- ³⁰ J. M. Herrmann; J. Disdier, P. Pichat, S. Malato and J. Blanco. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 Issues 1-2 (1998) 15-23
- ³¹ G. Rabindra R. O. Hiroaki, T. Ryohei, T. Shogo. A novel use of TiO₂ fiber for photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences* 20(2008) 1138–1145
- ³² M.V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, V. Murugesan. Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂. *Chemosphere* 63 (2006) 1014–1021
- ³³ V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the

photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (2006) 127–144

³⁴ W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann. The Role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669-13679.

³⁵ A. G. Agrios; P. Pichat. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 655-663

³⁶ P. K. Surolia,; J. Rajesh, and V. Raksh. Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe (III) salts impregnated TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research ASAP article* (2007) 6196-6203

³⁷ Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, and D. He. Preparation, Photocatalytic Activity, and Mechanism of Nano-TiO₂ Co-Doped with Nitrogen and Iron (III). *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 10618-10623

³⁸ A. Hernández, L. Maya, E. Sánchez Mora, E. Sánchez. Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃ *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2006) 71-78

³⁹ E. DeOliveira, C. R. Neri, A. O. Ribeiro, V. S. García, L. L. Costa, A. O. Moura, A. G. S. Prado, O. A. Serra, Y. Iamamoto. Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation. *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 98–104

⁴⁰ J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gómez. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 330–338

⁴¹ Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova. History of sol-gel science and technology (Review) *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 43, 2 (2008) 181-192

⁴² A. Ali Ismail. Synthesis and characterization of Y₂O₃/Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Applied Catalysis B. Environment.* 58 (2005) 115-121

⁴³ X. Quan, S. Chen, J. Su, J. Chen, G. Chen. Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode *Separation and Purification Technology* 34 (2004) 73–79

-
- ⁴⁴ G. Junxia; G. Zhao, W. Shi, D. Li. Microwave activated electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid at boron-doped diamond electrode. *Chemosphere* 75 (2009) 519–525
- ⁴⁵ B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P-A. Michaud, M. A. Rodrigo, Ch. Comninellis. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of Electrochemical Society* 150, Issue 3 (2003) D79-D83
- ⁴⁶ F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4691–4695
- ⁴⁷ J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3573–3578
- ⁴⁸ E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P-L Cabot, Ch. Comninellis. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4487–4496
- ⁴⁹ M. Panizza , G. Cerisola. Critical review. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191–199
- ⁵⁰ P. Cañizares, M. Arcís, C. Sáez, M. A. Rodrigo. Electrochemical synthesis of ferrate using boron doped diamond anodes. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2286–2290
- ⁵¹ J. Q. Jiang. Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 617–623
- ⁵² Y. Lee, M. Cho, J. Y Kim, J. Yoon. Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical. *Industrial & Engineering Chemistry Vol. 10 No. 1* (2004) 161-171
- ⁵³ J. Q. Jiang, B. Lloyd. Review Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research* 36 (2002) 1397–1408
- ⁵⁴ Sharma V.K. Destruction of cyanide and thiocyanate by ferrate [Iron(VI)]. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection Vol.3, No.3,* 1303-0868 (2003) 301-308.

