



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN
AGUAS SOBRE ELECTRODOS DE $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ DOPADOS CON Pt

Maribel Gabriela Fernández Aguirre

Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de Química Física
Instituto Universitario de Materiales (IUMA)

**ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN
AGUAS SOBRE ELECTRODOS DE SnO₂-Sb DOPADOS CON Pt**

Tesis presentada para optar al grado de DOCTORA
por la Universidad de Alicante con

MENCIÓN DE DOCTORA INTERNACIONAL

Maribel Gabriela Fernández Aguirre

DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Dirigida por

Dra. Emilia Morallón Núñez

Catedrática de Química Física

Dr. Raúl Berenguer Betrián

Contratado Ramón y Cajal

Alicante, Diciembre 2022.

Agradecimientos

El desarrollo de la tesis doctoral ha sido un largo camino, lleno de aventuras, experiencias, aprendizajes que me dejan valiosas enseñanzas. En este contexto, quisiera expresar mi eterna gratitud a todos los que hicieron posible este gran logro en mi vida.

A mi Tutora, la Dra. Emilia Morallón Núñez, por darme la oportunidad de realizar y concluir el Máster y el Doctorado, por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por su dedicación, apoyo y guía.

A mi Director, el Dr. Raúl Berenguer Betrián, por su dedicación, apoyo, por haber guiado, supervisado mi trabajo y por su amistad.

Al Dr. Juan Manuel Peralta Hernández, profesor de la Universidad de Guanajuato, México por su apoyo y supervisión durante la estancia de investigación.

A la Subdirección de Cooperación de la Universidad de Alicante y al programa de ayudas para doctorandos originarios de países de renta media 2022, por la financiación para el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Pedro Canales García, Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por su todo su apoyo para la realización de la tesis.

Al Dr. Arturo Talledo Coronado, Vicerrector de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, por su apoyo para realizar esta estancia de investigación.

Al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez, profesor de la Universidad Nacional de Ingeniería por su apoyo y amistad.

Al Señor Javier Medina por su valioso apoyo técnico para la realización de esta investigación.

Gracias a todos mis compañeros y amigos del grupo de investigación en Electrocatálisis y Electroquímica de Polímeros (*GEPE*), en especial a María José, Alejandro, Fabián, que iniciaron conmigo esta aventura de la tesis y a los que me han

acompañado en mi etapa final, Jhonny, Mohamed, Christian, Samuel, Gabriel, Mario, Sherezade, Loreto, Marian, muchas gracias, su apoyo y amistad.

Al Dr. Julio Tello, Director de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por animarme concluir la tesis y por su amistad .

A mis compañeras de Piso, Anabel, Salma y Claudia por su alegría, amistad y cariño.

A mis amigos de la Residencia Rector 3, Iraís Hernández, Ángela Naveira, Ignacio Arrastia, por su apoyo y amistad.

A mis amigos de la UNI, Patty, Guadalupe, Charito, Paul, Toño, Miguel, Santiago, Johan, Palmira, Viviana, Giovana, por su amistad y cariño.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



A mi princesa Valeria.

A mis padres y hermano.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*Nuestro miedo más profundo no es que seamos inadecuados.
Nuestro miedo más profundo es que somos poderosos sin límite.
Es nuestra luz, no la oscuridad lo que más nos asusta.
Nos preguntamos: ¿quién soy yo para ser brillante, precioso, talentoso y fabuloso?
En realidad, ¿quién eres tú para no serlo?
Eres hijo del universo.
El hecho de jugar a ser pequeño no sirve al mundo.
No hay nada iluminador en encogerte para que otras personas cerca de ti no se sientan inseguras.
Nacemos para hacer manifiesto la gloria del universo que está dentro de nosotros.
No solamente algunos de nosotros: Está dentro de todos y cada uno.
Y mientras dejamos lucir nuestra propia luz, inconscientemente damos permiso a otras personas para hacer lo mismo.
Y al liberarnos de nuestro miedo, nuestra presencia automáticamente libera a los demás.*

Marianne Williamson

Índice

Capítulo 0: Estructura de la tesis y Objetivos

0.1 Estructura de la Tesis Doctoral	3
0.2 Objetivos de la Tesis Doctoral	4

Capítulo 1: Introducción General

1.1 Introducción	6
1.2 Contaminantes emergentes (CE)	7
1.2.1 Productos farmacéuticos	7
1.2.2 Pesticidas	8
1.2.3 Productos de cuidado personal	9
1.2.4 Disruptores endocrinos	9
1.2.5 Plastificantes	10
1.2.6 Retardantes de fuego	10
1.2.7 Tensoactivos	11
1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con CE	11
1.3.1 Métodos no destructivos	12
1.3.2 Métodos destructivos	16
1.4 Estudio de nuevos electrodos para la eliminación de CE	21
1.5 Referencias	23

Capítulo 2: Técnicas de Caracterización y métodos experimentales

2.1 Reactivos	36
2.2 Electrodos	36
2.2.1 Electrodos preparados en el laboratorio	36
2.2.2 Pirólisis y carga de los electrodos	41
2.3 Caracterización de los electrodos	42
2.3.1 Caracterización fisicoquímica	42

2.4 Caracterización Electroquímica	49
2.4.1 Voltametría Cíclica	50
2.4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) in-situ	52
2.4.3 UV-insitu para caracterizar formación de radicales •OH	56
2.5 Experimentos de electrolisis (tratamientos de oxidación anódica)	58
2.5.1 Montaje y procedimiento experimental	58
2.5.2 Celda filtro-prensa	59
2.5.3 Tratamiento de oxidación anódica de CE	60
2.4 Técnicas analíticas	60
2.4.1 Espectroscopía Ultravioleta – visibles (UV – vis)	61
2.4.2 Carbono Orgánico Total (COT)	62
2.4.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO)	64
2.4.4 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)	65
2.4.5 Cromatografía Iónica	66
2.4.6 Determinación de Fosfatos	68
2.5 Referencias	69

Chapter 3: Results

3.1 Anodic Abatement of Glyphosate (GLP) on Pt-Doped SnO ₂ -Sb Electrodes promoted by Pollutant-Dopant Electrocatalytic Interactions	72
3.1.1 Introduction	72
3.1.2 Experimental	75
3.1.3 Results and discussion	78
3.1.4 Conclusions	89
3.1.5 References	90
3.2 Anodic Degradation of Paraquat Herbicide on Pt-Doped SnO ₂ -Sb Electrodes	95
3.2.1 Introduction	95
3.2.2 Experimental	98
3.2.3 Results	101
3.2.4 Conclusions	111
3.2.5 References	112
3.3 The Generation of Hydroxyl Radicals and Electro-oxidation of Diclofenac on Pt-Doped SnO ₂ -Sb Electrodes	114

3.3.1 Introduction	115
3.3.2 Experimental	116
3.3.3 Results	121
3.3.4 Conclusions	131
3.3.5 References	133
Annex 1	135
Capítol 4: Conclusiones	146



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 0

Estructura de la tesis y Objetivos



0.1 Estructura de la Tesis Doctoral

La presente Tesis Doctoral se divide en 4 Capítulos que resumen una revisión bibliográfica, explicación de las técnicas experimentales fisicoquímicas y analíticas empleadas en la caracterización y evaluación de los electrodos y tratamientos de oxidación, resultados experimentales y finalmente un capítulo que incluye las conclusiones generales de la Tesis Doctoral.

Capítulo 1: Introducción general

En este capítulo se plantea la problemática ambiental de la contaminación del agua, en nuestro caso la contaminación por los contaminantes emergentes y la importancia del desarrollo de métodos efectivos para la eliminación de los CE.

Capítulo 2: Técnicas de Caracterización y métodos experimentales

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización de los electrodos preparados y los métodos experimentales empleados para el desarrollo de la investigación.

Capítulo 3: Resultados

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de la aplicación de los electrodos preparados para la eliminación de los contaminantes emergentes. En nuestro caso se estudiaron los pesticidas glifosato y paraquat y el fármaco diclofenaco.

Capítulo 4 : Conclusiones generales

En este capítulo se resumen las conclusiones más relevantes que se han extraído de esta tesis.

0.2 Objetivos

El principal objetivo de la Tesis Doctoral es la oxidación anódica de los contaminantes emergentes glifosato, paraquat y diclofenaco empleando los electrodos de Ti/SnO_2 -Sb dopados con Pt.

Los objetivos más relevantes de la presente Tesis Doctoral son:

- ❖ Preparar y estudiar los electrodos de óxidos metálicos de Ti/SnO_2 -Sb dopados con Pt (3-13%) que presentan elevada estabilidad y actividad electrocatalítica para la oxidación de los contaminantes emergentes.
- ❖ Estudiar la generación de los radicales hidroxilos sobre la superficie de los electrodos de Ti/SnO_2 -Sb dopados con Pt y su efecto en la oxidación anódica de los contaminantes emergentes.

CAPÍTULO 1

Introducción General



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



1.1 Introducción

El agua es el recurso más abundante del planeta, imprescindible para la vida en general. Sin embargo, siendo un recurso tan importante para la vida, muchas veces es contaminado por las diversas actividades del hombre. Además, el uso masivo de productos químicos en procesos industriales y agrícolas y el aumento de la población mundial produce una gran emisión de contaminantes en el ecosistema.

Un grupo de contaminantes del agua que está causando gran preocupación por su incremento y toxicidad son los contaminantes emergentes (CE). En los últimos años, se han identificado productos de cuidado personal y diversos CE en el agua potable, las aguas superficiales y subterráneas y en los efluentes de aguas residuales. También se ha encontrado estos contaminantes en sedimentos de ríos y sólidos en suspensión [1].

Una de las principales causas de la aparición de CE en las aguas naturales (ríos, lagos, etc.) son las aguas residuales metropolitanas sin tratar y los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. La mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales actuales no están diseñadas para tratar este tipo de sustancias y, además, la mayoría de los compuestos generados y sus metabolitos podrían escapar y liberarse al medio a través de los efluentes de las aguas residuales [2].

También, se ha reportado que hay más de 350 000 productos químicos en uso actual [3] y más de 80 000 compuestos químicos que se liberan anualmente en el ambiente [4]. Los estudios han demostrado que alrededor del 64 % de los CE se eliminan en menos del 50 %, mientras que el 9 % no se elimina en absoluto mediante procesos de tratamiento biológico convencional [5].

Por lo tanto, el incremento de los CE y su eliminación en el agua constituye un gran reto para la comunidad científica en el mundo.

1.2 Contaminantes emergentes (CE)

Los contaminantes emergentes son sustancias naturales o sintéticas (también se aplica para sus productos y metabolitos) no regulados que pueden causar efectos adversos en la salud humana o al ambiente [6].

Son sustancias de preocupación emergente, generadas por las actividades del hombre que se pueden encontrar en los sistemas terrestres o acuáticos en concentraciones variables [7].

Los contaminantes emergentes incluyen principalmente productos farmacéuticos, herbicidas, pesticidas, productos de cuidado personal, disruptores endocrinos, plastificantes, retardantes de fuego y tensoactivos [8],[9].

1.2.1 Productos farmacéuticos

Los productos farmacéuticos y los productos de cuidado personal como CE del agua, son una fuente de riesgo con gran potencial para afectar a la población, principalmente a los de menores recursos [10]. Constituyen una fuente importante de contaminantes emergentes debido al uso intensivo de medicamentos tanto en animales como en humanos [11].

Incluye una gran cantidad de sustancias con diferentes características químicas, fisicoquímicas que influyen en su concentración en el ambiente acuático, bioacumulación y su toxicidad. Así, algunos estudios sugieren que el consumo humano de especies marinas, tales como los mariscos, podría introducirlos a la cadena alimenticia humana [12].

Estos productos son una amenaza para la vida, debido a los efectos estrogénicos y efectos adversos que producen sobre la salud humana y los seres vivos. Las distintas sustancias evaluadas como componentes de los medicamentos son 3000 aproximadamente, estas incluyen fármacos contra la impotencia, antidepresivos, reguladores de lípidos, anticonceptivos, bloqueadores beta, antidiabéticos, antibióticos y analgésicos [13].

Uno de los productos farmacéuticos más consumidos en el mundo es la metformina, que se usa para el tratamiento de la diabetes tipo 2, de problemas endocrinos, el cáncer y el metabolismo hormonal. Existen más de 360 millones de personas en el Mundo que padecen diabetes. La metformina es un fármaco que es administrado por vía oral, con una dosis promedio de 2g por día. Dicho compuesto no se metaboliza en humanos y la fracción reabsorbida (alrededor del 70%) se excreta sin cambios en la orina, el resto en las heces [14],[15]. De acuerdo a lo anterior, es previsible que se hayan detectado concentraciones de 3,5–88 µg/L de metformina en los afluentes de 5 plantas de tratamiento de aguas en Virginia, EE. UU [16].

Por otro lado, en aguas superficiales se puede encontrar distintos analgésicos, como el ácido acetilsalicílico, paracetamol, diclofenaco, naproxeno, ketoprofeno y antiinflamatorios no esteroideos. Estos fármacos son los más usados en todo el mundo y han sido encontrados en corrientes europeas, americanas, asiáticas y africanas en concentraciones de 20-100 ng/L [17].

Por otro lado, China concentra la mayor producción de fármacos con más del 20% de la producción mundial. También, lidera la producción de antibióticos, como la terramicina y la penicilina. Asimismo, los antibióticos se emplean para fomentar el desarrollo del ganado y curar las enfermedades de los animales domésticos [18].

1.2.2 Pesticidas

Los pesticidas son un grupo de compuestos químicos, naturales o sintéticos utilizados en la agricultura, principalmente para controlar o eliminar las malas hierbas, eliminar insectos, plagas, parásitos, moho y enfermedades (organismos indeseables) que puedan atacar a las plantas [19],[20],[21]. Los pesticidas más comercializados son los organofosforados, carbamatos, organoclorados, neonicotinoides, triazoles y amidas [22]. Estos contaminantes pueden ingresar al cuerpo humano a través del contacto con la piel, la inhalación, los ojos o la ingestión [23]. En un estudio se reportó la presencia de 16 pesticidas en agua de río y agua potable; y se estableció que la concentración de algunos pesticidas era muy alta y por lo tanto inaceptable, ya que podría causar daño a las personas que utilizan el agua del río [24].

1.2.3 Productos de cuidado personal (PCPs)

Los productos de cuidado personal (PCPs) son productos para personas y mascotas que están disponibles en diversos comercios como tiendas y farmacias y se pueden comprar sin receta médica [25]. Los PCPs pueden incluir fragancias, protectores solares, repelentes de mosquitos, tensioactivos, agentes antimicóticos, agentes antimicrobianos, ... entre otros productos ampliamente usados por la población. [26], [27]. Los PCPs, como los demás contaminantes emergentes, llegan al agua natural a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales [26].

La concentración de PCPs y productos farmacéuticos varía según la región y la estación del año [28]. Los PCPs en comparación con los productos farmacéuticos, no tienen un cambio significativo en su estructura molecular, debido a que mayoría están diseñados para uso externo y no son metabolizados por el cuerpo humano, por ejemplo, fragancias y protectores solares [13]. La toxicidad de los PCPs dependerá directamente de la concentración del contaminante emergente y del tiempo que el organismo esté expuesto al contaminante en general [29].

1.2.4 Disruptores endocrinos

Son sustancias contaminantes del ambiente que pueden alterar la capacidad del sistema endocrino representando un peligro creciente para las personas y los animales [30].

Hace décadas se han observado e identificado muchas de estos CE en el agua, debido a su uso generalizado y eliminación inapropiada. Estas sustancias han despertado la atención mundial debido a su bioacumulación, persistencia, toxicidad e impacto en los estrógenos [31].

La Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos señala que un compuesto disruptor endocrino es una sustancia exógena que altera las funciones de las hormonas naturales en el cuerpo humano, su transporte, unión, secreción, eliminación y síntesis en el cuerpo, responsables de las funciones de reproducción y homeostasis [32].

Los compuestos disruptores endocrinos presentan 4 categorías principales, incluyendo los productos químicos industriales, fitoestrógenos, estrógenos sintéticos y estrógenos esteroideos naturales [33].

Se liberan al ambiente debido a la práctica de ignición y cremación de sustancias que contienen dioxinas e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), encontrándose contaminando los lagos, arroyos y aguas subterráneas. Y pueden alterar las capacidades endocrinas directa o indirectamente a través de los receptores incluso en un rango de concentración bajo del orden de los $\mu\text{g/L}$ y ng/L . Generalmente copian a las sustancias endógenas y reprimen el metabolismo y actividad de las hormonas naturales [34].

1.2.5 Plastificantes

Los plastificantes son compuestos que aumentan la plasticidad de un material y suelen estar involucrados en la producción de productos, envases de plástico, resinas epoxi (latas de recubrimiento para alimentos y bebidas), revestimiento de tuberías de agua, papel de impresión térmica, dispositivos médicos implantados y en la producción de CD y DVD, teléfonos móviles, envases de plástico para alimentos, lentes para anteojos, botellas para beber, empaques para alimentos, selladores dentales, entre muchos otros [35].

Entre los plastificantes más utilizados y tóxicos se encuentran los ortoftalatos y el bisfenol A, por su similitud con el cloruro de vinilo, seguidos por los ciclohexanoatos y los alifáticos [36], [37].

Se presume que la ingestión de los alimentos es la principal vía de contaminación de estas mezclas, aunque no hay muchas pruebas [38].

En los lixiviados de los vertederos se puede encontrar ftalatos como ftalato de bencilo butilo, ftalato de bis (2-etilhexilo) y ftalato de dietilo en concentraciones de 1 mg/L [39].

1.2.6 Retardantes de fuego

Los retardantes de fuego están formados por una gran variedad de productos químicos antropogénicos o suplementos añadidos a materiales específicos como textiles, revestimientos y acabados de superficies, muebles y polímeros o plásticos para prevenir la quema y/o retrasar la propagación del fuego y, por tanto, cumplir las reglas de seguridad

contra incendios. En general, existen más de 175 productos retardadores del fuego que pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos [40].

Estos CE se usan para disminuir la combustibilidad en una variedad de productos comerciales. Los retardantes de fuego más empleados son los organofosforados, empleándose principalmente en hardware eléctrico, muebles, materiales, espumas de poliuretano, aceites, limpieza de piso y plastificantes. Algunos de ellos, pueden causar efectos estrogénicos, genotoxicidad, mutagenicidad, citotoxicidad y neurotoxicidad en animales [41].

1.2.7 Tensoactivos

Los tensoactivos son compuestos sintéticos que presentan propiedades de solubilidad específicas. Estos CE están presentes en productos farmacéuticos, pesticidas, polímeros, pinturas, textiles, PCPs y detergentes domésticos. Dependiendo de su comportamiento iónico en disolución, estas sustancias se pueden clasificar en anfóteros, no iónicos, catiónicos y aniónicos [42].

Después de su uso y sin recibir el tratamiento adecuado, los tensoactivos pueden contaminar las aguas residuales provocando enfermedades en los seres vivos [43].

Los límites establecidos por la EPA de EE. UU. en el agua potable para algunos tensoactivos como el sulfonato de perfluorooctano y el ácido perfloro octanoico son 70 ng/L [44].

1.3 Métodos de tratamiento de aguas contaminadas con CE

Las tecnologías de tratamiento de los contaminantes emergentes en el agua van cambiando y mejorando a través del tiempo con el desarrollo de nuevas técnicas. En general, los métodos de eliminación de contaminantes para el tratamiento de aguas se pueden clasificar como:

- Métodos no destructivos
- Métodos destructivos

1.3.1 Métodos no destructivos

Los métodos no destructivos son aquellos métodos en donde la sustancia contaminante no es transformada por oxidación y, en algunos casos, puede recuperarse para su reutilización. Dentro de los métodos no destructivos encontramos a la adsorción y los procesos de membrana.

1.3.1.1 Adsorción

Mediante este proceso el contaminante emergente se extrae de la fase acuosa y se concentra sobre la superficie de un adsorbente (generalmente sólido) mediante interacciones físicas y químicas.

- **Adsorción en materiales carbonosos**

El carbón activado (CA) debido a su alta porosidad y área de superficie específica [45,46], es el material más utilizado, siendo altamente adsorbente y eficiente en la eliminación de diferentes contaminantes [46-49].

La adsorción sobre un CA tiene una elevada eficiencia de eliminación de diversos contaminantes, siendo en muchos casos superior al 90 % [50],[51]. También se ha reportado que elimina selectivamente algunos contaminantes como la ciprofloxacina, reduciendo rápidamente su concentración por debajo del límite de detección del método [51]. Para la adsorción con CA es muy importante la fuente (materia prima) y el procedimiento de activación del carbón, porque influye significativamente en los porcentajes de eliminación del contaminante. Como, por ejemplo, en el caso del diclofenaco, se reportó una tasa de eliminación del 90 % usando el orujo de la aceituna para la preparación del carbón activado granular [50],[51]. Sin embargo, empleando Filtrasorb 400 se obtuvo una eliminación poco satisfactoria [52]. Es importante resaltar que un CA proveniente de fuentes de desecho mostró también muy buen rendimiento en la eliminación de algunos contaminantes emergentes, como el paracetamol [53], los antibióticos [50] y antiinflamatorios [54].

Los procesos basados en la adsorción se pueden usar secuencialmente junto con otros métodos de eliminación como por ejemplo combinando tres tratamientos diferentes (adsorción con carbón activado, ultrafiltración y coagulación) obteniéndose un rango de eliminación del (84-88) % según el análisis de demanda química de oxígeno (DQO) [55]. También se ha utilizado un biocarbón (biochar), que se obtiene a partir de biomasa, mediante un proceso de pirólisis, calentando la biomasa a alta temperatura en ausencia de oxígeno [56],[57]. Últimamente se han reportado estudios del empleo del biocarbón para la adsorción de contaminantes emergentes [58 - 60]. Las condiciones de la pirólisis es una característica fundamental de la producción del biocarbón que afecta su capacidad para la adsorción de contaminantes y la eficiencia de su eliminación [61,62]. La activación térmica del biocarbón, también influye en sus propiedades ácido-base y sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas [13]. De forma similar a lo estudiado para el CA, la materia prima del biocarbón influye significativamente en la eliminación de los contaminantes emergentes [63]. También se ha reportado que el contenido de carbono, nitrógeno y fósforo crean diferencias significativas en el rendimiento de adsorción del biocarbón [63,64].

En general, el tratamiento térmico o químico del biocarbón tiene una influencia significativa en las características químicas que influyen en el rendimiento de eliminación de contaminantes [65].

La producción del biocarbón puede realizarse a partir de residuos agrícolas sin embargo es necesario estudiar la sostenibilidad del proceso, y analizar el ciclo de vida de la materia prima de desecho para garantizar que no tenga una aplicación más valiosa que la de convertirse en biocarbón [13].

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos del carbono y presentan diferentes características de adsorción que dependen del grado de rizado, el diámetro, la geometría interna, las propiedades fisicoquímicas y el proceso de tratamiento utilizado para la síntesis [66-71].

Generalmente, los CNT se definen como nanotubos de pared simple (SWCNT) con un diámetro interno de aproximadamente 1 nm. [72],[73] y nanotubos de pared múltiple

(MWCNT), que consisten en varios tubos concéntricos o capas de grafeno laminado [73-75].

Los materiales estudiados a base de carbono varían según el tratamiento utilizado. La superficie específica es muy importante para la eliminación de los contaminantes y ésta depende de la estructura del material carbonoso, en concreto para los nanotubos de carbono si presenta una o varias paredes, lo que puede ocasionar diferentes porcentajes de eliminación para el mismo contaminante [13].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple se pueden preparar a partir de nanotubos de carbono de pared simple usando productos químicos [76] para aumentar el área de contacto y la cantidad de sitios activos para la adsorción y mejorar el rendimiento en la eliminación de contaminantes. No obstante, se ha reportado que esta mejora en las propiedades del CNT no necesariamente representa una mejora en la eficiencia de eliminación debido a los efectos del tamizado molecular en los MWCNT [51],[76],[77]. En este sentido se dispone de limitados estudios comparativos de las eficiencias de eliminación de los CNT de pared simple y de pared múltiple. [78-80].

- **Adsorción en minerales arcillosos**

Las características y propiedades del material adsorbente influyen considerablemente en la eliminación de los contaminantes emergentes. El mismo tipo de arcilla puede presentar diferentes rendimientos de eliminación dependiendo de la cantidad específica de nitrógeno, hierro u otros metales en su composición [81-83]. También se han reportado otros materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes emergentes como las zeolitas, materiales meso y micro porosos, resinas y óxidos metálicos. [84].

1.3.1.2 Procesos de membrana

Los procesos de membrana son procesos de cambio de fase que tienen gran número de aplicaciones en la eliminación de contaminantes emergentes. Las membranas se fabrican de diversos materiales originando características de filtrado específicas como el tamaño de poro, la carga superficial y la hidrofobicidad, que definen el tipo de contaminante que pueden retener [85],[86].

Los procesos de membrana están basados en el empleo de la presión hidrostática para eliminar sólidos en suspensión y solutos de alto peso molecular y permitir el paso del agua y solutos de bajo peso molecular a través de una membrana.

La filtración por membrana se puede clasificar en: Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF), Microfiltración (MF), Osmosis directa (OD) y Osmosis inversa (OI).

- **La microfiltración (MF)**

La microfiltración (MF) es un tipo de filtración muy empleada debido a que puede realizarse a presión atmosférica. Sin embargo, la MF no puede ser usada para eliminar contaminantes de un tamaño menor a 1 μm , es decir sólidos disueltos por lo tanto no puede emplearse para la eliminación de CE [87],[88].

- **La ultrafiltración (UF)**

En la ultrafiltración (UF), las membranas tienen un tamaño de poro más pequeño que la microfiltración, en el rango de 0,001 a 0,1 μm [89 -92]. Esta técnica es muy usada para eliminar una gran variedad de contaminantes emergentes. El rendimiento en la eliminación de contaminantes emergentes depende del tipo de membrana y del contaminante [93].

Generalmente los contaminantes emergentes polares, muy solubles en agua se eliminan de forma más eficiente usando ultrafiltración, en comparación con los compuestos no polares poco solubles en agua [79], [94-96].

- **La nanofiltración (NF)**

La nanofiltración (NF) es un proceso de filtración que emplea membranas para separar iones o moléculas neutras de bajo peso molecular, tales como los contaminantes emergentes, del agua [89].

Este proceso emplea membranas de un tamaño de poro de 10 a 100 Å. Pueden emplearse en la eliminación de contaminantes emergentes debido a su reducido tamaño de poro [97-99]. Se ha reportado que la NF es más eficiente que la UF para algunos contaminantes emergentes. Al igual que en la UF, el material de la membrana y el tipo de contaminante influyen en la eficiencia de la eliminación de contaminantes emergentes [89],[100].

La ósmosis directa (OD)

La ósmosis directa (OD) emplea una membrana semipermeable para separar el agua de los solutos disueltos. En este proceso, el gradiente de concentración (responsable de la presión osmótica) y flujo de agua a través de una membrana es la fuerza impulsora de los procesos de separación.; en cambio, en la ósmosis inversa se emplea una presión hidráulica como fuerza motriz para la separación. La ósmosis inversa es el proceso más eficiente, porque permite eliminar tanto partículas muy pequeñas, del orden de 10 Å, como partículas coloidales [100],[102].

La eficiencia en los procesos de eliminación de contaminantes emergentes aumenta a medida que disminuye el tamaño de poros. La OD y OI son muy eficientes en la eliminación de contaminantes emergentes en agua [91].

1.3.2 Métodos destructivos

En los métodos destructivos el contaminante es transformado irreversiblemente por oxidación (biológica, química, fotoquímica o electroquímica), pudiendo implicar la oxidación total o bien la transformación a productos intermedios en su oxidación. Dentro de los métodos destructivos se encuentran los procesos biológicos y los procesos de oxidación avanzada.

1.3.2.1 Procesos Biológicos

Entre los procesos biológicos más empleados en el tratamiento de los contaminantes emergentes se encuentran los sistemas que utilizan microorganismos, principalmente bacterias. Estos procesos aprovechan la capacidad de los microorganismos de asimilar la

materia orgánica y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua contaminada para su propio crecimiento. Cuando se reproducen, se agregan entre ellos y forman unos flóculos macroscópicos (lodos) con suficiente masa crítica como para decantar en un tiempo razonable [103]. Según el tipo de contaminante se pueden utilizar procesos aeróbicos o anaeróbicos generalmente acoplados con tratamientos terciarios. [104-106]. En condiciones aeróbicas, el oxígeno es el aceptor final de electrones preferido por cualquier célula. Si existe oxígeno en el medio, éste será el aceptor final de electrones, lo que conlleva que se obtengan rendimientos energéticos elevados y una importante generación de fangos, debido al alto crecimiento de las bacterias en condiciones aerobias. También se encontró que existen diferentes aceptores de electrones en el medio natural que pueden realizar un importante papel en la biodegradación [107].

En condiciones anaeróbicas, el aceptor final de electrones es la propia materia orgánica que actúa como fuente de carbono. Como resultado de este metabolismo, la mayor parte del carbono se destina a la formación de subproductos del crecimiento (biogás, que es CO₂ y metano) mientras que la fracción de carbono utilizada para la síntesis celular es baja. De cara al tratamiento, este hecho supone una doble ventaja: se produce poca cantidad de lodos a la vez que se produce biogás, el cual puede ser revalorizado [107].

.Además, se encuentran condiciones anóxicas, en las que el aceptor final de electrones no es el oxígeno ni tampoco la materia orgánica. En condiciones anóxicas el aceptor final de electrones suelen ser los nitratos, los sulfatos, el hidrógeno, etc. Cuando el aceptor final de electrones es el nitrato, como resultado del proceso metabólico, el nitrógeno de la molécula de nitrato es transformado en nitrógeno gas. Así pues, este metabolismo permite la eliminación biológica del nitrógeno del agua residual (desnitrificación) [108].

Se ha reportado que, en los procesos biológicos convencionales, la eliminación biológica de nutrientes y los biorreactores de membrana solo pueden eliminar contaminantes emergentes fácilmente biodegradables como diclofenaco, trimetoprima, cafeína, mientras que los poco biodegradables como biosulpirida, metropolol, o el bezafibrato es posible que no sean eliminados [108].

Por otro lado, la identificación y cuantificación de los metabolitos y productos de transformación es un área interesante para ser investigada. Los procesos de

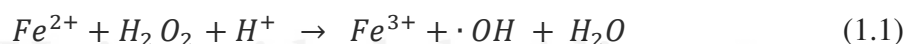
transformación, como la degradación biológica, pueden producir productos de transformación con actividad biológica remanente o incluso mayor toxicidad que los compuestos originales [109]. La liberación de estos subproductos al medio ambiente después de los procesos de tratamiento también debería ser estudiados [13].

1.3.2.2 Procesos de Oxidación avanzada (POA)

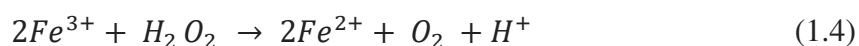
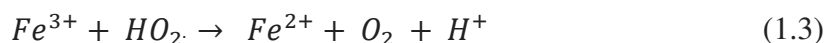
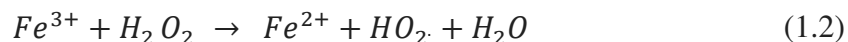
Los procesos de oxidación avanzada generan radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies muy oxidantes capaces de degradar los compuestos orgánicos. Entre ellos, destacan el proceso Fenton, y algunos de sus derivados (foto-Fenton y electro-Fenton), la oxidación fotoquímica/catalítica y electroquímica. En los últimos años, los POA han despertado gran interés, debido a su gran capacidad para eliminar los contaminantes emergentes en comparación a los tratamientos convencionales. Dicha capacidad está asociada no sólo con la producción de radicales hidroxilos, sino también con el tipo de reacción para la producción de dichos radicales y las condiciones experimentales en las que se producen [13].

1.3.2.3 Proceso Fenton

Proceso de oxidación avanzada que está basado en la reacción Fenton:



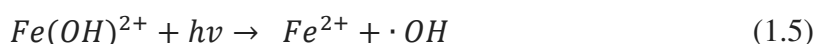
Durante la reacción Fenton se produce la descomposición del H_2O_2 catalizada por los iones metálicos Fe^{2+} , produciendo radicales $\cdot\text{OH}$. Las condiciones óptimas para la reacción Fenton en disolución son un $\text{pH} = 2,8 - 3,0$. Este rango de pH evita que precipite el ion Fe^{2+} y permite que se regenere el ion Fe^{2+} a partir del Fe^{3+} según las siguientes reacciones:



Debido a la acción oxidante del $\cdot\text{OH}$, el contaminante emergente se deshidrogena e hidroxila, rompiendo la cadena carbonada y originando ácidos orgánicos de cadena cada vez más corta, hasta que finalmente el CE se transforma en CO_2 , H_2O e iones inorgánicos [110].

1.3.2.4 Proceso Foto-Fenton

Es un proceso de oxidación avanzada que se basa en la reacción de Fenton (1.1) y además emplea la radiación ultravioleta (UV) para reducir los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} [111].



1.3.2.5 Proceso Electro-Fenton

Este proceso utiliza un cátodo de difusión de oxígeno o de aire en el que se electrogenera de manera continua el H_2O_2 necesario para que tenga lugar la reacción de Fenton. (1.6)



Simultáneamente, en el mismo cátodo se produce la reducción del Fe^{3+} generando Fe^{2+} según la reacción (1.7), [112].



1.3.2.6 Oxidación electroquímica o anódica

Este método se basa en la oxidación que experimenta el contaminante emergente durante un proceso de electrolisis. La oxidación electroquímica se puede clasificar en directa, cuando el CE es oxidado directamente sobre la superficie del ánodo, o indirecta, cuando el CE es oxidado por un reactivo (O_2 , Cl_2 , H_2O_2 , etc.) electro-generado in situ durante la electrolisis.

La oxidación electroquímica presenta numerosas ventajas frente a los POA. Entre ellas cabe destacar:

- Es capaz de tratar residuos de alta toxicidad.
- La eficiencia teórica es del 100%.

- El principal reactivo es el electrón (la electricidad), que no contiene átomos que puedan generar residuos.
- Emplea equipos sencillos y de fácil operación.
- El proceso en general es de bajo coste.
- El proceso de oxidación es controlado permanentemente por el operador.
- Se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica por lo que se reduce la volatilización y descarga de residuos no tratados.
- Los procesos son más selectivos, ya que con el uso del potencióstato se puede controlar y mantener fijo el potencial del electrodo para destruir completamente el contaminante o transformarlo en una especie menos contaminante.

La oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) (a partir de la oxidación del H₂O). Sin embargo, en la práctica, la reacción de oxidación es muy lenta, más como consecuencia de limitaciones cinéticas que por consideraciones termodinámicas.

En estos procesos es deseable contar con materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos orgánicos relacionada con la capacidad de generar radical hidroxilo, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica, durante la OER, así como un bajo coste de producción. Por lo tanto, la naturaleza del material electródico determina la viabilidad del proceso de descontaminación mediante electrooxidación anódica.

- **Electrodos de óxidos metálicos**

Debido a su elevada estabilidad a elevados potenciales y en condiciones de generación de gases, los ánodos dimensionalmente estables (DSA) son electrodos ampliamente utilizados en procesos electrolíticos, como la producción cloro-sosa [113],[114], la descomposición del agua y/o OER [113],[114], o la oxidación electroquímica de contaminantes [115-118]. Están constituidos por una capa de óxidos metálicos soportados sobre un metal, normalmente una malla de titanio expandida [113-118].

- **Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)**

El ánodo de diamante dopado con boro (Boron-Doped Diamond, BDD), normalmente soportado sobre sustrato, ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a su elevado potencial (sobrepotencial) para la OER. Este elevado sobrepotencial de la OER facilita la generación de radicales para la oxidación de contaminantes, presentando las mayores eficiencias en corriente (hasta el 100 %) en la oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.

Sin embargo, a pesar de que el ánodo de BDD es capaz de exhibir un 100 % de eficiencia de oxidación, su alto coste de fabricación y su elevada fragilidad son sus principales inconvenientes que limitan su aplicación real en esta tecnología.

1.4 Estudio de nuevos electrodos para la eliminación de contaminantes emergentes

Basándonos en la bibliografía, los electrodos estudiados hasta ahora presentan baja eficiencia y/o resultan caros y de aplicabilidad limitada. Por tanto, y teniendo en cuenta las ventajas del método electroquímico para el tratamiento de contaminantes, el diseño y desarrollo de nuevos electrodos de elevada eficiencia y bajo coste para la eliminación de contaminantes emergentes presenta gran interés.

