

## ELECTROCATÁLISIS DE LA REACCIÓN ANÓDICA DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO

### ELECTROCATALYSIS OF THE ANODIC OXYGEN TRANSFER REACTION

Ronald Vargas<sup>1,\*</sup>, Carlos Borrás<sup>1</sup>, Jorge Mostany<sup>1,§</sup> y Benjamín R. Scharifker<sup>1,2,§</sup>

---

#### RESUMEN

En el presente trabajo se describen las características generales de la reacción de transferencia de oxígeno por vía electroquímica en compuestos orgánicos, se plantean y se discuten tanto los aspectos cinéticos como mecanísticos de este tipo de reacciones. Se analizan los materiales de electrodos comúnmente usados, considerando su desempeño electrocatalítico frente a la oxidación de diferentes compuestos de interés. Adicionalmente, se revisa el estado del arte sobre los modelos cinéticos que se han propuesto en la literatura especializada para describir cuantitativamente el avance de estas reacciones; se consideran modelos basados en el transporte de materia de las especies electroactivas, planteamientos que involucran el efecto de la cinética de las reacciones superficiales que ocurren sobre el electrodo; éstos se comparan con el esquema cinético que hemos desarrollado, el cual acopla tanto el transporte de materia como las reacciones superficiales involucradas. Por último, se deja en evidencia la importancia que tiene la predicción de las velocidades de reacción, junto con los parámetros fisicoquímicos que describen las interacciones químicas durante las electrólisis de compuestos orgánicos, en el entendimiento, diseño, operación y control estos sistemas reactivos.

#### ABSTRACT

After introducing the general aspects of the electrochemical oxygen transfer reaction of organic compounds in aqueous solutions, we discuss the fundamental and mechanistic theory of these reactions. Commonly used electrode materials and its characteristics are described considering their electrocatalytic performance during the oxidation of some organic compounds. Additionally, kinetic models based on mass transport of electroactive species described in the literature are compared with our proposed formalism, where both mass transport and kinetics of surface reactions are considered. Finally, we show the importance of predicting reaction rates, and the physicochemical parameters that describe the chemical interactions during the electrolysis of organic compounds in the understanding, design, operation and control of these reactive systems.

---

**Palabras Claves:** Electrocatalisis, Transferencia de Oxígeno, Electrodos de Óxidos de Metales, Reacción Superficial, Oxidación Anódica.

**Keywords:** Electrocatalysis, Oxygen Transfer, Metal Oxide Electrodes, Surface Reaction, Anodic Oxidation.

---

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080A, Venezuela. <sup>2</sup> Universidad Metropolitana, Apartado 76819, Caracas 1070A, Venezuela. <sup>§</sup> Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales. \* Envío de Correspondencia (Please address all correspondence to): Ronald Vargas (ronaldvargas@usb.ve); Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar Apartado 89000, Caracas

#### INTRODUCCIÓN

Las reacciones de transferencia de oxígeno por vía electroquímica han sido empleadas en las últimas décadas en la oxidación anódica de compuestos orgánicos, bien sea para degradación de contaminantes ambientales (LaCourse *et al.*,

1989; Kaba *et al.*, 1990; Comminellis, 1994; Beck *et al.*, 2000; Johnson *et al.*, 2000; Borrás *et al.*, 2005; Panizza y Cerisola, 2009; Kapařka *et al.*, 2008, 2010), o para conversión de energía en celdas de combustibles (Liu *et al.*, 2011a, 2011b); éstas reacciones también han sido empleadas en la electrosíntesis orgánica de diversos compuestos con el objetivo de obtener productos oxidados (Beck *et al.*, 2000; Iniesta *et al.*, 2001; Abaci *et al.*, 2005). La investigación de este tipo de reacción electroquímica sobre óxidos de metales ha sido amplia e intensa en los últimos años (Panizza y Cerisola, 2009); tanto así, que la transferencia electroquímica de oxígeno para lograr la oxidación total de compuestos orgánicos ha sido comúnmente empleada en la degradación de contaminantes persistentes en el ambiente. La gran cantidad de desechos asociados a la industria, es un problema que está tomando cada vez mayor importancia, ya que tanto la calidad de vida de las comunidades del entorno como los ecosistemas y el ambiente, se ven afectados negativamente. La relativa solubilidad en agua de diferentes compuestos orgánicos polares ocasiona que los mismos contaminen significativamente tanto las aguas superficiales como las subterráneas; por ello, resulta necesario comprender, evaluar, diseñar y mejorar procesos fisicoquímicos que induzcan cambios severos en la estructura química de la materia orgánica para transformarla principalmente en dióxido de carbono, agua y ácidos minerales.