-
- ⁵⁵ V. K. Sharma. Potassium ferrate (VI): Properties and applications. Specialty Chemicals in the Environment Symposia. Preprints of extended abstracts Vol. 40 No. 1 (2000) 131
- ⁵⁶ H. Huang, D. Sommerfeld, B. C. Dunn, E. M. Eyring, and C. R. Lloyd. Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Phenol: Kinetics and Mechanism. Journal of Physical Chemistry A 105 (2001) 3536-3541
- ⁵⁷ J. M. Schreyer, L. T. Ockerman. Stability of the Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution. Analytical Chemistry. Vol. 23, No. 9 (1951) 1312-1314
- ⁵⁸ Y. Lee, S. G. Zimmermann, A. Kieu, U. Von Guten. Ferrate (Fe(VI)) Application for Municipal Wastewater Treatment: A Novel Process for Simultaneous Micropollutant Oxidation and Phosphate Removal. Environmental Science and Technology 43 (2009) 3831–3838
- ⁵⁹ C. He, X. Zhongli, V. K. Sharma, S. Yuli. Elimination of Sludge Odor by Oxidizing Sulfur-Containing Compounds with Ferrate (VI). Environmental Science and Technology 43 (2009) 5890–5895
- ⁶⁰ Y. Lee, I-H. Um and J. Yoon. Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation. Environmental Science and Technology 37 (2003) 5750-5756
- ⁶¹ S. M. Lee, D. Tiwari. Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides: A green treatment. Journal of Environmental Sciences 21 (2009) 1347–1352
- ⁶² V. K. Sharma. Desinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: a review. Water science and Technology Vol. 55 No. 1-2 (2007) 225-232
- ⁶³ B-L. Yuan, X-Z. Li, N. Graham. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in Fe (VI)-TiO₂-UV system. Water Research 42 (2008) 1413-1420
- ⁶⁴ V. K. Sharma, N. J. D. Graham, X-Z Li, B-L Yuan. Ferrate (VI) enhanced photocatalytic oxidation of pollutants in aqueous TiO₂ suspensions. Environmental Science & Pollution Research. DOI 10.1007/s11356-009-0170-0 (2009)
- ⁶⁵ V. K. Sharma, S. K. Mishra, N. Nesnas. Oxidation of Sulfonamide Antimicrobials by Ferrate(VI) [FeVIO₄²⁻]. Environmental Science and Technology 40 (2006) 7222-7227
- ⁶⁶ J. D. Carr, P. B. Kelter, and A. T. Ericson. Ferrate (VI) Oxidation of Nitrilotriacetic Acid, Environmental Science and Technology Vol. 15, No. 2 (February 1981) pp.184 – 187

-
- ⁶⁷ G. W. Thompson, L. T. Ockerman, J. M. Schreyer. Preparation and purification of potassium ferrate VI. *Journal of American Chemical Society* 73 (1951) 1379-1381
- ⁶⁸ R. J. Audette, J. W. Quail. Potassium, rubidium, cesium, and barium ferrates (VI). Preparations, infrared spectra, and magnetic susceptibilities. *Inorganic Chemistry* 8, 11 (1972) 1904–1908
- ⁶⁹ M. Alsheyab, J. Q. Jiang, C. Stanford. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1350–1356
- ⁷⁰ Z. Mácová, K. Bouzek, J. Híves, V. K. Sharma, R. J. Terryn, J. C. Baum. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate (VI). *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2673–2683
- ⁷¹ Z. Ding, C. Yang and Q. Wu. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode *Electrochimica Acta* 49, Issue 19 (2004) 3155-3159
- ⁷² S. Licht, X. Yu. Electrochemical Alkaline Fe (VI) Water Purification and Remediation. *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 8071-8076
- ⁷³ J. Híves, M. Benová, K. Bouzek, V. K. Sharma. Electrochemical formation of ferrate (VI) in a molten NaOH-KOH system. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1737-1740
- ⁷⁴ M. Alsheyab, J. Q. Jiang, C. Stanford. Electrochemical generation of ferrate (VI): Determination of optimum conditions. *Desalination* 254 (2010) 175–178
- ⁷⁵ C. Z. Zhang, Z. Liu, F. Wu, L-J. Lin, F. Qi. Electrochemical generation of ferrate on SnO₂-Sb₂O₃/Ti electrodes in strong concentration basic condition *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1104–1109
- ⁷⁶ J. Q. Jiang, C. Stanford, M. Alsheyab. The on line generation and application of ferrate (VI) for sewage treatment - A pilot scale trial. *Separation and Purification Technology* 68 (2009) 227–231
- ⁷⁷ J. Lee, D. A. Tryk, A. Fujishima and S-M. Park. Electrochemical generation of ferrate in acidic media at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Communications* (2002) 486–487
- ⁷⁸ D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta. Edición. Mc Graw Hill (2001)