Los DSA muestran gran versatilidad al poder modular su actividad electrocatalítica y/o estabilidad mediante mezcla o dopado con otros óxidos metálicos y/o metales. En particular, el SnO₂ dopado con Sb se encuentra entre los óxidos conductores más baratos y menos activos para la OER [115-118], reacción competitiva para la oxidación de contaminantes. Diversos estudios han mostrado, además, que su baja estabilidad electroquímica puede aumentarse enormemente mediante dopado con pequeñas cantidades (en torno al 3% met.) de especies metálicas como el Pt [118] y el Ru [119]. La utilización de estas pequeñas cantidades de metal noble evita el aumento considerable del coste de los electrodos, haciendo viable su potencial aplicación.

Por otro lado, se observó que la actividad electrocatalítica de los ánodos SnO₂-Sb para la oxidación de fenol aumenta sensiblemente con la introducción de cantidades similares de Pt [120]. Esto se atribuyó en gran medida a posibles propiedades electrocatalíticas del Pt para oxidar compuestos orgánicos. De esta forma, los ánodos SnO₂-Sb dopados con Pt se consideran candidatos de gran interés para la eliminación electroquímica de contaminantes, incluidos los emergentes, en las aguas contaminadas. Sin embargo, hasta ahora se desconoce el mecanismo electrocatalítico del Pt y con qué contaminantes y condiciones ocurre; mientras que sus efectos en la generación de radical hidroxilo todavía no han sido estudiados.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.5 Referencias

- [1] J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, y J. Swinden, “Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field”, *Environ. Pollut.*, vol. 231, núm. Pt 1, pp. 954–970, 2017.
- [2] M. Petrovic, “Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water”, *Trends Analyt. Chem.*, vol. 22, núm. 10, pp. 685–696, 2003.
- [3] Z. Wang, G. W. Walker, D. C. G. Muir, y K. Nagatani-Yoshida, “Toward a global understanding of chemical pollution: A first comprehensive analysis of national and regional chemical inventories”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, núm. 5, pp. 2575–2584, 2020.
- [4] R. Naidu, V. A. Arias Espana, Y. Liu, y J. Jit, “Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management”, *Chemosphere*, vol. 154, pp. 350–357, 2016.
- [5] G. T. Chi, J. Churchley, y K. D. Huddersman, “Pilot-scale removal of trace steroid hormones and pharmaceuticals and personal care products from municipal wastewater using a heterogeneous Fenton’s catalytic process”, *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2013, pp. 1–10, 2013.
- [6] N. T. Tavengwa y T. Dalu, “Introduction to emerging freshwater pollutants”, en *Emerging Freshwater Pollutants*, T. Dalu y N. T. Tavengwa, Eds. Elsevier, 2022, pp. 1–6.
- [7] N. Mahesh *et al.*, “A review on mitigation of emerging contaminants in an aqueous environment using microbial bio-machines as sustainable tools: Progress and limitations”, *J. Water Proc. engineering*, vol. 47, núm. 102712, p. 102712, 2022.
- [8] E. Sanganyado y T. A. Kajau, “The fate of emerging pollutants in aquatic systems: An overview”, en *Emerging Freshwater Pollutants*, T. Dalu y N. T. Tavengwa, Eds. Elsevier, 2022, pp. 119–135.
- [9] R. Sivaranjane, P. Senthil Kumar, R. Saravanan, y M. Govarthan, “Electrochemical sensing system for the analysis of emerging contaminants in aquatic environment: A review”, *Chemosphere*, vol. 294, núm. 133779, p. 133779, 2022.

- [10] B. S. Rathi y P. S. Kumar, “Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater”, *Environ. Pollut.*, vol. 280, núm. 116995, p. 116995, 2021.
- [11] J. Scaria, A. Gopinath, y P. V. Nidheesh, “A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process”, *J. Clean. Prod.*, vol. 278, núm. 124014, p. 124014, 2021.
- [12] F. V. Mello, S. C. Cunha, F. H. S. Fogaça, M. B. Alonso, J. P. M. Torres, y J. O. Fernandes, “Occurrence of pharmaceuticals in seafood from two Brazilian coastal areas: Implication for human risk assessment”, *Sci. Total Environ.*, vol. 803, núm. 149744, p. 149744, 2022.
- [13] O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, y E. R. Bandala, “Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review”, *Chem. Eng. J.*, vol. 323, pp. 361–380, 2017.
- [14] P. J. Pentikäinen, P. J. Neuvonen, y A. Penttilä, “Pharmacokinetics of metformin after intravenous and oral administration to man”, *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, vol. 16, núm. 3, pp. 195–202, 1979.
- [15] S. Martin y J. Weiß, “Diabetes mellitus Typ 2: Pathophysiologie und Prävention”, *Diabetologe*, vol. 4, núm. 1, pp. 30–40, 2008.
- [16] K. J. Ottmar, L. M. Colosi, y J. A. Smith, “Development and application of a model to estimate wastewater treatment plant prescription pharmaceutical influent loadings and concentrations”, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 84, núm. 5, pp. 507–512, 2010.
- [17] S. Chafi, A. Azzouz, y E. Ballesteros, “Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco)”, *Chemosphere*, vol. 287, núm. Pt 2, p. 132202, 2022.
- [18] J.-L. Liu y M.-H. Wong, “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China”, *Environ. Int.*, vol. 59, pp. 208–224, 2013.
- [19] R. Sivaranjanee y P. S. Kumar, “A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater”, *Environ. technol. innov.*, vol. 23, núm. 101741, p. 101741, 2021.
- [20] B. He, Y. Ni, Y. Jin, y Z. Fu, “Pesticides-induced energy metabolic disorders”, *Sci. Total Environ.*, vol. 729, núm. 139033, p. 139033, 2020.

- [21] M. A. Hassaan y A. El Nemr, “Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques”, *Egypt. J. Aquat. Res.*, vol. 46, núm. 3, pp. 207–220, 2020.
- [22] Y. Zhou *et al.*, “Occurrence, source and ecotoxicological risk assessment of pesticides in surface water of Wujin District (northwest of Taihu Lake), China”, *Environ. Pollut.*, vol. 265, núm. Pt A, p. 114953, 2020.
- [23] I. Md Meftaul, K. Venkateswarlu, R. Dharmarajan, P. Annamalai, y M. Megharaj, “Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door”, *Sci. Total Environ.*, vol. 711, núm. 134612, p. 134612, 2020.
- [24] R. Rezaei Kalantary, G. Barzegar, y S. Jorfi, “Monitoring of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers using Monte Carlo simulation in Behbahan City, Iran”, *Chemosphere*, vol. 286, núm. Pt 1, p. 131667, 2022.
- [25] L. Figueiredo, G. L. Erny, L. Santos, y A. Alves, “Applications of molecularly imprinted polymers to the analysis and removal of personal care products: A review”, *Talanta*, vol. 146, pp. 754–765, 2016.
- [26] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, y A. Hart, “Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater”, *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 1–21, 2012.
- [27] A. Pal, Y. He, M. Jekel, M. Reinhard, y K. Y.-H. Gin, “Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle”, *Environ. Int.*, vol. 71, pp. 46–62, 2014.
- [28] N. Delgado *et al.*, “Occurrence and removal of pharmaceutical and personal care products using subsurface horizontal flow constructed wetlands”, *Water Res.*, vol. 187, núm. 116448, p. 116448, 2020.
- [29] D. Pemberthy M, Y. Padilla, A. Echeverri, y G. A. Peñuela, “Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia”, *Heliyon*, vol. 6, núm. 6, p. e04215, 2020.
- [30] A. Jafari, R. Abasabad, y A. Salehzadeh, “Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan city of Iran”, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, vol. 6, núm. 2, pp. 89–96, 2009.
- [31] X. Gao, S. Kang, R. Xiong, y M. Chen, “Environment-friendly removal methods for endocrine disrupting chemicals”, *Sustainability*, vol. 12, núm. 18, p. 7615, 2020.

- [32] E. Archer, G. M. Wolfaardt, y J. H. Van Wyk, “Review: *Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) as endocrine disrupting contaminants (EDCs) in South African surface waters*”, *Water S. A.*, vol. 43, núm. 4, p. 684, 2017.
- [33] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R. D. Tyagi, C. D. Adams, y R. Y. Surampalli, “Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge”, *Process Biochem.*, vol. 41, núm. 3, pp. 525–539, 2006.
- [34] O. K. Dalrymple, D. H. Yeh, y M. A. Trotz, “Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, núm. 2, pp. 121–134, 2007.
- [35] L. Barraza, “A new approach for regulating bisphenol A for the protection of the public’s health”, *J. Law Med. Ethics*, vol. 41 Suppl 1, núm. S1, pp. 9–12, 2013.
- [36] P. E. Rosenfeld y L. G. H. Feng, “Emerging Contaminants”, en *Risks of Hazardous Wastes*, P. E. Rosenfeld y L. G. H. Feng, Eds. Norwich, CT, Estados Unidos de América: Elsevier, 2011, pp. 215–222.
- [37] M. A. Burgos-Aceves, H. G. Abo-Al-Ela, y C. Faggio, “Impact of phthalates and bisphenols plasticizers on haemocyte immune function of aquatic invertebrates: A review on physiological, biochemical, and genomic aspects”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 419, núm. 126426, p. 126426, 2021.
- [36] M. Liu *et al.*, “The occurrence of bisphenol plasticizers in paired dust and urine samples and its association with oxidative stress”, *Chemosphere*, vol. 216, pp. 472–478, 2019.
- [37] A. Ramakrishnan, L. Blaney, J. Kao, R. D. Tyagi, T. C. Zhang, y R. Y. Surampalli, “Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management”, *Environ. Earth Sci.*, vol. 73, núm. 3, pp. 1357–1368, 2015.
- [38] O. D. Ekpe, G. Choo, D. Barceló, y J.-E. Oh, “Introduction of emerging halogenated flame retardants in the environment”, en *Emerging Halogenated Flame Retardants in the Environment*, vol. 88, J.-E. Oh, Ed. Elsevier, 2020, pp. 1–39.
- [39] W. Choi, S. Lee, H.-K. Lee, y H.-B. Moon, “Organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment and bivalves along the Korean coast: Occurrence, geographical distribution, and a potential for bioaccumulation”, *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 156, núm. 111275, p. 111275, 2020.

- [40] L. C. Pereira *et al.*, “A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 22, núm. 18, pp. 13800–13823, 2015.
- [41] A. A. Siyal, M. R. Shamsuddin, y A. Low, “Fly ash based geopolymer for the adsorption of cationic and nonionic surfactants from aqueous solution – A feasibility study”, *Mater. Lett.*, vol. 283, núm. 128758, p. 128758, 2021.
- [42] M. H. Hassan, R. Khan, y S. Andreescu, “Advances in electrochemical detection methods for measuring contaminants of emerging concerns”, *Electrochemical Science Adv*, 2021.
- [43] V. Homem y L. Santos, “Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review”, *J. Environ. Manage.*, vol. 92, núm. 10, pp. 2304–2347, 2011.
- [44] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, y W. Guo, “Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges”, *Sci. Total Environ.*, vol. 532, pp. 112–126, 2015.
- [45] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, y R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review”, *Chemosphere*, vol. 93, núm. 7, pp. 1268–1287, 2013.
- [46] J. L. Sotelo, A. R. Rodríguez, M. M. Mateos, S. D. Hernández, S. A. Torrellas, y J. G. Rodríguez, “Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials”, *J. Environ. Sci. Health B*, vol. 47, núm. 7, pp. 640–652, 2012.
- [47] Z. A. AL-Othman, R. Ali, y M. Naushad, “Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies”, *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 238–247, 2012.
- [48] E.-S. I. El-Shafey, H. Al-Lawati, y A. S. Al-Sumri, “Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets”, *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 24, núm. 9, pp. 1579–1586, 2012.
- [49] C. A. Fleming, A. Mezei, E. Bourricaudy, M. Canizares, y M. Ashbury, “Factors influencing the rate of gold cyanide leaching and adsorption on activated carbon, and their impact on the design of CIL and CIP circuits”, *Miner. Eng.*, vol. 24, núm. 6, pp. 484–494, 2011.

- [50] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, y P. Blánquez, “Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product”, *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 310–317, 2012.
- [51] D. P. Grover, J. L. Zhou, P. E. Frickers, y J. W. Readman, “Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, núm. 2–3, pp. 1005–1011, 2011.
- [52] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, y J. L. Figueiredo, “Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials”, *Water Res.*, vol. 45, núm. 15, pp. 4583–4591, 2011.
- [53] J. L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, y J. García, “Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column”, *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, núm. 7, pp. 967–974, 2012.
- [54] C. Mirasole, M. Di Carro, S. Tanwar, y E. Magi, “Liquid chromatography-tandem mass spectrometry and passive sampling: powerful tools for the determination of emerging pollutants in water for human consumption: POCIS and LC-MS/MS for ground water analysis”, *J. Mass Spectrom.*, vol. 51, núm. 9, pp. 814–820, 2016.
- [55] M. J. M. Bueno, M. J. Gomez, S. Herrera, M. D. Hernando, A. Agüera, y A. R. Fernández-Alba, “Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring”, *Environ. Pollut.*, vol. 164, pp. 267–273, 2012.
- [56] J. L. Acero, F. Javier Benitez, F. J. Real, y F. Teva, “Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent”, *Chem. Eng. J.*, vol. 210, pp. 1–8, 2012.
- [57] M. Ahmad *et al.*, “Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water”, *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 536–544, 2012.
- [58] M. Xie, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, y D. Zhu, “Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions”, *Environ. Pollut.*, vol. 186, pp. 187–194, 2014.
- [59] L. Ji, Y. Wan, S. Zheng, y D. Zhu, “Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: implication for the relative importance of black

- carbon to soil sorption”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, núm. 13, pp. 5580–5586, 2011.
- [60] N. Karakoyun *et al.*, “Hydrogel–Biochar composites for effective organic contaminant removal from aqueous media”, *Desalination*, vol. 280, núm. 1–3, pp. 319–325, 2011.
- [61] M. Teixidó, J. J. Pignatello, J. L. Beltrán, M. Granados, y J. Peccia, “Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, núm. 23, pp. 10020–10027, 2011.
- [62] S. M. Mitchell, M. Subbiah, J. L. Ullman, C. Frear, y D. R. Call, “Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, núm. 1, pp. 162–169, 2015.
- [63] H. Zheng, Z. Wang, J. Zhao, S. Herbert, y B. Xing, “Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures”, *Environ. Pollut.*, vol. 181, pp. 60–67, 2013.
- [64] Y. Yao *et al.*, “Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 209–210, pp. 408–413, 2012.
- [65] C. Y. Jeong, J. J. Wang, S. K. Dodla, T. L. Eberhardt, y L. Groom, “Effect of biochar amendment on tylosin adsorption-desorption and transport in two different soils”, *J. Environ. Qual.*, vol. 41, núm. 4, pp. 1185–1192, 2012.
- [66] M. J. Ahmed y S. K. Theydan, “Adsorption of cephalexin onto activated carbons from Albizia lebbeck seed pods by microwave-induced KOH and K₂CO₃ activations”, *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 200–207, 2012.
- [67] L. Ji, Y. Shao, Z. Xu, S. Zheng, y D. Zhu, “Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, núm. 16, pp. 6429–6436, 2010.
- [68] H. J. Kim *et al.*, “High-performance reverse osmosis CNT/polyamide nanocomposite membrane by controlled interfacial interactions”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, núm. 4, pp. 2819–2829, 2014.
- [69] R. K. Singh *et al.*, “Multifunctional hybrid nanocarrier: magnetic CNTs ensheathed with mesoporous silica for drug delivery and imaging system”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, núm. 4, pp. 2201–2208, 2014.

- [70] D. Wu, B. Pan, M. Wu, H. Peng, D. Zhang, y B. Xing, “Coadsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes”, *Sci. Total Environ.*, vol. 427–428, pp. 247–252, 2012.
- [71] D. Zhang, B. Pan, H. Zhang, P. Ning, y B. Xing, “Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, núm. 10, pp. 3806–3811, 2010.
- [72] I. V. Lara, I. Zanella, y S. B. Fagan, “Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation”, *Chem. Phys.*, vol. 428, pp. 117–120, 2014.
- [73] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, y X. Wang, “Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review”, *Chem. Eng. J.*, vol. 170, núm. 2–3, pp. 395–410, 2011.
- [74] V. K. Gupta, S. Agarwal, y T. A. Saleh, “Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes”, *Water Res.*, vol. 45, núm. 6, pp. 2207–2212, 2011.
- [75] H. Kim, Y. S. Hwang, y V. K. Sharma, “Adsorption of antibiotics and iopromide onto single-walled and multi-walled carbon nanotubes”, *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 23–27, 2014.
- [76] H.-H. Cho, H. Huang, y K. Schwab, “Effects of solution chemistry on the adsorption of ibuprofen and triclosan onto carbon nanotubes”, *Langmuir*, vol. 27, núm. 21, pp. 12960–12967, 2011.
- [77] L. Zhang, X. Song, X. Liu, L. Yang, F. Pan, y J. Lv, “Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes”, *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 26–33, 2011.
- [78] S. Zhang, T. Shao, H. S. Kose, y T. Karanfil, “Adsorption of aromatic compounds by carbonaceous adsorbents: a comparative study on granular activated carbon, activated carbon fiber, and carbon nanotubes”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, núm. 16, pp. 6377–6383, 2010.
- [79] Y. Tian, B. Gao, V. L. Morales, H. Chen, Y. Wang, y H. Li, “Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns”, *Chemosphere*, vol. 90, núm. 10, pp. 2597–2605, 2013.

- [80] D. Zhang *et al.*, “Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions”, *Environ. Pollut.*, vol. 159, núm. 10, pp. 2616–2621, 2011.
- [81] S. K. Behera, S.-Y. Oh, y H.-S. Park, “Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: effects of pH, ionic strength, and humic acid”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, núm. 1–3, pp. 684–691, 2010.
- [82] Z. Li, P.-H. Chang, J.-S. Jean, W.-T. Jiang, y C.-J. Wang, “Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 341, núm. 2, pp. 311–319, 2010.
- [83] A. K. Rahardjo, M. J. J. Susanto, A. Kurniawan, N. Indraswati, y S. Ismadji, “Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, núm. 1–3, pp. 1001–1008, 2011.
- [84] A. A. Tireli, I. do R. Guimarães, J. C. de S. Terra, R. R. da Silva, y M. C. Guerreiro, “Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation”, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 22, núm. 2, pp. 870–881, 2015.
- [85] A. I. Schäfer, I. Akanyeti, y A. J. C. Semião, “Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, núm. 1–2, pp. 100–117, 2011.
- [86] F. J. Simmons, D. H.-W. Kuo, y I. Xagorarakis, “Removal of human enteric viruses by a full-scale membrane bioreactor during municipal wastewater processing”, *Water Res.*, vol. 45, núm. 9, pp. 2739–2750, 2011.
- [87] J.-E. Zhou, Q. Chang, Y. Wang, J. Wang, y G. Meng, “Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 75, núm. 3, pp. 243–248, 2010.
- [88] N. C. Lu y J. C. Liu, “Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, núm. 3, pp. 329–335, 2010.
- [89] J. L. Acero, F. J. Benitez, F. Teva, y A. I. Leal, “Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration”, *Chem. Eng. J.*, vol. 163, núm. 3, pp. 264–272, 2010.

- [90] M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, y M. Dornier, “Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (*Hibiscus sabdariffa* L.)”, *Food Res. Int.*, vol. 44, núm. 9, pp. 2607–2614, 2011.
- [91] W. Gao *et al.*, “Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review”, *Desalination*, vol. 272, núm. 1–3, pp. 1–8, 2011.
- [92] A. Lidén y K. M. Persson, “Comparison between ultrafiltration and nanofiltration hollow-fiber membranes for removal of natural organic matter—a pilot study”, *Aqua*, p. jws2015065, 2015.
- [93] J. Heo *et al.*, “Removal of bisphenol A and 17 β -estradiol in single walled carbon nanotubes–ultrafiltration (SWNTs–UF) membrane systems”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 90, pp. 39–52, 2012.
- [94] A. Melo-Guimarães, F. J. Torner-Morales, J. C. Durán-Álvarez, y B. E. Jiménez-Cisneros, “Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments”, *Water Sci. Technol.*, vol. 67, núm. 4, pp. 877–885, 2013.
- [95] B. D. McCloskey *et al.*, “Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, núm. 15, pp. 3472–3485, 2010.
- [96] I. Sutzkover-Gutman, D. Hasson, y R. Semiat, “Humic substances fouling in ultrafiltration processes”, *Desalination*, vol. 261, núm. 3, pp. 218–231, 2010.
- [97] X. Han, C.-F. Liang, T.-Q. Li, K. Wang, H.-G. Huang, y X.-E. Yang, “Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar”, *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, vol. 14, núm. 7, pp. 640–649, 2013.
- [98] M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, y M. Crespi, “Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents”, *Desalination*, vol. 252, núm. 1–3, pp. 53–59, 2010.
- [99] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini, y B. Astinchap, “Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite”, *J. Memb. Sci.*, vol. 375, núm. 1–2, pp. 284–294, 2011.
- [100] V. Yangali-Quintanilla, A. Sadmani, M. McConville, M. Kennedy, y G. Amy, “A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals,

endocrine disruptors) by nanofiltration membranes”, *Water Res.*, vol. 44, núm. 2, pp. 373–384, 2010.

- [101] L. Malaeb y G. M. Ayoub, “Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review”, *Desalination*, vol. 267, núm. 1, pp. 1–8, 2011.
- [102] K. P. Lee, T. C. Arnot, y D. Mattia, “A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential”, *J. Memb. Sci.*, vol. 370, núm. 1–2, pp. 1–22, 2011.
- [103] J. Sipma *et al.*, “Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems”, *Desalination*, vol. 250, núm. 2, pp. 653–659, 2010.
- A. S. Stasinakis, “Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion”, *Bioresour. Technol.*, vol. 121, pp. 432–440, 2012.
- [104] N. Dafale, S. Wate, S. Meshram, y N. R. Neti, “Bioremediation of wastewater containing azo dyes through sequential anaerobic–aerobic bioreactor system and its biodiversity”, *Environ. Rev.*, vol. 18, núm. NA, pp. 21–36, 2010.
- [105] J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, y E. Alonso, “Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting”, *Sci. Total Environ.*, vol. 503–504, pp. 97–104, 2015.
- [106] Y.-S. Liu, G.-G. Ying, A. Shareef, y R. S. Kookana, “Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions”, *Water Res.*, vol. 45, núm. 16, pp. 5005–5014, 2011.
- [107] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, W. Chen, y G. Yu, “Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, núm. 8, pp. 3341–3348, 2011.
- [108] K. Noguera-Oviedo y D. S. Aga, “Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 316, pp. 242–251, 2016.
- [109] A. Babuponnusami y K. Muthukumar, “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, núm. 1, pp. 557–572, 2014.
- [110] J. Jiang *et al.*, “Photo-Fenton degradation of emerging pollutants over Fe-POM nanoparticle/porous and ultrathin g-C₃N₄ nanosheet with rich nitrogen defect:

- Degradation mechanism, pathways, and products toxicity assessment”, *Appl. Catal. B*, vol. 278, núm. 119349, p. 119349, 2020.
- [112] B. Balci, M. A. Oturan, N. Oturan, y I. Sirés, “Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl)phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton-like process with Mn^{2+} as the catalyst”, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, núm. 11, pp. 4888–4894, 2009.
- [113] S. Trasatti, “Electrocatalysis: understanding the success of DSA®”, *Electrochim. Acta*, vol. 45, núm. 15–16, pp. 2377–2385, 2000.
- [114] J. W. Schultze, “Sergio trasatti (ed.): Electrodes of conductive metallic oxides, part A. elsevier scientific publishing company, Amsterdam, New York 1980. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 85, núm. 5, pp. 461–462, 1981.
- [115] C. Comninellis y G. P. Vercesi, “Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, núm. 4, pp. 335–345, 1991.
- [116] C. Comninellis, “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment”, *Electrochim. Acta*, vol. 39, núm. 11–12, pp. 1857–1862, 1994.
- [117] X.-Y. Li, Y.-H. Cui, Y.-J. Feng, Z.-M. Xie, y J.-D. Gu, “Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes”, *Water Res.*, vol. 39, núm. 10, pp. 1972–1981, 2005.
- [118] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, y J. L. Vázquez, “Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 1. Electrochemical characterization”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, núm. 16, pp. 5036–5043, 2004.
- [119] R. Berenguer, J. M. Sieben, C. Quijada, y E. Morallón, “Pt- and Ru-doped SnO_2 -Sb anodes with high stability in alkaline medium”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, núm. 24, pp. 22778–22789, 2014.
- [120] F. Montilla, E. Morallón, y J. L. Vázquez, “Evaluation of the electrocatalytic activity of antimony-doped tin dioxide anodes toward the oxidation of phenol in aqueous solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, núm. 10, p. B421, 2005.

CAPÍTULO 2

Técnicas de Caracterización y Métodos experimentales



En este capítulo se describen las técnicas y métodos experimentales empleados para la caracterización de los electrodos, los tratamientos electrolíticos, y la determinación de los parámetros relacionados con la concentración de los contaminantes emergentes estudiados (Glifosato, Paraquat y Diclofenaco), así como sus productos de descomposición.

2.1 Reactivos

- Glifosato, standard analítico de Sigma -Aldrich
- Paraquat (Methyl viologen dichloride hydrate), standard analítico de Aldrich
- Diclofenaco de sodio de Sigma
- Test de demanda Química de oxígeno (DQO) de Merck
- Test de fosfatos de Merck
- $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de Aldrich
- SbCl_3 de Fluka
- H_2PtCl_6 de Aldrich
- Etanol absoluto acidificado de J.T. Baker
- Agua Ultra pura de Millipore MilliQplus

2.2 Electroodos

Durante el desarrollo de esta tesis se emplearon los siguientes electrodos comerciales:

- Electrodo de placa de Si/BDD suministrado por Adamant Technologies.
- Electrodo de malla de Ti/Pt facilitado por INAGASA S.A.

2.2.1 Electroodos preparados en el laboratorio

En nuestro laboratorio se prepararon los electrodos de óxido de estaño dopados con antimonio (Sb) y los electrodos de dióxido de estaño dopados con antimonio y platino.

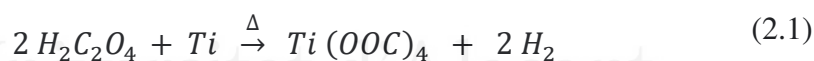
2.2.1.1 Pretratamiento del soporte metálico

El pretratamiento o arrugado químico del soporte metálico es la primera etapa en la preparación de los electrodos. Antes de realizar el depósito del óxido sintetizado es necesario

hacer un pretratamiento del metal base, que en nuestro caso es Titanio. El pretratamiento tiene dos objetivos principales:

- Eliminar la capa de óxido superficial (TiO_2) que pasiva al metal en contacto con el aire.
- Aumentar la rugosidad del electrodo para lograr una mejor adherencia de los óxidos al soporte.
- Generalmente el pretratamiento consiste en un ataque químico del soporte metálico con un ácido en caliente, que puede ser ácido clorhídrico o ácido oxálico [1].
- El pretratamiento del soporte metálico de titanio en este trabajo se realizó de la siguiente forma:
- Desengrasado químico del soporte, mediante enjuagues con acetona.
- Ataque químico, se realizó sumergiendo el soporte en una disolución acuosa de ácido oxálico (10% en peso) en ebullición durante 1 hora.

El ataque químico es un proceso que permite eliminar la capa de óxido de titanio superficial y aumenta la rugosidad del metal, mejorando la adhesión de los óxidos sintetizados. El soporte de titanio reacciona con el ácido oxálico formando oxalato de titanio e hidrógeno gaseoso, según la siguiente reacción:



Al finalizar el pretratamiento del soporte de titanio se enjuaga con agua destilada, se deja secar sobre una superficie limpia, luego con ayuda de una balanza analítica se mide y finalmente se registra la masa del material. En este proceso se emplearon los siguientes reactivos ácido oxálico dihidratado Prolabo Normapur, acetona y agua destilada.

2.2.1.2 Disoluciones precursoras

En la preparación de las disoluciones precursoras se utilizaron los reactivos que se detallan a continuación, $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$ de Aldrich, $SbCl_3$ de Fluka p.a., $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ de Aldrich, etanol absoluto de Merck p.a. y ácido clorhídrico al 30% de Merck p.a.

Las sales precursoras usadas tienen propiedades higroscópicas en contacto con la humedad del ambiente se hidratan formando una pasta que ocasiona inconvenientes en la preparación de las disoluciones. Las sales fueron pesadas, disueltas rápidamente y añadidas a un matraz erlenmeyer con tapón esmerilado de 250mL.

Tabla 2.1. Composición de las disoluciones precursoras

Composición de la disolución en (g/100g disolución)					
Electrodo	SnCl ₄ · 5H ₂ O	SbCl ₃	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	Etanol	[Disolución] (m)
Ti/SnO₂ -Sb	10,000	1,000	-----	112,700	0,414
Ti/SnO₂ -Sb-Pt	10,000	1,000	0,400	112,400	0,424

[Disolución]: Concentración molal (m) de las especies metálicas en la disolución.

Luego de medir la masa de las sales se disolvieron en etanol bajo constante agitación. El etanol se añadió poco a poco hasta completar la cantidad necesaria. Además, para una disolución completa de las sales se añadió gota a gota HCl al 30%.

Con estas disoluciones precursoras se prepararon los electrodos de Ti/SnO₂ -Sb y Ti/SnO₂ -Sb-Pt. Las composiciones de las disoluciones usadas se indican en la tabla 2.1.

2.2.1.3 Aplicación de la disolución precursora en el soporte de titanio y secado de los electrodos

La aplicación de la disolución precursora en el soporte de titanio se realizó empleando un pincel o brocha, que previamente ha sido desengrasado en acetona y enjuagado con agua destilada.

Con el pincel limpio se aplicó la disolución precursora pintando ambas caras de la placa y malla de Titanio. La concentración y la viscosidad de la disolución son muy importantes porque determinan el cubrimiento del soporte.

Después de aplicar la disolución precursora, los soportes de titanio fueron suspendidos verticalmente en un soporte de acero como se muestra en la figura 2.1.

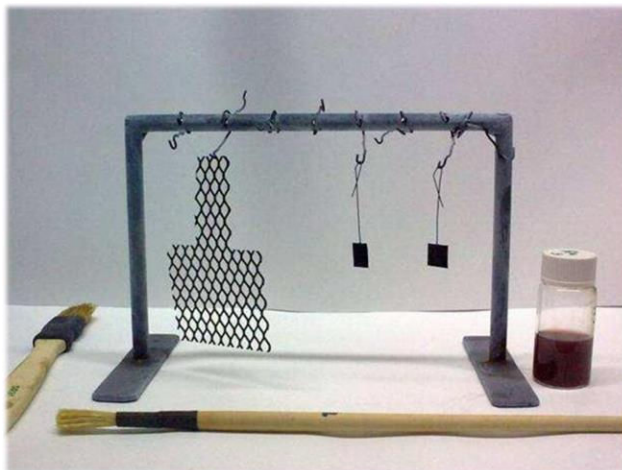


Figura 2.1. Soporte de los electrodos y placas y mallas de Ti utilizadas para soportar los óxidos.

Luego de colocar las placas de titanio en el soporte de acero, se introdujeron en la estufa a 70°C durante 5 minutos para secar las sales y eliminar el disolvente volátil de etanol, cuya temperatura de ebullición es 78,4 °C. El secado del electrodo es muy importante para evitar una evaporación violenta que podría ocasionar el arrastre de las sales, al ser sometido a altas temperaturas en la mufla en la siguiente etapa.

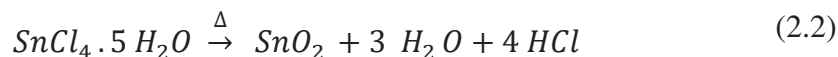
2.2.1.4 Formación del óxido por descomposición térmica (Pirólisis)

Concluido el secado de los electrodos, estos se introducen dentro de un horno mufla y se llevan a una temperatura de calcinación que depende del óxido que se desea formar. Tanto la aplicación, secado y descomposición se repiten hasta alcanzar la masa de óxido deseada.

La temperatura de calcinación es una condición experimental de suma importancia, debido a que el tamaño de partícula de la temperatura y el área superficial está depende a su vez de dicho tamaño de partícula. Y la actividad del electrodo está determinada por el área superficial [2].

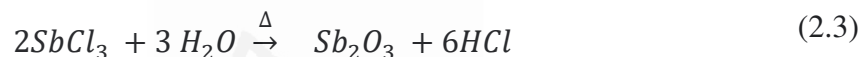
• Formación del SnO₂

A la temperatura de 109°C se produce la pérdida de humedad absorbida y la descomposición del SnCl₄ · 5 H₂O para formar el SnO₂ [3].



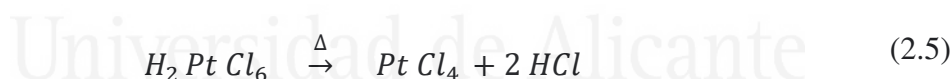
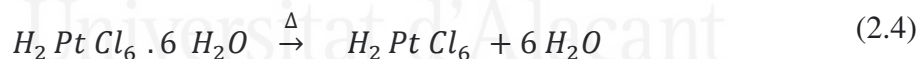
• Formación del Sb₂O₃

El Sb₂O₃ se descompone térmicamente por hidrólisis en el intervalo de temperatura entre 252 °C y 541 °C formando el Sb₂O₃ de acuerdo con siguiente reacción :

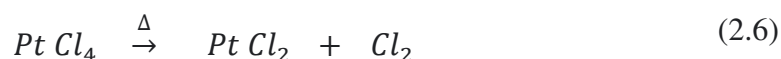


• Descomposición del H₂PtCl₆ · 6 H₂O

El ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆ · 6 H₂O) pierde las 6 moléculas de agua y se forma el PtCl₄ al ser calentado a temperaturas entre las temperaturas de 37°C y 260°C :



La descomposición del PtCl₄ se produciría entre las temperaturas de 260°C y 405°C:



Finalmente, alrededor de la temperatura de 500°C se realizaría la descomposición del PtCl₂ formando platino y cloro gaseoso.



2.2.1.5 Activación térmica del electrodo

La etapa final de preparación de los electrodos es la activación térmica o recocido, esta etapa se lleva a cabo para asegurarse que todo el precursor se haya descompuesto y evitar la formación de sub óxidos o hidratos de algunos metales que podrían afectar la estabilidad y propiedades eléctricas de los electrodos. Para ello, los electrodos de óxidos de estaño se someten a un tratamiento térmico (calentamiento) a una temperatura de recocido de 600 °C durante 1 hora, evitando superar dicha temperatura para no generar óxidos de titanio no conductores en el material soporte que podrían afectar las propiedades de los electrodos fabricados [1].

2.2.2 Pirólisis y carga de los electrodos

Según la literatura estudiada, la estabilidad y/o conductividad de los electrodos depende del espesor o cantidad de depósito de óxidos. Generalmente se considera que el espesor mínimo debería ser 2 μm , para conseguir que el soporte de titanio se encuentre suficientemente recubierto y presente las propiedades deseadas. Empleando la densidad específica (ρ) del SnO_2 de 6,95 g/cm^3 [3]. y el espesor indicado de 2 μm , tendría una carga de 1,34 g/cm^2 .

Aproximadamente el número de procesos pirolíticos necesarios para conseguir dicha carga es de 15 a 25 aproximadamente y es necesario ir registrando la masa ganada en cada proceso para no sobrepasarse de la masa indicada, debido a que masas mayores podrían ocasionar una pérdida de adherencia y un desprendimiento del óxido que podría afectar la estabilidad del electrodo [4].

Para determinar la cantidad de óxido depositado en el soporte de titanio se midió la masa del soporte antes y después de cada proceso de pirólisis. Después de la etapa de recocido se determina la masa de óxido depositada expresada en términos del área geométrica del electrodo recubierta ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Al preparar los electrodos es necesario considerar que éstos deberán ser caracterizados caracterizar por diversas técnicas para estudiar su estabilidad y eficiencia. Por esa razón, es

necesario preparar varios electrodos de cada tipo. Con ese fin, esta tesis se preparó 5 electrodos de placa y 2 electrodos de malla.

2.3 Caracterización de los electrodos

Los electrodos se han caracterizado por técnicas físicoquímicas y electroquímicas.

2.3.1 Caracterización Físicoquímica

El proceso de preparación de los electrodos de óxidos metálicos, el estado de oxidación de los metales constituyentes, la microestructura y red cristalina tienen gran influencia en las propiedades de los electrodos tales como la actividad, selectividad y eficiencia.