### 1. Electrocatálisis de la Reacción Anódica de Transferencia de Oxígeno

La oxidación electroquímica directa de compuestos orgánicos resulta posible a potenciales menores al de la evolución de oxígeno; sin embargo, las reacciones son relativamente lentas y dependen fuertemente de la actividad electrocatalítica del material electródico (Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010; Kapařka *et al.*, 2010). Sobre materiales como platino, paladio, óxidos de iridio y óxidos de rutenio, las velocidades de reacción resultan ser relativamente altas; a pesar de ello, la actividad catalítica decrece por la formación de una capa polimérica

en la superficie del electrodo, la cual ocasiona su pasivación. Este proceso de desactivación depende principalmente de las propiedades de adsorción de la superficie anódica, así como también, de la naturaleza y concentración del compuesto orgánico y de sus intermediarios de degradación (Gattrell y Kirk, 1992; Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Belhadj Tahar y Savall, 1998, 2009; Panizza y Cerisola, 2009). Este fenómeno de pasivación puede ser minimizado llevando a cabo la reacción de oxidación en la región de potencial de descarga del agua o por electrólisis indirecta, mediante la generación de un reactivo redox *in situ*, para oxidar la materia orgánica (Panizza y Cerisola, 2009).

La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en solución acuosa se puede llevar a cabo sin pasivación del material electródico, propiciando la transferencia de oxígeno del agua hacia el compuesto orgánico, con altos potenciales anódicos en la región de descarga del agua. Esta transferencia de oxígeno involucra la producción de radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del ánodo generados por la oxidación del agua (Vitt y Johnson, 1992; Murphy *et al.*, 1992; Comminellis, 1994; Simond *et al.*, 1997; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Polcaro *et al.*, 2003; Marselli *et al.*, 2003; Borrás, *et al.*, 2005; Cong *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2008; Kapařka *et al.*, 2008, 2009, 2010; Belhadj Tahar y Savall, 2009; Scialdone *et al.*, 2009; Enache *et al.*, 2009; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010). Sobre materiales como óxido de plomo, óxido de estaño y diamante dopado con boro, se producen radicales hidroxilo que se encuentran disponibles para reaccionar con la materia orgánica y oxidarla con velocidad de reacción relativamente alta.

#### 1.1. Electrocatálisis sobre Óxidos de Metales

Los óxidos de metales exhiben una gran estabilidad hacia el ataque químico, pueden transformarse entre sus distintos estados de oxidación y poseen altas energías superficiales con un fuerte carácter hidrofílico; por esta razón, son considerados electroquímicamente activos. La elaboración de electrodos de óxidos metálicos

estables de bajo costo, se ha llevado a cabo mediante la deposición de una película del óxido sobre un sustrato inerte, sirviéndole de sustento y de medio para el control del potencial en el electrodo. La rapidez de la reacción en la electrocatálisis en estos casos depende de la composición del óxido, de su morfología, de sus propiedades interfaciales y de sus propiedades electroquímicas (Trasatti, 1980, 1999). A continuación, se describen las características principales junto con las generalidades de desempeño de los materiales de electrodo empleados en la oxidación anódica de compuestos orgánicos.

### 1.1.1. Ánodos Dimensionalmente Estables

Los electrodos hechos a base de titanio cubierto de películas conductoras delgadas de óxidos de metales y/u óxidos mixtos, son conocidos como ánodos dimensionalmente estables. Estos óxidos presentan conductividades muy elevadas y son muy estables desde el punto de vista químico, térmico y mecánico. Los óxidos de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) y de iridio ( $\text{IrO}_2$ ) han resultado buenos catalizadores de las reacciones de evolución de cloro y oxígeno, respectivamente, y son ampliamente usados a nivel industrial (Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010). Estos electrodos suelen ser preparados por descomposición térmica de una sal del metal correspondiente en presencia de oxígeno; las temperaturas usadas deben ser tales que permitan la descomposición de la sal junto con la oxidación superficial de la película, así como también, la definición de la fase cristalina correspondiente. Típicamente se emplean temperaturas entre 350 y 600 °C (Galizzioli *et al.*, 1974, 1975; De Pauli y Trasatti, 2002; Li *et al.*, 2005; Fachinotti *et al.*, 2007; Fierro *et al.*, 2007; Lervik *et al.*, 2010; Fierro y Comninellis, 2010; Guo *et al.*, 2010; Fierro *et al.*, 2010).