-
- ⁷⁹ Y. Sun, J. J. Pignatello. Evidence for a Surface Dual Hole- Radical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Environmental Science and Technology* 29 (1995) 2065-2072
- ⁸⁰ C. M. Sánchez-Sánchez, A. Bard. Hydrogen peroxide production in the oxygen reduction at different electrocatalysts as quantified by scanning electrochemical microscopy. *Analytical Chemistry* 81 (2009) 8094-8100
- ⁸¹ National Bur. Standar (US). Monograph 25, Volume 7 (1969) 82
- ⁸² P. K. Surolia, R. J. Tayade, and R. V. Jasra. Effect of Anions on the Photocatalytic Activity of Fe(III) Salts Impregnated TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46 (19), 6196-6203
- ⁸³ J. I. Pankove. *Optical process in Semiconductors*. Dover Publications, Inc. New York (1971) 34
- ⁸⁴ J. Zhou, Y. Zhang, X. S. Zhao, and A. K. Ray. Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 10 (2006) 3503-3511
- ⁸⁵ J. Blanco Galvez, S. Malato Rodríguez. *Solar Detoxificación*. UNESCO Publishing, ISBN 92-3-103916-4 (2003) 127
- ⁸⁶ M. S. Freund, A. Brajter-Toth. Semiintegral Analysis in cyclic Voltammetry: Detemination of surface excess and concentration in the prescense of weak adsorcion and thin films. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 96, No. 23 (1992) 9400-9406
- ⁸⁷ D. O. Wipf and A. J. Bard. Scanning Electrochemical Microscopy. VII Effect of heterogeneous Electron-Transfer Rate at the substrate on the Tip Feedback Current. *Journal of Electrochemical Society*. Vol. 138, No. 2 (1991) 469-474
- ⁸⁸ P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saéz. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research* 39 (2005) 2687–2703
- ⁸⁹ Y. Sun, J. Pignatello .Organic Intermediates in the Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41(1999) 1139-1 142
- ⁹⁰ W. He, J. Wang, H. Shao, J. Zhang, C-N. Cao. Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K₂FeO₄: Comparison with NaOH. *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 607–611
- ⁹¹ R. Yngard, V. K. Sharma, J. Filip, R. Zboril. Ferrate(VI) Oxidation of Weak-Acid Dissociable Cyanides. *Environmental Science and Technology* 2008, 42, 3005–3010

-
- ⁹² V. K. Sharma, W. Rivera, J. O. Smith, B. O'Brien. Ferrate(VI) Oxidation of Aqueous Cyanide. *Environmental Science and Technology* 1998, 32, 2608-2613
- ⁹³ S. Pehkonen. Determination of the Oxidation States of Iron in Natural Waters A Review. *Analyst* 120 (1995) 2655-2663
- ⁹⁴ L. J. Curtman. *Análisis Químico Cualitativo, basado en las leyes de equilibrio y en la teoría de la ionización*. Editora Nacional, Segunda edición (1973) 224
- ⁹⁵ Y. Lee, J. Yoon, U. von Gunten. Spectrophotometric determination of ferrate (Fe (VI)) in water by ABTS. *Water Research* 39 (2005) 1946–1953
- ⁹⁶ G. M. Eisenberg. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 15, No. 5 (1943) 327-328
- ⁹⁷ G. Denuault, M. Sosna, and K-J. Williams. Classical Experiments en C. G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Primera edición ISBN 978-0-444-51958-0 (2007) 471
- ⁹⁸ J. L. Town, F. MacLaren and H. D. Dewald. Rotating Disk Voltammetry Experiment. *Journal of Chemical Education* Vol. 68 No. 4 (1991) 352-354
- ⁹⁹ S. Treimer, A. Tanga, and D. C. Johnson. Review: A Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes. *Electroanalysis* 14, No. 3 (2002) 166-171
- ¹⁰⁰ CH Instruments. Principles and Applications of SECM. Scanning Electrochemical Microscope (2008) 1-12 Model 900C/910C/920C
<http://www.chinstruments.com/CHI920C%20SECM.pdf> accesado 07/03/11
- ¹⁰¹ F-R. Fan, J. Fernández, B. Liu, y J. Mauzeroll. Scanning Electrochemical Microscopy en C. G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Primera edición ISBN 978-0-444-51958-0 (2007) 471
- ¹⁰² S.H. Maron, C.F. Prutton, *Fundamentos de Fisicoquímica*, editorial Limusa (2001) 558-560.