La caracterización de los materiales permite obtener información acerca de un determinado material para conocer sus propiedades como composición, estructura, morfología, etc., a partir de la interacción de una parte de dicho material con una señal que puede ser eléctrica, luminosa, térmica, etc. Con la información obtenida se puede establecer una relación entre el proceso de preparación del material, la estructura y la composición que generan propiedades específicas y útiles para determinada aplicación.

Siendo el objetivo de esta parte de la tesis, realizar la caracterización de los óxidos metálicos preparados y a su vez relacionar las propiedades físicoquímicas y el rendimiento de los electrodos con su estructura y composición química. La caracterización físicoquímica de los electrodos se ha realizado por SEM, EDX y XRD.

2.3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy (SEM)) es una técnica que permite visualizar la morfología de muestras sólidas sobre el límite físico de la óptica, permitiendo una resolución de unos miles de Å, dependiendo de la naturaleza de la muestra [5-7]. La técnica emplea una fuente de emisión de electrones, generalmente de wolframio o lantano, y un haz de electrones acelerados de entre 5 y 30 keV.

La técnica consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones a la superficie de la muestra y, mediante un detector apropiado, registrar los electrones secundarios y retrodispersados. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal forma que la intensidad de la imagen varía, en cada punto con la intensidad del haz de electrones generado en la superficie.

Los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario se denominan electrones secundarios. Proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que se obtiene una imagen de la muestra. Debido a la baja energía de los electrones secundarios (menos de 50 eV), en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto, la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeña zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros (del orden de 5 a 10nm). Por otra parte, al ser electrones de baja energía, pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”[8].

Los electrones que rebotan elásticamente sobre la superficie se denominan electrones retrodispersados. Su energía es superior a 50 eV y la profundidad del sitio de la que proceden (del orden de centenas de nanómetros) es mayor que la de los electrones secundarios. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico de los átomos del material (a mayor número atómico, mayor intensidad de la señal).

Este hecho permite, a partir de diferencias de intensidad, distinguir fases de un material de diferente composición química, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Las zonas con menor número atómico (Z) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la principal aplicación de la señal de retrodispersados.

2.3.1.2 Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Además de electrones retrodispersados y secundarios, cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X, cuya energía e intensidad dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de algunos microvolúmenes de muestra sólida (en un intervalo que generalmente va desde una a cientos de micras cúbicas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (Energy Dispersive X-ray (EDX) Analysis) [5],[6].

Los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado (ión en estado excitado), un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido (proceso de relajación o des-excitación). Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger o rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad (eje y) de esta radiación electromagnética frente a su energía (en keV, eje x) se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (rayos X continuos).

Los dos microscopios electrónicos de barrido que se han empleado en este trabajo son un JEOL JSM-840 (Figura 2.2.a.) y un HITACHI S-3000N (Figura 2.2.b.). Ambos equipos constan de un detector de electrones secundarios tipo centelleador - fotomultiplicador con resolución de 4 o 3,5nm, respectivamente, un detector de electrones retrodispersados tipo Si P-N con resolución de 10 o 5 nm, respectivamente, y un detector de rayos X para microanálisis (EDX) tipo UHV Dewar Si(Li) o tipo XFlash 3001, respectivamente, ambos de Bruker, capaces de detectar elementos de número atómico comprendido entre los del C y el U. El detector tipo XFlash 3001 del Hitachi permite además la realización de análisis mapping de los elementos.

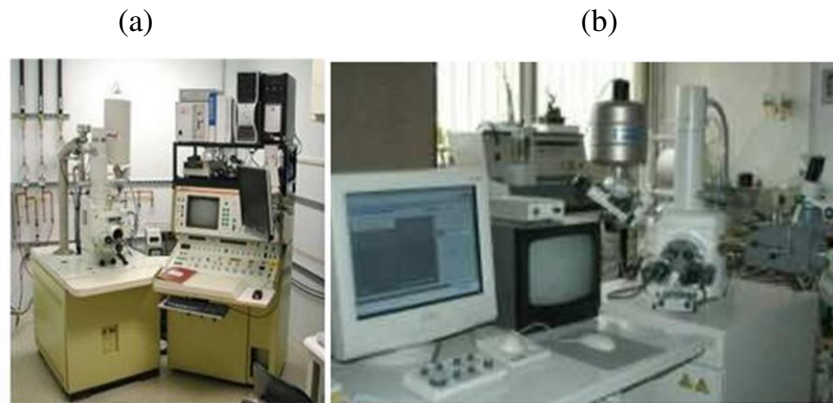


Figura 2.2. Equipos SEM empleados en la caracterización de los electrodos.

A diferencia del análisis EDX convencional, en el que se analiza un solo punto de la imagen (sea cual sea su magnificación), el análisis de mapeo consiste en recoger una colección de espectros (composiciones atómicas) de los diversos puntos (píxeles) que componen una zona de la imagen y representar, con diferentes intensidades de un color, la distribución de uno o varios elementos a lo largo de dicha imagen.

2.1.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (X-Ray diffraction, XRD) es una de las técnicas más efectivas para determinar la estructura de las muestras sólidas. Esta técnica puede identificar compuestos químicos a partir de su estructura cristalina, independiente de las composiciones de elementos químicos. Esto significa que diferentes compuestos (o fases) que tienen la misma composición pueden ser identificados.

Actualmente es una extraordinaria técnica para el análisis químico debido a que es la única que permite el esclarecimiento de las estructuras cristalinas o la diferenciación de formas alotrópicas o isomórficas [6].

El método se basa en el hecho que un compuesto cristalino tiene una distribución regular en el espacio de sus átomos o iones constituyentes y que las distancias interplanares de dichos átomos o iones son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. En consecuencia y de acuerdo con las leyes ópticas, los cristales pueden producir

fenómenos de difracción (reforzamiento o anulación consecutiva de intensidad) de la radiación características [6].

Cuando la muestra es irradiada, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias entre planos cristalinos (o atómicos). Las distancias interplanares se relacionan con los ángulos de difracción de la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \text{sen } \theta \quad (2.8)$$

Dónde: n : Número entero ($n = 1, 2, 3, \dots$) y representa el orden de difracción.

λ : Longitud de Onda de los rayos X.

d : Es la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina que producen la difracción.

θ : Es el ángulo de Bragg.

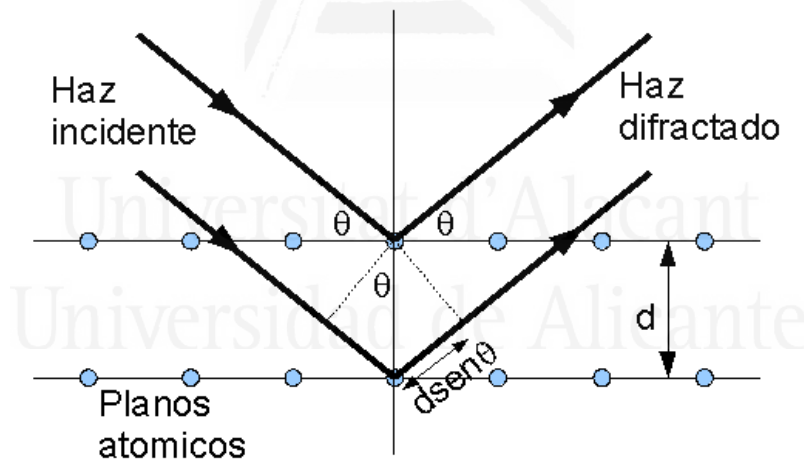


Figura 2.3. Difracción de Rayos X y ley de Bragg.

Para analizar los espectros de difracción de rayos X se ha empleado el método de Rietveld [7]. Este método emplea una función para ajustar los picos experimentales del difractograma a una función pseudo-Voigt, que es una combinación lineal entre una función Lorentziana y una función Gaussiana. Los parámetros ajustables con esta función son la posición del pico de difracción (2θ), la anchura a mitad de altura del pico de

difracción (FWHM), la intensidad o área del pico de difracción (I) y la componente gaussiana de la función pseudo-Voigt.

Teniendo la medida precisa de los ángulos de difracción e intensidad de los picos (patrón de difracción) se puede obtener información sobre la naturaleza química de las especies presentes en el sólido y de su estructura cristalina. Con este fin se comparan los datos experimentales con los valores tabulados de los patrones de difracción obtenidos para diversos materiales cristalinos conocidos. Una vez conocida la estructura cristalina, y a partir de los valores de los ángulos de difracción característicos de las distintas facetas o planos atómicos, se puede calcular las dimensiones de la celda unidad del material estudiado.

Partiendo del ensanchamiento de los picos de difracción se puede obtener valiosa información acerca del tamaño y perfección de las cristalitas del material analizado (grado de cristalinidad). Cuando se analizan cristales de pequeño tamaño o cuando existen defectos cristalinos, la interferencia no es total, por lo que se obtiene una distribución de intensidades que da lugar al ensanchamiento de la línea de difracción. Así, el ensanchamiento de las líneas de difracción es mayor cuanto menor sea el tamaño de las cristalitas presentes en la muestra y cuanto mayor sea su imperfección o amorficidad.

Sin embargo, el ensanchamiento de la línea de difracción tiene, además de la contribución de la muestra, una contribución instrumental que debe ser corregida. Esta contribución instrumental al ensanchamiento del pico de difracción es causada por el funcionamiento no ideal de difractómetro, como, por ejemplo, el monocromismo imperfecto de la radiación usada, que introduce asimetría al pico de difracción, y puede ser determinada utilizando un patrón estándar, que suele ser una muestra que contiene cristalitas muy grandes de un compuesto conocido, lo que produce un pico de difracción muy estrecho. El patrón generalmente utilizado es el α -SiO₂ puro.[8]

Una vez conocida y corregida la contribución experimental al ensanchamiento de los picos de difracción, se puede obtener información del tamaño medio de las cristalitas de un determinado sólido empleando la ecuación de Scherrer. Para ello se utiliza el valor de anchura a mitad de altura obtenido en el ajuste a la función pseudo - Voigt.

La ecuación de Scherrer muestra la relación entre ensanchamiento de la línea de difracción y tamaño de la cristalita:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.9)$$

Donde:

K: La constante característica de la forma de la partícula analizada

λ : La longitud de onda de la radiación incidente empleada

β : Es el ensanchamiento del pico de difracción situado a un determinado ángulo de reflexión o ángulo de Bragg, θ .

Los análisis de difracción de rayos X de las distintas muestras estudiadas han sido realizados en los servicios técnicos de la Universidad de Alicante. Siendo el equipo utilizado fue un difractómetro Bruker D8-Advance (Figura 2.4.), con cámara de alta temperatura (hasta 900°C) y con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60 kV y Corriente: 5-80 mA). La radiación incidente utilizada ha sido la del Cu K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$). La señal es filtrada por Ni y un monocromador situado entre la muestra y el detector. Desde el ordenador se controlan las condiciones de medida obteniéndose así el difractograma. Se dispone además de una base de datos JCPDS.



Figura 2.4. Difractómetro Brúker D8 -Advance

2.4. Caracterización electroquímica

• Reactivos químicos

El agua empleada para la preparación de todas las disoluciones se obtuvo de un sistema Millipore MilliQplus con una resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ medida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como electrolito soporte se empleó una disolución de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ preparada a partir del ácido comercial al 95% en peso (VWR Chemicals). Tanto para la caracterización voltamétrica como de IR las disoluciones de trabajo se desoxigenaron previamente burbujeando, durante unos 20 minutos, con gas nitrógeno suministrado por Air liquide. El glicosato utilizado en este trabajo, del $99,5 \%$ en peso, fue suministrado por Aldrich.

• Limpieza de las celdas electroquímicas

Tanto para la caracterización voltamétrica como de IR, la limpieza de las celdas electroquímicas utilizadas se realizó como se indica a continuación:

- La celda electroquímica se sumergió en una disolución ácida de KMnO_4 $0,1 \text{ M}$ durante 24 h.
- A continuación, la celda se enjuagó con una disolución ácida de H_2O_2 al 15% en volumen y, seguidamente, con agua ultrapura.
- Finalmente, la celda conteniendo agua ultrapura fue llevada hasta ebullición durante 1 hora aproximadamente, repitiendo esta operación 3 veces.

Limpieza de los electrodos

La limpieza de los electrodos de Pt (tanto de trabajo como contra - electrodos) se realizó mediante tratamiento térmico a la llama en atmosfera de oxígeno a una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Para proteger la superficie del electrodo de la contaminación atmosférica se enfrió con una gota de agua ultrapura y posteriormente se sumergió en la disolución electrolítica [9], [10].

2.4.1. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una técnica potenciodinámica que consiste en variar, a velocidad de barrido constante, el potencial de un electrodo (llamado electrodo de trabajo) entre dos valores límites de potencial (límite superior e inferior), registrando simultáneamente la corriente que circula por dicho electrodo [10]. La voltametría cíclica permite la caracterización superficial del electrodo y de las especies, tanto en superficie como en disolución, que presentan actividad redox, caracterizándose por su sencillez instrumental y operacional.

El dispositivo empleado en la realización de esta investigación está formado por:

- Una celda electroquímica de vidrio Pyrex, que consta de 3 partes (Figura 2.5):

Capilar de Luggin: es un tubo capilar que permite el contacto eléctrico entre el electrodo de referencia y la disolución/electrolito.

Pasador de gases: permite tanto la desoxigenación de la disolución, mediante el burbujeo de un gas inerte (N_2 o Ar), como la generación de una atmosfera inerte.

Cuerpo de la celda: recipiente de vidrio que contiene la disolución de trabajo y que presenta 4 orificios o bocas para ubicar el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, capilar de Luggin y el pasador de gases.



Figura 2.5. Esquema de celda electroquímica y sus componentes.

- El potencióstato

El potencióstato utilizado fue un Bio-Logic SAS (modelo SP -300). El potencióstato permite controlar el potencial del electrodo de trabajo frente a un electrodo de referencia (Ag/AgCl/Cl⁻) por el que no pasa corriente, y el uso de un electrodo auxiliar (contraelectrodo de platino) por el que pasa corriente. El potencióstato utilizado emplea el programa EC-Lab para controlar los parámetros (potencial de electrodo (WE), velocidad de barrido, límites de potencial, principalmente) y registrar la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

A continuación, se indican los experimentos realizados con esta técnica.

2.4.1.1 Pruebas de adsorción

Los ensayos de adsorción a circuito abierto (o irreversible) están diseñados para permitir el aislamiento y caracterización de las especies químicas que se forman y/o adsorben sobre el electrodo a circuito abierto [9],[11],[12].

El procedimiento es el siguiente:

El electrodo de platino tratado a la llama (limpio) se sumerge, sin control de potencial, en una disolución que contiene el compuesto a estudiar, en esta Tesis Doctoral se ha estudiado la adsorción de glifosato, en una determinada concentración. El electrodo se mantiene sumergido durante el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio y se extrae de la disolución.

El electrodo se lava con agua ultrapura tras la adsorción a circuito abierto y se sumerge a potencial en el que no se produce la oxidación de las especies adsorbidas, en la disolución de trabajo de la célula electroquímica que sólo contiene electrolito soporte. Inmediatamente se da inicio al programa de polarización, con el fin de estudiar la oxidación del compuesto adsorbido. Todos los pasos se realizaron a temperatura ambiente.

2.4.1.2 Pruebas en disolución

Tras realizar el pretratamiento térmico del electrodo de platino, se traslada a la célula electroquímica donde se sumerge, a potencial controlado, en la disolución de trabajo que contiene el compuesto a estudiar y el electrolito soporte. Inmediatamente se da comienzo al programa de polarización elegido en cada experiencia.

En las pruebas de disolución se emplearon disoluciones de diferentes concentraciones, tales como 200, 500 y 1000 ppm, así como varias velocidades de barrido (entre 10 y 200 mV/s) y H₂SO₄ 0,5 M como electrolito soporte. Además, todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

Tanto para las pruebas de adsorción como en disolución se empleó un electrodo de platino policristalino como electrodo de trabajo (WE); hilo de platino como contraelectrodo (CE); y un electrodo de Ag/AgCl/Cl⁻(3M), como electrodo de referencia (RE).

2.4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) in-situ

La espectroscopía IR utiliza la energía de radiación infrarroja para excitar y, por consiguiente, obtener información de los niveles energéticos vibracionales y rotacionales de una molécula. Cada especie molecular tiene un espectro de absorción característico, con excepción de las moléculas quirales en estado cristalino. Por consiguiente, existe una correspondencia exacta entre el espectro de un compuesto de estructura conocida y el espectro de la molécula que se pretende identificar [13], [4].

En particular, la espectroscopía IR in situ es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces para obtener información vibracional de las sustancias adsorbidas sobre el electrodo y de las especies presentes y/o formadas en la disolución cerca de la superficie del electrodo. La aplicación del método electroquímico in situ a la caracterización superficial permite controlar las condiciones de la interfase electrodo/disolución durante el estudio. Esto es muy ventajoso frente a otros métodos de caracterización que requieren la transferencia material del electrodo y, por tanto, no aseguran la conservación de la integridad de las especies presentes en la interfase ni de la estructura superficial del electrodo de trabajo.

Entre distintas modalidades, en la realización de este trabajo se ha empleado la espectroscopía FT-IR de absorción-reflexión (FT-IRRAS), porque es la que mejor se adapta a las características de los sistemas electroquímicos estudiados. Mediante la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal (interferograma) que llega al detector, se analiza la información vibracional del haz de luz infrarroja reflejado por la superficie del electrodo. El procesado de la señal da como resultado final un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (%A) o transmitida (%T) en función de la energía de vibración (expresada en términos de frecuencia o número de ondas). Esta energía de vibración es característica de cada enlace químico, con lo que se facilita la identificación de las especies que tengan modos de vibración activos en el rango del infrarrojo [13], [4].

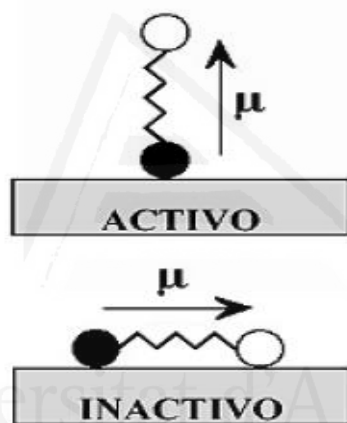


Fig. 2.6. En la espectroscopía FT-IRRAS sólo son activos los modos de vibración en los que la variación del momento dipolar tenga una componente perpendicular al plano de la superficie.

Es preciso tener en cuenta que, según la regla de selección superficial, durante la reflexión, la componente p de la luz IR (componente que es normal a la superficie) sólo permite la excitación de aquellas vibraciones para las que cambia también la componente del momento dipolar perpendicular a la superficie. Esto se traduce en que determinados modos de vibración, aunque deberían aparecer en el espectro IR final, no aparecen porque el dipolo activo es paralelo a la superficie del electrodo (ver Figura 2.6). Existen varios tipos fundamentales de vibración para las moléculas, según presenten una estructura lineal o angular. Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibraciones de

tensión (cambian las longitudes de enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por, al menos, tres átomos vecinos).

En cuanto al dispositivo experimental empleado en los experimentos espectroscópicos, consta de:

Un equipo similar al descrito anteriormente para las experiencias voltamétricas con la incorporación de pequeñas modificaciones. La más importante es que la célula electroquímica carece, físicamente, de fondo. La estanqueidad se consigue cerrando la célula con una ventana prismática de CaF_2 contra la que se presiona el electrodo permitiendo la formación de una capa fina de electrolito con un espesor de unas pocas micras [26]. El esquema de la célula espectroscópica puede verse en la figura 2.7.

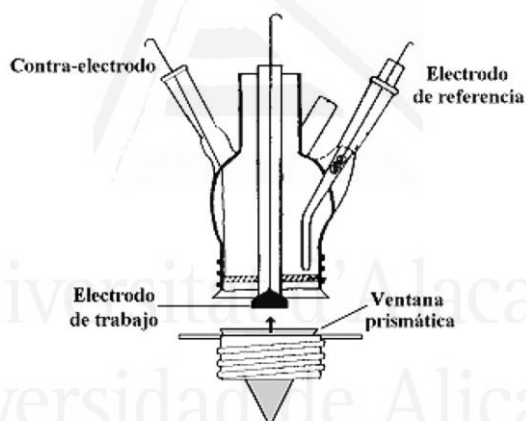


Figura 2.7. Célula electroquímica utilizada en los experimentos de espectroscopía FTIR. La ventana prismática de CaF_2 contra la que se presiona el electrodo de trabajo hace la función de tapadera inferior.

Un espectrofotómetro Nicolet 5700 equipado con un detector de telururo de cadmio y mercurio (MCT) enfriado por nitrógeno líquido. El sistema óptico se purga de forma continua mediante un equipo Peak que suministra aire comprimido sin dióxido de carbono ni vapor de agua para evitar interferencias con la señal proveniente de la muestra [10].

- Un potencióstato Standard Potenciost Wenkin ST 72
- Un generador de señal EG&G PARC mod. 175.

- Un registrador XY Kipp & Zonen BD 90.

El procedimiento experimental seguido para la obtención de los espectros con esta técnica in situ, ha sido el siguiente. En primer lugar, se realizaron algunos ciclos en un rango de potencial seleccionado para obtener la respuesta voltamétrica en la célula espectro-electroquímica. Esto permite, por comparación con las experiencias de voltametría cíclica, comprobar la idoneidad de las condiciones de trabajo en dicha celda.

Seguidamente, el WE fue sometido a un potencial constante (potencial referencia), y se adquirieron los interferogramas de cuyo procesado se obtiene el espectro de referencia (R_0). A continuación, se salta a otro potencial (potencial muestra) donde se recoge la serie de interferogramas correspondiente al espectro muestra (R). Este proceso se puede repetir las veces necesarias para obtener una relación señal/ruido óptimo.

En las experiencias de espectroscopía IR realizadas, los espectros definitivos se representan siempre como la diferencia normalizada de los espectros muestra (R) y referencia (R_0): $(R-R_0)/R_0$ obtenidos con una resolución de 8 cm^{-1} . En general, en los espectros finales presentados de esta forma, las bandas de absorción negativas (hacia abajo) corresponden a especies que aparecen al potencial muestra, mientras que las positivas (hacia arriba) corresponden a especies que desaparecen al potencial muestra. La figura 2.7 muestra un análisis más detallado de la forma de los espectros finales, en función de las diferentes combinaciones de señales [13],[4].

En este trabajo el estudio de espectroscopia FT-IR se realizó empleando una disolución de glifosato 0,05 M y como electrolito soporte H_2SO_4 0.1 M. También se utilizaron agua ultrapura y agua deuterada como disolventes. Como electrodo de trabajo (WE) se empleó un disco de platino policristalino; como contraelectrodo (CE) un hilo de platino; y como electrodo de referencia (RE), un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) que consiste en un hilo de paladio en el que se ha absorbido hidrógeno e introducido en el electrolito de trabajo. Sin embargo, con el fin de comparar con el estudio voltamétrico, los potenciales se han transformado y referido al electrodo de referencia de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (3M), empleado la relación $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{RHE}} - 0.251\text{ V}$.

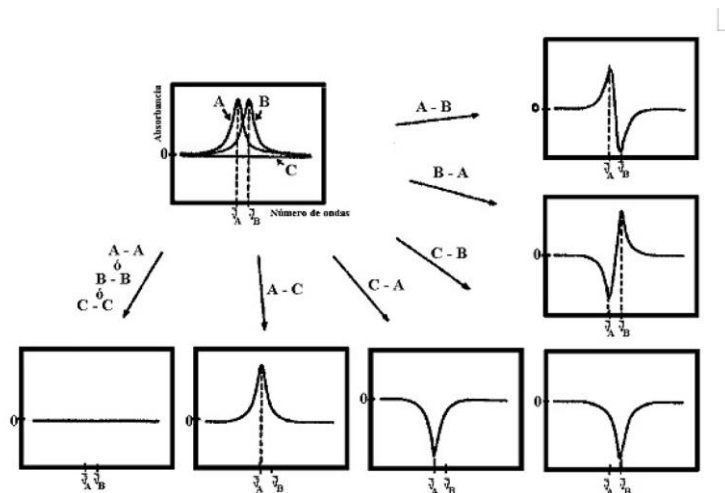


Figura 2.8. Forma de los espectros resultantes, al combinar, al combinar por diferencia 3 tipos de señales absolutas (A, B y C).

2.4.3 UV-insitu para caracterizar formación de radicales $\cdot\text{OH}$

La determinación de los radicales se realizó espectrofotométricamente mediante la reacción con N,N-dimetil-p-nitrosoanilina (RNO), utilizada como captador de radicales, a potencial constante [14], [15]. Este método se basa en la relación directa entre la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y el agotamiento de la concentración de RNO (decoloración de RNO), que puede ser seguido por espectroscopia UV. Para ello, se adaptó una celda UV convencional para convertirse en una celda electroquímica de tres electrodos para la degradación electroquímica UV in situ de RNO (Figura 2.9 a). El contraelectrodo (CE) fue un hilo de Pt y un hilo de Ag actuó como pseudoelectrodo de referencia (RE), mientras que los ánodos estudiados sirvieron como electrodo de trabajo (WE) con área geométrica expuesta de 2 cm^2 , en cambio para el BDD, trabajando con 1 cm^2 . Se realizó una curva de calibración antes de la serie experimental siguiendo la dependencia de la banda de absorbancia a $\lambda = 440\text{ nm}$ de RNO con su concentración en un rango de $2\text{--}50\ \mu\text{M}$.

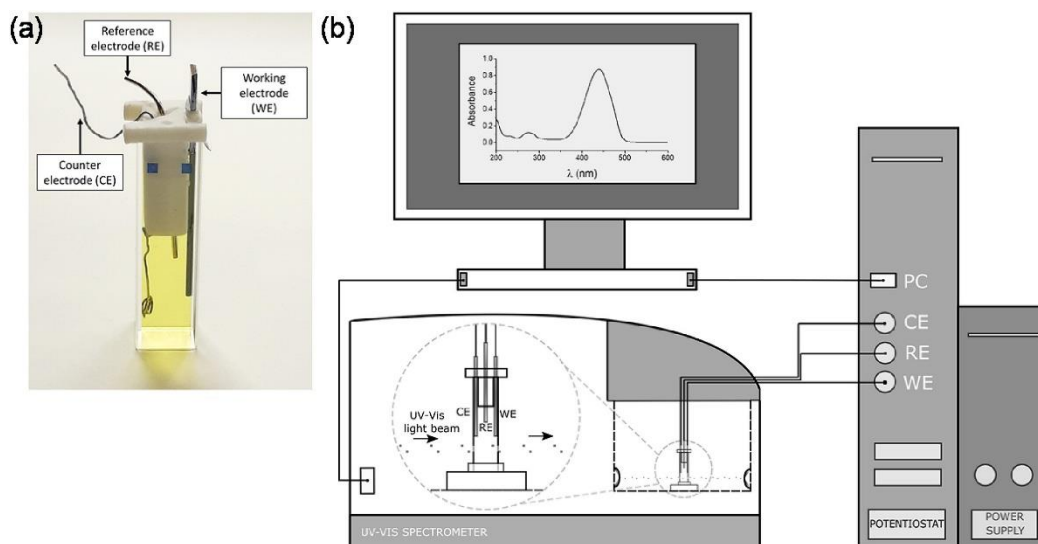


Figura 2.9. Esquema de (a) la celda electroquímica y (b) configuración experimental para las mediciones espectroelectroquímicas UV in situ.

La Figura 2.9b muestra la configuración experimental utilizada para las mediciones electroquímicas. Cada WE se asignó a la celda electroquímica que contenía una solución acuosa de RNO $20 \mu\text{M}$ y se comprobó que los electrodos sumergidos no bloqueaban el camino del haz de luz. Luego, la celda se colocó dentro de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR JASCO V-670 y se conectó a un potenciostato - galvanostato Orignalys OrigaFlex500. Los cables de conexión externos se pasaron a través de la puerta de la cámara oscura del equipo sin dejar entrar la luz externa.

Antes de iniciar los experimentos electroquímicos, se midió un espectro UV entre 600 y 200 nm (marcado como 0 min) para comprobar las condiciones iniciales de la solución de RNO, descartando cualquier posible degradación de este compuesto durante el tiempo de almacenamiento. En este sentido, si la banda de absorbancia inicial de la solución de RNO utilizada se desplegaba a más del 3% de la banda control esperada, se preparaba una nueva solución para iniciar el experimento.

2.5 Tratamiento de oxidación anódica

2.5.1 Montaje y procedimiento experimental

Los procesos electrolíticos son reacciones redox no espontáneas producidas por la acción de una corriente eléctrica aplicada entre dos electrodos. Dichos procesos se rigen por las Leyes de Faraday. La primera ley de Faraday, relaciona la cantidad de sustancia electrolizada (producida o consumida) con la cantidad de electricidad que pasa por la célula electrolítica.

Los elementos indispensables en un proceso electrolítico son la fuente de alimentación, los electrodos, el electrolito y la celda electrolítica. Para llevar a cabo un control del proceso electrolítico en cualquier instante resulta de gran importancia la utilización de un electrodo de referencia, para referir el potencial de los electrodos, y elementos de medida de potencial e intensidad de corriente (polímetros). Además de estos elementos, y según la configuración y/o tipo de celda, existen otros componentes que son ampliamente utilizados en los procesos de electrólisis: membranas de separación, distribuidores de flujo, diafragmas, promotores de turbulencia, etc.

La Figura 2.10 muestra el dispositivo experimental utilizado en los experimentos electrolíticos de oxidación de los compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral. El dispositivo consta de:

- Fuente de alimentación de corriente continua DC Power Supply AL 924A que puede trabajar entre 0-30 V y de 0 a 10 A.
- Polímetro digital de la casa Tabor Electronics mod 4121.
- Celda Filtro-prensa y electrodo de referencia Ag/AgCl/Cl⁻ sat.
- Depósitos de electrolito “encamisados” que, a través de la recirculación de un líquido refrigerante, permiten mantener aproximadamente constante la temperatura del electrolito.
- Bombas peristálticas.
- Salida/llave para toma de muestras.

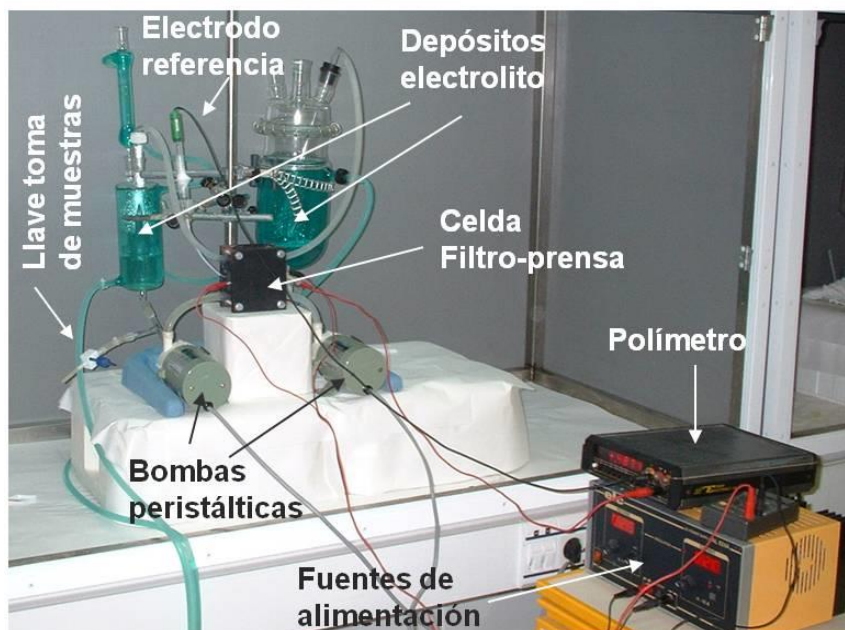


Figura 2.10. Esquema de una celda filtro-prensa dividida en dos compartimentos por un separador (membrana iónica) (a) y sin dividir (un solo compartimento) (b).

2.5.2 Celda filtro-prensa

La celda electroquímica constituye el corazón de cualquier proceso electroquímico. Su importancia es tal que la viabilidad industrial de un proceso depende del diseño de la celda (transporte de materia, distribución hidráulica, de corriente y potencial, geometría, eliminación de calor, conexión eléctrica, etc.) [10].

A grandes rasgos todas las celdas se pueden clasificar en divididas o sin dividir, según dispongan o no de un diafragma o membrana que separe ambos electrodos. En el presente trabajo, la celda de electrólisis empleada es una celda filtro-prensa sin dividir, con un área de electrodo plano de 20 cm² (Figura 2.10). Este tipo de celdas constan de un conjunto de electrodos planos paralelos separados por marcos aislantes, promotores de turbulencia y juntas, componentes que se mantienen unidos en una estructura compacta.

Las celdas filtro-prensa son celdas de flujo en las que el o los electrolitos se bombean a través de los compartimentos definidos por dos electrodos (celdas sin dividir) (Figura 2.11).

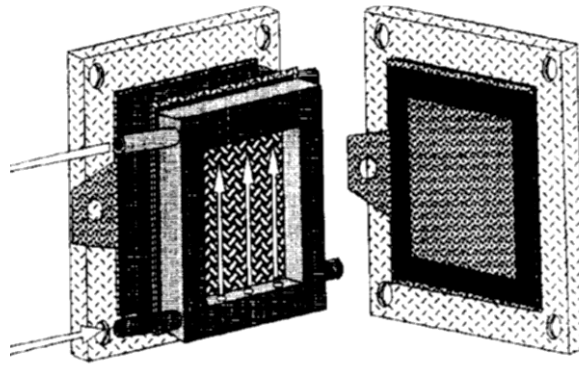


Figura 2.11. Esquema de una celda filtro-prensa sin dividir con un solo compartimento.

2.5.3 Tratamiento de oxidación anódica de los CE

La electrolisis de los contaminantes emergentes se realiza usando una celda electrolítica tipo filtro prensa, sin separación de compartimentos. En un depósito encamisado de la celda se introducen 200 mL una disolución de 1000 pm del CE y un electrolito soporte 0,5 M, con una bomba centrífuga se hace circular el electrolito a través de toda la celda electroquímica. Para mantener la temperatura constante de 25°C, se hace pasar por la doble pared del depósito el líquido refrigerante, etilenglicol. Las electrólisis se realizaron galvanostáticamente a diferentes intensidades de corriente: 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 A, y el generalmente el tiempo de electrólisis fue 24 h. Como cátodo se empleó un electrodo de acero inoxidable y como ánodo, los diferentes óxidos metálicos soportados sobre titanio en forma de una malla expandida.

Durante el desarrollo de los experimentos, se tomaron alícuotas del electrolito para determinar la concentración del CE, fosfatos, COT y DQO a diferentes tiempos de electrólisis. El potencial de los electrodos fue registrado en función del tiempo mediante un electrodo de referencia de Ag/AgCl/Cl (3M) en contacto con la disolución.

2.4 Técnicas Analíticas

Las técnicas analíticas permiten la determinación de las especies en las diferentes disoluciones de estudio.

2.4.1 Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía de absorción o absorciometría estudia los espectros de absorción y su aplicación. Dependiendo de la región de la radiación de estudio puede ser visible, ultravioleta e infrarrojo [17]. La espectrometría ultravioleta visible está determinada por la absorción de la radiación electromagnética de un material determinado entre 160 y 780 nm.

La absorción de radiaciones en la región ultravioleta-visible produce transformaciones en las moléculas en sus electrones de valencia, cambiando del estado fundamental al estado excitado [17]. De esta forma, y a diferencia de las espectroscopias IR y Raman que proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales, esta técnica permite caracterizar las transiciones electrónicas de la sustancia estudiada.

Fenómeno de absorción

Al hacer llegar un haz de radiación electromagnética a una sustancia (gas, líquido, sólido), ésta puede ser absorbida, transmitida, reflejada o refractada por la sustancia. Si la longitud de onda de la radiación incidente coincide con la necesaria para producir algún cambio en los átomos o moléculas de la sustancia absorbente, la radiación será absorbida. Según lo indicado, para un haz de radiación, solo una parte será absorbida y la restante transmitida o reflejada [18].

Cuando una radiación monocromática atraviesa una disolución contenida en una celda se le denomina intensidad de radiación incidente o poder radiante (I_0) e I al poder radiante de la radiación emergente o transmitida por la muestra.