Los electrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  han sido empleados en la oxidación anódica con evolución de oxígeno de diferentes compuestos orgánicos presentes en efluentes industriales (Galizzioli *et al.*, 1975; Simond y Comninellis, 1997; Fóti *et al.*, 1999; Feng y Li, 2003; Pulgarin *et al.*, 2004;

Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2005; Belhadj Tahar y Savall, 2009; Scialdone *et al.*, 2009; Fierro y Comninellis, 2010; Fierro *et al.*, 2010; Turro *et al.*, 2011; Radjenovic *et al.*, 2011a, 2011b; Huang *et al.*, 2011). Esos óxidos son capaces de oxidar compuestos aromáticos, principalmente llevándolos hasta a ácidos alifáticos, pero con bajas eficiencias en la conversión de estos ácidos a dióxido de carbono y agua. Bajo condiciones de oxidación sin descomposición del agua, se ha encontrado que, estos electrodos se inactivan por la deposición de una película de polímero no conductor, producto de la reacción consecutiva de iones radicales orgánicos formados en la superficie del electrodo (Belhadj Tahar y Savall, 2009).

Con el objetivo de mejorar las propiedades electrocatalíticas e incrementar la extensión y eficiencia de la oxidación de compuestos orgánicos, diversos grupos de investigación han sintetizado y evaluado electrodos basados en óxidos mixtos de diferentes metales. Se ha determinado la eficiencia de óxidos cuaternarios de titanio, rutenio, estaño y antimonio para la degradación de p-clorofenol, obteniéndose la disminución total de la demanda química de oxígeno y del carbono orgánico total de las muestras (Coteiro y De Andrade, 2007).

Se han observado mejoras en el comportamiento electrocatalítico de olefinas alifáticas y aromáticas sobre electrodos de óxidos de rutenio-titanio y óxidos de iridio-titanio (Zanta *et al.*, 2007). Se ha estudiado la oxidación selectiva de lignina que conduce al ácido vanílico y vanilina sobre diferentes electrodos:  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-IrO}_2$  (Tolba *et al.*, 2010). También se han reportado esfuerzos en el uso de electrodos dimensionalmente estables basados en óxidos de iridio y rutenio, para lograr la oxidación indirecta de materia orgánica por la generación *in situ* de especies activadas de cloro, provenientes de la oxidación de iones cloruros en el medio electrolítico (Do y Yeh, 1995; Do *et al.*, 1997; Panizza y Cerisola, 2009). Todos estos trabajos han sido realizados teniendo como criterio la búsqueda de materiales

electródicos que combinen sinérgicamente las buenas propiedades de descomposición de agua y evolución de cloro de los electrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , junto con otras propiedades como fenómenos de adsorción, catálisis y menor selectividad que otros óxidos de metales y/u otros materiales tienen frente a la oxidación de compuestos orgánicos.

Adicionalmente, se han reportado esfuerzos en la evaluación, desde el punto de vista fundamental y mecanístico, de la actividad electrocatalítica de ánodos dimensionalmente estables. Se ha estudiado el papel del electrodo de  $\text{IrO}_2$  sobre la reacción de evolución de oxígeno usando métodos electroquímicos acoplados con espectrometría de masas y métodos de marcado isotópico. Se demostró que durante voltametrías cíclicas en agua marcada ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$  y  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), la cantidad de  $^{16}\text{O}_2$  en evolución ( $m/z = 32$ ) disminuye con aumento de la evolución de  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  ( $m/z = 34$ ) alcanzando un estado estacionario; también se detectó la evolución de  $^{18}\text{O}_2$  ( $m/z = 36$ ) y se identificó la presencia superficial de  $\text{Ir}^{18}\text{O}_2$  durante la descomposición de agua marcada sobre un electrodo de  $\text{Ir}^{16}\text{O}_2$ . Estos resultados se interpretaron considerando la participación de una capa superficial del  $\text{IrO}_2$  en la evolución de oxígeno. La descomposición del agua involucra la formación de un óxido de iridio de valencia superior a nivel superficial ( $\text{IrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) que sirve como mediador para la posterior evolución de oxígeno ( $\text{IrO}_3 \rightarrow \text{IrO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ) (Fierro *et al.*, 2007).

### 1.1.2. Electrodos de Dióxido de Estaño

Los electrodos de dióxido de estaño soportados sobre vidrio, cuarzo o titanio presentan propiedades ópticas y eléctricas que les otorgan un comportamiento versátil. El  $\text{SnO}_2$  puro es un semiconductor tipo n con una amplia brecha de banda (3,87-4,30 eV), transparente a la luz visible (Chopra *et al.*, 1983), su estructura cristalina es rutilo tetragonal y al ser dopado con antimonio, flúor, molibdeno, boro o bismuto, adquiere muy buena conductividad eléctrica (resistividades en el orden de  $9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) (Shanthi *et al.*, 1999).