APÉNDICE A

Métodos espectrofotométricos para la determinación de Fe (II), Fe (III), Fe (VI) y H₂O₂

Determinación del Fe (II). Se basa en la formación de un compuesto color rojizo cuando se hace reaccionar con una solución de orto-fenantrolina, también conocida como 1,10-fenantrolina de acuerdo con la reacción mostrada en el esquema de la Figura A.1.

Figura A.1. Reacción de formación del complejo ferrostris-o-fenantrolina.

El complejo formado absorbe a 510 nm (Figura A.2.) y se analiza espectrofotométricamente⁹³.

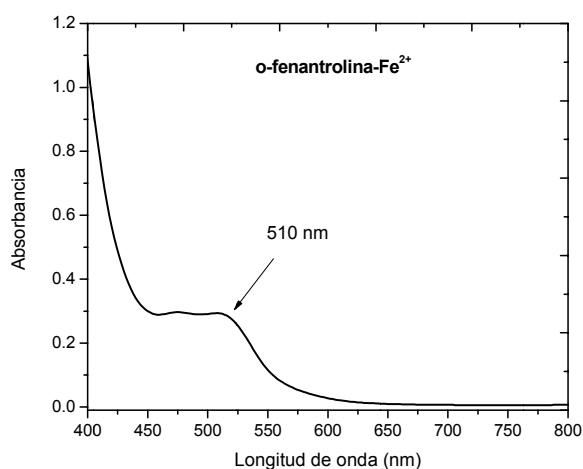


Figura A.2. Espectro de absorción UV-Vis del complejo ferros tris orto-fenantrolina.

Determinación del Fe (III). Para la cuantificación de Fe (III) se han desarrollado varios métodos, entre los que destaca la reacción con tiocianato (SCN^-)⁹³. Cuando esta especie se hace reaccionar con una solución de tiocianato forma un complejo naranja (Reacción A.1) que absorbe a 450 nm como se aprecia en la Figura A.3, el cual es analizado espectrofotométricamente.

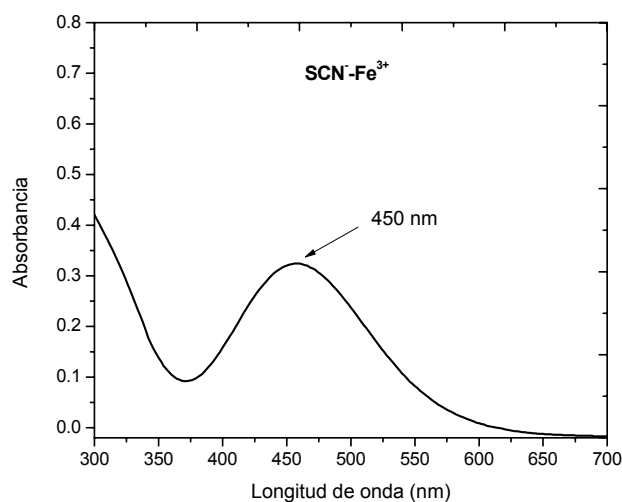
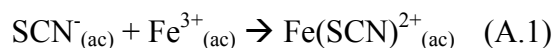


Figura A.3. Espectro de absorción UV-Vis del complejo monotiocianato $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$.

Determinación del Fe (VI). Esta técnica se basa en la reacción de 2 moléculas de 2,2'-azino bis(3,etilbenzotiazolina-6-sulfonato) de diamonio (ABTS), cuya estructura se aprecia en la Figura A.4 y una molécula de Fe (VI) para formar el radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ (Reacciones A.2, A.3 y A.4), cambiando el color de la solución de incoloro a verde con una banda de absorción a 415nm (Figura A.5) que permite su análisis espectrofotométrico⁹⁵.