Así, la transmitancia (T) está definida por la siguiente relación:

$$T = I / I_0 \quad (2.10)$$

mientras que la absorbancia (A) se define como el inverso del logaritmo de la transmitancia.

$$A = \log 1 / T = - \log I / I_0 \quad (2.11)$$

La espectrometría ultravioleta visible está basada en la ley de Lambert-Beer (2.5) que predice la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de una sustancia. Según esta Ley, dicha absorbancia depende también de la longitud de la cubeta (o camino óptico) y de la naturaleza de la sustancia (a través de ϵ).

$$A = \epsilon b c \quad (2.12)$$

Donde

c: Concentración de la muestra (mol. l^{-1})

b: Longitud del camino óptico (cm)

ϵ : Absortividad molar ($\text{l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

El equipo utilizado es un espectrofotómetro Jasco V-670 de doble haz que utiliza un solo Monocromador para cubrir un rango de medida desde 190 hasta 2700 nm (opcionalmente hasta 3200 nm). El monocromador utiliza dos redes (cambio automático): 1200 líneas/mm para la región UV/VIS; 300 líneas/mm para la región NIR. Utiliza un Fotomultiplicador como detector en la región UV-Vis y un detector PbS (refrigeración Peltier) para el NIR. Las redes y los detectores cambian automáticamente y el usuario puede seleccionar un rango entre 750 y 900 nm para dicho cambio. La monitorización de las medidas se realiza mediante PC a través de Software Spectra Manager™.

Esta técnica se ha empleado para determinar la concentración de los contaminantes diclofenaco y paraquat. En el caso del análisis del glifosato, esta técnica no dió resultados satisfactorios.

2.4.2 Carbono orgánico total (COT)

El carbono orgánico total (COT) es un parámetro que mide la cantidad de carbono que proviene de los compuestos orgánicos presentes la disolución. Mientras que el carbono inorgánico (CI) se mide el carbono procedente de compuestos inorgánicos, como en el caso del dióxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos.

El carbono total (CT) se obtiene de la suma del carbono orgánico total (COT) y el carbono inorgánico (CI).

$$CT = COT + CI \quad (2.13)$$

Para la determinación del COT se empleó un analizador de carbono orgánico total TOC-VCSN de Shimadzu (Figura 2.12) .



Figura 2.12. Analizador de Carbono Orgánico total TOC-VCSN de Shimadzu.

En este equipo se realiza una combustión oxidativa catalítica del carbono de la muestra. Para ello, una corriente de aire purificado con una velocidad fijada de 150 mL/min de oxígeno, ingresa a través de un tubo de combustión de carbono total con un catalizador de oxidación, calentado a 680 °C. Cuando una muestra es inyectada en el tubo de combustión, el carbono total presente en la muestra es oxidado o descompuesto para dar dióxido de carbono. La corriente gaseosa que lleva los productos de combustión, procedentes del tubo de combustión, es enfriada y deshumidificada en un deshumidificador, antes de pasar por el depurador de halógeno a la celda de muestra del detector de infrarrojos no dispersivo, donde se detecta el dióxido de carbono. Este detector forma un pico y seguidamente se calcula su área.

Y con ayuda de una curva de calibración interna se relaciona el carbono total con el área obtenida. Para el carbono inorgánico, una muestra previamente acidificada con ácido clorhídrico es burbujeada con la corriente gaseosa, para convertir únicamente el carbono inorgánico de la muestra en dióxido de carbono. Y este dióxido de carbono es detectado por el detector de infrarrojos no dispersivo, el cual forma de nuevo un pico con un área calculada, y con otra curva de calibración interna se relaciona el carbono inorgánico con el área obtenida. Este carbono inorgánico es una combinación de carbonato y bicarbonato.

Cuando se han obtenido los valores de CT y CI, el equipo realiza la resta de éstos y la diferencia es el COT.

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (2.14)$$

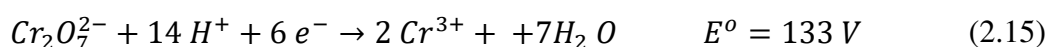
Para determinar el carbono orgánico total de las muestras, se realizó previamente un calibrado con patrones de concentración conocida, que relacionan el valor del carbono orgánico total con la concentración del CE. Esta técnica permitió determinar el carbono total en las disoluciones de los CE emergentes estudiados glifosato, paraquat y diclofenaco [19].

2.4.3 Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda química de Oxígeno mide la cantidad de oxígeno que proviene de un oxidante (dicromato potásico) que reacciona con las sustancias oxidables contenidas en 1 litro de agua (1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ corresponde a 1,5 mol de O_2). El valor de DQO se indica en mg/l de O_2 o mol/l de O_2 .

En este análisis, los contaminantes de una muestra de agua se oxidan con una disolución sulfúrica caliente (148 °C) de dicromato potásico, empleando como catalizador sulfato de plata.

Luego, se determina por espectrometría (593 nm) la concentración de los iones Cr^{3+} verdes formados por la reducción del dicromato, según la siguiente reacción [20]:



La DQO determina las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables con dicromato, excepto algunos heterociclos, compuestos de nitrógeno cuaternario e hidrocarburos fácilmente volátiles.

Los resultados de la determinación de la DQO se obtuvieron empleando un analizador de multifunción de Merck Spectroquant equipado con un fotómetro NOVA 60.

2.4.4 Cromatografía Líquida de Alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alto rendimiento o resolución (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) es una de las técnicas analíticas más usadas y versátiles. Se emplea para separar y determinar especies en diferentes disoluciones orgánicas, inorgánicas y biológicas. En este tipo de cromatografía, la fase móvil es un disolvente líquido que contiene a la muestra en forma de una mezcla de solutos.

Esta técnica permite la separación e identificación de diversos compuestos. Este tipo de cromatografía separa los analitos presentes en una muestra en función de la diferencia en la velocidad de elución de los compuestos que son arrastrados por una fase móvil, a través de una fase estacionaria. Esto produce una interacción entre los analitos de la fase móvil y la estacionaria. La señal resultante puede ser optimizada con una elección adecuada de mezclas de disolventes y diversos tipos de rellenos. Al final del proceso, los componentes de la muestra salen de la columna separados según su tiempo de retención y se analizan mediante un detector dando lugar a un cromatograma. De esta forma, se puede identificar y cuantificar diversas especies [6] , [20].

En esta tesis se ha empleado la HPLC para detectar la presencia de posibles subproductos de degradación, además de los CE. La determinación ha sido realizada por los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, y se ha utilizado un cromatógrafo uHPLC 1260 Infinity Binary LC System de Agilent.



Figura 2.13. Cromatógrafo uHPLC 1260 Infinity Binary LC System de Agilent.

Dentro de las principales características de la HPLC se encuentran su versatilidad, ya que este tipo de cromatografía separa macromoléculas, grupos polifuncionales y especies iónicas; también es selectiva y de alto costo, sin embargo, es muy efectiva.

Siendo sus principales aplicaciones, el estudio de fármacos (analgésicos, antibióticos, esteroides), estudio de biomoléculas como las proteínas (aminoácidos), carbohidratos, ésteres, estudio de la composición de los productos de alimentación como aditivos, edulcorantes, antioxidantes, estudio de contaminantes emergentes como los plaguicidas, estudios de química forense y en la medicina clínica.

2.4.5 Cromatografía Iónica

La Cromatografía Iónica es una técnica eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Esta técnica muy relacionada con la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico [6].

La detección de los analitos se puede realizar de las siguientes formas:

- **La detección por conductividad**

Mide la conductancia del ión analito cuando pasa a través de una célula de conductividad. Tanto el eluyente como la muestra son especies iónicas y suelen presentar una elevada conductividad de fondo por lo que para detectar con una buena sensibilidad los analitos, es necesario eliminar la conductividad de fondo del eluyente, químicamente, en una reacción post columna en la que se convierte al eluyente en una especie con baja conductividad. A estas columnas se les conoce con el nombre de supresores de conductividad, y pueden ser químicos o electroquímicos. Este modo de detección es el más común en cromatografía iónica.

- **La detección amperométrica**

Esta técnica mide la corriente eléctrica generada cuando el analito es oxidado o reducido en el interior de una célula amperométrica, que consta de un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. La oxidación o reducción de los iones dependerá de la aplicación de un potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La señal medida consiste en la Intensidad de la corriente generada entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Dentro de este modo de detección destaca la amperometría de pulsos (PAD), muy utilizada para la detección de carbohidratos. Este modo de detección es muy selectivo ya que sólo los iones susceptibles de oxidación o reducción al potencial aplicado podrán ser medidos.

- **La detección espectrofotométrica Ultravioleta-VIS**

Esta basada en la absorción de energía electromagnética por ciertos grupos presentes en las moléculas o iones llamados cromóforos. La longitud de onda y la energía absorbida depende de los enlaces químicos dentro de la molécula o ión y son característicos de los mismos. En cromatografía iónica en detección fotométrica directa sólo los iones de la muestra que presenten grupos cromóforos podrán absorber parte de la luz que llega a la célula, originando una disminución en la intensidad del haz de luz que es directamente proporcional a la cantidad de soluto absorbente eluido. La detección UV en cromatografía iónica no es muy significativa, ya que los cationes y aniones inorgánicos y las moléculas orgánicas alifáticas carecen de grupos cromóforos, por tanto se usa como complemento de la detección por conductividad. Una de las aplicaciones más comunes de este modo de detección es la determinación de nitritos y amonio en aguas de mar. La detección UV-VIS de estos iones minoritarios (y cromóforos) en el mar se puede conseguir eliminando la interferencia de los iones mayoritarios en este tipo de muestras: cloruro y sodio (no cromóforos).

En la cromatografía iónica, la detección espectrofotométrica Ultravioleta-VIS se suele usar más combinándola con técnicas de derivatización que transformen a los cationes/aniones NO-cromóforos en otros compuestos que sí lo sean.

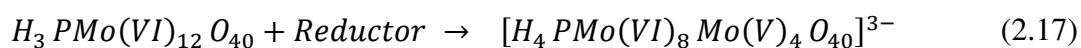
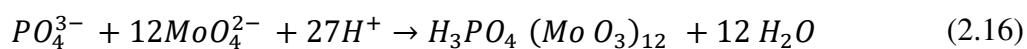
La determinación de subproductos de la oxidación del contaminante emergente glifosato se realizó usando la técnica de cromatografía iónica en un equipo DIONEX DX 500 (Figura 2.14).



Figura 2.14. Equipo de Cromatografía Iónica DIONEX DX 500.

2.4.6 Determinación de Fosfatos

Este método de análisis se basa en la formación del complejo fosfomolibdico a partir de los ortofosfatos en medio ácido y en presencia de iones molibdato. Dicho complejo al ser reducido por el ácido ascórbico produce un color azul de fosfomolibdeno (“PMP”) que se determina por espectrometría [20].



Para realizar el análisis de fosfatos de las disoluciones de las muestras de glifosato se ha empleado un analizador de multifunción de Merck Spectroquant equipado con un fotómetro NOVA 60.

El control de la eliminación del glifosato se realizó mediante la determinación de fosfatos en agua debido a que el análisis espectrofotométrico del glifosato no dio buenos resultados.

2.5 Referencias

- [1] C. Comninellis y G. P. Vercesi, “Characterization of DSA[®]-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, núm. 4, pp. 335–345, 1991.
- [2] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, y A. De Battisti, “Physicochemical properties of SnO₂ - Sb₂ O₅ films prepared by the spray pyrolysis technique”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, núm. 1, pp. 203–209, 1996.
- [3] H.-Y. Ding, Y.-J. Feng, y J.-F. Liu, “Preparation and properties of Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition”, *Mater. Lett.*, vol. 61, núm. 27, pp. 4920–4923, 2007.
- [4] F. Montilla, *Tesis doctoral*, Universidad de Alicante, 2004.
- [5] Y. Leng, *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2009.
- [6] D. A. Skoog, *Principios de análisis instrumental - 5b: edición*. McGraw-Hill Companies, 2001.
- [7] A. W. Sleight, “The Rietveld method”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 29, núm. 6, p. 695, 1994.
- [8] R. Berenguer, *Tesis doctoral*, Universidad de Alicante, 2010.
- [9] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, y R. Durand, “Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the 111 and 110 planes”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 107, núm. 1, pp. 205–209, 1980.
- [10] A. J. y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2a ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2000.
- [11] S. G. Sun y J. Clavilier, “Electrochemical study on the poisoning intermediate formed from methanol dissociation at low index and stepped platinum surfaces”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 236, núm. 1–2, pp. 95–112, 1987.
- [12] F. Cases, M. López-Atalaya, J. L. Vázquez, A. Aldaz, y J. Clavilier, “Dissociative adsorption of ethanol on Pt (h, k, l) basal surfaces”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 278, núm. 1–2, pp. 433–440, 1990.

- [13] B. Beden, J.-M. Léger, y C. Lamy, “Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic organic compounds at noble metal electrodes”, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, Boston, MA: Springer US, 1992, pp. 97–264.
- [14] R. Kotz, S. Stucki, y B. Carcer, “Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, núm. 1, pp. 14–20, 1991.
- [15] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, y J. L. Vázquez, “Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 1. Electrochemical characterization”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, núm. 16, pp. 5036–5043, 2004.
- [16] Schmickler, W. (1986). *Elektrochemie: Instrumental methods in electrochemistry*. Southampton electrochemistry group. R. greef, R. peat, L. m. peter, D. pletcher und J. robinson. Halsted press 1985. 443 S., tab., £ 49,50. ISBN 0 853128758. *Nachrichten Aus Chemie, Technik Und Laboratorium*, 34(7), 667–667. <https://doi.org/10.1002/nadc.19860340712>
- [17] Rao, C. N., Rao, C. N., C. N. R. Rao, D.sc., Ph.d., F.r.i.c., F.a.sc, Rao, C. N., & Rao. (1970). *espectroscopia ultravioleta visible de rao - Iberlibro*. Ed Alambra,, Madrid: <https://www.iberlibro.com/buscar-libro/titulo/espectroscopia-ultravioleta-visible/autor/rao/>
- [18] Rose, H. H. (2008). Optics of high-performance electron microscopes. *Science and technology of advanced materials*, 9(1), 014107. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/9/1/014107>
- [19] *On-line toc-vcsh*. (s/f). Shimadzu.com. Recuperado el 8 de diciembre de 2022, de <https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/on-line-toc-vcsh/index.html>
- [20] Harris, D. C. (2016). *Análisis químico cuantitativo*.

CHAPTER 3

Results



3.1 Anodic Abatement of Glyphosate on Pt-doped SnO₂-Sb Electrodes Promoted by Pollutant-dopant Electrocatalytic Interactions

3.1.1 Introduction

Because of their increasing use and disposal, persistence and bioaccumulation, as well as potential toxicological effects, emerging pollutants constitute a group of substances that pose a serious threat to the environment and human health [1]. So much so that some of these compounds have been included in the list of priority substances by European Union's commissions [2].

Among different emergent pollutants present in water, both academia and industry have a huge interest in the monitoring and control of glyphosate (GLP), the most used herbicide in the world. In 2015 the International Agency for Research on Cancer stated that GLP can be carcinogenic to animals and probably to humans [3], [4] but the European Union (EU) renewed the permission to use GLY for additional 7 years, so it is currently approved until 15 December 2022 [5]. Hence, one of the most controversial societal issues today regarding emerging pollutants in the EU may be the case surrounding re-registration of this active herbicide ingredient. Furthermore, the global GLP market is expected to keep a compound annual growth rate of 6.8 % over the 2019-2024 forecast period, in such case reaching a total market volume of USD 12.54 billion at 2024. Since the field of herbicide-tolerant crops is increasing and even more countries are approving herbicide-tolerance technology for crops, the market is expected to grow with a fast adoption by farmers [6]. Furthermore, despite of the concerns with respect to the environmental hazards are remaining in developed markets, the European Union has recently renewed the permission to use GLP during the next years. Thus, market of GLP is not expected to slow down, considering the lack of availability of efficient alternatives [7].

While this global economic, environmental, health debate, development of efficient and sustainable technologies for glyphosate abatement becomes urgent.

Taking this into consideration, several strategies have been developed for the elimination of this pollutant. Current lab-scale methodologies includes physical methodologies like

the adsorption on porous materials [8-12] or the use of membranes [13] ,[14], as well as biological processes [15] and chemical abatement by the use of oxidizing agents [16]. Among the latter, advanced oxidation processes based on the generation of radicals (*e.g.*, hydroxyl radical $\bullet\text{OH}$) that are highly reactive as oxidants have received special attention in order to perform a partial or total degradation of the pollutant molecules. However, there are some drawbacks on these processes which are still present, like a discrepancy on degradation efficiencies along the literature, the use of expensive consumable materials, a need of devices and the addition of chemicals [17-22].

In this context, electrochemical anodic oxidation processes provide a solid generation of $\bullet\text{OH}$ radicals, being able to perform a direct degradation of emerging pollutants and other pathogens in water, avoiding the formation of chlorinated by-products present in traditional degradation processes, becoming one of the simplest and promising advanced oxidation processes [23-25]. However, the efficiency and selectivity of this methodology is directly related to the electrode (anode) material, and consequently, its stability, selectivity and life cycle plays an important role over the final cost of the whole process. [26-28].

In these concerns, the Boron-Doped Diamond (BDD) anode have been so far, among the several commercially available alternatives, one of the most trending materials studied for the oxidation of organic compounds. Its capabilities comprise a large potential window, leading to reach high potential values to be used during the oxidation reaction of pollutants before the proper oxygen evolution reaction (OER) [29-31]; high performance towards the generation of $\bullet\text{OH}$ radicals [32], [33]; and non-active properties, which allow to use it as a good inert material for theoretical modelling of the processes carrying out over its surface [24], [30]. On the other hand, important drawbacks for the utilization of BDD in industrial applications are remaining, being its high cost and fragility, due to the traditional support of these materials on silicon.

Some alternatives to BDD electrodes studied for the electro-oxidation of emergent pollutants are metallic anodes, being the platinum supported over titanium the most commercially available and distributed, since Pt is one of the most known and active electrocatalysts. However, they still show some drawbacks, which are the high cost of Pt

and poor performance of these electrodes towards the degradation of pharmaceuticals and herbicides. Other alternatives are the dimensionally stable anodes (DSA), constituted by single or mixed metal oxides, are gaining interests from the last years due to their good performance and cheaper costs [34]. Among them, PbO_2 anodes showed a good performance towards the electro-oxidation of several organophosphorous pesticides, being GLP one of the studied compounds. However, degradative processes appearing to the anode during its lifetime led to the deploy of Pb to water, which incurs in a high environmental risk which make these anodes unavailable to be used at industrial scale for wastewater treatment plants [35]. Other types of DSA have been studied for the electro-oxidation of GLP, as RuO_2 and IrO_2 supported over Ti. They showed the best performance when mixed with SnO_2 to form a mixed oxide anode [36].

Focused on electrocatalysis applied to environment, our research group has been working for years on the design of MO_x -like for wastewater treatment alternative to metallic electrodes and BDD. as a cheaper potential alternative to BDD for treating pharmaceuticals pollutants in waters.

We first demonstrated that specific pollutant-metal interactions can cause electrocatalytic effects on the performance of DSA like anodes to overcome the electrooxidation performance of BDD [37]. Furthermore, we have recently reported outstanding electrocatalytic effect of copper doping on cobalt spinels to electrooxidize cyanide. Interestingly, current efficiencies of around 100 % were obtained with a cheap metal oxide, based on the active mechanism [37].

On the other hand, we discussed and hypothesized the existence of a strong interaction Pt/PtO_x-phenol at the electrode surface is proposed to facilitate its reaction with the hydroxyl radicals and, therefore, catalyze the phenol oxidation reaction. The nature of the electro-oxidative catalytic response of mixed metal oxides: Pt- and Ru-doped SnO_2 anodes for phenol.

The participation of metallic species via the specific adsorption of the organic molecules is proposed to be considered in the generalized scheme of the electrochemical conversion/combustion of organics with simultaneous OER on mixed oxide electrodes.

The “non-redox active” behavior of Pt-doped SnO₂ mixed oxides, in which the segregated metallic Pt/PtO_x species favor the reaction by specific interactions, without reversible redox reactions.

In fact, we have recently demonstrated that the incorporation of small amounts of Pt (3-13 at.%) into the SnO₂-Sb coatings, despite hindering the •OHs generation, enhances the kinetics and efficiency for diclofenac oxidation and mineralization. This better overall response is attributed to a synergy between diclofenac-Pt interaction and efficient •OHs generation.

In this context, the objective of the present work is to study the electrochemical behavior of prepared DSA constituted by Ti/SnO₂-Sb towards the GLP oxidation. Also, Ti/SnO₂-Sb doped with small amounts of Pt (3% and 13% of atomic metal mass) have been prepared, to study the effect of Pt-doping on the performance of the electrodes. A preliminary study of the electrochemical interaction of Pt with GLP was carried out by using a polycrystalline Pt electrode. Finally, the potential application of these electrodes for the degradation of GLP (self-prepared and commercial solution) has been explored in galvanostatic experiments in a filter-press cell, comparing their performance with Ti/Pt and BDD commercial anodes.

3.1.2 Experimental

3.1.2.1 Chemicals

Glyphosate (N-(phosphonomethyl) glycine), being an analytical standard, tin chloride pentahydrate (SnCl₄ · 5H₂O) and hexachloroplatinic acid hexahydrate (H₂PtCl₆ · 6H₂O) were from Aldrich; antimony trichloride (SbCl₃) was from Fluka; sulfuric acid (H₂SO₄) with an assay of 95%, was from VWR Chemicals; absolute ethanol (EtOH), with an assay of 99.9%, were from J.T. Baker. All chemicals were used as received. Commercial Glyphosate, being 36% w/v, was from Belchim. Ultrapure water from a Milli-Q® HX 7000 SD equipment (18.2 MΩ cm) was used for the preparation of the aqueous solutions.

3.1.2.2 Anode materials

Antimony tin oxide electrodes were prepared by following a methodology developed by our group in previous works, which also report the physicochemical and chemical properties of these materials [38]. In a brief, a thermal decompositions of salt precursors ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 and H_2PtCl_6) were carried out in acidified absolute ethanol over a mesh (5x4cm) or plate (1x1cm) of Ti, provided by INAGASA, obtaining. The nomenclature of the studied electrodes was established related to the content of platinum (metal atomic composition) being $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}(x\%)$, with $x = 3$ and 13 at% Pt. The commercial Ti/Pt electrode was provided by INAGASA and BDD was provided by Adamant Technologies, supported over a Si plate. A pre-treatment was performed to all the electrodes, by submitting them to a constant current density of 10 mA cm^{-2} for 5 min to clean and stabilize the surface.

3.1.2.3 Electrochemical interaction of platinum with GLP.

The electrochemical interaction of Pt with GLP was studied by in situ Fourier-transform Infrared reflection absorption spectroscopy (FT-IRRAS) during cyclic voltammetry experiments submitted to a polycrystalline platinum (Poly-Pt) electrode. The spectroscopic measurements were performed by using a Nicolet Magna-IR 850 spectrometer, provided with a liquid-nitrogen cooled mercury cadmium telluride (MCT) detector and assembled to a spectroelectrochemical cell, as previously reported.³⁹ The IR beam traversed a prismatic CaF_2 window, then irradiating the electrode surface at an angle of incidence of 60° . The resulting spectra were obtained at a resolution of 8 cm^{-1} after averaging of 200 interferograms. Voltammetric experiments were obtained at room temperature by using a scan rate of 50 mV s^{-1} and a potential window of -0.3 to 1.5 V. A platinum wire was used as a counter electrode, and a reversible hydrogen electrode (RHE) was the reference electrode. Before starting the experiments, the polycrystalline platinum electrode was flame-cleaned and rinsed in ultrapure water.

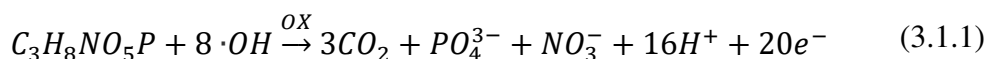
3.1.2.4 Electrochemical behaviour of $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ electrodes towards GLP oxidation.

The electrochemical properties of the anode materials described above to be used as electrocatalysts of GLP oxidation were studied by using them as working electrodes in cyclic voltammetry. The electrodes were submerged in a three-electrode electrochemical cell containing a 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution as a blank electrolyte in N₂ atmosphere, then adding 200 ppm of GLP for measurements. The total submerged surface was 1 cm² for BDD and 2 cm² for the rest of anode materials in order to determinate their current densities. The counter electrode was a Pt wire and the reference electrode was an Ag/AgCl (3 M KCl) commercial electrode. The voltammetric experiments were carried out by using a VSP Biologic potentiostat (Biologic Science Instruments). A constant scan rate of 50 mV s⁻¹ was used through the experimental series.

3.1.2.5 Electrolysis of pure and commercial GLP.

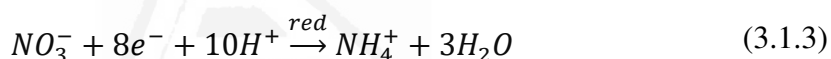
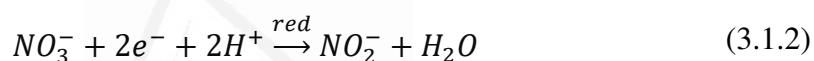
The performance of the anode materials during the electrochemical degradation of GLP was studied in a single compartment filter-press cell. 200 mL of a 200 ppm GLP in a 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution was continually recirculated between the cell and the electrolyte tank, which was temperature-controlled to keep 298 K along the experimental series. A stainless-steel plate (310L) was used as a cathode, and a reference electrode was connected by a luggin capillary in order to follow the potential of anode materials. Total submerged surface area of studied anodes was 20 cm². Thus, a constant current density of 50 mA cm⁻² was applied for 48 h to the cell, taking electrolyte samples to follow the GLP degradation during time. The experimental series were repeated by substituting the self-prepared GLP solution for a commercial GLP solution and a treatment time of 30 h.

The concentration and degradation of GLP was monitored by the increasing phosphate concentration during the electrochemical treatment, since GLP (C₃H₈NO₅P) total oxidation in aqueous media produces PO₄³⁻ ions as one of the final degradation products, by following Equation (3.1.1). This concentration was followed by a standardized phosphate test method at UV-Vis analyzer Spectroquant Nova 60. The same equipment was used for the determination of chemical oxygen demand (COD) for the commercial GLP experimental series by using standardized COD test to the results obtained for the BDD, and Ti/SnO₂-Sb-Pt (X%) electrodes.



The state of GLP mineralization was determined by following the evolution of the total organic carbon (TOC) during the experimental series, measured in a TOC-V_{CSH/CSN} Shimadzu equipment.

Determination of oxidation by-products was performed by ionic chromatography, in a DIONEX DX 500 equipment. The evolution of aminomethylphosphonic acid (AMPA) which is the main metabolite found in plants due to GLP partial degradation, [40] was followed as by-product of partial GLP oxidation, as well as PO_4^{3-} and NO_3^- (Equation (3.1.1)). Furthermore, expected products from the NO_3^- reduction in acid media (being NO_2^- and NH_4^+) were analyzed (Equations (3.1.2) and (3.1.3)).



3.1.3 Results and discussion

3.1.3.1 Electrochemical interaction of platinum with GLP.

Figure 3.1.1a shows the IR spectra of the Poly-Pt electrode obtained in sulphuric acid solution containing 200 ppm of GLP at several potentials. The spectra are presented in the form of normalized differential reflectance referred to a reference value of -0.15V (each single spectrum represents changes in vibrational modes occurring at increasing sample potentials relative to the unique reference spectrum). Three negative bands are clearly observed, being assigned to: (blue line at 1735 cm^{-1}) the stretching of C=O in carboxylic groups; (red line at 1415 cm^{-1}) the asymmetric stretching of OC-O in carboxylate groups adsorbed in the bidentate form; and (green line at 1285 cm^{-1}) the stretching of P=O in phosphate groups. Each band intensity was integrated and plotted as function of the applied potential, as shown in Figure 3.1.1b.

It can be observed that the integrated intensity of the three bands are linearly increasing with the electrode potential, reaching in all cases a maximum value close to 1.0 V shows the successive voltammetric cycles of Poly-Pt obtained in the absence (dash line) or presence (colored solid lines) of GLP. The stationary response of Poly-Pt submerged in the GLP-free electrolyte allow to observe the classical low potential peaks assigned to the reduction and oxidation processes of hydrogen [41]. Additionally, when the electrode is submitted to potential cycles in presence of GLP, a noticeable rising of anodic current appears during the first scan from 0.7 V to 1.35 V, thus defining an oxidation peak centered at potential values close to 1.0 V. Then, the oxidation current decreases in the subsequent cycles, probably due to a partial blockage of the electrode surface. This current peak was assigned to GLP oxidation process, allowing to suggest Pt as a potential electrocatalyst for GLP oxidation. Moreover, taking the above-described IR results into consideration lead us to propose that: (i) up to 1.00 V, GLP progressively is adsorbed on the Pt surface with the electrode potential. The observed bands in IR spectra suggest that adsorption may mainly occur through the carboxylic group in both the unidentate and/or the bidentate forms (d)); (ii) above 1.00 V, GLP oxidizes on the surface of Pt, thus corroborating the potential of Pt to be used as a dopant for metal oxide electrodes used for GLP oxidation.

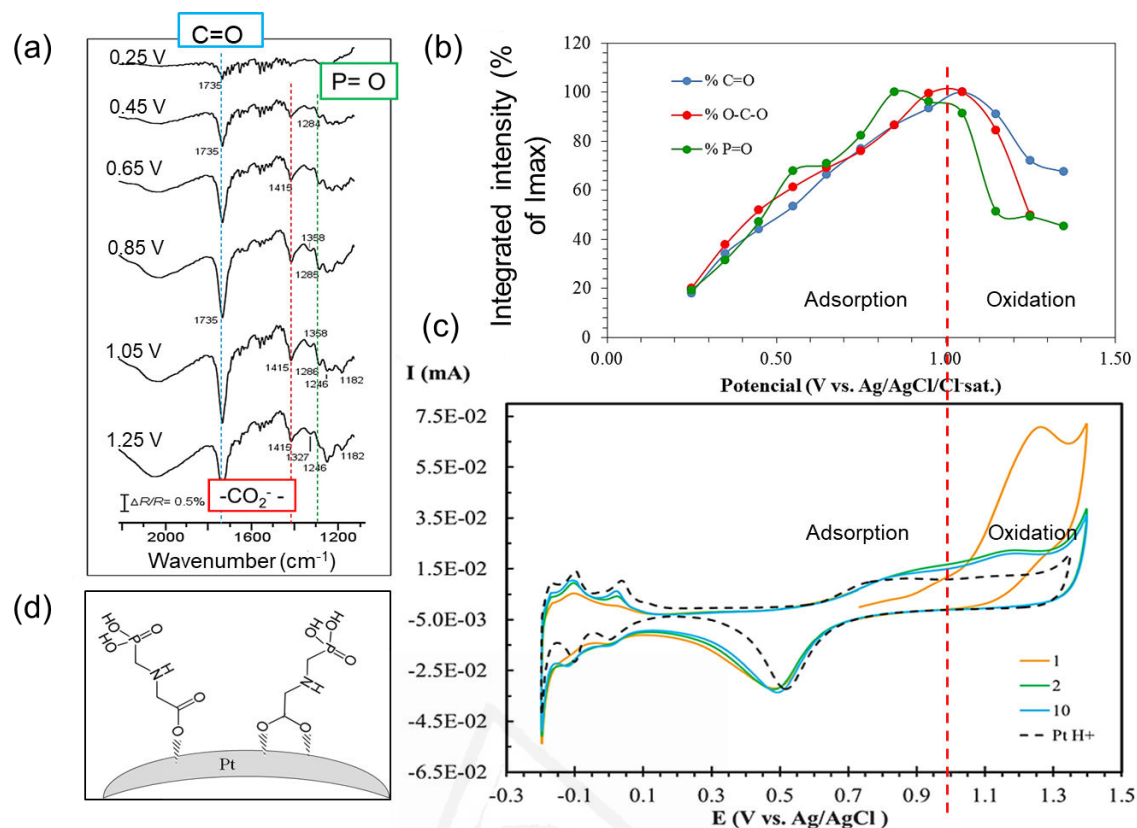


Figure 3.1.1 (a) IR spectra of Poly-Pt electrode in the presence of GLP at several potentials. (b) Integration of the band intensity shown in (a) as a function of the applied potential. (c) Successive cyclic voltammograms of a Poly-Pt electrode in 200 ppm GLP + 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution with a scan rate of 50 mV s⁻¹ and a reference electrode of Ag/AgCl/3M KCl. (d) Adsorption scheme proposed for the interaction of Pt and GLP.

3.1.3.2 Electrochemical behaviour of Ti/SnO₂-Sb electrodes towards GLP oxidation.

Figure 3.1.2 shows the voltammetric response from the studied SnO₂-Sb electrodes, overlapping the stationary response obtained in the sulfuric acid (dash line) with several cycles in presence of GLP (colored solid lines). In absence of GLP, the voltammograms obtained agree with those previously reported in the literature in all cases [38,42]. When the platinum-free Ti/SnO₂-Sb electrode is submitted to potential cycles (Figure 3.1.2(a)), the first cycle allow to lightly see a rising oxidation current before reaching the OER, being noticeable at potential values upper 1.0 V. However, any oxidation peak appeared, and successive cycles lead this current to be almost negligible. While these results may indicate that a small interaction occurs between GLP and the electrode, are not good enough to consider this electrode as a potential electrocatalyst for the GLP oxidation

reaction. On the other hand, when a certain amount of Pt is introduced as a dopant (3% and 13% as shown in Figure 3.1.2 (b) and Figure 3.1.2(c), respectively), high oxidation currents are obtained during the first cycle, reaching a maximum in potential values close to 1.1 V and decreasing before the OER, obtaining the highest current values in the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) electrode. After the first cycle, the oxidation current decrease to lower values every cycle, probably due to the adsorption of by-products over the electrode surface. As stated during the above-described study of the interaction of GLP with Poly-Pt electrode described above, this oxidation peak obtained may be associated with the direct electro-oxidation of GLP and by-products.

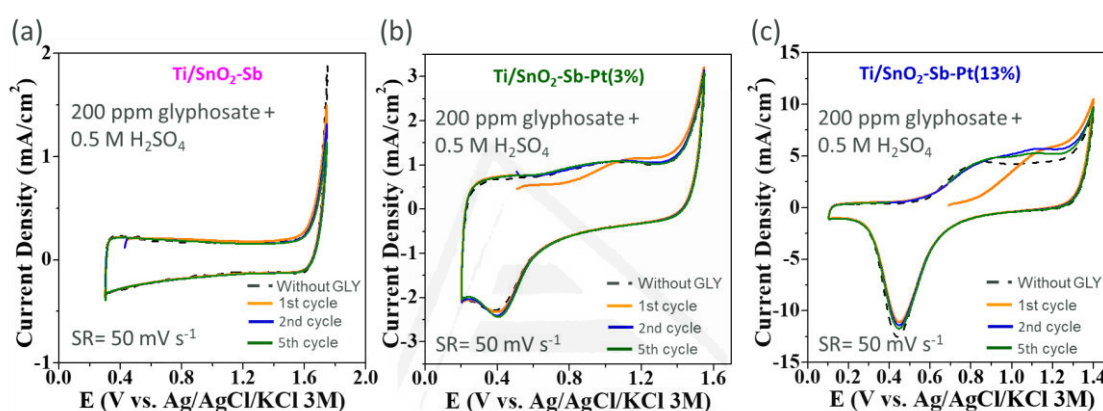


Figure 3.1.2. Successive cyclic voltammograms of (a) Ti/SnO₂-Sb, (b) Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) and (c) Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) electrodes in a 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution in absence or presence of 200 ppm GLP, using a scan rate of 50 mV s⁻¹ and a reference electrode of Ag/AgCl (3M KCl).

3.1.3.3 Electrolysis of GLP.

Figure 3.1.3 (a) shows the evolution of phosphate concentration along the galvanostatic treatment, which is obtained as by-product of the electro-oxidation of a 200 ppm GLP in a 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution, by submitting this solution to a constant current density of 50 mA cm⁻² for 48 h. The dashed line represents the theoretical maximum value expected for a full conversion of GLP into oxidation by-products, being 112.34 ppm (by following Equation (3.1.1)). Among the results obtained for the prepared electrodes, a significant deactivation appeared for the Ti/SnO₂-Sb electrode at 5 hours of treatment, thus impeding to continue the electrolysis from this point. This effect did not appear on the rest of electrodes studied, thus corroborating the stabilization effect of Pt-doping expected on the Ti/SnO₂-Sb-Pt(x%) electrodes. Attending to the experimental results, the

highest concentration of phosphate after 48 hours of treatment, denoting the highest oxidation of GLP, was obtained for the commercial BDD electrode, followed by Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%), Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) and finally the Ti/Pt electrode, showing the worst performance.