Las películas de  $\text{SnO}_2$  son policristalinas y tienen un tamaño de grano entre 200 y 300 Å (Chopra *et al.*, 1983); sus propiedades eléctricas dependen fuertemente de su estequiometría y de su microestructura, así como de la naturaleza y la cantidad de átomos incorporados sustitucional o intersticialmente, en la red cristalina (Jarzebski y Marton, 1976a, 1976b, 1979c; Chopra *et al.*, 1983; Senguttuvan y Malhotra, 1996; Shanthi *et al.*, 1999). El dopante comúnmente usado sobre el  $\text{SnO}_2$  es antimonio y el material electródico resultante es un semiconductor tipo n. El dopaje con antimonio es sustitucional, pudiendo ocupar también posiciones intersticiales, e involucra un aumento en el tamaño de grano sin cambio en los parámetros de la red cristalina (Senguttuvan y Malhotra, 1996; Shanthi *et al.*, 1999).

Entre las técnicas más comunes que se han empleado para depositar películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  sobre diferentes sustratos, se encuentran la deposición química por vapor, método sol-gel, el “*reactive sputtering*” y el método pirólisis (Jarzebski y Marton, 1976a, 1976b, 1976c; Chopra *et al.*, 1983; Stucki *et al.*, 1991; Kötz *et al.*, 1991; Correa-Lozano *et al.*, 1996a, 1996b, 1996c, 1996d; Senguttuvan y Malhotra, 1996; Shanthi *et al.*, 1999; Saadeddin *et al.*, 2007; Krishnakumar *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2010; Liu y Chai, 2011). El método pirólisis en aerosol, “*spray pyrolysis*”, es el más recomendado en la literatura para la preparación de electrodos de  $\text{SnO}_2$ , ya que permite obtener películas reproducibles y es de bajo costo (Correa-Lozano *et al.*, 1996a, 1996b, 1996c, 1997). El método se basa en la reacción endotérmica del tetracloruro de estaño con agua en ambiente ácido para dar dióxido de estaño y ácido clorhídrico; se rocía una mezcla atomizada de esta solución en un sustrato caliente (temperaturas entre 375 y 800 °C) y se deposita una película de óxido de estaño.

Para la obtención de películas dopadas con antimonio, se añade a la solución precursora tricloruro o pentacloruro de antimonio. Las películas de óxido de estaño preparadas por este método son transparentes e insolubles en ácidos

y bases; además, exhiben un coeficiente de temperatura pequeño y son químicamente estables a elevadas temperaturas (Correa-Lozano *et al.*, 1996a, 1996b, 1996c, 1997).

Los electrodos a base de  $\text{SnO}_2$  han sido usados ampliamente en la investigación de la degradación de diferentes compuestos orgánicos. Usando moléculas “atrapa-radicales” (N,N-dimetil-p-nitrosoanilina) y espectroscopía UV-Vis, se demostró que la descomposición de agua implica la generación de radicales hidroxilo sobre el electrodo. Estos radicales se encuentran disponibles para oxidar la materia orgánica adsorbida en la superficie del  $\text{SnO}_2$  (Comninellis, 1994; Panizza y Cerisola, 2009). Sobre estos electrodos se ha evaluado la oxidación anódica de diferentes fenoles (Johnson *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2005; Borrás *et al.*, 2007a, 2006; Cui *et al.*, 2009; Qu *et al.*, 2010; Tian *et al.*, 2007; Adams *et al.*, 2009; Vargas *et al.*, 2010a; Hu *et al.*, 2011), de colorantes orgánicos (Chen *et al.*, 2009; Del Río *et al.*, 2011), de pesticidas (Radjenovic *et al.*, 2011b), de ácidos orgánicos (Zhao *et al.*, 2009), etc; encontrándose que estos electrodos requieren un alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno y que son poco selectivos frente a la oxidación total de estos compuestos orgánicos y sus intermediarios de reacción.

La aplicación de los electrodos a base de dióxido de estaño, ha estado limitada por la pérdida de actividad electrocatalítica que presentan estos materiales en condiciones altamente oxidantes (Panizza y Cerisola, 2009). El corto tiempo de vida útil típico ha sido reportado en 12 h a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Correa-Lozano *et al.*, 1997); sin embargo actualmente, diversos grupos de investigación trabajan en la síntesis de electrodos de  $\text{SnO}_2$  en combinación con óxidos mixtos y/o nanopartículas de metales (Berenguer *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Cui *et al.*, 2009; Qu *et al.*, 2010; Panizza, 2010; Del Río *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2011), pues de esta manera ha quedado demostrado, que se puede aumentar la estabilidad del material electródico.