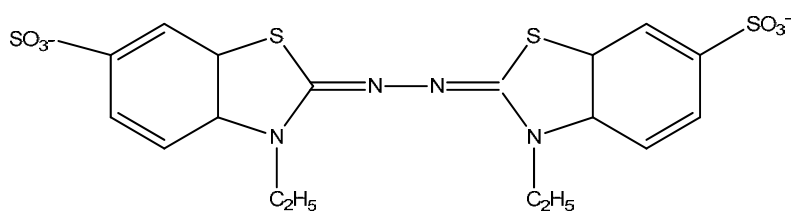


Figura A.4. Molécula de ABTS.

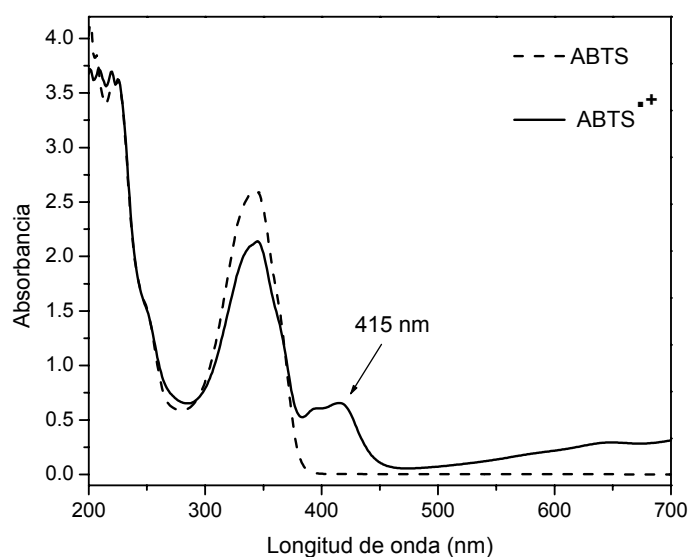
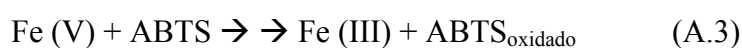
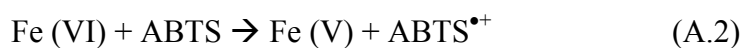
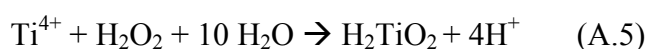


Figura A.5. Espectro de absorción UV-Vis de ABTS (---) y del radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ (—).

Determinación del H_2O_2 . El H_2O_2 formado puede evaluarse mediante la técnica del peroxisulfato de titanio reportada por Eisenberg⁹⁶, en la cual se forma un complejo amarillo de acuerdo con la Reacción A.5, con un máximo de absorción a 408 nm.



APÉNDICE B

Métodos electroquímicos para la caracterización del ferrato

Voltamperometría Cíclica

En este método, la corriente se registra mientras el potencial del electrodo cambia linealmente con el tiempo desde un potencial inicial hasta un potencial final y de regreso hasta formar un ciclo, dentro del cual pueden observarse señales de oxidación y/o reducción en forma de pico causadas por la variación de corriente.

El método voltamperométrico produce curvas de corriente-potencial y es generalmente seleccionado como primera técnica para el estudio de un sistema electroquímico. Es ampliamente usado para llevar a cabo experimentos cualitativos. Monitorizando la variación de los picos con respecto a la forma, tamaño, posición y condiciones, es posible obtener información del mecanismo y cinética del proceso⁹⁷.

Voltamperometría hidrodinámica

Es una técnica llevada a cabo sobre un electrodo de disco, el cual se hace rotar rápidamente. Cuando un EDR gira, la transferencia de masa de los reactivos y productos se lleva a cabo por mecanismos convectivos y difusionales. La transferencia de masa para EDR está dada por la ecuación de Levich (Ecuación B.1)

$$i_L = 0.620 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{B.1})$$

donde i_L es la corriente límite (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A es el área del electrodo (cm^2), C° es la concentración en el seno de la solución (mol cm^{-3}), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática del electrolito ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ω es la velocidad de rotación del electrodo (rad s^{-1})^{98,99}.