Figure 3.1.3(b) shows the evolution of total organic carbon (TOC) during the above-described experimental series. The dashed line depicts the theoretical value calculated for corresponding TOC to 200 ppm of GLP, being 42.59 ppm. The decreasing of the TOC present on the solution are indicative of the capability of each electrode towards the mineralization of GLP and oxidation by-products. At the end of the treatment, the commercial BDD electrode is the one which obtained the lowest TOC concentration, followed again by Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%). The Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) showed a poor performance, close to the results obtained for the Ti/Pt electrode.

Figure 3.1.4(c) and Figure 3.1.4(d) show, respectively, the evolution of phosphate concentration and TOC obtained during the commercial GLP experimental series. The unknown content of additives included in the commercial solution avoid determining a theoretical value of phosphate or TOC. However, the electrodes denote a similar behavior than in the case of self-prepared GLP solution experimental series. For the evolution of phosphate, the BDD reached the higher concentration, followed by the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) electrode. In this case the Ti/Pt electrode reached higher values than the Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) electrode. Furthermore, the Ti/SnO₂-Sb electrode deactivated earlier, after 2 hours of treatment. On the other hand, the TOC results have been presented normalized, showing a similar performance of electrodes, being the BDD the one which reached the higher mineralization, followed by the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%), Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) and finally the Ti/Pt electrode, showing the worst performance.

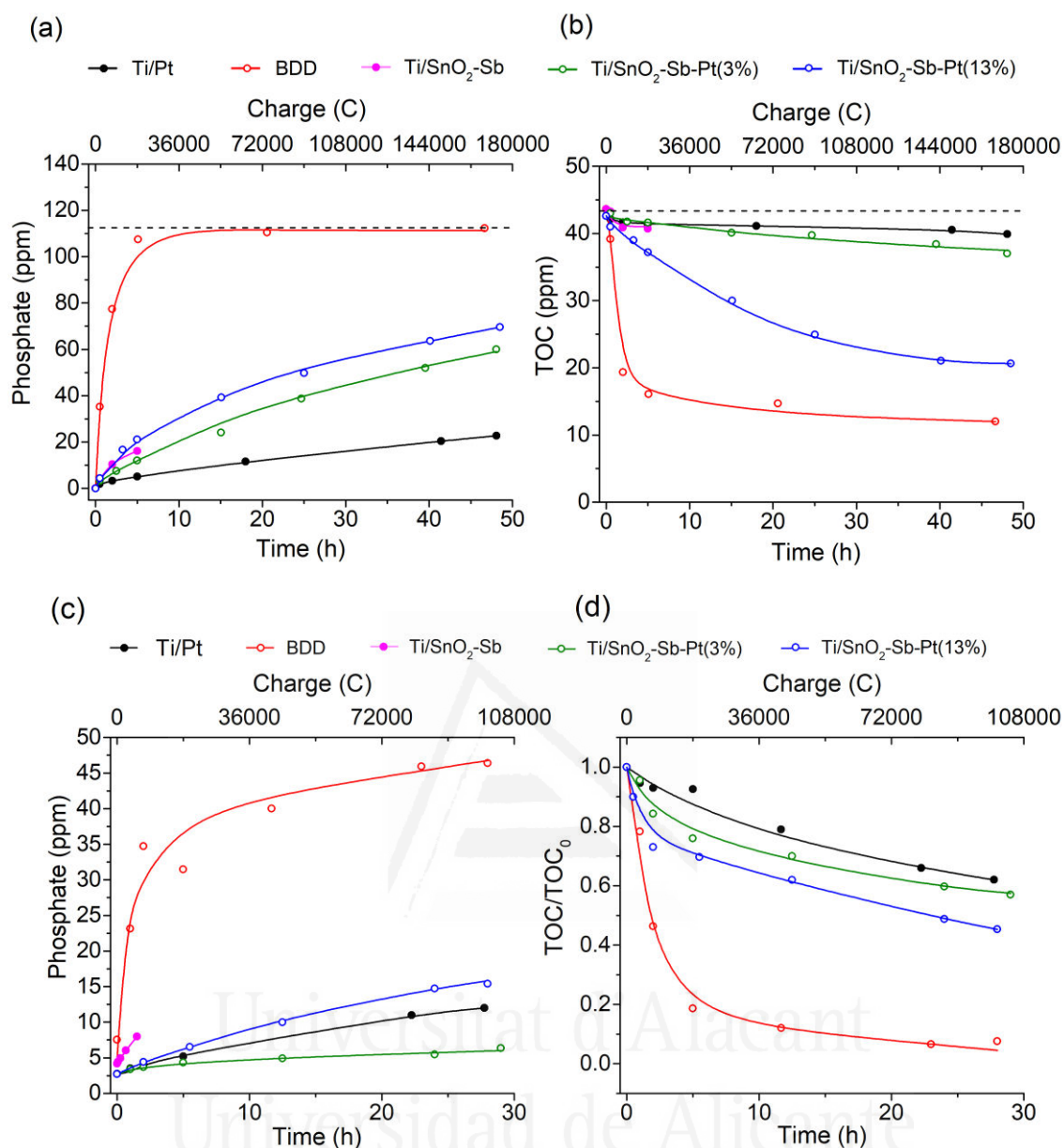


Figure 3.1.3. Evolution of (a) phosphate concentration and (b) total organic carbon during GLP electrolysis for the self-prepared GLP solution. Evolution of (c) phosphate concentration and (d) normalized total organic carbon during GLP electrolysis for the commercial GLP solution.

Several parameters were calculated in order to determine the performance of each electrode, summarized in Table 3.1.1. The *oxidation efficiency (%)*, which is necessary to clarify the global yield of the oxidation reaction with each electrode, was calculated from the values of phosphate concentration obtained at the end of the galvanostatic treatment for each electrode studied respect to the theoretically phosphate concentration calculated for a total conversion of GLP, as stated in Equation (3.1.1). Since the decay of GLP was

observed to be exponential, the reaction was fitted to a pseudo-first order kinetics, according to Equation (3.1.4).

$$\ln \frac{[GLP]}{[GLP]_0} = -k_1 \cdot t \quad (3.1.1)$$

The *TOC efficiency (%)*, as described above, is a useful parameter to determine the capabilities of electrodes to mineralize the GLP and was calculated from the values of TOC obtained at the end of every experiment respect to the TOC concentration of the GLP solution prior to the electrochemical treatment. From these data, the *current efficiency (%)* for each treated solution was then calculated from Equation (3.1.5):

$$\text{Current efficiency (\%)} = \left(\frac{nFV(\Delta TOC)_{exp}}{4.32 \cdot 10^7 mIt} \right) \cdot 100 \quad (3.1.5)$$

where n is the number of electrons consumed in the mineralization of GLP, which was taken as 20, by considering complete oxidation and mineralization to CO_2 , according to Equation (3.1.1). F is Faraday's constant (96487 C mol^{-1}), V is the solution's volume (L), $(\Delta TOC)_{exp}$ is the experimental TOC decay (mg L^{-1}) evaluated as the difference between the initial value and that analyzed at any electrolysis time t (h), $4.32 \cdot 10^7$ is a conversion factor ($3600 \text{ s h}^{-1} \cdot 12000 \text{ C mol}^{-1}$), I is the applied current (A) and m corresponds to the number of carbon atoms present in the GLP molecule (3 C atoms).

In order to determinate the potential industrial application of these electrodes for the abatement of commercial glyphosate, two additional parameters were calculated for the commercial GLP experimental series. The *COD efficiency*, being a key parameter for the application of environmental technology, as well as the *energy consumption (U)* to decrease a single TOC unit, which was determined by following Equation (3.1.6):

$$U_{TOC} = \left(\frac{I \int_{t_0}^t E dt}{(\Delta TOC)_{exp}} \right) \quad (3.1.6)$$

where I is the applied current (A), E is the potential (V) of the cell followed at any time t (s), and $(\Delta\text{TOC})_{\text{exp}}$ is the experimental TOC decay (mg L^{-1}), as described above.

Table 3.1.1. Parameters obtained from the electrolysis of GLP for each electrode studied.

<i>Self-prepared GLP solution</i>				
Electrode	$10^{-6} k_1$ (s^{-1})	Oxidation efficiency (%)	TOC efficiency (%)	Current efficiency (%)
Ti/Pt	1.23	20.17	6.39	1.69
BDD	80.7	99.99	72.49	20.18
Ti/SnO ₂ -Sb	8.25*	14.38*	6.71*	17.42*
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(3%)	4.26	53.41	13.18	3.48
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(13%)	4.29	61.91	51.57	12.50
<i>Commercial GLP solution</i>				
Electrode	COD efficiency (%)	Oxidation efficiency (%)	TOC efficiency (%)	Energy consumption (kJ L mg⁻¹)
Ti/Pt	--	10.68	38.00	13.13
BDD	99.13	41.31	92.40	10.18
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(3%)	18.26	5.66	43.00	9.67
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(13%)	36.05	13.72	54.69	5.99

*Obtained at the time when electrode deactivated.

Figure 3.1.4 shows overlapped the degradation of GLP and formation of GLP oxidation main by-products, being AMPA and PO_4^{3-} , measured by ionic chromatography. For BDD results (Figure 3.1.4(a)), total conversion of GLP to AMPA partial oxidation by-product is reached at the first 2 hours, completing the total oxidation at 5 hours of treatment, obtaining from then an almost constant concentration of phosphates. In the case of Ti/Pt, as shown in Figure 3.1.4(b), GLP is slowly oxidized to AMPA, which cannot be furtherly

oxidized by this electrode, reaching the same concentration (150 ppm) after 20 hours of treatment without completing the total oxidation of GLP at the end of the experiment. Phosphate concentration slightly increase during the experiment. Attending to the results from Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) in Figure 3.1.4(c), it can be observed that the electrode shows a similar behavior during the first hours to Ti/Pt electrode, however, after 20 hours, when GLP and AMPA reached the same concentration (120 ppm), the oxidation of GLP continue decreasing the slope until total conversion to AMPA at the end of the experiment, couldn't be oxidized from this point with this electrode. Phosphate concentration is increasing during the experiment reaching higher concentration than Ti/Pt. For the results obtained with the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%), shown in Figure 3.1.4(d), it is noticeable the fast oxidation of GLP to AMPA during the first hours, reaching the same concentration (110 ppm) after only 10 hours. The conversion to AMPA continue until almost total oxidation of GLP at the end of the experiment. However, in contrast to the Ti/Pt and Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) electrode, AMPA is oxidized after 40 hours of experiment, showing the potential of this electrode to the total elimination of GLP and GLP by-products.

Table 3.1.1 summarizes the final concentration measured by ionic chromatography for each experimental series, including nitrogenated by-products (being NO₃⁻, NO₂⁻ and NH₄⁺). Attending to the results can be inferred that the electrochemical oxidation of GLP can follow a direct or mediated (by ·OH radicals generated on the surface of electrodes) path of oxidation to total or partial oxidation towards AMPA, becoming more difficult to oxidize than GLP. This fact is clearly observed on the Ti/Pt results. Attending to Figure 3.1.4 (b), the AMPA rising content could explain the low efficiencies in TOC results (Table 3.1.1), being unable to mineralize AMPA, which is added to the remaining TOC from GLP. In the case of BDD electrode this effect is not observed due to the higher potential reached by BDD, which oxidize both GLP and AMPA. For Ti/SnO₂-Sb electrodes, the addition of Pt as a dopant seems to play an important role not only on the stability of the electrode (the electrode without Pt deactivated at the beginning of the experiments), also on the oxidation mechanism, as was expected by observation of IR and voltammetric results (Figure 3.1.1 and Figure 3.1.2). In this sense, Pt⁰/PtO_x present on the surface of the electrode promotes the oxidation of adsorbed GLP (Figure 3.1.5). Thus, the high performance of Pt-doped Ti/SnO₂-Sb anodes towards the GLP abatement might be explained attending to the strong interaction of Pt and the carboxylic groups present in

GLP, being higher with the amount of Pt. The performance of these electrodes has been found to lie in between those related to the commercial Ti/Pt and BDD, obtaining high oxidation, current and TOC efficiencies used with the self-prepared GLP solution. When used with the commercial GLP solution, Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) shows a better performance than Ti/Pt, obtaining high values of oxidation and TOC efficiencies, and also a lower energy consumption than BDD, consuming a 48% less energy to degrade a single TOC unit. Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) appears then like a potential and cheaper alternative to BDD electrodes for the abatement of GLP.

Table 3.1.1. Concentration of GLP and GLP oxidation by-products after 48 hours of galvanostatic treatment, measured by ionic chromatography

Electrode	[GLP] (ppm)	[AMPA] (ppm)	[PO₄³⁻] (ppm)	[NO₂⁻] (ppm)	[NO₃⁻] (ppm)	[NH₄⁺] (ppm)
Ti/Pt	135.58	16.98	23.21	0.49	10.17	3.56
BDD	0	0	123.30	0.38	38.63	13.72
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(3%)	3.13	38.75	73.27	0.32	7.87	6.99
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(13%)	11.91	32.66	80.09	0.43	17.79	2.57

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

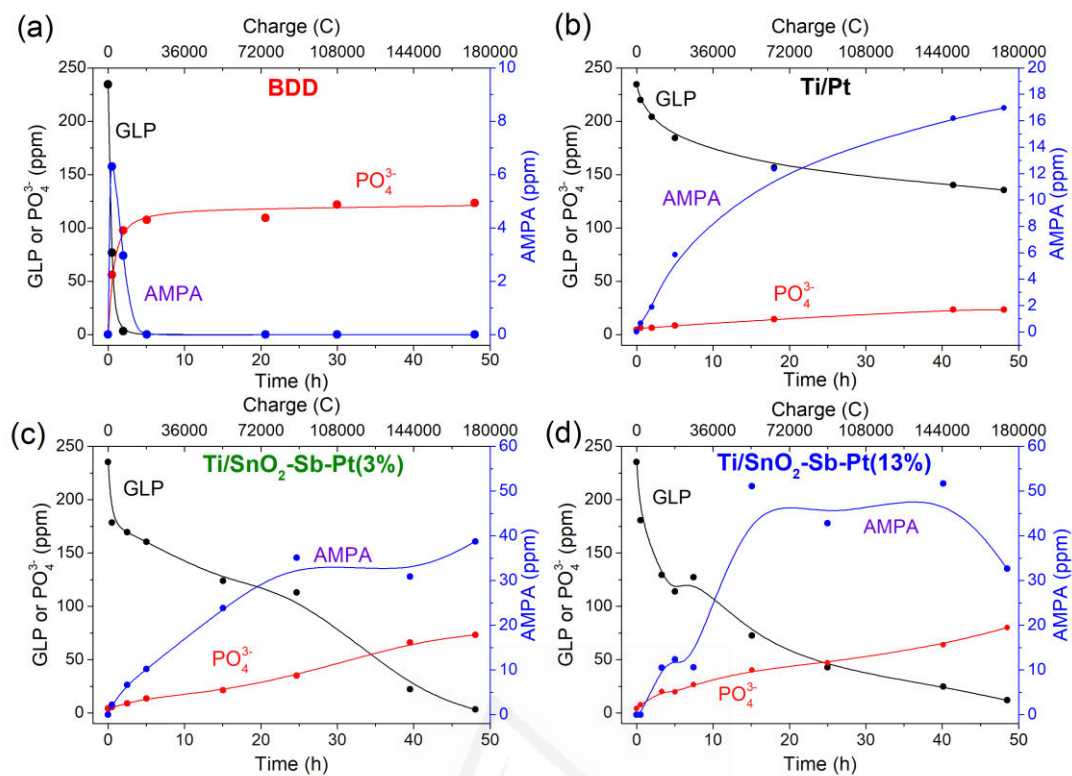


Figure 3.1.4. Evolution of GLP and GLP oxidation by-products concentration with time of galvanostatic treatment, obtained from (a) BDD, (b) Ti/Pt, (c) Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) and (d) Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) electrodes by ionic chromatography.

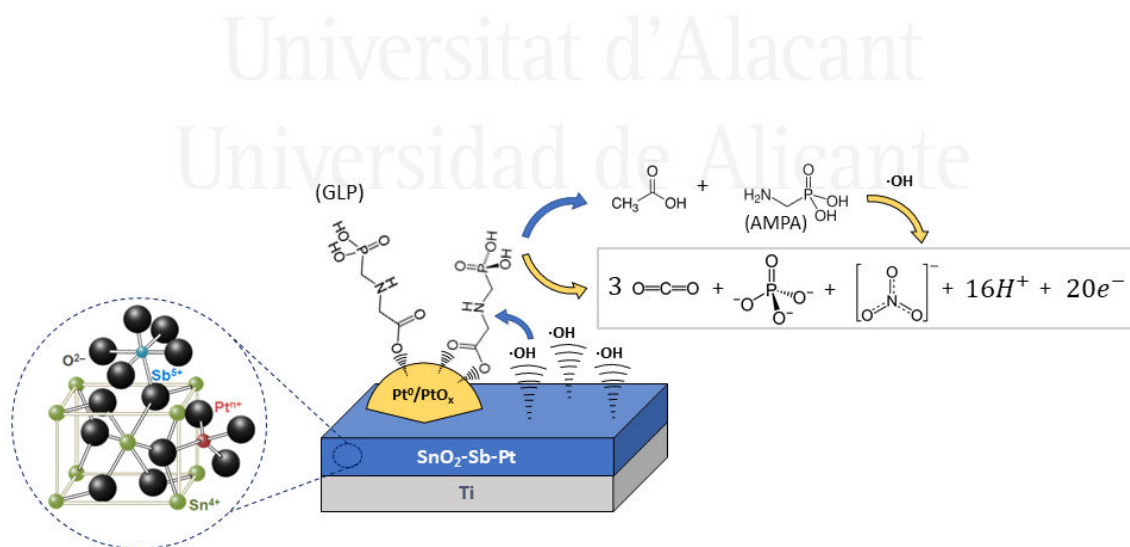


Figure 3.1.5. Scheme of GLP oxidation over Ti/SnO₂-Sb-Pt electrodes.

3.1.4 Conclusions

- ❖ The oxidation and mineralization of glyphosate, on either self-prepared or commercial solution, by galvanostatic treatment have been successfully achieved by using Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes. The high performance of this kind of electrodes could be explained by the strong interaction of carboxylic groups present in this pollutant with platinum sites over the surface, promoting the oxidation of GLP by the hydroxyl radicals. This interaction between platinum and GLP have been proved by in-situ FT-IRRAS measurements during cyclic voltammetry experiments and confirmed during the voltammetric characterization of Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes.
- ❖ The comparison with commercial Ti/Pt and BDD anodes and Pt-free Ti/SnO₂-Sb under similar experimental conditions show that: (i) Pt doping is essential to both stabilization of anode, occurring the deactivation of the Ti/SnO₂-Sb at the beginning of the experiment. (ii) Ti/Pt electrode shows the worst performance, being unable to oxidize GLP oxidation by-products (AMPA) and obtaining the worst efficiencies (oxidation, TOC and current), as well as the highest energy consumption. (iii) BDD electrode is the best electrode, being capable to totally oxidize GLP and by-products during the first 5 hours. However, its expensive and fragile characteristics, as well as its high energy consumption, make it unavailable to be used at industrial level for real application on wastewaters. (iv) Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes show a performance higher than Ti/Pt but lower than BDD, arising with the content of Pt. However, Ti/SnO₂-Sb-Pt(3%) still show low efficiencies, close to Ti/Pt electrode, being also lower for the abatement of commercial GLP solution. Furthermore, it seems incapable to oxidize AMPA. On the other hand, the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) electrode show higher efficiencies, reaching even the oxidation of AMPA and consuming almost half of the energy consumed by the BDD electrode.
- ❖ Thus, the obtained results enable to propose Pt-doped Ti/SnO₂-Sb anodes as potential cheaper alternatives to BDD for the elimination of glyphosate (and open the field to study the performance on other herbicides) in wastewater.

3.1.5 References

- 1 Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, Van Der Ploeg M, Van De Zee S, Ritsema C. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management . International Soil and Water Conservation Research; Elsevier; 2015. p. 57-65. JRC96047
- 2 Lamastra, L., Balderacchi, M. & Trevisan, M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* (2016). doi:10.1016/j.mex.2016.05.008
- 3 “IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides”. 2015. Who.int. 2015. <https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/07/MonographVolume112-1.pdf>.
- 4 Guyton, Kathryn Z., Dana Loomis, Yann Grosse, Fatiha El Ghissassi, Lamia Benbrahim-Tallaa, Neela Guha, Chiara Scoccianti, Heidi Mattock, y Kurt Straif. 2015. “Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate”. *The lancet oncology* 16 (5): 490–91. [https://doi.org/10.1016/s1470-2045\(15\)70134-8](https://doi.org/10.1016/s1470-2045(15)70134-8).
- 5 “Glyphosate”. s/f. Food Safety. Consultado el 8 de diciembre de 2022. https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/glyphosate_en.
- 6 Herbicide Tolerance Technology: Glyphosate and Glufosinate | ISAAA.org. Available at: <https://www.isaaa.org/resources/publications/pocketk/10/default.asp>. (Accessed: 2nd July 2020)
- 7 Glyphosate | Food Safety. Available at: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/glyphosate_en. (Accessed: 2nd July 2020)
- 8 Morillo, E., Undabeytia, T. & Maqueda, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environ. Sci. Technol.* (1997). doi:10.1021/es9703411
- 9 Nourouzi, M. M., Chuah, T. G. & Choong, T. S. Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalin. Water Treat.* (2010). doi:10.5004/dwt.2010.1461

10. Hierá Da Cruz, L., De Santana, H., Zaia, C. T. B. V. & Zaia, D. A. M. Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná State: Effect of pH and competitive adsorption of phosphate. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* (2007). doi:10.1590/s1516-89132007000300004
11. de Santana, H. *et al.* Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. *Geoderma* (2006). doi:10.1016/j.geoderma.2006.05.012
12. Glass, R. L. Adsorption of Glyphosate by Soils and Clay Minerals. *J. Agric. Food Chem.* (1987). doi:10.1021/jf00076a013
13. Carneiro, R. T. A. *et al.* Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *J. Environ. Manage.* (2015). doi:10.1016/j.jenvman.2015.01.005
14. Hosseini, N. & Toosi, M. R. Removal of 2,4-D, glyphosate, trifluralin, and butachlor herbicides from water by polysulfone membranes mixed by graphene oxide/TiO₂ nanocomposite: Study of filtration and batch adsorption. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* (2019). doi:10.1007/s40201-019-00344-3
15. Zhang, K., Deletic, A., Page, D. & McCarthy, D. T. Surrogates for herbicide removal in stormwater biofilters. *Water Res.* (2015). doi:10.1016/j.watres.2015.05.043
16. McBride, M. B. & Barrett, K. A. Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide Oxidative Degradation of Glyphosate and Aminomethylphosphonate by Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.* (2006). doi:10.1021/es051342d
17. Balci, B., Oturan, M. A., Oturan, N. & Sires, I. Decontamination of aqueous glyphosate, (aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-fenton-like process with Mn²⁺ as the catalyst. *J. Agric. Food Chem.* (2009). doi:10.1021/jf900876x
18. Ikehata, K. & El-Din, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Engineering and Science* (2006). doi:10.1139/s05-046
19. Mariani, M. L., Romero, R. L. & Zalazar, C. S. Modeling of degradation kinetic and toxicity evaluation of herbicides mixtures in water using the UV/H₂O₂

- process. *Photochem. Photobiol. Sci.* (2015). doi:10.1039/c4pp00269e
20. Muneer, M. & Boxall, C. Photocatalyzed degradation of a pesticide derivative glyphosate in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Int. J. Photoenergy* (2008). doi:10.1155/2008/197346
 21. Souza, D. R. D., Trovõ, A. G., Filho, N. R. A., Silva, M. A. A. & Machado, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: Evaluation of kinetic parameters and toxicity. *J. Braz. Chem. Soc.* (2013). doi:10.5935/0103-5053.20130185
 22. Assalin, M. R., de Moraes, S. G., Queiroz, S. C. N., Ferracini, V. L. & Duran, N. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* (2010). doi:10.1080/03601230903404598
 23. Sirés, I. & Brillas, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* 40, 212–229 (2012).
 24. Lan, Y., Coetsier, C., Causserand, C. & Groenen Serrano, K. An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode. *Chem. Eng. J.* (2018). doi:10.1016/j.cej.2017.09.164
 25. Loos, G. *et al.* Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. *Sep. Purif. Technol.* (2018). doi:10.1016/j.seppur.2017.12.009
 26. Martínez-Huitle, C. A. & Ferro, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews* (2006). doi:10.1039/b517632h
 27. Panizza, M. & Cerisola, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* (2009). doi:10.1021/cr9001319
 28. Kapalka, A., Fóti, G. & Comninellis, C. Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. in *Electrochemistry for the Environment* (2010). doi:10.1007/978-0-387-68318-8_1
 29. Cañizares, P., Martínez, F., Díaz, M., García-Gómez, J. & Rodrigo, M. A. Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* (2002). doi:10.1149/1.1490359

30. Rodrigo, M. A. *et al.* Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. *J. Electrochem. Soc.* (2001). doi:10.1149/1.1362545
31. Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G. & Comninellis, C. H. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* (2001). doi:10.1016/S0022-0728(01)00398-9
32. Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A. & Comninellis, C. Electrogenation of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* (2003). doi:10.1149/1.1553790
33. Kapalka, A., Fóti, G. & Comninellis, C. The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta* (2009). doi:10.1016/j.electacta.2008.06.045
34. Trasatti, S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA®. *Electrochim. Acta* (2000). doi:10.1016/S0013-4686(00)00338-8
35. Kukurina, O., Elemesova, Z. & Syskina, A. Mineralization of Organophosphorous Pesticides by Electro-generated Oxidants. *Procedia Chem.* (2014). doi:10.1016/j.proche.2014.10.036
36. Aquino Neto, S. & de Andrade, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochim. Acta* (2009). doi:10.1016/j.electacta.2008.07.019
37. La Rosa-Toro, A. *et al.* Preparation and characterization of copper-doped cobalt oxide electrodes. *J. Phys. Chem. B* (2006). doi:10.1021/jp0642903
38. Berenguer, R., Quijada, C. & Morallón, E. Electrochemical characterization of SnO₂ electrodes doped with Ru and Pt. *Electrochim. Acta* (2009). doi:10.1016/j.electacta.2009.04.016
39. Iwasita, T. & Nart, F. C. In-Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A Tool to Characterize the Metal-Electrolyte Interface at a Molecular Level. in *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (2008). doi:10.1002/9783527616787.ch3
40. Mañas, F. *et al.* Genotoxicity of AMPA, the environmental metabolite of glyphosate, assessed by the Comet assay and cytogenetic tests. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 834–837 (2009).

41. Konishi, T., Kiguchi, M. & Murakoshi, K. Quantized conductance behavior of Pt metal nanoconstrictions under electrochemical potential control. *Surf. Sci.* (2007). doi:10.1016/j.susc.2007.04.071
42. Montilla, F., Morallón, E. & Vázquez, J. L. Evaluation of the Electrocatalytic Activity of Antimony-Doped Tin Dioxide Anodes toward the Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* (2005). doi:10.1149/1.2013047



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3.2 Anodic Degradation of Paraquat Herbicide on Pt-Doped SnO₂-Sb Electrodes

3.2.1 Introduction

Amounts of organic and inorganic pollutants present in water have been increasing over the years, due to human activity. Some of the major problematic pollutants in agriculture are organic compounds used to improve and protect crops, mainly pesticides, which have various purposes [1]. Herbicides are a class of pesticide, used to control weeds and grasses. One widely used herbicide, is Paraquat (1, 1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride); it penetrates and desiccates the leaves under sunlight, by reacting with the liberated electrons from photosynthesis interferes with this process, generating radicals and superoxide, which react with cell membranes (fatty acids) and tissues preventing the cell growth and/or division as well as the CO₂ fixation [2-4]

Within the pH range from 3 to 8 and between 20-40 °C, Paraquat and Diquat (another common herbicide), are chemically stable showing an endurance of 23 days, according to UV-visible spectrometric (UV-Vis) monitoring [5]. Paraquat is toxic for humans, potentially being lethal if it is consumed or adsorbed through the skin, and there is no antidote or treatment. There is also a risk for mammals, birds, invertebrates, plants, and algae. For these reasons, the United States Environmental Protection Agency (EPA) is taking action and has updated a draft risk assessment on August 2 of 2021, after exhaustive evaluation of data on the health and environmental impacts of this pesticide [6].

Various approaches have been under development for the remediation of water containing Paraquat and similar herbicides, including photocatalysis [5], [7-9] and electrolysis [10]. Advanced oxidation processes, where hydroxyl or superoxide radicals breakdown organic molecules like Paraquat into smaller molecules (monopyridone and dipyrindone), followed by complete mineralization (CO₂, H₂O, NH₄⁺, NO₂⁻, and NO₃⁻), are being used for wastewater treatment. The most efficient process reported are the photoelectro-Fenton and electro-Fenton among UV/H₂O₂, ultraviolet, Fenton, ozonation, photochemical, and electrochemical oxidation processes. However, the mentioned methods have disadvantages such as low control of the photocatalysis conditions *in situ*,

and high cost of fabrication which prevented the real application of these technologies [11-14].

To degrade Paraquat, photoelectrocatalytic (PEC), electrocatalytic (EC), and photocatalytic (PC) processes were compared using Ti/TiO₂NTHF-Xh-500, Ti/TiO₂NTEG-Xh-500 and Ti/TiO₂NTEG-3h-500-Pt-Ycycles electrodes, where X is the time of anodic oxidation treatment of titanium plate with HF or ethylene glycol (EG), 500 is the annealing temperature, and Y is the number of cycles for Pt electrodeposition on the TiO₂ nanotubes surface. The use of HF or EG solutions influences the TiO₂ nanotubes longitude and morphology. Thus, the EG treatment produced longer nanotubes, and the longer the TiO₂ nanotubes the higher photoelectrochemical activity was observed. The nanotube must be long enough to allow complete UV light absorption, and Pt amount present on the surface also influences in the Paraquat degradation, when less amount of Pt nanoparticles are present, the photoelectrochemical process was more efficient than with higher amounts (Ti/TiO₂NTEG-3h-500-25 cycles, 42% conversion), due to the dispersion on smaller Pt nanoparticles (Ti/TiO₂NTEG-3h-500-4cycles, 75% conversion). Finally, different photocatalytic activities are reported due to the methodology in TiO₂ synthesis, and the comparison among the PEC, EC, and PC processes, showed that the PEC process was more efficient for Paraquat degradation [12],[15].

One of the most popular advanced oxidation processes, Fenton reaction, was widely applied to degrade organic pollutants into CO₂ and H₂O by using ferrous ions and hydrogen peroxide oxidative properties. Among the organic emergent pollutants is Paraquat, which have been oxidized in a stirred jacketed batch reactor, varying temperature, H₂O₂ and Iron ion concentrations and pH, the results established that the optimal conditions for Paraquat mineralization to were T = 70.0 °C, [Fe²⁺] = 5.0 × 10⁻⁴ M, [H₂O₂] = 3.4 × 10⁻² M, and pH = 3.0, reaching a 60% of Paraquat mineralization in 240 min. Additionally, Gramoxone (commercial solution of paraquat dichloride, 25.6 wt.%), was oxidized by this method, the results showed a lower degradation percentage due to the presence of additives and other organic interferents [16].

In a recent work, where Fenton, electro-Fenton, photoelectro-oxidation and photoelectro-Fenton methodologies were used to degrade Paraquat present in

Gramoxone, it was established that the latter showed a better performance, reaching 79% of Paraquat degradation and evidenced the presence of byproducts such as succinic acid, oxalic acid, acetic acid and formic acid [17].

Anodic oxidation efficiency and practical feasibility depends on the anode nature. $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes are promising alternatives to BDD. Studies on the electrocatalytic activity of these anodes becomes interesting [18], [19].

An interesting application of the electrochemical degradation of organic pollutants in water is the use of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}(13\text{-x})\text{-Pt-Ru}(x)$ electrodes to eliminate phenolate from alkaline phenolic wastewaters and benzoquinone byproduct degradation, also comparing this electrode with conventional Ti/RuO_2 and $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ electrodes. A $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}(13\text{-x})\text{-Pt-Ru}(x)$ electrode showed better behavior, according to the electroactivity, kinetics and current efficiency. However, its stability over time was not satisfactory for practical applications, unless ruthenium is introduced in the electrode composition. An improved $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}(9.75)\text{-Pt-Ru}(3.25)$ electrode showed a small loss in its electrocatalytic efficiency due to the presence of Ru [20].

Other important class of organic water pollutant is dyes and the residual components from the colorant industry. An attempt to develop an electrochemical degradation process for several relevant compounds was carried out by use of a $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ electrode ($\text{Ti/TiO}_2\text{-NW/SnO}_2\text{-Sb}$ electrode) based on a uniform TiO_2 network structure (NW) decorated on a Ti plate ($\text{Ti/TiO}_2\text{-NW}$). Service life tests for this electrode indicated that its life service was 11.15 times longer than that of a conventional $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrode, mainly due to the $\text{TiO}_2\text{-NW}$ added by pulse electrodeposition. This electrode also presented a good efficiency for the oxidation of Acid Red 73 during 5 hours of electrolysis monitored by COD measurements, reaching a stable and efficient degradation of the dye in wastewater [21].

Diclofenac, a pharmaceutical and personal care product widely used for inflammatory diseases is considered an emerging pollutant that is found in wastewater. An electrode based on Pt-doped $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, has been evaluated to find the mechanism of hydroxyl radical generation on the electrode surface by in-situ UV spectro-electrochemical

measurements, indicating that diclofenac has been oxidized and completely mineralized by Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrode with Pt amounts of 3 at% and 13 at%. A comparison of the electrochemical activity for the evaluated electrode showed that this activity is between Ti/Pt and BDD electrodes, with BDD owning the best activity. Furthermore, the evaluated electrode offers a less expensive electrode compared to BDD [22].

The process was monitored by the rate of chemical oxygen demand (COD) removal, which indicated that for a higher SnO₂ content the higher rates of COD removal were achieved [19].

Several disadvantages in electrochemical degradation and electrode structure have been described, these problems are mainly due to the complexity in methodology, complex structure and composition of electrodes designed to reach a complete mineralization or partially degrade organic pollutants and precisely Paraquat. A new approach for the oxidation of herbicide Paraquat is presented, an addition of some amounts of Pt on SnO₂-Sb electrode supported on titanium is made to improve the Paraquat oxidation process. In this work, several electrodes have been prepared (SnO₂-Sb, SnO₂-Sb-Pt 3%, and SnO₂-Sb-Pt 13%) and the anodic oxidation of Paraquat for 5 hours, was performed and the Paraquat concentration was monitored by UV-Vis, pH, and TOC have been analyzed to evaluate changes in Paraquat concentration and the electrode stability. Ti/Pt and BDD commercial electrodes have been also used to compare the Paraquat oxidation efficiency. Electrochemical characterization of the prepared and commercial electrodes was performed, to investigate the electrochemical activity and establish the kinetics of the oxidation process.

3.2.2 Experimental

3.2.2.1 Electrode materials

Five different anode materials were studied in this work. The three SnO₂-Sb-based electrodes were prepared in our lab over a titanium substrate by the conventional thermal decomposition method reported before [20]. For such a purpose, the salt precursors, namely SnCl₄·5H₂O (Aldrich), SbCl₃ (Fluka) and H₂PtCl₆ · xH₂O (Aldrich), were dissolved with the desired nominal composition in acidified absolute ethanol (J.T. Baker).

Prior deposition, Ti substrates in the form of mesh (20 cm²) or plate (20 cm²) (INAGASA S.A.) for electrolytic or voltammetric experiments, respectively, were etched in a 10 wt% oxalic acid boiling solution for 1 h and finally rinsed with distilled water. These solutions were then spread out onto the chemically - roughened Ti meshes (20 cm²) or plates (20 cm²) (INAGASA S.A.), by the aid of a brush. After brushing, the electrodes were dried at 70 °C for 5 min, calcined in a muffle furnace at 300 °C for 10 min, and cooled to room temperature for 10 min. This brushing-drying-decomposition-cooling process was repeated around 20-25 times the titanium mesh was completely covered. The composition and nomenclature of the studied electrodes was Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt (3%) and Ti/SnO₂-Sb-Pt (13%), being the Sb content 13 at% in all cases, and that of Pt a 0, 3 or 13 at%, respectively (metal atomic compositions).