### 1.1.3. Electrodos de Dióxido de Plomo

Los electrodos de dióxido de plomo han sido ampliamente usados en la oxidación de compuestos orgánicos; estos electrodos presentan buena conductividad, alta estabilidad química y elevada área superficial, producto de los elevados factores de rugosidad que se obtienen por los diferentes métodos de preparación. La síntesis de estos electrodos por vía electroquímica es la más difundida y resulta relativamente sencilla: consiste en la deposición anódica del  $\text{PbO}_2$  a partir de sales de plomo en medio ácido sobre diferentes sustratos metálicos (LaCourse *et al.*, 1989; Yeo *et al.*, 1989; Vitt y Johnson, 1992; Kawagoe y Johnson, 1994; Velichenko *et al.*, 1995, 1996, 2002; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Pech *et al.*, 2009; Abyaneh *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2010; Sáez *et al.*, 2011). Los electrodos de  $\text{PbO}_2$  poseen elevado sobrepotencial para la evolución de oxígeno y son especialmente eficientes en la producción de radicales hidroxilo durante la descarga del agua; por estas razones, estos ánodos son efectivos para lograr la transferencia de oxígeno necesaria y obtener una elevada extensión de oxidación de la materia orgánica (LaCourse *et al.*, 1989; Vitt y Johnson, 1992; Kawagoe y Johnson, 1994; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Cong *et al.*, 2007; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010).

Usando moléculas atrapa-radicales como N,N-dimetil-p-nitrosoanilina y 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido, junto con la espectroscopía UV-Vis y espectroscopía de resonancia de spin electrónico, respectivamente (Cong *et al.*, 2007; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010), se demostró que la descomposición de agua implica la generación de radicales hidroxilo sobre el electrodo; estos radicales se encuentran disponibles para oxidar la materia orgánica adsorbida en la superficie del  $\text{PbO}_2$  (Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Borrás *et al.*, 2005; Cong *et al.*, 2007; Panizza y Cerisola, 2009). Las propiedades electroquímicas y la estabilidad mecánica de películas de  $\text{PbO}_2$  durante la generación de radicales

hidroxilo, dependen fuertemente de la estructura cristalina y del dopaje que se realice con diferentes metales (Bi, Fe, Co, F, As, etc). Los electrodos de dióxido de plomo con fase cristalina rutilo ( $\beta$ -PbO<sub>2</sub>), presentan muy buenos desempeños en la oxidación de compuestos orgánicos (LaCourse *et al.*, 1989; Vitt y Johnson, 1992; Kawagoe y Johnson, 1994; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001); éstos, al ser dopados con metales suelen mejorar significativamente la remoción de la materia orgánica presente en el medio acuoso. El dopaje con bismuto disminuye el tamaño de partícula del cristal, así se incrementa el área superficial específica, trayendo como consecuencia la expansión de la celda cristalina y el aumento de los defectos estructurales (Yeo *et al.*, 1989).

Estos factores incrementan los sitios activos en la superficie del electrodo y mejoran la eficiencia faradaica en la producción de radicales hidroxilo, pues se inhibe en cierto grado, la evolución de oxígeno debido a una disminución en la recombinación de los radicales hidroxilo (Yeo *et al.*, 1989; Larew *et al.*, 1990).

Sobre estos electrodos se ha evaluado la oxidación anódica de diferentes fenoles, quinonas y compuestos aromáticos (Kawagoe y Johnson, 1994; Simond *et al.*, 1997; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 1999; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Polcaro *et al.*, 2003; Marselli *et al.*, 2003; Borrás, *et al.*, 2003, 2004a, 2004b, 2005; Martínez-Huitle *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2005; Cong *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008; Belhadj Tahar y Savall, 2009; Scialdone *et al.*, 2009; Enache *et al.*, 2009; Vargas *et al.*, 2010b; Hamza *et al.*, 2011; Recio *et al.*, 2011), colorantes orgánicos (Panizza y Cerisola, 2008; Andrade *et al.*, 2007), herbicidas y pesticidas (Panizza *et al.*, 2008; Martínez-Huitle *et al.*, 2004), ácidos alifáticos (Borrás *et al.*, 2007b), surfactantes (Weiss *et al.*, 2006), etc; encontrándose que este material resulta relativamente poco selectivo frente a la oxidación total de los contaminantes orgánicos y sus intermediarios de reacción.