Por otro lado, la ecuación de Koutecky-Levich (B.2) permite graficar los datos obtenidos de las curvas de polarización y a partir de la pendiente obtenida, calcular el número de electrones transferidos o el coeficiente de difusión.

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{nFAkC} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3} C\nu^{1/6}} \frac{1}{w^{1/2}} \quad (\text{B.2})$$

Microscopía Electroquímica de Barrido (MEQB)

Es una técnica que permite un análisis de alta resolución en la interfase de los electrodos ya que detecta reacciones que ocurren entre un ultramicroelectrodo (UME) o tip y un sustrato a muy poca distancia (Figura B.1). Utiliza un biopotenciostato y un dispositivo piezoeléctrico que permite movimientos en 3 ejes (x, y, z). Dentro de las aplicaciones se encuentran estudios de corrosión, electrocatálisis, sistemas biológicos como los enzimáticos, membranas, interfases líquido-líquido y detección electroquímica de moléculas individuales.

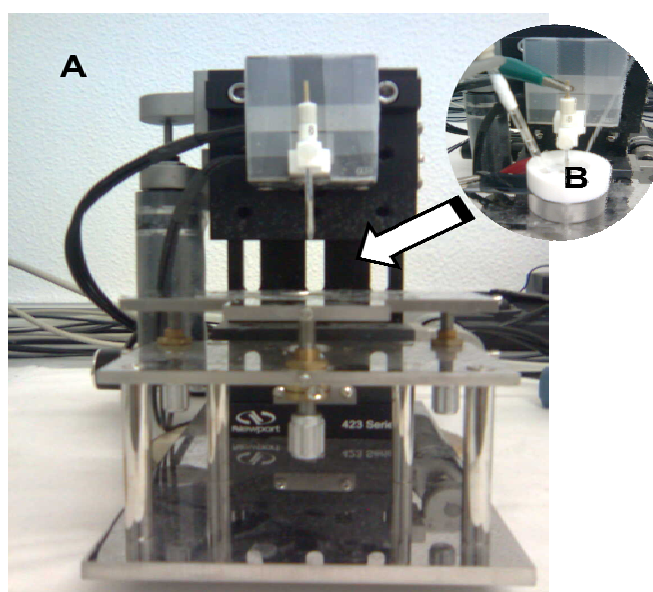


Figura B.1. Imagen de Microscopio Electroquímico de Barrido. (A) Vista general de sistema de soporte y piezoeléctrico. (B) Vista del sistema de electrodos: sustrato, ultramicroelectrodo y electrodo de referencia.

Existen varios modos de operación en el MEQB, pero el fundamento teórico de todos ellos se basa en el uso de UMEs, los cuales permiten obtener una corriente constante

cuando trabajan en un proceso electroquímico controlado por difusión descrita por la ecuación B.2:

$$I_T = 4nFDaC \quad (B.3)$$

donde I_T es la corriente registrada (A), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y a es el radio del UME (cm) y C la concentración de la especie electroactiva en disolución (mol cm^{-3}).

El modo de operación de retroalimentación permite posicionar el tip a una distancia conocida del sustrato. Esto se consigue a partir de las curvas de aproximación del tip al sustrato. Si el tip se encuentra alejado del sustrato, se registra una corriente en estado estacionario (Figura B2.A). Cuando el tip se acerca al sustrato y este es un aislante, la corriente registrada disminuye dando lugar a una curva de aproximación con retroalimentación negativa, esto es debido a un impedimento parcial de la difusión de la especie electroactiva consumida en el tip (Figura B.2B). Por otro lado, si el tip se acerca a un sustrato conductor, la especie reducida que se ha formado como consecuencia de la reacción en el tip se oxida nuevamente en el sustrato, y entonces la aproximación presentará una retroalimentación positiva (Figura B.2C). Las gráficas en este modo operativo se construyen con la corriente registrada contra L que es la distancia normalizada y se calcula a partir de la distancia tip-sustrato (d) dividida por el radio del UME (a).