Commercial electrodes used in this research were platinized titanium (Ti/Pt), boron doped diamond film (BDD) and a polycrystalline platinum sphere.

3.2.2.2 Electrode characterization

A polycrystalline Pt sphere was flame annealed, cooled in air and used as a working electrode to test its action on Paraquat degradation. A conventional three electrode electrochemical cell was assembled with a tube to connect the reference electrode, bubbling with nitrogen gas was carried out for 15 min to deoxygenate the 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte and 200 ppm Paraquat/0.5 M H₂SO₄ solution. An Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode, and a platinum wire was used as the auxiliary electrode. All potentials are given hereafter vs. this reference. After characterizing the polycrystalline Pt sphere, the prepared SnO₂-Sb electrode, SnO₂-Sb-Pt 3% electrode, SnO₂-Sb-Pt 13%, and commercial Ti/Pt and BDD electrodes adapted for this electrochemical cell (all 1 cm²), were used as working electrodes to test Paraquat oxidation.

A larger three electrode electrochemical cell (~1L capacity) was also used to characterize all electrodes, larger in size to be used in the filter press cell (20 cm²), before and after the electrolysis process. An Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode, and a platinum wire was used as the auxiliary electrode. The prepared SnO₂-

Sb electrode, SnO₂-Sb-Pt 3% electrode, SnO₂-Sb-Pt 13%, and commercial Ti/Pt and BDD electrodes (all 20 cm²), were used as working electrodes. The electrodes were submerged in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte and 200 ppm Paraquat/0.5 M H₂SO₄ solution. These electrodes were also, electrochemically cleaned by applying an anodic current of 10 mA for 5 min before the Paraquat degradation process, in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte.

3.2.2.3 Electrolytic experiments

A filter press electrochemical cell was assembled and connected to a power source to apply the necessary current in order to oxidize Paraquat (galvanostatic conditions). The filter press cell was composed of two metallic plates made of iron (0.5 cm thickness), a stainless-steel cathode, a silicone packer, and two Teflon solution distributors. The cell was also connected to an Ag/AgCl reference electrode.

This assembly was connected to two glass reservoirs. To define the oxidizing efficiency of the prepared electrodes, a 200 ppm Paraquat/ 0.5 M H₂SO₄ solution was prepared and pumped to the filter press cell. The parameters to perform the oxidation of Paraquat were: 1 A was applied anodically for 300 min while using each electrode. Aliquots of 2 mL were extracted from the flux electrolyzer at 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 and 300 min, to be analyzed for Total Organic Carbon (TOC) analysis, 1.8 mL, and UV-vis absorption spectrometric analysis 0.2 mL.

Degradation analysis: TOC, UV-vis, IC

Standard solutions of Paraquat (2, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 ppm)/ 0.5 M H₂SO₄, were prepared and analyzed by TOC (TOC-VSH -Shimadzu) and UV-vis (V-670 – Jasco) to build calibration curves.

Aliquots of 2 mL were collected after elapsed times of 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 and 300 min from the initiation of the process and were analyzed. The starting concentration of Paraquat/ 0.5 M H₂SO₄ solution was 200 ppm and was also analyzed. All samples were analyzed by TOC and, UV-vis and were compared with the calibration

curves. Portions of 0.2 mL for UV-Vis and 1.8 mL for TOC were diluted for each analysis.

The initial and residual solutions were also analyzed by Ionic chromatography.

3.2.3 Results and discusión

3.2.3.1 Voltammetric characterization

In order to discern and estimate the contribution of Pt to the electrochemical behavior of SnO₂-Sb anodes, the response of a pure and clean polycrystalline Pt electrode was first studied. Figure 1a shows the cyclic voltammograms of the polycrystalline Pt electrode in 0.5 M H₂SO₄ in the absence or presence of paraquat (200 ppm). In the absence of paraquat, this electrode shows the characteristic reversible hydrogen adsorption-desorption processes on Pt, within -0.20 – +0.10 V; the irreversible Pt/PtOx redox process with the reduction peak centered at ca. 0.5 V; and the HER and OER-associated currents from -0.15 and +1.15 V, respectively.

The presence of paraquat caused significant changes on the voltammetric profile of Pt. In the positive scan from +0.2 V, the broad peak assigned to Pt→PtOx oxidation practically vanished, and a smooth current increase was observed from +0.80 V. Next, a remarkable current rise occurred from +1.20 V, reaching a maximum centered at +1.30 V (anodic peak A1). Then, the further increase in the electrode potential (Fig. 3.2.1b) enabled to discern another oxidation process, with a clear hump centered at around +1.80-1.90 V (anodic peak A2), and an increasing anodic current that was overall lesser than that observed in the absence of paraquat, i.e., that of the OER on Pt. These processes are assigned to the adsorption of paraquat on Pt surface, and its subsequent oxidation prior (A1) or concurrently (A2) to the OER through the direct or •OH-mediated processes, respectively.

On the other hand, the scan towards negative potentials in the presence of paraquat (Fig. 1a) evidenced a new reduction peak centered at +1.18 V (cathodic peak C1); a significantly less intense PtOx→Pt reduction process centered at +0.54 V; as well as the suppress of H ads.-des. processes.

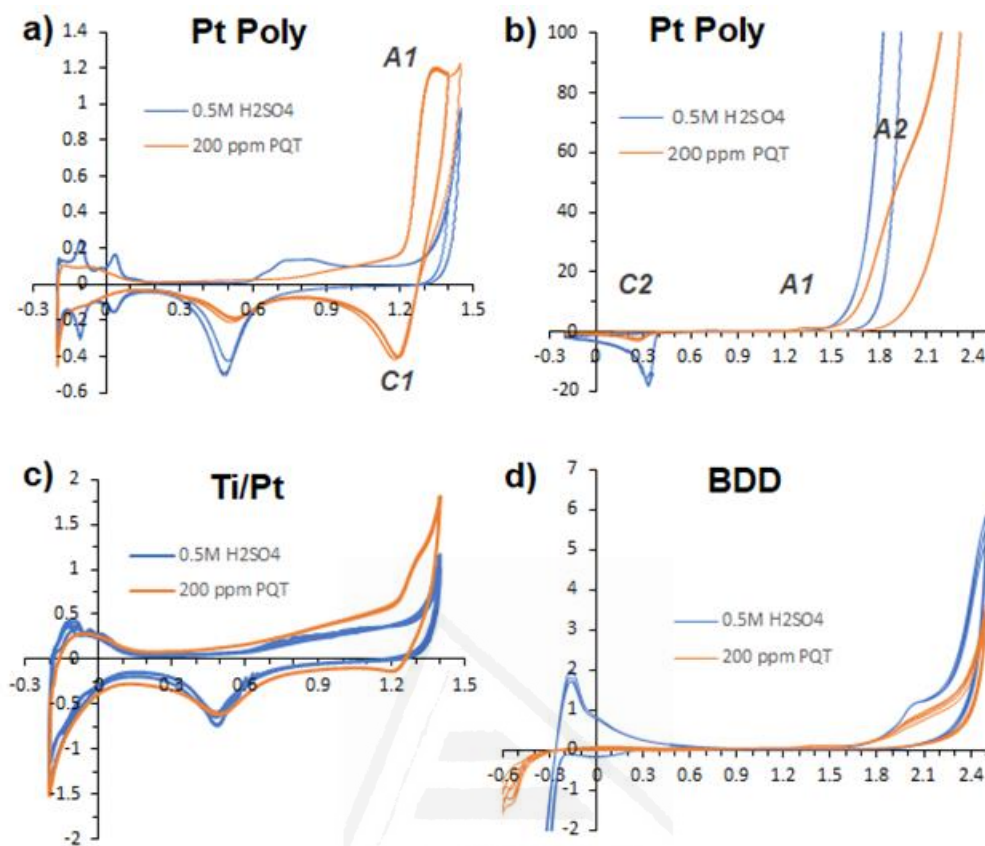


Figure 3.2.1 Cyclic voltammograms of (a, b) polycrystalline Pt electrode; (c) commercial Ti/Pt; and (d) Si/BDD anodes in the absence and presence of 200 ppm Paraquat. Supporting electrolyte = 0.5 M H₂SO₄. Reference electrode = Ag/AgCl/3 M KCl. Scan rate = 50 mV/s.

Commercial electrodes of Ti/Pt and BDD (1 cm² in area) were also characterized; Figure 3.2.1c, corresponds to the voltammogram of Ti/Pt in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte showing that peaks of hydrogen desorption were also present. However, for which Paraquat solution was present, we observe that peaks for hydrogen desorption are not present and a reduction peak at 0.45 V decreases compared with CV in 0.5 M H₂SO₄ electrolyte which may indicate that the Paraquat reduction is not favorable in the presence of Ti. However, around 1.2V there is a peak shoulder, which may indicate that platinum presence on the electrode catalyzes Paraquat oxidation process.

Figure 3.2.1d shows the cyclic voltammogram corresponding to the BDD commercial electrode; we can observe that it has a wider electrochemical window (from -0.30 V to

1.8 V V in 0.5 H₂SO₄ electrolyte, compared to the other electrodes studied in this work. Paraquat oxidation was also observed at 2.0 V in 200 ppm Paraquat/0.5 M H₂SO₄ solution. It is also evident that this electrode is more stable than the others, since no intrinsic oxidation/reduction processes involving the electrode were observed in either the 0.5 H₂SO₄ electrolyte or the Paraquat solution.

Figure 3.2.2a shows the cyclic voltammograms corresponding to the SnO₂-Sb prepared electrode in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte, and 200 ppm Paraquat/0.5 M H₂SO₄ solution. Both voltammograms are similar, which may indicate that there is negligible Paraquat oxidation on the SnO₂-Sb prepared electrode. The electrochemical window of this electrode goes from 0.25 V to 1.7 V.

Figure 3.2.2b shows the voltammetric response for the SnO₂-Sb-Pt (3%) prepared electrode, in which we can observe that, similarly, to the SnO₂-Sb prepared electrode, it seems to be negligible evidence of Paraquat oxidation. However, when the graph is zoomed, a small increment in current can be observed at 1.3 V when Paraquat is present, which may indicate the beginning of a oxidation process on the low amount and amorphous platinum film on the SnO₂-Sb-Pt (3%) electrode. Figure 3.2.2c shows the cyclic voltammograms for the SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode, when the Paraquat solution was used, there is small evidence of the oxidation process of Paraquat at 1.0 V. This indicates that the oxidation process is catalyzed in the presence of a large amount of platinum present on the SnO₂-Sb-Pt (13%) electrode.

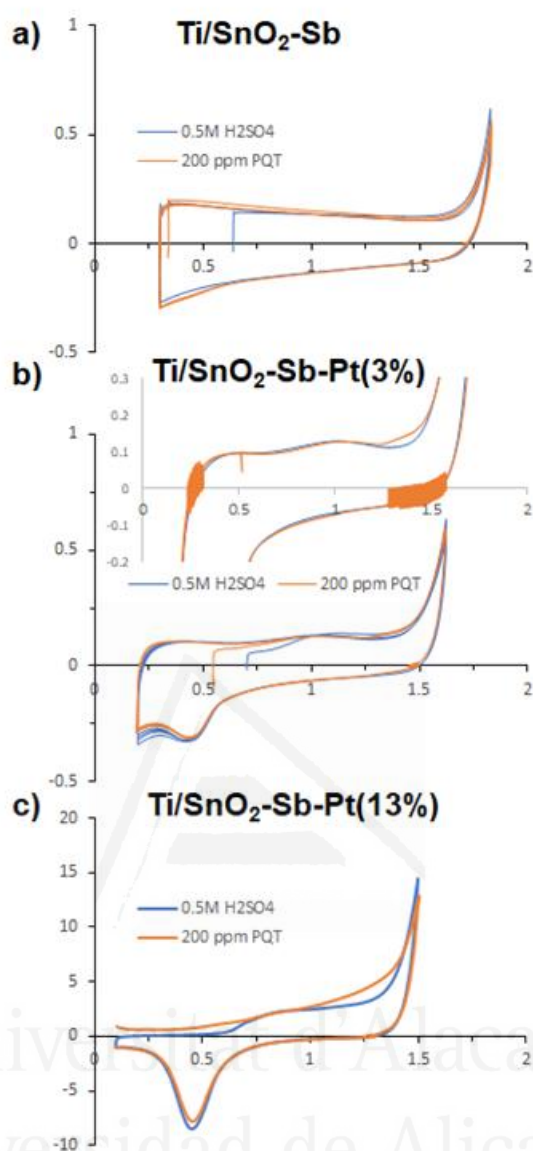


Figure 3.2.2. Cyclic voltammetry of a) $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ prepared electrode, b) $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt(3\%)}$ prepared electrode, c) $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt-13\%}$ prepared electrode in the absence and presence of 200 ppm Paraquat. Supporting electrolyte = 0.5 M H_2SO_4 . Reference electrode = Ag/AgCl/3 M KCl . Scan rate = 50 mV/s.

3.2.3.2 Electrolysis experiments

The electrocatalytic response of the electrodes towards paraquat degradation was evaluated under galvanostatic conditions by following the evolution of Paraquat concentration and TOC upon the treatment time.

Figure 3.2.3 represents the UV spectra of diluted aliquots taken at different times. In general, the different spectra showed an absorption band centered at 256 nm that is

characteristic of Paraquat in H_2SO_4 medium. The position of this band remained practically constant during all the experiments and for all the studied electrodes, what agrees with the registered negligible changes in pH (Figure 3.2.4a).

Nonetheless, a progressive decrease in the band intensity with the treatment time was generally observed for all the electrodes (Fig. 3.2.4a). This decrease in band absorbance can be associated to paraquat oxidation. In fact, according to voltammetric results (Figures 3.2.1 and 3.2.2), the electrode potentials registered during all the experiments, all above +2.50 V (vs. Ag/AgCl/Cl-(Sat.)) (Figure 3.2.4b), were enough high to oxidize paraquat. Then, the obtained results unequivocally indicated that all the anodes were active to electrooxidize paraquat at the studied conditions.

Apart from these similarities, the comparison between Figures 3.2.3a and 3.2.3b point out that the Ti/Pt and Si/BDD anodes presented distinct behaviors. Thus, the rate in absorbance decrease for the Ti/Pt anode was found much lower, and this electrode displayed a progressive rise of a new band at ca. 320 nm that was not observed for the Si/BDD.

The Paraquat degradation process started with an injection of a 200 ppm Paraquat/ 0.5 M H_2SO_4 solution into the filter press electrochemical cell system containing the Ti/Pt commercial electrode; it showed upward increments in Paraquat concentration at 5 min, 90 min and 180 min of electrolysis. It also decreased thereafter. For the BDD commercial electrode, there was also an upward increment in concentration at 120 min of electrolysis; however, it showed a higher degradation activity/efficiency compared to the other three electrodes. For the SnO_2 -Sb-Pt -3% prepared electrode showed only an upward increment in concentration at 30 min and decreased thereafter. The other electrode with good degradation activity/efficiency was the SnO_2 -Sb-Pt -13% prepared electrode, the Paraquat concentration decreased constantly, this may be due to the higher proportion of platinum on the electrode. The increases in apparent Paraquat concentration may indicate the presence of a mixture of degradation byproducts, which also absorb at similar wavelengths. We can also observe that the SnO_2 -Sb-Pt -13% prepared electrode and the BDD commercial electrode did not exhibit much fluctuations in the apparent Paraquat concentration, which may indicate good stability of the electrodes over time. Platinum

and BDD are well known materials that have been used to perform electrolysis of various organic molecules. In figures 3.2.3a and 3.2.3d, there are also some absorption bands near 320 nm, with increasing intensities during the electrooxidation process of Paraquat, these responses may correspond to quinone family molecules and some organic acids which are less toxic intermediates [20, 24]. This indicates that electrodes with higher platinum presence can oxidize Paraquat, however, they are not efficient enough to mineralize completely this molecule as shown in figure 3.2.5 (TOC values). Additionally, the hydroxyl groups formation on the electrodes without or low presence of platinum, also generates quinones formation and additionally, these hydroxyl groups are capable to break this aromatic molecule, thus contributing kinetically to the whole process when platinum is present on the electrode surface.

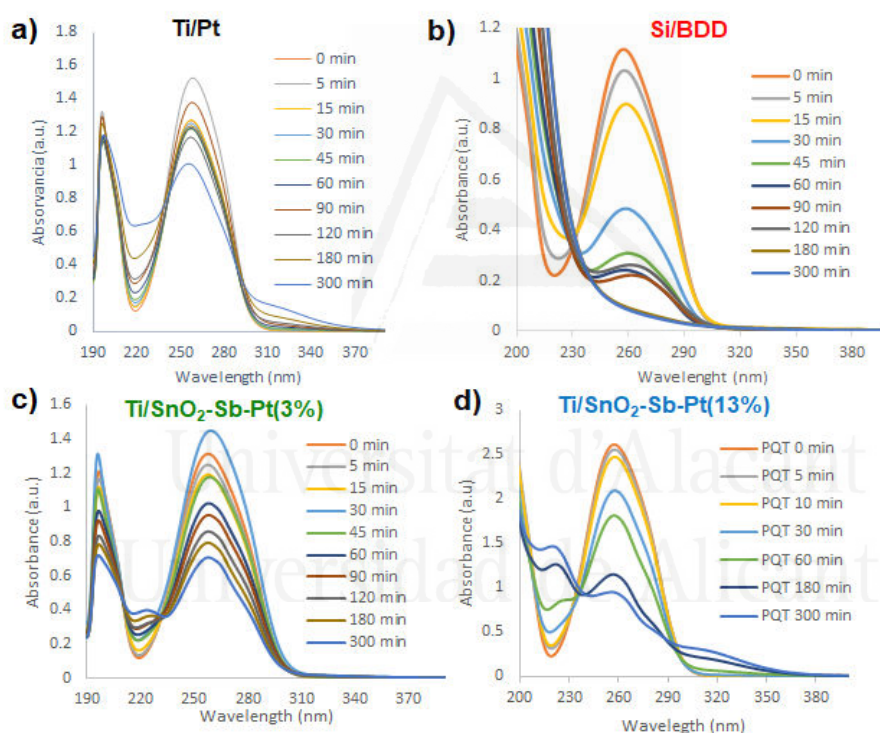


Figure 3.2.3. Evolution of paraquat UV spectrum with time during the galvanostatic oxidation of a 200 ppm sodium paraquat + 0.5 M H₂SO₄ aqueous solution with different anodes. $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$

The pH behavior during the Paraquat degradation process on the SnO₂-Sb and SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrodes and the Ti/Pt and BDD commercial electrodes is shown in Figure 3.2.4a, being 5 the initial pH of the 200 ppm Paraquat/0.5 M H₂SO₄ solution. After the process started, fluctuations between 0.1 and 0.9 pH were observed, which may indicate some byproducts generation.

A curve of electrolysis voltage (V) vs. time is presented in Figure 3.2.4b. A current of 1A was applied for 300 min, and the voltage was monitored, to observe the variation and stability over time for all electrodes. This figure shows a decreasing behavior of voltage for SnO₂-Sb-Pt-13%, electrode, indicating that they are stable during the electrolysis process. However, for the SnO₂-Sb electrode the voltage increased gradually up to 180 min of electrolysis; after this time, it increased more quickly, indicating electrode deactivation due to the value of the applied current.

This behavior is consistent with the cyclic voltammetry results for these electrodes which were performed before the filter press electrochemical cell assembly was used for the Paraquat degradation, cyclic voltammograms were performed for each of the prepared and commercial electrodes (20 cm²) in 0.5 M H₂SO₄ to determine the working potential window vs. Ag/AgCl reference electrode, in a cell of 1 L of capacity.

Figure 3.2.4c also shows a voltammogram with a 0.55 V to 1.6 V potential window for the SnO₂-Sb prepared electrode after an electrochemical cleaning in the three-electrode electrochemical cell. In this figure, the current increased at 1.6 V, indicating the oxygen evolution reaction on the electrode surface. After this analysis, the SnO₂-Sb prepared electrode was ready to be used in the filter press cell.

The stability of the SnO₂-Sb electrode after the electrolysis process can be confirmed by the cyclic voltammogram showed for this electrode. Voltammetric analysis were performed on SnO₂-Sb and SnO₂-Sb-Pt-13% electrodes after the electrolysis process to observe any changes. Figure 3.2.4c and 3.2.4d show these results. SnO₂-Sb and SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrodes show slight variations in current background and potential window. The cyclic voltammograms of SnO₂-Sb electrode showed a decrease in the width of the current background due to the electrode instability and possible surface deformation, which could indicate the surface modification of the electrode due to its instability, as we observed in the previous section, and/or by the presence of byproducts from the Paraquat oxidation adsorbed on the electrode surface (Figure 3.2.4c).

Figure 3.2.4d shows the voltammogram of the SnO₂-Sb/Pt-13% prepared electrode in a 0.5M H₂SO₄ before the Paraquat degradation process; this electrode was also,

electrochemically cleaned by applying 10 mA anodic current for 5 min. The voltammogram shows responses corresponding to the presence of platinum on the electrode (Pt oxidation at 0.88 V and Pt reduction at 0.42 V).

The voltammetric response of the SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode after the degradation process is also shown in Figure 3.2.4d, this cyclic voltammogram shows that the current background is slightly wider than that for the electrode before the process (~ ±40 mA). This slight change in the current background indicates a certain stability of the electrode. The electrochemical activation related to platinum activity after the electrolysis processes are well developed and defined, as is shown in the cyclic voltammogram the current background is the same and the current peaks related to platinum are more intense at 0.88 and 0.42 V, which indicates the good stability of the electrode after the Paraquat electrolysis process.

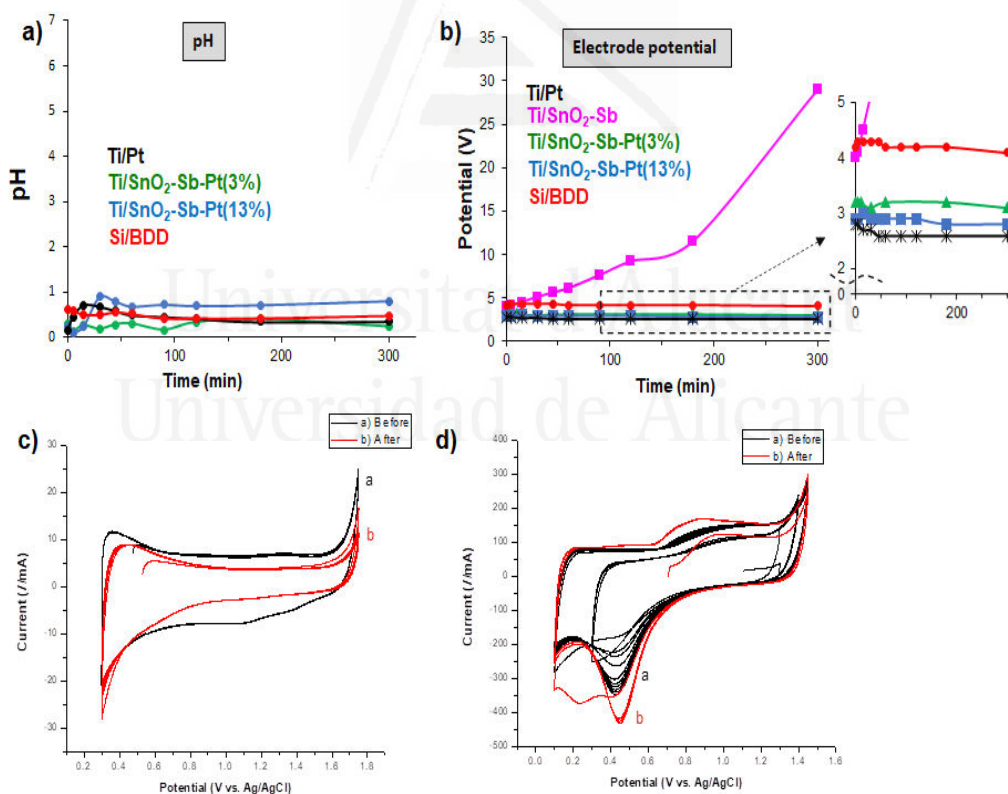


Figure 3.2.4. (a) Variation of pH vs. electrolysis time (min). (b) Variation of potential V vs. electrolysis time (min). (c) Cyclic voltammograms before and after electrolysis process of Paraquat using SnO₂-Sb prepared electrode in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte. Scan rate: 50 mV/s. (d) Cyclic voltammograms before and after electrolysis process of Paraquat using SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode in 0.5 M H₂SO₄ supporting electrolyte. Scan rate: 50 mV/s.

Figure 3.2.5a shows the decrease of Paraquat concentrations for each electrode, where the commercial BDD electrode was the material that electro catalyzed more efficiently the reaction, followed by the SnO₂-Sb-Pt -13% prepared electrode then the prepared SnO₂-Sb-Pt -3% electrode and finally the Ti/Pt commercial electrode showing a low electrocatalytic activity. This activity can be confirmed with the calculations showed in table 1, where the Paraquat oxidation process, followed by UV-vis, shows the percentages of oxidation at 3h and 5 h and also a projection to 24 h. At 5 h, the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) prepared electrode catalytic activity to Paraquat would be comparable to the commercial BDD electrode and at 24 h, it would have similar efficiency.

Figure 3.2.5b shows a graph of TOC concentration results vs. time for the various electrodes, this graph also indicates that the Paraquat concentration is decreasing during the degradation process, same as the figure 5a, the most effective electrode is the BDD commercial electrode, followed by the SnO₂-Sb-Pt -13% prepared electrode; next the SnO₂-Sb-Pt-3% prepared electrode, and finally the Ti/Pt commercial electrode. Additionally, Table 3.2.1 shows the percentage of TOC removal, which are in concordance with the UV-vis results, the electrodes show the same tendency, where the BDD commercial electrode is the most effective.

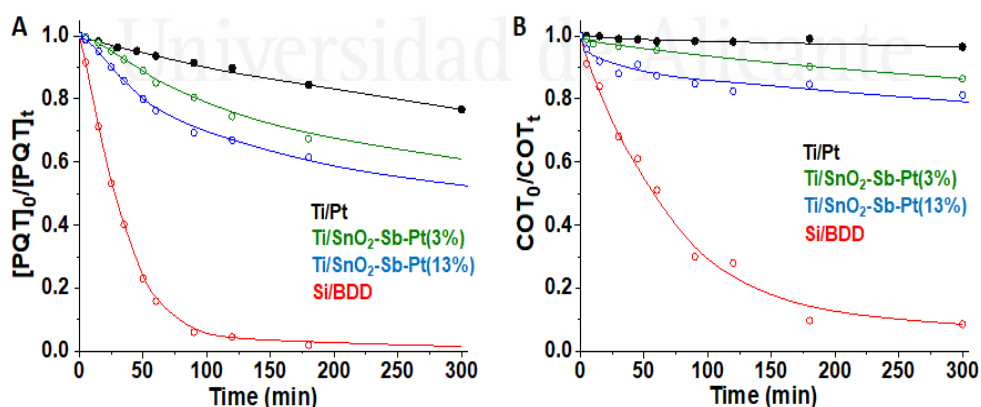


Figure 3.2.5. Evolution of the (a) paraquat concentration (from UV) and (b) TOC with time for the different anodes during the galvanostatic treatment at 50 mA cm⁻². Electrolyte = 200 ppm paraquat + 0.5 M H₂SO₄.

Table 3.2.1. Effect of the anode on the removal efficiencies (%PQT, at 3, 5 and 24 h) and the pseudo zero-order and first-order rate constants (at 3 h) for paraquat oxidation; and the TOC removal efficiency (%TOC(5h)) at 5 h. $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. Electrolyte = 200 ppm paraquat + 0.5 M H_2SO_4 .

Anode	Paraquat oxidation (UV)					TOC removal (%)
	% PQT _(3h)	% PQT _(5h)	% PQT _(24h)	K_0 (mol/m ³ s)	K_I (s ⁻¹)	% TOC _(5h)
Ti/Pt	25	30	75	2.03E-05	2.88E-05	3
Si/BDD	100	100	100	---	5.51E-04	91
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(3%)	35	40	95	3.39E-05	3.36E-05	14
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt(13%)	40	50	100	5.24E-05	3.13E-05	21

3.2.4 Conclusions

The SnO₂-Sb prepared electrode did not exhibit any clear evidence for Paraquat oxidation, according to their characterization in the three-electrode electrochemical cell. However, the SnO₂-Sb-Pt-3% , SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrodes and the Ti/Pt and BDD commercial electrodes showed signals for Paraquat oxidation, within various magnitudes. Taking into consideration that the SnO₂-Sb-Pt13% electrode was prepared in the laboratory, it showed to be comparable to the commercial electrodes.

The SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode showed a good stability during the degradation process of Paraquat, most likely due to the presence of platinum, since the behavior observed in the cyclic voltammetry curves obtained before and after the degradation process of this electrode were similar; however, for the SnO₂-Sb prepared electrode, the cyclic voltammograms were quite different, due to the modification of the electrode surface.

According to the UV-Vis and TOC analysis, decreases in Paraquat concentration were achieved by all electrodes. However, the prepared electrodes SnO₂-Sb-Pt-3% and SnO₂-Sb-Pt-13%, exhibited better behavior in the oxidation reaction than for the Ti/Pt commercial electrode. This behavior may be due to the catalytic activity for Paraquat

oxidation and taking into account the stability of prepared electrodes observed in the monitored potential during the degradation process, it may be attributed to the presence of platinum.

Finally, the SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode is comparable, in catalytic activity and stability in time to the commercial electrodes used in this study, as for the case of BBD commercial electrode, which demonstrates to be the most effective electrode for Paraquat oxidation, however, this electrode is fragile and expensive, these characteristics make its application almost impossible for this kind of processes. Our findings in the catalytic activity of SnO₂-Sb-Pt-13% prepared electrode, as well as its stability in time and after the Paraquat oxidation process, an easy preparation process, and reduced materials cost, make it a promising electrode material for real applications.

3.2.5 References

1. Aktar, M. W.; Sengupta, D.; Chowdhury, A., Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. *Interdisciplinary toxicology* **2009**, 2 (1), 1-12.
2. Qian, H.; Chen, W.; Sun, L.; Jin, Y.; Liu, W.; Fu, Z., Inhibitory effects of paraquat on photosynthesis and the response to oxidative stress in *Chlorella vulgaris*. *Ecotoxicology (London, England)* **2009**, 18 (5), 537-43.
3. Nazish, T.; Huang, Y.-J.; Zhang, J.; Xia, J.-Q.; Alfatih, A.; Luo, C.; Cai, X.-T.; Xi, J.; Xu, P.; Xiang, C.-B., Understanding paraquat resistance mechanisms in *Arabidopsis thaliana* to facilitate the development of paraquat-resistant crops. *Plant Communications* **2022**, 3 (3), 100321.
4. Farrington, J. A.; Ebert, M.; Land, E. J.; Fletcher, K., Bipyridylum quaternary salts and related compounds. V. Pulse radiolysis studies of the reaction of paraquat radical with oxygen. Implications for the mode of action of bipyridyl herbicides. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1973**, 314 (3), 372-381.
5. Florêncio, M. H.; Pires, E.; Castro, A. L.; Nunes, M. R.; Borges, C.; Costa, F. M., Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates. *Chemosphere* **2004**, 55 (3), 345-355.

6. Agency, U. S. E. P. Paraquat Dichloride. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/paraquat-dichloride> (accessed 21/04/2021).
7. Dhaouadi, A.; Adhoum, N., Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *637* (1), 33-42.
8. Zahedi, F.; Behpour, M.; Ghoreishi, S. M.; Khalilian, H., Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO₂ nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor. *Solar Energy* **2015**, *120* (Supplement C), 287-295.
9. Trovó, A. G.; Gomes Junior, O.; Machado, A. E. H.; Borges Neto, W.; Silva, J. O., Degradation of the herbicide paraquat by photo-fenton process: optimization by experimental design and toxicity assessment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 76-84.
10. Cartaxo, M. A. M.; Borges, C. M.; Pereira, M. I. S.; Mendonça, M. H., Electrochemical oxidation of paraquat in neutral medium. *Electrochimica Acta* **2015**, *176*, 1010-1018.
11. Huang, Y.; Zhan, H.; Bhatt, P.; Chen, S., Paraquat Degradation From Contaminated Environments: Current Achievements and Perspectives. *Frontiers in Microbiology* **2019**, *10*, 1754.
12. Marien, C. B. D.; Cottineau, T.; Robert, D.; Drogui, P., TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *194*, 1-6.
13. Badli, N. A.; Ali, R.; Wan Abu Bakar, W. A.; Yuliati, L., Role of heterojunction ZrTiO₄/ZrTi₂O₆/TiO₂ photocatalyst towards the degradation of paraquat dichloride and optimization study by Box–Behnken design. *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, *10* (7), 935-943.
14. Moctezuma, E.; Leyva, E.; Monreal, E.; Villegas, N.; Infante, D., Photocatalytic degradation of the herbicide “Paraquat”. *Chemosphere* **1999**, *39* (3), 511-517.
15. Özcan, L.; Mutlu, T.; Yurdakal, S., Photoelectrocatalytic Degradation of Paraquat by Pt Loaded TiO₂ Nanotubes on Ti Anodes. *Materials* **2018**, *11* (9).
16. Santos, M. S. F.; Alves, A.; Madeira, L. M., Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *175*, 279-290.

17. Tadayozzi, Y. S.; Santos, F. A. d.; Vicente, E. F.; Forti, J. C., Application of oxidative process to degrade paraquat present in the commercial herbicide. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **2021**, *56* (7), 670-674.
18. Garcia-Segura, S.; Almeida, L. C.; Bocchi, N.; Brillas, E., Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *194* (Supplement C), 109-118.
19. Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Machado, S. A. S.; Motheo, A. J., SnO₂-based materials for pesticide degradation. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *180* (1), 145-151.
20. Berenguer, R.; Sieben, J. M.; Quijada, C.; Morallón, E., Electrocatalytic degradation of phenol on Pt- and Ru-doped Ti/SnO₂-Sb anodes in an alkaline medium. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *199*, 394-404.
21. Xu, L.; Wang, Y.; Zhang, W., Preparation of a SnO₂-Sb electrode on a novel TiO₂ network structure with long service lifetime for degradation of dye wastewater. *RSC Advances* **2019**, *9* (67), 39242-39251.
22. Fernández-Aguirre, M. G.; Berenguer, R.; Beaumont, S.; Nuez, M.; La Rosa-Toro, A.; Peralta-Hernández, J. M.; Morallón, E., The generation of hydroxyl radicals and electro-oxidation of diclofenac on Pt-doped SnO₂-Sb electrodes. *Electrochimica Acta* **2020**, *354*, 136686.

3.3 The Generation of Hydroxyl Radicals and Electro-oxidation of Diclofenac on Pt-Doped SnO₂-Sb Electrodes

3.3.1 Introduction

Diclofenac, a nonsteroidal anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic drug, is one of the most widely available pharmaceuticals worldwide [1]. Considering the continued release, biodegradation resistance and persistence [2-7], and/or toxic effects [8-11] of diclofenac, it is necessary to develop new methodologies for its elimination.

Various technologies have been proposed and reviewed for the removal of diclofenac [2,12-16]. Based on the generation of physisorbed hydroxyl radicals ($\cdot\text{OHs}$), the anodic oxidation of pollutants constitutes probably the simplest advanced oxidation process (AOP) [17-20] and, thus, one of the most promising methods for the degradation of this drug [21]. This technology gathers several advantages to remove toxic biorefractory organic compounds [22]. However, its feasible application relies on the nature of the anode, which determines the efficiency and selectivity of the oxidation process, and the cost and durability [17-20,23].

To now, there are few studies on the anodic oxidation of diclofenac and most of them have been carried out with the Boron-Doped Diamond (BDD) anode [24-27], demonstrating its capability to full mineralization and toxicity reduction. Despite its good performance, the practical utilization of the BDD is limited by its high cost and fragility (because it is generally supported as a thin film on silicon wafers). On the other hand, other electrodes, like Pt [25,28], PbO₂ [27] and carbon materials [24,28], were also investigated for diclofenac oxidation.

Exhibiting a high overpotential for the oxygen evolution reaction (OER), non-active SnO₂-Sb anodes constitute a promising cheaper and efficient alternative for the electro-oxidation of pollutants [17,29,30]. It was found that the incorporation of a small percentage of Pt (3-13 metal atomic percent (at.)) remarkably increases their short service life [31,32] and their catalytic activity for phenol degradation [33,34] in different electrolytes. Hence, both fundamental and practical studies on the electrocatalytic properties and potential applicability of these anodes have aroused great interest.