#### 1.1.4. Otros Materiales de Electrodo: Carbono, Grafito y Diamante Dopado con Boro

Los electrodos de carbono vítreo y grafito han sido usados como materiales tridimensionales para la degradación electroquímica de compuestos orgánicos contaminantes. Se han evaluado reactores de lecho empacado, lecho fluidizado, partículas de carbono y de grafito, electrodos porosos, carbono vítreo reticulado y fibras de carbono (Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010). Estos materiales poseen alta superficie activa de reacción y combinan la remoción de materia orgánica mediante adsorción y oxidación. Se ha reportado que la electrooxidación a elevados potenciales y densidades de corriente, está acompañada por corrosión superficial que disminuye las eficiencias y el tiempo de vida del electrodo (Panizza y Cerisola, 2009).

Sobre estos materiales se ha reportado la oxidación del fenol (Gattrell y Kirk, 1990; Skowronski y Krawczyk, 2007) y diferentes clorofenoles (Polcaro *et al.*, 2000; Polcaro y Palmas, 1997), obteniéndose como resultado la remoción de estos compuestos junto con sus intermediarios de reacción. En el caso de la degradación de colorantes orgánicos (Fan *et al.*, 2008; Yi *et al.*, 2008), se ha citado la desaparición del contaminante más no de sus intermediarios de reacción.

En líneas generales, bajo condiciones de oxidación a potenciales relativamente bajos ( $E < 1,9$  V vs. ECS), estos electrodos se inactivan por la deposición de una película de polímero no conductor insoluble; sin embargo, a potenciales relativamente altos y a medida que se aumenta la temperatura, se obtienen mayores grados de oxidación, teniendo como consecuencia aumento de la velocidad de corrosión y la resistencia eléctrica del material (Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010).

El diamante dopado con boro sintético es un material de electrodo que presenta propiedades electroquímicas de interés (Panizza y Cerisola,

2009; Panizza, 2010; Kapařka *et al.*, 2010). La ventana de potencial para trabajo es bastante amplia ( $\sim 3$  V) tanto en electrolitos acuosos como en electrolitos no acuosos, la evolución de hidrógeno empieza en  $-1,25$  V vs. EHE y la evolución de oxígeno en  $2,30$  V vs. EHE. Este material presenta alta estabilidad electroquímica y morfológica frente a la corrosión en medios muy agresivos. La superficie presenta pocas propiedades de adsorción frente un gran número de especies químicas; en este sentido, se puede considerar inerte a la adsorción. La corriente de fondo y la capacitancia diferencial son muy bajas en comparación con otros electrodos.

Las películas delgadas de diamante se sintetizan empleando deposición química de vapor asistida por plasma sobre materiales como silicio, tungsteno, molibdeno, titanio, niobio, tántalo y carbono vítreo, presentando elevada estabilidad únicamente sobre silicio. Estas películas se vuelven conductoras cuando durante el proceso de fabricación son dopadas con boro, utilizando una relación boro/carbono entre 1000 y 10000 ppm (Panizza y Cerisola, 2009).

La oxidación sobre estos electrodos se ha evaluado para una gran cantidad de compuestos orgánicos, tales como: fenoles y quinonas (Polcaro *et al.*, 2003; Zhi *et al.*, 2003; Cañizares *et al.*, 2005; Kapařka *et al.*, 2008, 2010; Zhu *et al.*, 2008; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010; Wei *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2011a), ácidos orgánicos (Montilla *et al.*, 2002; Kapařka *et al.*, 2008, 2010; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010; Sun *et al.*, 2011; García-Segura y Brillas, 2011), herbicidas y pes-ticidas (Martínez-Huitle *et al.*, 2004), colorantes (Panizza y Cerisola, 2008; Sun *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2011b), surfactantes (Weiss *et al.*, 2006) y efluentes industriales (Kraft, *et al.*, 2003). En todos los casos se reporta oxidación total de los compuestos considerados y de sus intermediarios y productos colaterales de las reacciones de oxidación. La aplicación de los electrodos a base de diamante está limitada por los elevados costos de fabricación de este tipo de materiales (Panizza, 2010).