Figura B.2. Principios de operación en MEQB. A) Corriente en estado estacionario cuando el UME está situado a una distancia infinita del sustrato. B) Retroalimentación negativa cuando el UME se acerca a un sustrato aislante. C) Retroalimentación positiva cuando el UME se acerca a un sustrato conductor.

Además del modo de operación en retroalimentación existen otros modos de operación del MEQB como lo son el de Sustrato Generador-Tip Colector (SG-TC), el cual es usado para monitorizar el flujo de especies electroactivas o procesos que ocurren en la superficie del sustrato o el modo Tip Generador-Sustrato Colector (TG-SC) que opera de manera inversa a SG-TC y que se utiliza para analizar puntos concretos de una superficie. En ambos casos, el escaneo del tip sobre la superficie del sustrato da a lugar a una imagen que representa los cambios de corriente en el tip o en el sustrato en función de la posición del tip en el plano X-Y. Estas imágenes son muy útiles para comparar la actividad de una serie de materiales distintos bajo condiciones experimentales constantes en un solo experimento^{100,101}.

APÉNDICE C

Determinación del orden de reacción y cálculo de la constante de velocidad

Para el análisis de los datos cinéticos obtenidos en los diferentes experimentos se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para una reacción de primer orden de acuerdo con la ecuación C.1 ¹⁰².

$$-dc/dt = kC \quad (C.1)$$

Donde C es la concentración, t el tiempo y k es la constante de velocidad aparente.

Posteriormente si se integra la ecuación se obtiene la ecuación C.2:

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad (C.2)$$

Donde C_0 es la concentración inicial.

Después, el cálculo del tiempo de vida media de la reacción se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$t^{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (C.4)$$

Para corroborar que la reacción es aplicable al modelo de Langmuir-Hinshelwood para una reacción de primer orden, se grafica el logaritmo natural de la relación de C_0/C a un determinado tiempo contra diferentes intervalos de tiempo en base a la ecuación del modelo antes mencionado. Por lo tanto, cuando se construye una gráfica a partir de los datos experimentales y se obtiene una relación lineal, tenemos una reacción de primer orden y la constante de velocidad aparente (k) se obtiene de su pendiente.

ANEXO A

En este anexo se muestra una tabla de los reactivos y residuos generados durante la realización de este proyecto y su forma de disposición de acuerdo con el reglamento interno.

Tabla A.1. Disposición de residuos

Reactivo	Colector	Reactivo	Colector
Ácido acético	A	TiO ₂	B
Ácido fórmico	A	TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	B
Ácido oxálico	A	Acetonitrilo	C
Ácido málico	A	Butanol	C
Ácido maléico	A	Butóxido de titanio	E org
KBr	A	Acetil acetato de hierro	E org
HClO ₄ (neutralizado con NaOH)	A	2,4-D	E org
H ₂ SO ₄ (neutralizado con NaOH)	A	2, 4-diclorofenol	E org
FeSO ₄	A	ABTS	E org
Fe ₃ (SO ₄) ₂	A	O-fenantrolina	E org
K ₂ FeO ₄	A	H ₂ O ₂	H
NaSCN	A	Oxisulfato de titanio	H

Nombre del colector:

- A Solución salina, sales inorgánicas, ácidos orgánicos, bases inorgánicas.
- B Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.
- C Tóxicos e inflamables, combinaciones orgánicas no halogenadas líquidas, bases orgánicas y aminas, solventes orgánicos no halogenados.
- E org Muy tóxico, cancerígeno, orgánico
- H Oxidantes.

ANEXO B

En este anexo se muestran los difractogramas de dos de los catalizadores sintetizados (TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.5%) y se comparan con los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a la fase cristalina Anatasa.

ANEXO C

En este anexo se presentan los espectros de masas obtenidos de los intermediarios identificados en la degradación del 2,4-D por electrogeneración del ion ferrato.