It is generally assumed that the performance of a given anode towards the electrochemical abatement of organic pollutants is correlated with its capability to generate oxidizing $\cdot\text{OHs}$. Then, considering the observed catalytic effects of Pt [33,34], a promotion of $\cdot\text{OHs}$ generation would be expected by incorporating Pt into the $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes. Nevertheless, in a recent study [35] the electrocatalytic effect of Pt has been associated to a strong specific adsorption of phenol on Pt/PtOx sites. Despite this controversy, the influence of Pt doping on the capability of $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes to produce $\cdot\text{OHs}$ has been never investigated. Moreover, the catalytic activity of Pt-doped or undoped $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes for the electro-oxidation of diclofenac has been never explored.

This work presents a study on the electrocatalytic activity of various Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ anodes towards the generation of $\cdot\text{OHs}$ and the oxidation and mineralization of diclofenac, as one of the most important pharmaceuticals, in neutral medium. The effect of the Pt content on the $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ coating is investigated. For comparison purposes, the performance of Ti/Pt and BDD commercial anodes has been also analyzed. Considering that the anodic removal of diclofenac is a complex reaction, involving various concurrent electrochemical processes, the catalytic activity of the different anodes was studied by different techniques, such as cyclic voltammetry (CV), in-situ UV spectroelectrochemical measurements and galvanostatic electrolysis, and by using different fixed electrochemical conditions.

These conditions were selected with the intention of better discerning the electrocatalytic response of the electrodes, without optimization of the experimental conditions.

3.3.2. Experimental

In the course of diclofenac removal by anodic treatment, three main electrochemical processes may occur simultaneously on the electrode surface: (i) the direct oxidation without mediation of $\cdot\text{OHs}$; (ii) the mediated oxidation involving the generation of $\cdot\text{OHs}$; and (iii) the OER. Thus, in order to provide a comprehensive picture of the electrocatalytic activity of the electrodes, these coupled processes were studied concurrently and separately. The first two reactions have been individually studied by CV and in-situ UV spectroelectrochemical measurements, respectively. Studies on the OER

were previously reported [31,32,36]. The complex reaction, diclofenac removal, was investigated by galvanostatic electrolysis. It is noteworthy to remark, then, that the electrochemical conditions used to better decouple the processes in CV and in-situ UV techniques were different and, therefore, did not try to be representative of those of the galvanostatic removal of diclofenac.

3.3.2.1. Electrode materials

Antimony and/or platinum doped tin oxide electrodes were prepared in our lab by conventional thermal decomposition of the salt precursors ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), SbCl_3 (Fluka) and H_2PtCl_6 (Aldrich) in acidified absolute ethanol (J.T. Baker) onto Ti substrate in the form of mesh or plate (INAGASA S.A.). The composition and nomenclature of the studied electrodes was $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}(x\%)$, with $\text{Sb} = 13 \text{ at}\%$ and $x = 3$ and $13 \text{ at}\%$ Pt (metal atomic composition); the $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ electrode without Pt has been also studied. Details on the preparation and physico-chemical properties of this type of electrodes can be found in the literature [31,34-38]. The Ti/Pt mesh (INAGASA S.A.) and BDD (Si/BDD, Adamant Technologies) plate electrodes were commercially supplied. Prior the electrochemical measurements, all the electrodes (plates or meshes) were submitted to a galvanostatic pre-treatment at 10 mA/cm^2 for 5 min to clean and stabilize the surface.

3.3.2.2. Electrochemical behavior towards diclofenac oxidation. Cyclic voltammetry

The electrocatalytic response of the different electrodes towards diclofenac oxidation was studied by cyclic voltammetry. Moreover, a polycrystalline Pt electrode with well-known electrochemical features, was used as model electrocatalyst to study the interaction of Pt with diclofenac. Prior usage, the surface of this electrode was thermally cleaned and subsequently protected from the laboratory atmosphere by a droplet of ultrapure water of $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ obtained from a Milli-Q[®] Advantage A10 water purification system (Merck Millipore).

The voltammetric measurements were performed in a conventional glass-made three-electrode cell by using a VSP Biologic potentiostat (Bio-logic Science Instruments). $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (Merck p.a.) solutions, without or with 200 ppm sodium diclofenac (Sigma-Aldrich, molecular weight 318.1 g/mol), were prepared with ultrapure water and used as

electrolyte. Since dissolved O₂ can affect the voltammetric response of the anodes, especially when containing Pt species, the solutions were degassed by N₂ bubbling for 20 min prior characterization. A Pt wire and an Ag/Ag/Cl⁻(3 M KCl) electrode immersed in the same solution were used as counter and reference electrodes, respectively. A constant scan rate of 50 mV s⁻¹ was used to record the cyclic voltammograms and the current densities were calculated by using the geometric area of the electrodes immersed in the electrolyte (2 cm² for all the electrodes, instead of 1 cm² for the BDD anode).

The voltammetric charge associated to diclofenac oxidation prior the OER (Q_{oxid}/Q_{blank}) was used in this work to quantitatively estimate the capability/affinity of the different anodes for the direct (non-[•]OH-mediated) oxidation of diclofenac [39]. This charge was calculated by integrating the positive current in the potential range where the signal in the presence of diclofenac overpasses that of the blank experiment without diclofenac (Q_{oxid}), and normalizing by the charge of the blank experiment (Q_{blank}), within the same potential range, to correct the contribution of a variant electrical double-layer (see details in the Figure S1 of the Anexo 1 (SI)).

3.3.2.3. Electrolysis runs

The capability of the different electrodes to electrochemically abate diclofenac was explored by using galvanostatic experiments in an undivided filter-press cell, with a plane electrode area of 20 cm², operated in batch recirculation. A volume of 200 cm³ of 200 ppm diclofenac + 0.5 M Na₂SO₄ aqueous solution was continuously pumped through the cell and a jacketed reservoir for temperature control at 298 K during the experiment. The aqueous solutions were made up with distilled water. The different electrodes in the form of expanded meshes and the BDD plate were used as anodes and a stainless steel (310 L) plate acted as cathode in all the experiments. A constant current of 1 A (current density = 50 mA cm⁻²) was applied for 5 h of electrolytic treatment and different aliquots were taken as a function of time to follow the extent diclofenac degradation. This current density value was arbitrarily chosen to get a meaningful comparative response of the electrodes within the 5h-experiments.

The concentration and transformation of diclofenac was monitored by UV-vis absorption spectroscopy (Jasco V-670 UV-vis-NIR spectrometer) over the wavelength range of 200-400 nm (see the calibration data in the Figure S2 of the Annex 1) and the total organic carbon (TOC) was measured in a TOC Analyser (Shimadzu). Moreover, the electrode potential of the anodes was followed by using an Ag/AgCl/3M KCl reference electrode externally connected with a luggin capillary. Respect to the electrolyte, no significant changes on the solution pH were identified during the electrolytic experiments (see section 3.3.), so pH monitoring or the use of a buffer were considered unnecessary.

The efficiency of the anodes for diclofenac oxidation (Eff_{Diclof} , in %) and TOC removal (Eff_{TOC} , in %) have been calculated according to the following equations:

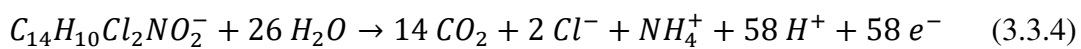
$$Eff_{Diclof} = \frac{[Diclof]_f - [Diclof]_0}{[Diclof]_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Eff_{TOC} = \frac{[TOC]_f - [TOC]_0}{[TOC]_0} \times 100 \quad (3.3.2)$$

where f and 0 refer to the final and initial concentrations, respectively, of diclofenac and TOC. The mineralization current efficiency (MCE , in %) at a given time (t , in s) was calculated by using the following equation:

$$MCE = \frac{n F V \Delta(TOC)}{m I t} \times 100 \quad (3.3.3)$$

where F is the Faraday constant (96485 C mol^{-1}), V is the solution volume (L), $\Delta(TOC)$ is the TOC decay at a given time ($[TOC]_t - [TOC]_0$, in g L^{-1}), m is the number of carbon atoms per molecule of diclofenac (14 C atoms), I is the applied current (A), and n is the number of electrons consumed for the mineralization of one molecule of diclofenac assuming the following reaction [25]:



3.3.2.4. Generation of hydroxyl radicals

The determination of the $\cdot\text{OH}$ s was carried out spectrophotometrically by means of the reaction with N,N-dimethyl-p-nitrosoaniline (RNO), used as radical scavenger, at constant potential [40,41]. The method is based on the direct relationship between the generation of the $\cdot\text{OH}$ radicals and the depletion of the RNO concentration (RNO bleaching), which can be followed by UV spectroscopy. To do that, a conventional UV cell was adapted to become a three-electrodes electrochemical cell for in-situ UV electrochemical degradation of RNO (Figure 3.3.1a). The counter electrode (CE) was a Pt wire and a wire of Ag acted as pseudo-reference electrode (RE), whereas the studied anodes were used as working electrode (WE) with a exposed geometric area of 2 cm^2 , instead for the BDD, working with 1 cm^2 . A calibration curve was made before the experimental series by following the dependence of the absorbance band at $\lambda = 440\text{ nm}$ of RNO with its concentration in a range of $2\text{-}50\ \mu\text{M}$ (see Figure S3 in the Annex 1).

Figure 3.3.1b depicts the experimental set-up used for the electrochemical measurements. Each WE was allocated into the electrochemical cell containing a $20\ \mu\text{M}$ RNO aqueous solution, and checking that the submerged electrodes do not block the pathway of the light beam. Then the cell was placed inside a UV-Vis-NIR JASCO V-670 spectrophotometer and connected to an Orignalys OrigaFlex500 Potentiostat-galvanostat. The external connecting wires were passed through the equipment dark chamber door without letting the external light to enter.

Before starting the electrochemical experiments, a UV spectrum was measured between 600 and 200 nm (labelled as 0 min) to check the initial conditions of the RNO solution, ruling out any potential degradation of this compound during the time stored. In this sense, if the starting band absorbance of the used RNO solution deployed more than 3% from the controlled expected one, a new solution was prepared to start the experiment.

Once checked, a chronoamperometric method was programmed to the potentiostat by the Origamaster software. A constant potential of 1.7 V (vs. Ag/AgCl/3M KCl) was settled to be applied for 2 hours, taking a UV spectrum every 2 minutes during the first 10 minutes, and thereafter every 10 minutes. This potential was selected because it is above (but not far from) the onset of the OER on the different Ti/SnO₂-Sb (without and with Pt)

and Ti/Pt anodes (see below Figure 3.3.2). Larger potentials could be detrimental for this experiment because of the promotion of the OER [42] and/or direct and over-oxidation of RNO. In the case of BDD, a higher constant potential of 2.4 V (vs. Ag/AgCl/3M KCl) was also tested. The resulting spectra were recorded in the PC by the Spectra Manager™ software. All the solutions used for calibration and electro-oxidation of RNO were prepared with ultrapure water. Moreover, additional experiments were performed also at constant current (from 5 to 50 mA/cm²) to confirm the trends found potentiostatically. Nevertheless, these experiments were necessarily performed ex-situ because of the constraints caused by strong bubbling in the in-situ set up.

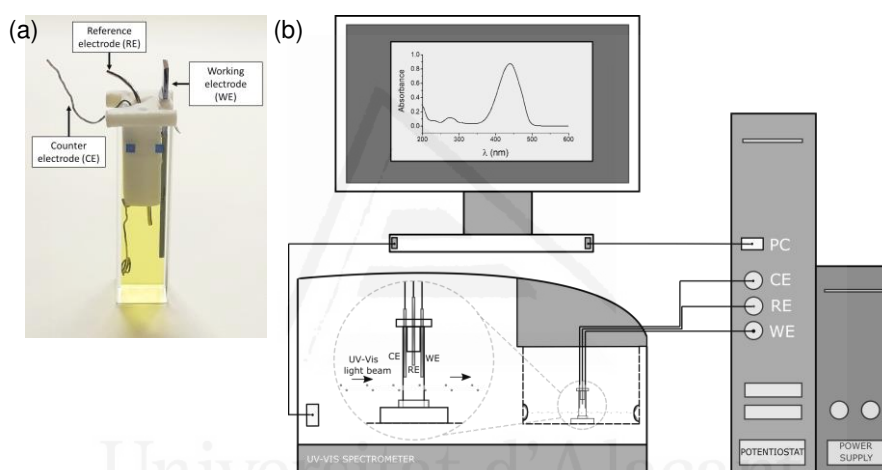


Figure 3.3.1 Scheme of (a) the electrochemical cell and (b) experimental set-up for the in-situ UV spectroelectrochemical measurements.

3.3.3. Results and Discussion

3.3.3.1. Cyclic Voltammetry

The electrochemical behavior of diclofenac on the different electrodes was studied by cyclic voltammetry. This analysis mainly encompassed the relatively low potentials prior (and therefore excluding) the OER, thus, it enabled to decouple and study diclofenac interaction and oxidation on the anode surface in the absence of •OHs.

Figure 3.3.2 compares the voltammetric responses of the studied electrodes in the absence and presence of diclofenac. Respect to commercial anodes, the negligible oxidation currents observed for Ti/Pt in the presence of diclofenac (Figure 3.3.2a), resulting in a normalized oxidation charge (Q_{oxid}/Q_{blank}) close to 1 (Table 3.3.1), was indicative of a poor catalytic response. However, two clear oxidation processes were discerned for BDD (Figure 3.3.2b). In agreement with literature, the first process at ca. 0.95 V may be associated to the direct electro-oxidation of diclofenac on the surface of BDD [23,43-46]; while the sharp current rise from 1.50 V, towards the potential range where the OER takes place (see the voltammogram of BDD anode in the blank electrolyte), might involve the $\cdot\text{OHs}$ -mediated oxidation of diclofenac. The calculated Q_{oxid}/Q_{blank} for these processes was remarkably high, ca. 21, entailing a superb activity for diclofenac oxidation.

For the Ti/SnO₂-Sb electrode without Pt (Figure 3.3.2c), an anodic current rise is observed above 0.5 V in the presence of diclofenac. Because it starts at ca. 1 V below the onset of the OER, this process may be attributed to the direct (non- $\cdot\text{OH}$ mediated) electro-oxidation of adsorbed and/or solution diclofenac. Such a direct oxidation has been also observed on other metal oxide anodes [47-49]. Moreover, the diclofenac oxidation current increased with the augment of Pt content in the Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes (Figures 3.3.2d and 3.3.2e). Thus, the normalized oxidation charge (Q_{oxid}/Q_{blank}) for the electrode without Pt (1.45) increased up to ca. 1.7 and 1.8 for the electrodes with 3 and 13 at.% Pt, respectively (Table 3.3.1).

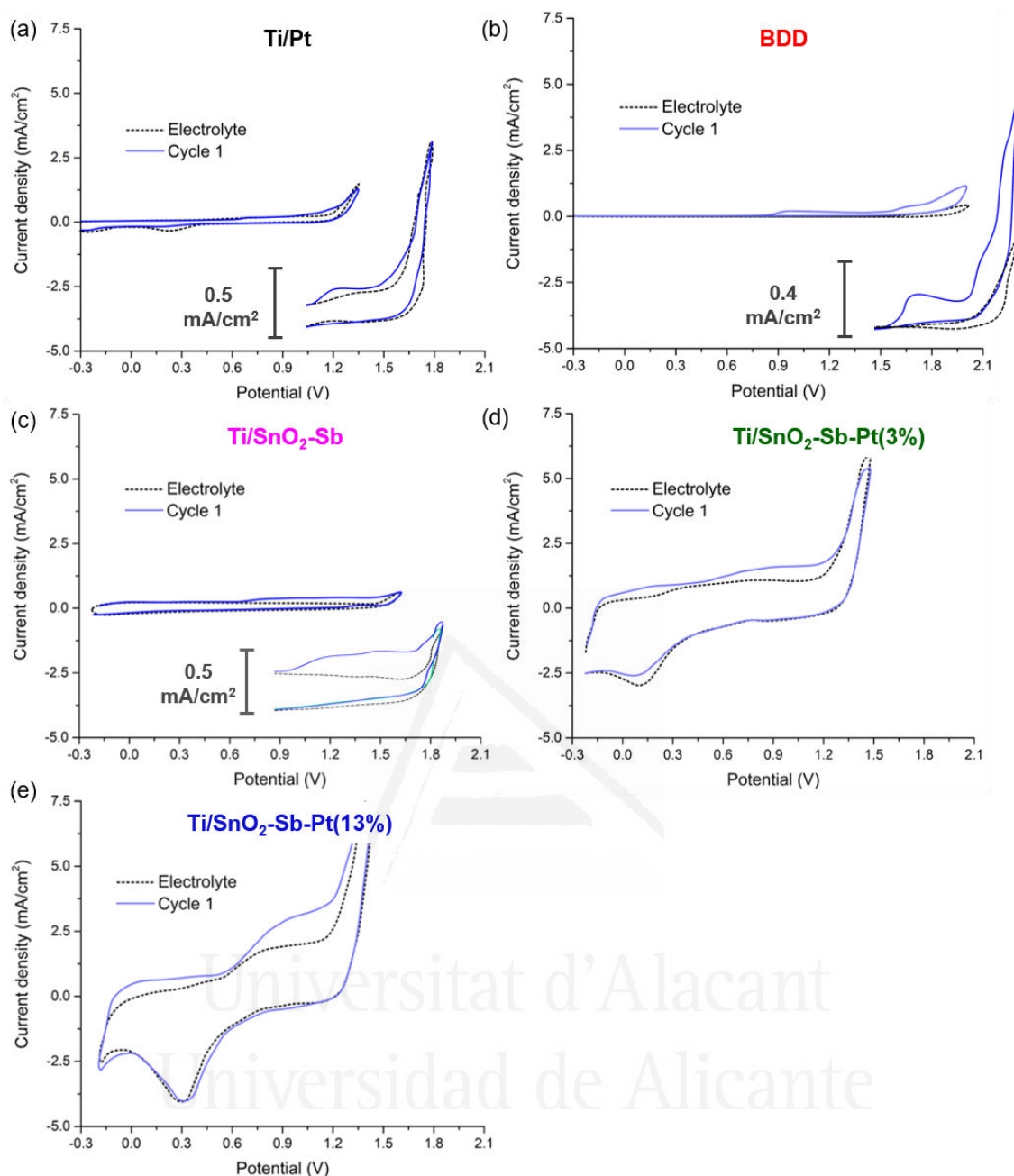


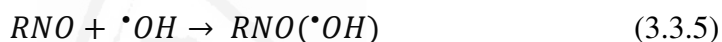
Figure 3.3.2. Cyclic voltammograms of (a) Ti/Pt and (b) BDD commercial anodes and those of (c-e) synthesized Ti/SnO₂-Sb-Pt(x) with x = 0 (c), 3 (d) and 13 (e) at. % Pt electrodes in the absence or presence of 200 ppm diclofenac. Electrolyte = 0.5 M Na₂SO₄. Reference electrode Ag/AgCl/3M KCl.

Given the remarkable activity observed by polycrystalline Pt (see Figure S4 in the SI), the obtained results are attributed to a significant interaction and oxidation activity of diclofenac on the Pt present in the Ti/SnO₂-Sb electrodes. Discrepancies with the case of Ti/Pt may be explained by the different properties of Pt in these electrodes, prepared by

completely distinct methods, which greatly affect the electrocatalytic activity of Pt catalysts [50] (see further discussion in the Annex 1).

3.3.3.2. Generation of hydroxyl radicals

The capability of the different electrodes to generate hydroxyl radicals was related to the kinetics of RNO bleaching followed by in-situ electrochemical UV spectroscopy. The evolution of current density during the potentiostatic experiments can be found in the SI (Figure S5). The absorbance at the wavelength of the maximum, i.e. the concentration of RNO, started to decrease after applying the constant potential of 1.7 V on all the different tested anodes (see as example the spectra of the different Ti/SnO₂-Sb anodes in Figures 3.3.3a-c, and those of the other electrodes in Figure S6 of the Annex 1), according of the following reaction:



The concentration of RNO at a given time ([RNO]) was then calculated with the calibration curve. It was observed that, in all cases, the variation of RNO concentration followed an exponential-like decay, so it was fitted to a pseudo-first order kinetics according to the expression:

$$\ln \frac{[RNO]}{[RNO]_0} = -k_{app} \cdot t \quad (3.3.6)$$

where $[RNO]_0$ and $[RNO]$ are the initial and time-dependent concentrations of RNO, and k_{app} refers to the apparent first-order rate constant for RNO concentration decay ($k_{app} = [\cdot OH] \cdot k$, assuming a constant “pseudo steady-state” concentration of $\cdot OH$ s during the measurements). Considering that (i) the reaction rate of RNO with $\cdot OH$ s is very fast (ca. $1.25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$); (ii) the bleaching of RNO is very selective to oxidation by $\cdot OH$ s; and (iii) the (direct) non- $\cdot OH$ -mediated oxidation of RNO may be negligible, as reported in previous works (see the references [17,40]); hence, the rate constant for RNO concentration (k_{app}) decay may approximate that for $\cdot OH$ s generation ($k_{app}(\cdot OH)$).

The logarithm of the normalized RNO concentration was plotted versus the reaction time (Figure 3.3.3d). As observed in the figure, in all cases the experimental data followed a straight trend with $R^2 > 0.99$, validating the proposed kinetic model [41,42]. The apparent rate constants for $\cdot\text{OH}$ s generation on the different anodes were deduced from the slope of these kinetic plots and are collected in Table 1, and the current densities passing through the different anodes follow the same trend (Figure S5 in Annex 1). As it can be observed, at 1.7 V the fastest generation of $\cdot\text{OH}$ s was observed on the Ti/SnO₂-Sb and BDD anodes with apparent rate constants of 0.0130 and 0.132 min⁻¹, respectively. These results agree with literature, which generally attributes a higher capability to produce $\cdot\text{OH}$ s to non-active anodes [17-20,23]. Nevertheless, it is worthy to mention that the geometric area of the BDD was the half that of the Ti/SnO₂-Sb. Moreover, it can be inferred that 1.7 V, the potential used for comparison, is not a too high potential for BDD. Thus, a spectroelectrochemical test of BDD carried out at 2.4 V (vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3M)) showed that the rate constant considerably increased to 0.0161 min⁻¹ (Table 3.3.1). On the contrary, Ti/Pt exhibited the slowest rate for $\cdot\text{OH}$ generation (Table 1) [51]. This result is in line with the comparatively poorer performance of this anode to electro-oxidize refractory organics [17,20].

The incorporation of Pt into the SnO₂-Sb anode decreases the rate constants for $\cdot\text{OH}$ generation (Table 3.3.1). This is a new interesting result that cannot be expected from the literature, since Pt doping was found to thermodynamically and kinetically promote the OER [35,36], and the electrocatalytic activity towards organics oxidation [33-35]. Considering the mechanism proposed by Comninellis et al. [17], which regards the $\cdot\text{OH}$ s as reaction intermediates for both the OER and organic oxidation, and the changes on k_{app} observed in this work, it is hypothesized that the presence of Pt may alter (weaken) the physisorption strength of $\cdot\text{OH}$ s (reduce the potential needed) to form O₂ or react with organic molecules, but not the rate of $\cdot\text{OH}$ formation (water discharge). In other words, the promotion and acceleration of OER and/or organic oxidation induced by Pt may come from destabilization of surface- $\cdot\text{OH}$ s, instead of a faster $\cdot\text{OH}$ s generation. This agrees with the true electrocatalytic effects observed for Pt doping on the OER and phenol electro-oxidation [35].

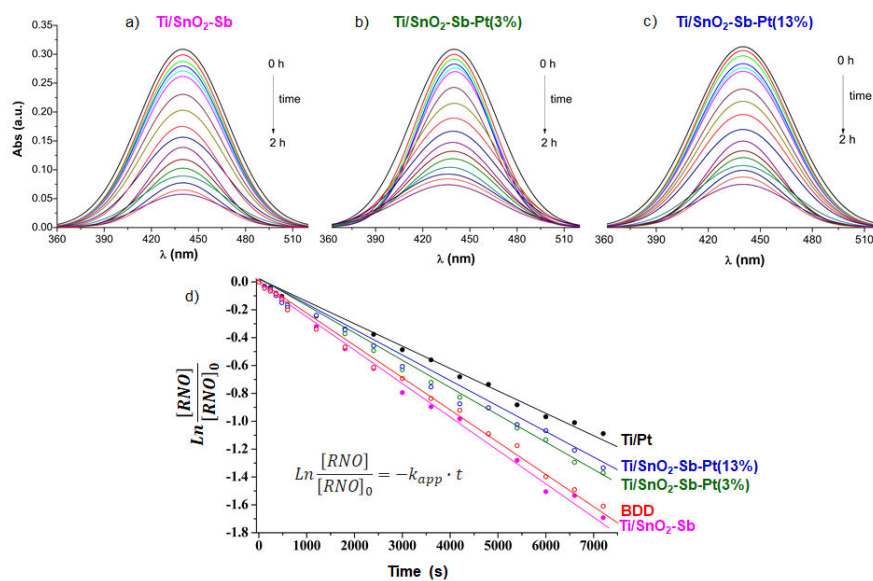


Figure 3.3.3. (a-c) UV absorption spectra of aqueous RNO ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) obtained at 5 min intervals during 2 h potentiostatic electrolysis with different SnO₂-Sb anodes at 1.7 V (vs. Ag/AgCl/3M KCl); and (d) the pseudo-first order kinetics (linear plots) of RNO degradation for determination of the apparent rate constant (k_{app}) for $\cdot\text{OHs}$ generation on the different anodes.

The found trend in $\cdot\text{OHs}$ generation rate over the different anodes was confirmed by carrying the experiments at different constant current densities, observing larger differences in reaction rates at higher current densities (figures not shown). Nevertheless, these experiments did not enable to calculate accurate rate constants because of a promoted OER [42].

3.3.3.3. Electrolysis performance

Finally, the response of the different electrodes to electro-oxidize diclofenac was also tested under galvanostatic conditions in a flow electrochemical filter-press cell. The diclofenac concentration was followed by UV spectroscopy. Figure 3.3.4 depicts the evolution of the diclofenac absorption band centered at 275 nm during the electrolytic experiments with the different electrodes.

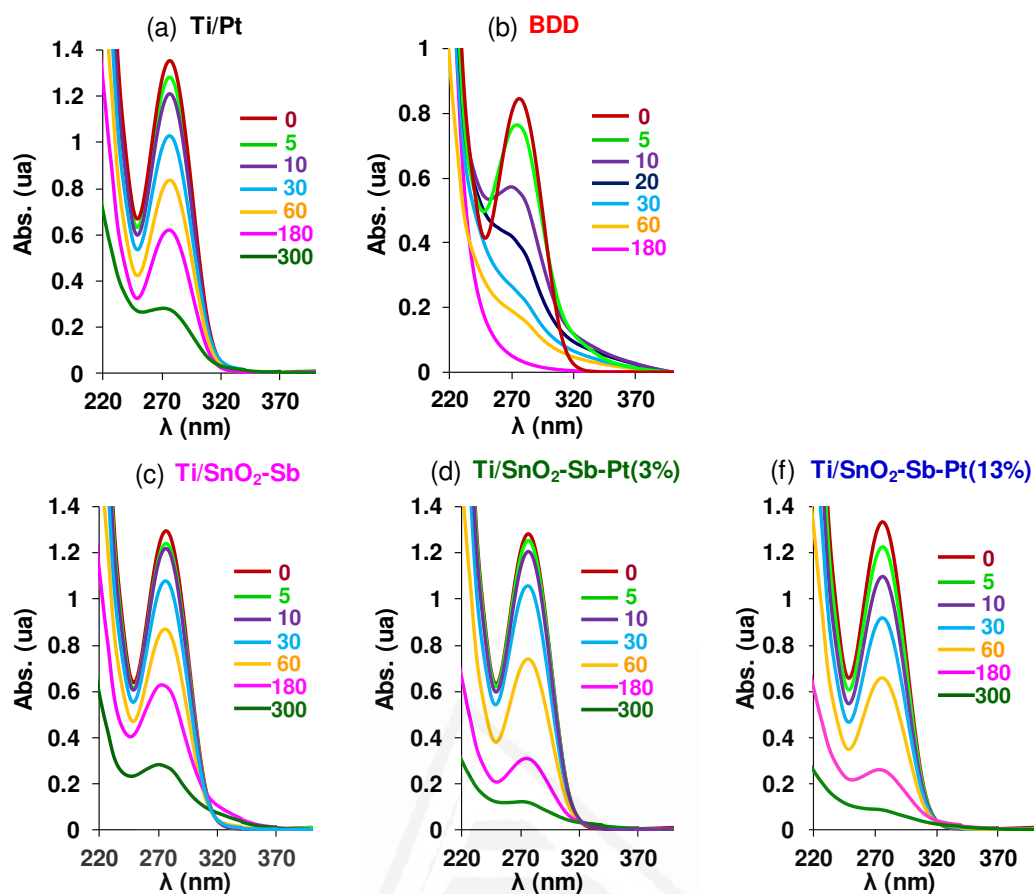


Figure 3.3.4. Evolution of diclofenac UV spectrum with time during the galvanostatic oxidation of a 200 ppm sodium diclofenac + 0.5 M Na₂SO₄ aqueous solution with different anodes. $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.

In all cases, it is observed that the absorption band progressively decreases with time, without any shift of its position. Considering the strong effect of pH on the wavelength of the maximum absorption of diclofenac in UV spectra, this experimental fact may be indicative of non-significant changes on pH during electrolysis. Thus, while the anodic processes generate protons the cathodic ones produce base, so that the bulk pH remain neutral. Nevertheless, the oxidation of diclofenac might occur in an acid local environment, the local pH depending on the current density. Moreover, other bands are not formed during the course of the electrolysis, indicating that the generated by-products from diclofenac oxidation do not seem to interfere the UV analysis of diclofenac.

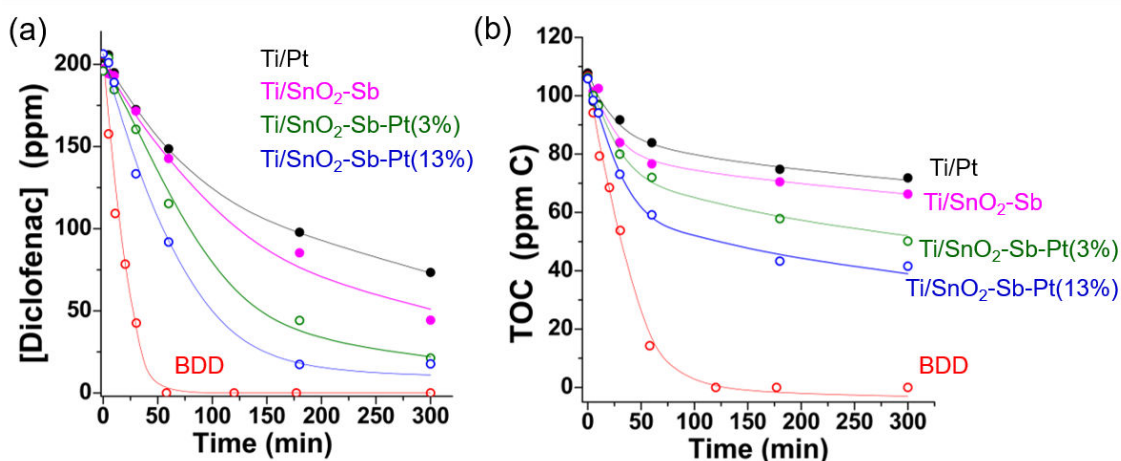


Figure 3.3.5. Evolution of the (a) diclofenac concentration (from UV) and (b) COT with time for the different anodes during the galvanostatic treatment at 50 mA cm^{-2} . Electrolyte = 200 ppm diclofenac + 0.5 M Na_2SO_4 .

Figure 3.3.5a represents the calculated diclofenac concentration versus electrolysis time. The generally observed decay in diclofenac concentration pointed out that all the tested electrodes were effective to electro-oxidize diclofenac. Furthermore, the parallel decrease in TOC (Figure 3.3.5b), together with negligible variations in the total inorganic carbon, revealed that all the anodes can also mineralize this compound. The efficiencies for diclofenac oxidation and TOC removals were determined from the initial and final diclofenac and TOC concentrations, respectively, and are listed in Table 3.3.1. In addition, Table 3.3.1 also collects the calculated values for the mineralization current efficiency (MCE). These values did not exceed 10 % even for the most effective BDD anode. Nevertheless, it is important to remark that the optimization of neither the electrochemical variables nor current efficiencies was attempted in this work.

Respect to the concentration decays, they first followed a linear trend and became exponential after ca. 1 h of experiment. These regimes were initially envisioned by the kinetic model of Comninellis et al. [18,20,44,45] for the electrochemical combustion of organics on ideally non-active BDD and observed also for the electro-oxidation of phenol on different metal oxides including Pt-doped $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ [34]. Details of the model applied for BDD and its derivation for non-ideal non-active electrodes can be found in these last references. Then, the concentration decays during the first hour of experiments were fitted to a pseudo zero-order kinetics:

$$[\text{Diclof}] = [\text{Diclof}]_0 - k_o t \quad (3.3.7)$$

and

$$TOC = TOC_0 - k'_0 t \quad (3.3.8)$$

while the data within 1-5 h of experiments were fitted to a pseudo first-order kinetics:

$$[Diclof] = [Diclof]_0 \beta \exp \left(-k_1 t + \frac{1-\beta}{\beta} \right) \quad (3.3.9)$$

and

$$TOC = TOC_0 \beta \exp \left(-k'_1 t + \frac{1-\beta}{\beta} \right) \quad (3.3.10)$$

where $[Diclof]_0$ and $[Diclof]$ are the initial and time-dependent concentrations of diclofenac; k_0 and k_1 correspond to the zero-order and first-order rate constants for diclofenac oxidation; TOC and TOC_0 are the initial and time-dependent TOCs; k'_0 and k'_1 refer to the zero-order and first-order rate constants for TOC removal; and β is a dimensionless parameter depending on the applied and limiting current densities and the initial current efficiency, and reflects the condition at which the change from pseudo-zero to pseudo-first order regime occurs [34]. The plots of $[Diclof]$ or $\ln[Diclof]$ versus time were successfully fitted into straight lines with $R^2 > 0.99$ for all the studied anodes, thus, validating the application of the kinetic models. The rate constants were calculated from the slopes of these linear fittings and collected in Table 3.3.1.

Figure 3.3.5 shows that, as expected, BDD was the best anode to oxidize and mineralize diclofenac. This electrode reduced 100 % of diclofenac and 87 % of TOC in only 1 h, and enabled to reduce 100 % TOC in less than 3 h. These results agree with the extraordinary performance shown by this electrode to mineralize several organic pollutants [23-26,43-46]. Although it has been proved that it can directly oxidize diclofenac (section 3.3.3.1), the superior performance of BDD during electrolysis is mainly attributed to its facility to rapidly generate a large amount of highly oxidizing \cdot OHs (section 3.3.3.2). In fact, the high potential of BDD during the electrolysis (+3.7 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3.5 M), average, see Table S1 in Annex 1) may guarantee the generation of an enormous amount \cdot OHs for such a fast diclofenac electro-oxidation. Accordingly, the calculated rate constants for diclofenac oxidation and mineralization were remarkably higher compared to the other

electrodes tested (Table 3.3.1). By contrast, Ti/Pt oxidized the 70 % of diclofenac and eliminated the 33 % of TOC in 5 h, presenting the slowest reaction kinetics (Table 3.3.1) and, overall, the worst performance among the studied anodes. This is in line with the poor activity of this anode for diclofenac oxidation observed by cyclic voltammetry and the slowest kinetics for producing $\cdot\text{OH}$ s (Table 3.3.1). It can be inferred, then, that this electrode working at +2.6 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M) (average) promoted the OER during the electrolytic experiment.

Regarding the SnO₂-Sb anodes, the performance of the SnO₂-Sb without Pt was found better than that of Ti/Pt. The faster reaction kinetics on this anode (Table 3.3.1) resulted in 83 % of diclofenac oxidation and ca. 40 % of TOC removal after 5 h treatment. This better response can be assigned to the faster formation of $\cdot\text{OH}$ s (Table 3.3.1) and/or their higher oxidizing power when they are produced on this non-active material (working at 2.65 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M)).