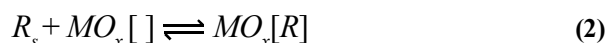
## 2. Mecanismo de Transferencia de Oxígeno sobre Óxidos de Metales

La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos puede ser, o de manera directa por intercambio electrónico entre la especie y el electrodo, o bien de manera indirecta a través de la generación de radicales hidroxilo producto de la descomposición del agua. La oxidación directa por intercambio electrónico entre la especie y el electrodo, presenta como inconveniente la formación de polímeros, producto de la combinación de los cationes radicales formados. La oxidación indirecta es debida a los radicales hidroxilo generados e involucra una reacción heterogénea sobre el electrodo (Vitt y Johnson, 1992; Murphy *et al.*, 1992; Comminellis, 1994; Simond *et al.*, 1997; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Polcaro *et al.*, 2003; Marselli *et al.*, 2003; Borrás, *et al.*, 2005; Cong *et al.*, 2007; Zhu *et al.*, 2008; Kapařka *et al.*, 2008, 2009, 2010; Belhadj Tahar y Savall, 2009; Scialdone *et al.*, 2009; Enache *et al.*, 2009; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010; Vargas *et al.*, 2010b).

En los últimos años, se han utilizado diversos materiales como electrodos para la oxidación anódica de compuestos orgánicos; algunos de ellos han sido oro, platino, diamante dopado con boro, carbono vítreo,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  y diversos óxidos mixtos (Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010). Los óxidos de metales han sido dopados con cationes metálicos cuyos óxidos presentan un sobrepotencial de evolución de oxígeno bajo, pues se mejora notablemente la velocidad de la reacción y, con el objetivo de combinar sinérgicamente las propiedades electrocatalíticas de cada material, se han desarrollado materiales combinados, principalmente óxidos mixtos, como electrodos activos para la oxidación selectiva y no selectiva de diversos compuestos.

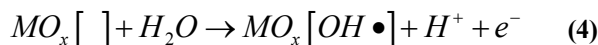
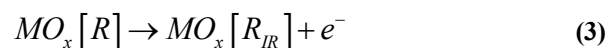
La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre óxidos de metales es precedida por el transporte del reactante ( $R_{\text{sol}}$ ) desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo ( $R_s$ ) (ecuación 1). Posteriormente ocurre la

adsorción del compuesto orgánico sobre sitios activos del electrodo ( $MO_x[ ]$ ) (ecuación 2) (Johnson *et al.*, 2000; Borrás *et al.*, 2005):

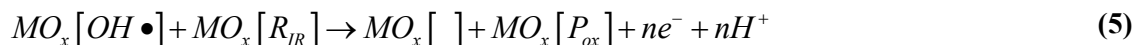


A potenciales lo suficientemente positivos ocurre la oxidación directa de la materia orgánica adsorbida, generándose así, intermediarios radicales,  $R_{IR}$ , (ecuación 3), estos compuestos pueden ser cationes radicales que se estabilizan como radicales orgánicos sobre la superficie; en paralelo ocurre la descomposición del agua sobre el electrodo generándose radicales hidroxilo adsorbidos (ecuación 4) (LaCourse *et al.*, 1989; Pham *et al.*, 1989; Vitt y Johnson, 1992; Murphy *et al.*, 1992; Comninellis, 1994; Simond *et al.*,

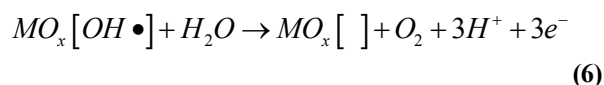
1997; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Borrás, *et al.*, 2005; Scialdone *et al.*, 2009; Panizza y Cerisola, 2009; Panizza, 2010; Vargas *et al.*, 2010b),



La transferencia de oxígeno hacia la molécula orgánica resulta de la reacción de los radicales hidroxilo con los intermediarios radicales formados (ecuación 5) (LaCourse *et al.*, 1989; Murphy *et al.*, 1992; Comninellis, 1994; Popovic y Johnson, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Borrás, *et al.*, 2005; Panizza y Cerisola, 2009; Vargas *et al.*, 2010b), de estas reacciones se obtienen los productos de oxidación ( $P_{ox}$ ):



La evolución de oxígeno es una reacción paralela que ocurre de forma inevitable (ecuación 6) (LaCourse *et al.*, 1989; Comninellis, 1994; Simond *et al.*, 1997; Johnson *et al.*, 2000; Borrás *et al.*, 2005; Panizza y Cerisola, 2009),

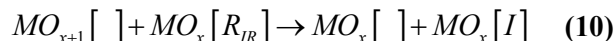
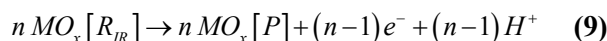
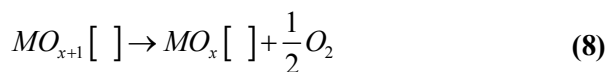
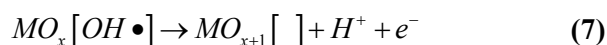