Table 3.3.1. Effect of the anode on the voltammetric oxidation charge ($Q_{\text{oxid}}/Q_{\text{blank}}$); apparent rate constant for $\cdot\text{OH}$ generation ($k_{\text{app}}(\cdot\text{OH})$) at 1.7 V (vs. Ag/AgCl/3M KCl); pseudo zero-order and first-order rate constants and 5 h-removal efficiencies for diclofenac oxidation (k_0, k_1) and TOC removal (k'_0, k'_1); and the mineralization current efficiency (MCE) at 2 h, in 0.5 M Na₂SO₄.

Electrode	CV	$\cdot\text{OH}$ s	Diclofenac oxidation (UV)				TOC removal		
	$Q_{\text{oxid}}/Q_{\text{blank}}$	$k_{\text{app}}(\cdot\text{OH})$ (min ⁻¹)	Eff_{Diclof} (%)	$10^3 k_0$ (mol m ⁻³ s ⁻¹)	$10^5 k_1$ (s ⁻¹)	Eff_{TOC} (%)	$10^4 k'_0$ (mol m ⁻³ s ⁻¹)	$10^5 k'_1$ (s ⁻¹)	MCE (%)
Ti/Pt	1.05	0.0088	70	5.34	6.12	33	8.49	1.00	2.7
BDD	20.8	0.0132/ 0.0161 ^a	100 ^b	41.2	80.9	100	25.56	71.40	9.9
Ti/SnO ₂ - Sb	1.45	0.0130	83	5.44	9.36	38	10.41	0.95	3.1
Ti/SnO ₂ - Sb- Pt(3%)	1.72	0.0113	90	7.29	11.7	53	12.32	1.96	4.0
Ti/SnO ₂ - Sb- Pt(13%)	1.76	0.0110	91	10.2	12.7	61	15.82	2.51	5.1

Figure 3.3.5 demonstrates that the introduction of Pt improves the electro-oxidative response of the Ti/SnO₂-Sb anode under galvanostatic conditions. Thus, with the introduction of 3 and 13 at.% Pt, the diclofenac oxidation efficiency increases up to 89 and 91 %, respectively, and that for TOC removal reaches relatively high values of ca. 53 and 61 %, respectively. Similar trends were found for the values of the mineralization current efficiencies for the different anodes (for example, see those calculated at 2 h provided in Table 3.3.1), remarking the intermediate performance of Ti/SnO₂-Sb-Pt anodes between those of expensive commercial anodes.

The effect of Pt on the electrocatalytic response of Ti/SnO₂-Sb anodes found for diclofenac oxidation has many similarities with that previously observed for phenol [33-35]. Independently of the electrolyte, in both cases Pt improves the direct (non-[•]OHs-mediated) oxidation of the pollutant prior OER and the pollutant removal by galvanostatic treatment, at least up to 3 % Pt. However, important differences can be found too, especially for galvanostatic treatments. First, in H₂SO₄ the electrode with the highest amount of Pt (Ti/SnO₂-Sb-Pt (13%)) showed the lowest activity for phenol oxidation and mineralization [33], but it is the best one for the case of diclofenac in Na₂SO₄ (Fig. 3.3.5).

Second, phenol and diclofenac in basic [34] and neutral medium (Figure 3.3.5), respectively, have exhibited a change from pseudo-zero to pseudo-first order kinetics, while phenol in acid electrolyte showed a first-order regime during the whole electrolytic treatment, even for initial concentrations as high as 1000 ppm [33]. These varying results and effects may be explained by the relative contribution of the different processes involved, such as the pollutant-surface interaction/oxidation and the [•]OH generation, at which the structure of the pollutant and the pH of the medium may play a relevant role.

To explain the influence of Pt on the electro-oxidation of phenol in alkaline conditions, the specific adsorption of phenolate ions on Pt/PtO_x was proposed to facilitate their reaction with highly oxidizing [•]OHs formed on the SnO₂-Sb matrix [35]. However, the distinct rate for [•]OHs generation was not studied. Interestingly, the present work demonstrates that Pt incorporation slows down the rate for [•]OHs generation in neutral medium (Table 3.3.1). Then, the better response of these electrodes for diclofenac removal can be attributed to the promoted interaction of diclofenac with surface Pt species

(observed by cyclic voltammetry, section 3.3.3.1), which could be even stronger than that with phenolate. In fact, previous studies on the electrochemical behavior of organic acids on Pt surfaces demonstrated a strong interaction and/or adsorption of these molecules through their carboxylic group [52,53]. Hence, it is hypothesized that the superior performance of Pt-doped SnO₂-Sb anodes towards diclofenac oxidation may be due to a strong interaction of diclofenac with Pt facilitated by the carboxylic group in this pollutant. Nevertheless, it is noteworthy to remark that all these hypotheses are based on the observation of voltammetric experiments and/or indirectly deduced from performance parameters, so that the use of additional or coupled powerful techniques are necessary to provide stronger evidence.

3.3.4 Conclusions

The voltammetric and galvanostatic study presented in this work demonstrates that Ti/SnO₂-Sb anodes, with or without Pt, can efficiently oxidize and mineralize diclofenac. The good performance of these electrodes has been voltammetrically observed at potentials below the OER, where they can directly oxidize diclofenac, as well as at high potentials during electrolysis experiments, where the oxidation is mainly mediated by hydroxyl radicals concurrently to the OER.

The calculated voltammetric oxidation charges, and the efficiencies and rate constants for diclofenac oxidation and TOC removal indicate that the incorporation of small amounts of Pt (3-13 at.%) remarkably enhances the performance of Ti/SnO₂-Sb anodes for diclofenac abatement (apart from other benefits, such as an enhanced service life [31,32]). Interestingly, this electrocatalytic effect on diclofenac removal is observed even though the Pt doping partly hinders the generation of [•]OHs, what supposes a completely new finding that contradicts what would be expected from the literature. From the observed strong interaction and good oxidation activity of diclofenac on polycrystalline Pt, the enhanced response of Pt-doped Ti/SnO₂-Sb anodes is assigned to an effective Pt-diclofenac interaction that may promote its oxidation directly and/or with the electrogenerated [•]OHs.

Comparisons with commercial anodes under similar experimental conditions show that the performance of the Ti/SnO₂-Sb anodes lies in between those of Ti/Pt and BDD. The obtained results, hence, enable to propose Pt-doped Ti/SnO₂-Sb anodes as potential cheaper alternatives to BDD for the elimination of pharmaceuticals in wastewater.

3.3.5 References

- [1] R. Altman, B. Bosch, K. Brune, P. Patrignani, C. Young. Advances in NSAID development: evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology. *Drugs* 75 (2015) 859-877.
- [2] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo. D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *J. Hydrology* 389 (2010) 416-428.
- [3] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W.J. Cooper, W. Song. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Res.* 47 (2013) 1909-1918.
- [4] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202-1211.
- [5] J.H. Al-Rifai, C.L. Gabelish, A.I. Schafer. Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69 (2007) 803-815.
- [6] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, M. Spiteller. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. *Sci. Total Environ.* 405 (2008) 310-316.
- [7] H.-R. Buser, T. Poiger, M.D. Muller. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3449-3456.
- [8] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.R. Köhler, J. Schwaiger. Toxic effects of the non-steroidal antiinflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 151-166.
- [9] W.C. Maddrey. Clinical Manifestations and Management of Drug-Induced Liver Diseases, in *Drug-Induced Liver Disease (Third Edition)* 2013, pp. 229-240.

- [10] H. Krum, G. Swergold, A. Gammaitoni, P.M. Peloso, S.S. Smugar, S.P. Curtis, D.C. Brater, H. Wang, A. Kaur, L. Laine, M.R. Weir, C.P. Cannon. Blood pressure and cardiovascular outcomes in patients taking nonsteroidal antiinflammatory drugs. *Cardiovasc Ther.* 30 (2012) 342-350.
- [11] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A. A. Khan,. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427 (2004) 630-633.
- [12] B. Silva, F. Costa, I.C. Neves, T. Tavares. *Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability.*
- [13] T. Heberer. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (2002) 5-17.
- [14] X. Yang, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singer, Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant, *Water Res.* 45 (2011) 5218-5228
- [15] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.A. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93 (2013) 1268-1287
- [16] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323 (2017) 361-380
- [17] Ch. Comninellis. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1857-1862.
- [18] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 25 (2006) 1324-1340.
- [19] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569.
- [20] A. Kapałka, G. Fóti, Ch. Comninellis. Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment, in: Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, 2010, pp. 1-23.
- [21] I. Sirés, E. Brillas. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* 45 (2012) 212-229.
- [22] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, Academic Press Inc., San Diego, 1997.

- [23] A. Kapałka, G. Fóti, and C. Comninellis. The importance of electrode material in environmental electrochemistry: formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2018-2023.
- [24] X. Zhao, Y. Hou, H. Liu, Z. Qiang, J. Qu. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4172-4179.
- [25] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias, Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 79 (2010) 605-612.
- [26] M.D. Vedenyapina, D.A. Borisova, K.-H. Rosenwinkel, D. Weichgrebe, P. Stopp, A.A. Vedenyapin. Kinetics and Mechanism of the Deep Electrochemical Oxidation of Sodium Diclofenac on a Boron-Doped Diamond. *Russian J. Phys. Chem. A* 87 (2013) 1393–1396.
- [27] Z. Ji, T. Liu, H. Tian. Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 7807-7816.
- [28] F.W. Sifuna, F. Orata, V. Okello, S. Jemutai-Kimosop. Comparative studies in electrochemical degradation of sulfamethoxazole and diclofenac in water by using various electrodes and phosphate and sulfate supporting electrolytes. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 51 (2016) 954-961.
- [29] C. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108–112
- [30] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 99-104.
- [31] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5036- 5043.
- [32] R. Berenguer, J.M. Sieben, C. Quijada, E. Morallón. Pt- and Ru-Doped SnO₂-Sb Anodes with High Stability in Alkaline Medium. *ACS Appl. Mater. Interf.* 6 (2014) 22778-22789.
- [33] F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez. Evaluation of the Electrocatalytic Activity of Antimony-Doped Tin Dioxide Anodes toward the Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) B421.
- [34] R. Berenguer, J.M. Sieben, C. Quijada, E. Morallón. Electrocatalytic degradation of phenol on Pt- and Ru-doped Ti/SnO₂-Sb anodes in an alkaline medium. *Appl. Catal. B: Environ.* 199 (2016) 394-404.
- [35] R. Berenguer, C. Quijada, E. Morallón. The Nature of the Electro-Oxidative Catalytic Response of Mixed Metal Oxides: Pt- and Ru-Doped SnO₂ Anodes. *ChemElectroChem* 6 (2019) 1-14.

- [36] R. Berenguer, C. Quijada, E. Morallón. Electrochemical Characterization of SnO₂ Electrodes Doped with Ru and Pt. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5230-5238.
- [37] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, A. Benedetti, H. Yamashita, J.L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 2. XRD and EXAFS Characterization *J. Phys. Chem. B* 104 (2004) 5044-5050.
- [38] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, S. Barison, S. Daolio, J.L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. 3. XPS and SIMS Characterization. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15976-15981.
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 2001.
- [40] M.O. Pacheco-Álvarez, O.M. Rodríguez-Narváez, K. Wrobel, R. Navarro-Mendoza, J.L. Nava-Montes de Oca, J.M Peralta-Hernández. Improvement of the Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/BDD Composite Electrode to Promote Electrochemical and Photoelectro-Oxidation Processes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 11549-11567.
- [41] Z.G. Aguilar, O. Coreño, M. Salazar, I. Sirés, E. Brillas, J.L. Nava. Ti|Ir-Sn-Sb oxide anode: Service life and role of the acid sites content during water oxidation to hydroxyl radicals. *J. Electroanal. Chem.*, 820 (2018) 82-88.
- [42] M.I. León, Z.G. Aguilar, J.L. Nava. Electrochemical combustion of indigo at ternary oxide coated titanium anodes. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 4 (2014) 247-258.
- [43] P. Cañizares, F. Martínez, M. Díaz, J. García-Gómez, M.A. Rodrigo, Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes. *Water Res.* 39 (2005) 2687-2703.
- [44] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, Ch. Comninellis, Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D60-D64.
- [45] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206-214.
- [46] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, Ch. Comninellis. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79-D83.
- [47] O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, G. Filardo. Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂-Ta₂O₅ (DSA-O₂) anode. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1210-1217.
- [48] O. Scialdone. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6140-6147.

- [49] O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, G. Silvestri. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. *Water Res.* 43 (2009) 2260–2272.
- [50] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*. John Wiley & Sons (2009).
- [51] Ch. Comninellis, C. Pulgarin. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 703-708.
- [52] F. Huerta, E. Morallón, F. Cases, A. Rodes, J.L. Vázquez, A. Aldaz. Electrochemical behaviour of amino acids on Pt(h,k,l): a voltammetric and in situ FTIR study. Part 1. Glycine on Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 179-185.
- [53] F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez. Electrochemical Behaviour of Benzoic Acid on Platinum and Gold Electrodes. *Langmuir* 19 (2003) 10241-10246.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Annex 1

Generation of Hydroxyl Radicals and Electro-oxidation of Diclofenac on Pt-doped SnO₂-Sb electrodes

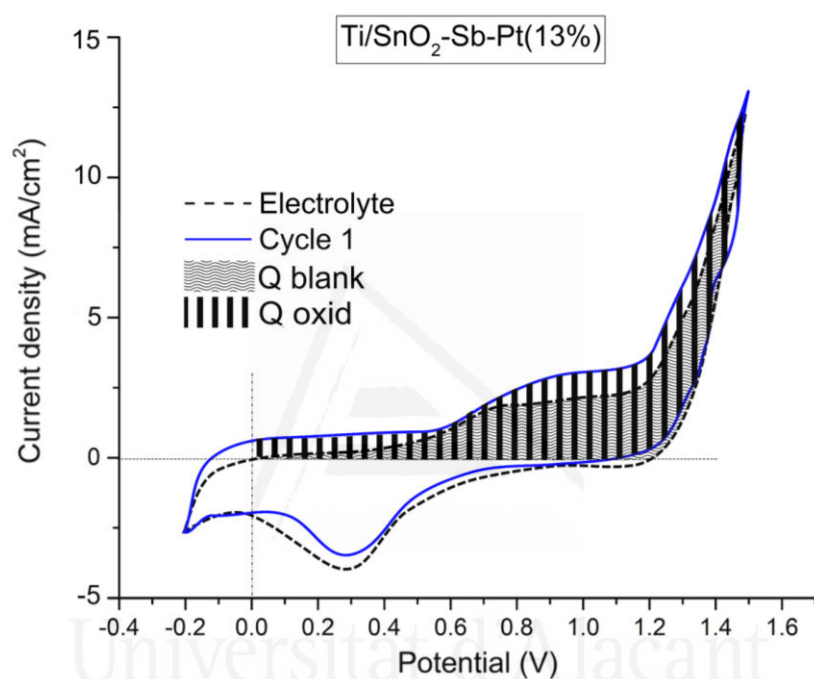


Figure S1. Voltammetric areas integrated for the calculation of the charge associated to diclofenac oxidation prior the OER (Q_{oxid}/Q_{blank}). Example for the Ti/SnO₂-Sb-Pt(13%) anode.

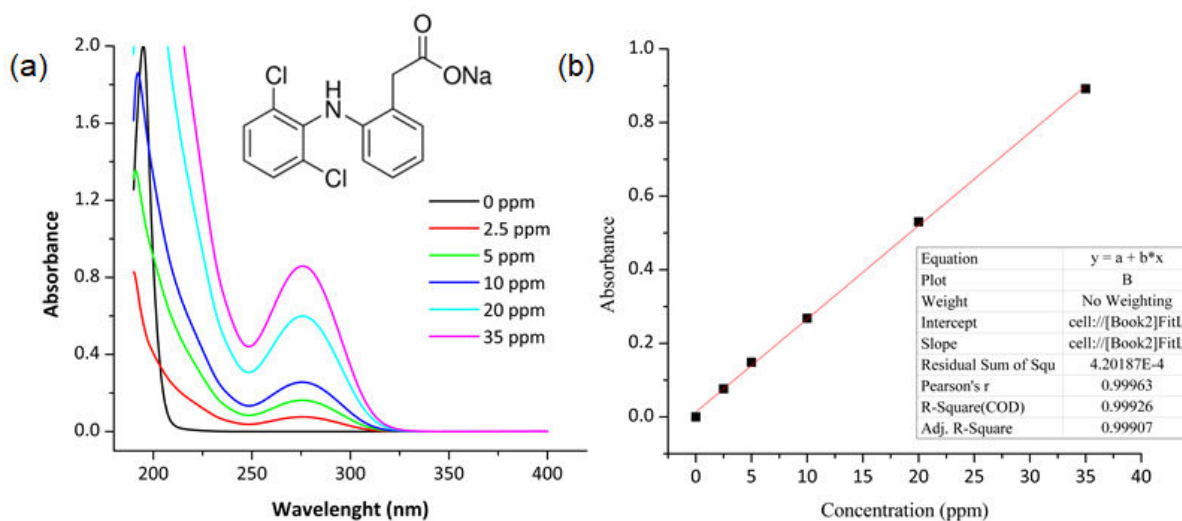


Figure S2. (a) UV spectra of 0.5 M Na₂SO₄ aqueous solutions with different sodium diclofenac concentrations; and (b) the calibration curve for spectroscopic determination of diclofenac.

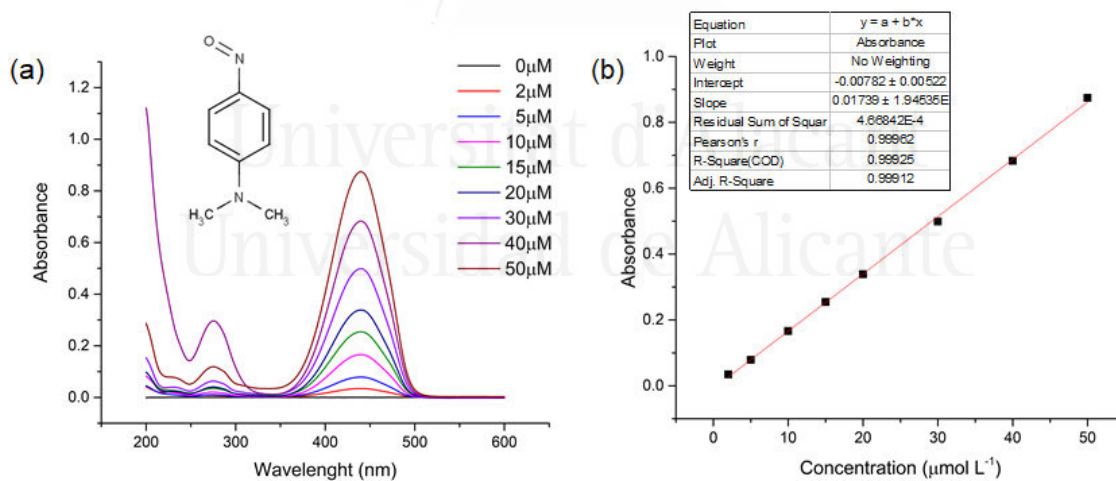


Figure S3. (a) UV spectra of differently concentrated RNO solutions; and the (b) calibration curve for spectroscopic determination of RNO.

Electrochemical behavior of diclofenac on polycrystalline Pt studied by cyclic voltammetry

Figure S4 shows the response of a polycrystalline Pt electrode, used as model reference material, in the absence and presence of diclofenac. In the absence of diclofenac (black dash line), the voltammogram presents the characteristic hydrogen adsorption-desorption and reduction-oxidation peaks (H_a, H_d) as well as the Pt surface oxidation-reduction ($Pt_{ox}, PtOx_{red}$) processes [1].

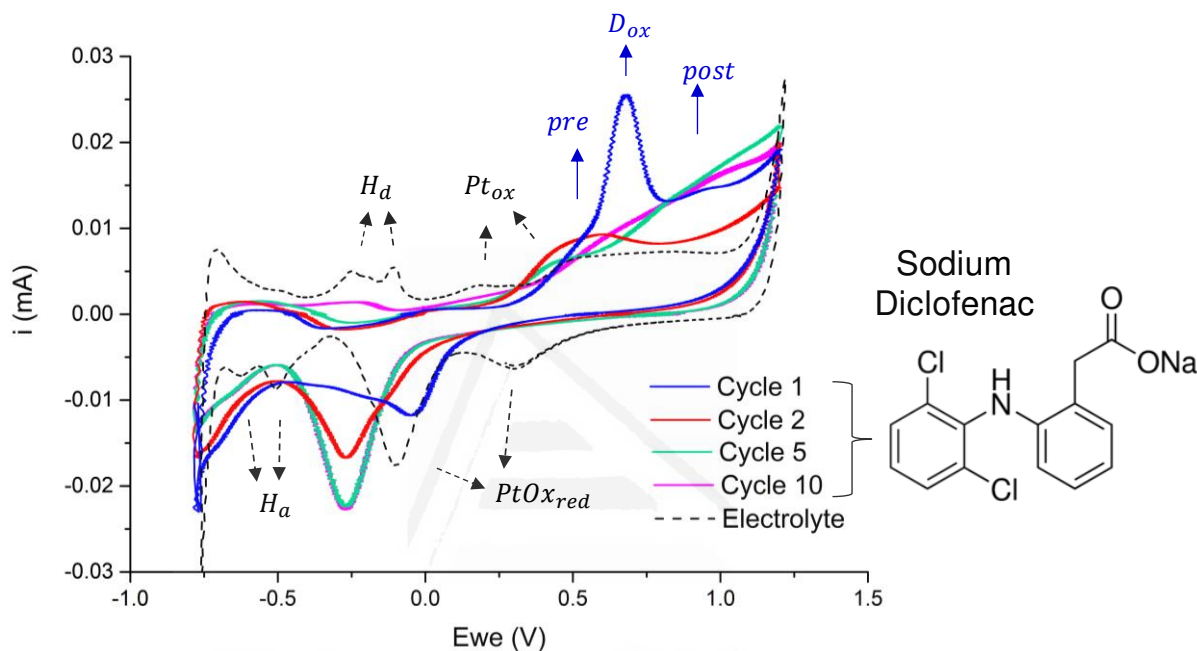


Figure S4. Successive cyclic voltammograms of a polycrystalline Pt electrode in 200 ppm diclofenac + 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution. Scan rate = 50 mV s^{-1} . Reference electrode Ag/AgCl/3M KCl.

In the presence of diclofenac (blue rigid line), however, the electrode shows a reduced current and no oxidation processes during the first forward cycle from -0.8 to 0.25 V. This suggests the adsorption of diclofenac on the Pt surface within this potential range. From 0.25 V, the anodic current rises and a defined oxidation peak (D_{ox}) centred at 0.68 V is clearly observed in the first cycle. Moreover, the overlapped processes before and after the peak (*pre* and *post*, respectively) are indicative of other concurrent oxidation processes. These processes are assigned to the non- $\cdot\text{OH}$ -mediated oxidation of adsorbed and/or solution diclofenac and derived oxidation by-products on Pt and/or PtOx surfaces.

During the reverse cathodic scan, the peaks attributed to reduction of surface PtOx species, centred at 0.32 V and -0.11 V, are remarkably affected, and only one cathodic peak of intermediate intensity and potential (at ca. -0.05 V) is observed. Similar effects were found with other organic compounds [2]. These effects may be assigned to changes in the pH (acidification), in the proximity of the electrode surface, during the positive scan as a consequence of the OER. This local acidity might also promote diclofenac protonation, affecting the chemistry of electroactive species. Nevertheless, this local acidification may be partly compensated by cathodic processes (hydrogen evolution reaction) during the reverse scan. On the one hand, these voltammetric changes could also indicate that the oxidation of surface Pt to PtOx during the forward cycle is influenced by concurrent diclofenac oxidation, and/or that the oxidation products cause an effect on the reduction process. In this sense, a progressive change on the electrochemical response of the Pt electrode was observed during the second and successive cycles (red and green rigid lines).

Particularly, the anodic peak at 0.68 V practically disappears in the 2nd cycle; the pre-oxidation process becomes important in the 2nd and subsequently vanishes upon cycling; and the relative intensity of the post-oxidation processes between 0.90 and 1.20 V increases. Moreover, the cathodic peak further shifts to -0.26 V and its intensity progressively increases with the number of cycles. All these observations reflected a significant interaction and effective oxidation of diclofenac and by-products on Pt, making it a promising dopant for diclofenac oxidation.

Differences in the electrocatalytic activity of the distinct Pt electrodes studied in this work

This work shows the electrochemical response of three different types of electrodes involving or containing Pt, namely Pt-doped Ti/SnO₂-Sb anodes (target) and polycrystalline Pt and Ti/Pt (for comparison purposes), and they exhibit quite different response towards diclofenac oxidation. This is quite normal and expected, since it is well known that the electrocatalytic activity of Pt catalysts is very sensitive to many factors, highlighting surface cleanliness, defects and arrangement of Pt atoms; Pt crystalline planes; dimensions and morphology of Pt phases; dispersion and surface area, etc. [3-5]. All these characteristics of Pt are mainly determined by the nature of the precursor and the preparation and pre-treatment methods.

Accordingly, these electrodes have no similarity in response because they have been prepared and pre-treated by different methods:

- As explained in the experimental section, for the polycrystalline Pt electrode “Prior usage, the surface of this electrode was thermally annealed and cleaned and subsequently protected from the laboratory atmosphere by a droplet of ultrapure water ...” This thermal treatment is achieved by a blue flame at very high temperatures, enabling to obtain a completely clean Pt surface with a characteristic surface atoms arrangement. Such a clean electrode presents a highly active and easily reproducible electrochemical response that makes it a model electrocatalyst for fundamental studies.

- On the contrary, the Ti/Pt electrode is a commercial product prepared by electrochemical deposition of a thin film of Pt onto a Ti substrate. This constitutes the feasible Pt electrode for practical application and cannot be thermally cleaned or annealed by using the previous method, since the high-temperature flame would make Pt to react with Ti support. Instead, this electrode is cleaned electrochemically (see details in the experimental section), so that its different cleaning degree and/or atomic surface arrangement may make this electrode considerably less active than polycrystalline Pt.

- Finally, the physico-chemical properties of Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes, prepared by thermal decomposition of proper metallic salt precursors, have been reported in previous papers [6-10]. Briefly, in these electrodes Pt/PtO_x nano-/submicron domains are uniformly spread out over a matrix of SnO₂-Sb. Although both electrodes are cleaned by a similar electrochemical pre-treatment, the distinct structure of Pt phase in the form of small particles surrounded by such an effective matrix for [•]OH generation may be responsible of the higher activity of Pt-doped Ti/SnO₂-Sb electrodes compared to Ti-supported bulk Pt films in Ti/Pt.

Table S1. Electrode potential of the different anodes and cell voltage reached during the 5h-galvanostatic oxidation of diclofenac at 50 mA cm⁻². Electrolyte (0.2 L) = 200 ppm diclofenac + 0.5 M Na₂SO₄.

Electrode	<i>E</i> _{ANODE} (V vs. Ag/AgCl/3M KCl)	Voltage (V)
Ti/Pt	2.57-2.68	4.9
BDD	3.89-3.77	6.0
Ti/SnO ₂ -Sb	2.08-2.65	6.0-6.5
Ti/SnO ₂ -Sb- Pt(3%)	1.83-1.90	4.4
Ti/SnO ₂ -Sb- Pt(13%)	2.12-2.08	4.8

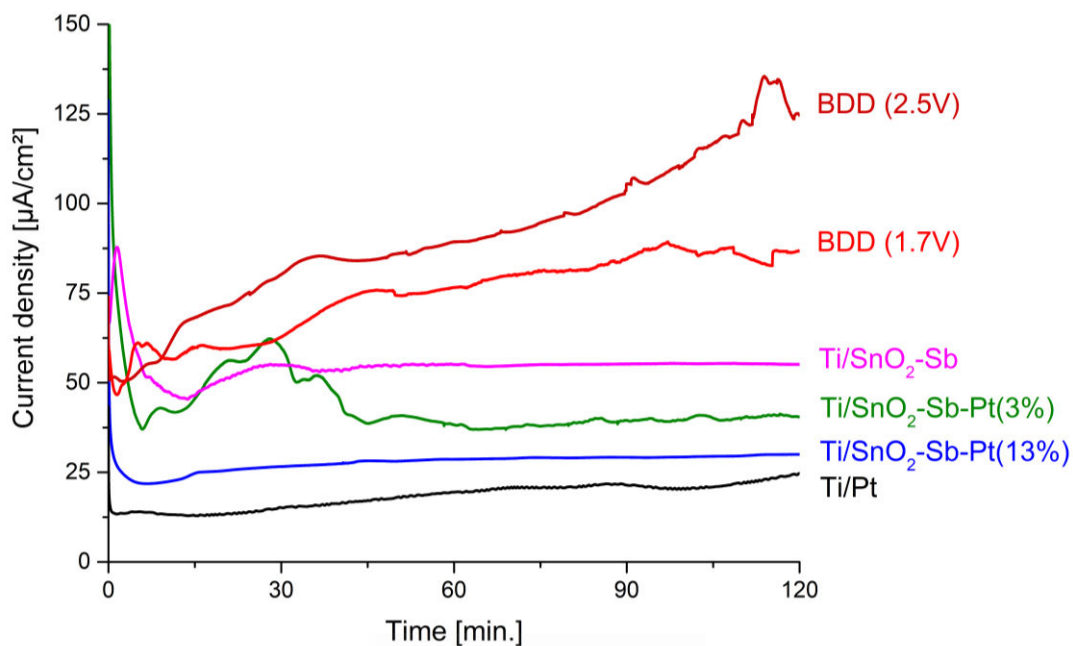


Figure S5. Evolution of current density during in-situ UV potentiostatic electrolysis of aqueous RNO solutions ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) with the different anodes at 1.7 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M) and BDD at 2.4 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M).

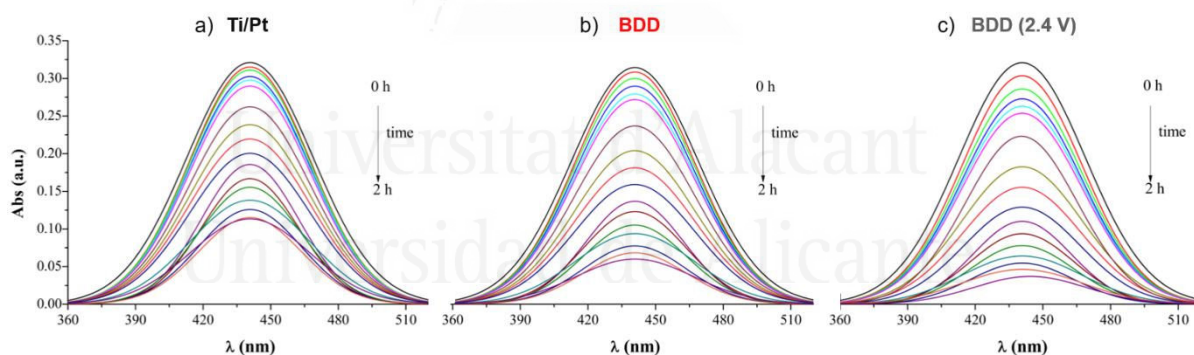


Figure S6. UV absorption spectra of aqueous RNO ($2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) obtained at 5 min intervals during 2 h potentiostatic electrolysis with (a) Ti/Pt and (b) BDD at 1.7 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M); and (c) BDD at 2.4 V vs. Ag/AgCl/Cl⁻(3 M).

References (Annex 1)

- [1] T. Konishi, M. Kiguchi, K. Murakoshi. Quantized conductance behavior of Pt metal nanoconstrictions under electrochemical potential control. *Surf. Sci.* 601 (2007) 4122-4126.
- [2] E. Wudarska, E. Chrzescijanska, E. Kusmierk, J. Rynkowski, Voltammetric studies of acetylsalicylic acid electrooxidation at platinum electrode, *Electrochim. Acta* 93 (2013) 189-194.
- [3] W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa. *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability.* John Wiley & Sons (2009).
- [4] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594-3657.
- [5] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C.-J. Liu. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 1808-1825.
- [6] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, J.L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5036- 5043.
- [7] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, A. Benedetti, H. Yamashita, J.L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 2. XRD and EXAFS Characterization *J. Phys. Chem. B* 104 (2004) 5044-5050.
- [8] F. Montilla, E. Morallón, A. De Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Vázquez. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. 3. XPS and SIMS Characterization. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15976-15981.
- [9] R. Berenguer, J.M. Sieben, C. Quijada, E. Morallón. Pt- and Ru-Doped SnO₂-Sb Anodes with High Stability in Alkaline Medium. *ACS Appl. Mater. Interf.* 6 (2014) 22778-22789.
- [10] R. Berenguer, C. Quijada, E. Morallón. The Nature of the Electro-Oxidative Catalytic Response of Mixed Metal Oxides: Pt- and Ru-Doped SnO₂ Anodes. *ChemElectroChem* 6 (2019) 1-14.

CAPÍTULO 4

Conclusiones Generales



A continuación, se presentarán las conclusiones generales de esta Tesis Doctoral, y que se han discutido en los capítulos anteriores. Así, las condiciones experimentales del estudio de la oxidación de los contaminantes emergentes estudiados en esta Tesis Doctoral usando los ánodos de óxido de estaño, fueron las adecuadas para evaluar la actividad electrocatalítica y la eficiencia de estos electrodos. Se pueden, por tanto, concluir lo siguiente:

- ❖ Bajo las condiciones experimentales estudiadas, se puede concluir que los electrodos de Ti/SnO₂ -Sb dopados con Pt (3-13%) son capaces de oxidar y mineralizar los contaminantes emergentes estudiados (diclofenaco, glifosato y paraquat) en mayor o menor medida.
- ❖ El electrodo de titanio platinizado (Ti/ Pt) ha sido el menos eficiente de los electrodos estudiados en la oxidación de los contaminantes emergentes estudiados. Y el electrodo de diamante dopado con Boro (Si/ BDD) ha sido el electrodo más eficiente.
- ❖ El electrodo de Ti/SnO₂ -Sb sin platino es menos eficiente que el que contiene platino, además se desactiva durante el proceso, por lo que no es un electrodo adecuado para esta aplicación, por lo que hay que mejorar la estabilidad del mismo sin cambiar su actividad electrocatalítica.
- ❖ Los electrodos de Ti/SnO₂ -Sb-Pt (3-13%) son unos electrodos más eficientes de los electrodos preparados, la presencia de Pt en su estructura le brinda mayor estabilidad y mantiene la actividad electrocatalítica del electrodo de Ti/SnO₂-Sb.
- ❖ El estudio de la generación de radicales hidroxilos ha demostrado que los electrodos que producen mayor cantidad de estos radicales siguen el siguiente orden:

Ti/Pt < Ti/SnO₂ -Sb < Ti/SnO₂ -Sb-Pt (13%) < Ti/SnO₂ -Sb-Pt (3%) < Si/BDD

En esta secuencia se muestra que el electrodo de Si/BDD genera la mayor cantidad de radical hidroxilo seguido de los electrodos de Ti/SnO₂ –Sb-Pt (3%) y (13%), siendo el Ti/Pt el que menos radicales produce. Esta tendencia está de acuerdo con la actividad electrocatalítica de estos electrodos en la eliminación de los contaminantes estudiados (diclofenaco, glifosato y paraquat)

- ❖ Sin embargo, el estudio de la generación de radicales hidroxilos muestra que la interacción Pt – SnO₂ reduce la generación del radical hidroxilo, sin embargo, la presencia de Pt incrementa la estabilidad del electrodo en condiciones de funcionamiento.
- ❖ Los experimentos de espectroscopia in situ y voltametría cíclica, sugieren que la presencia de Pt en los electrodos de SnO₂, produce la interacción del glifosato con el Pt, lo que permite mejorar su respuesta electrocatalítica. Este estudio debe de completarse con los otros contaminantes emergentes (glifosato y paraquat).
- ❖ Comparando el alto costo y la fragilidad del electrodo de Si/BDD frente a electrodos de Ti/SnO₂ –Sb-Pt (3-13%), que son más económicos, estables, tienen menor consumo energético, menores voltajes, buena actividad electrocatalítica, se propone a los electrodos de Ti/SnO₂ –Sb-Pt (3-13%), como una alternativa viable a los costosos electrodos Si/BDD en la mineralización de diversos contaminantes emergentes en aguas residuales, tales como herbicidas y fármacos.
- ❖ Para futuros estudios se propone estudiar la interacción de Pt con el contaminante emergente, y estudiar la interacción con diclofenaco y paraquat empleando FTIR in situ. Además, es necesario profundizar en los mecanismos que podrían mejorar la actividad electrocatalítica.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

“Siempre parece imposible hasta que se hace”.

Nelson Mandela.