Como ya se ha mencionado anteriormente, evidencias experimentales certifican que sobre materiales con alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno, como  $PbO_2$  y  $SnO_2$  dopados con cationes metálicos cuyos óxidos presentan un sobrepotencial de evolución de oxígeno bajo, los compuestos orgánicos se degradan totalmente hasta  $CO_2$  y  $H_2O$  (Comninellis, 1994; Johnson *et al.*, 2000; Borrás *et al.*, 2005; Kapařka *et al.*, 2008, 2009, 2010; Panizza y Cerisola, 2009; Vargas *et al.*, 2010b); mientras que, para materiales con bajo sobrepotencial para la evolución de oxígeno, como los electrodos dimensionalmente estables ( $IrO_2$ ,  $RuO_2$ , etc.) los compuestos orgá-

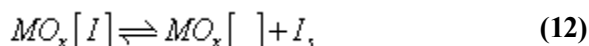
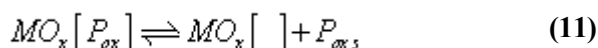
nicos presentan conversiones intermedias, especialmente hacia la formación de especies poliméricas (Comninellis, 1994; Kapařka *et al.*, 2008, 2009, 2010; Panizza y Cerisola, 2009).

Sobre los materiales de bajo sobrepotencial para la evolución de oxígeno, se ha propuesto (Comninellis, 1994; Panizza y Cerisola, 2009) que la interacción entre el electrodo y los radicales hidroxilo es fuerte, de tal manera que el oxígeno del radical hidroxilo se incorpora a la red del óxido de metal en un proceso paralelo que compite con la oxidación del compuesto orgánico y ocasiona la evolución de oxígeno (ecuaciones 7 y 8 respectivamente). Sobre estos materiales hay evidencias de la formación de polímeros (P) sobre el electrodo, originado por la combinación de las especies radicales orgánicas generadas durante el proceso de oxidación (ecuación 9) (Belhadj Tahar y Savall, 2009). También se han reportado oxidaciones incompletas hasta especies intermedias (I) (ecuación 10) (Panizza y Cerisola, 2009).





Los productos de oxidación formados ( $P_{ox}$  e I), pueden establecer un equilibrio de desorción-adsorción en la interfase (ecuaciones 11 y 12):



y posteriormente estas especies resultan transportadas hacia el seno de la solución (ecuaciones 13 y 14):

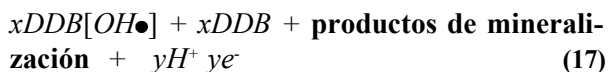
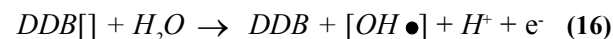


### 3. Cinética de la Reacción Anódica de Transferencia de Oxígeno

La experiencia adquirida sobre el tema, se ha tratado de racionalizar usando modelos matemáticos, esto con el objeto de predecir cuantitativamente el avance de la reacción electroquímica. Se han propuesto modelos de transporte considerando un esquema semiempírico mediante coeficientes globales de transferencia de masa (Kapařka *et al.*, 2008, 2010); también se han propuesto modelos que consideran el efecto de la cinética de reacción superficial, como un esquema de reacciones elementales, donde los estados adsorbidos y las especies en estado sólido en la superficie del electrodo juegan un papel fundamental (Simond *et al.*, 1997; Popovic y Johnson, 1998; Scialdone *et al.*, 2009; Vargas, 2011). Estos modelos han resultado satisfactorios en condiciones experimentales específicas y se pueden considerar como casos límite de una cinética compleja que involucra fenómenos de transporte junto con reacciones químicas.

### 3.1. Modelo Semiempírico de Transporte de Materia

Kapařka, Fóti y Comninellis (Kapařka *et al.*, 2010, 2008) propusieron un modelo cinético para la reacción de mineralización electroquímica de compuestos orgánicos sobre diamante dopado con boro (DDB) en condiciones galvanostáticas. Las hipótesis de este modelo son: existe transporte de materia hasta el electrodo (ecuación 15); existe la generación de radicales hidroxilo débilmente adsorbidos sobre la superficie del electrodo por descomposición del agua (ecuación 16); la adsorción de compuestos orgánicos es despreciable, los compuestos orgánicos tienen igual coeficiente de difusión y todas las reacciones electroquímicas son rápidas, ecuaciones 16, 17 y 18. Bajo estas consideraciones, la mineralización electroquímica está controlada por el transporte de materia desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.

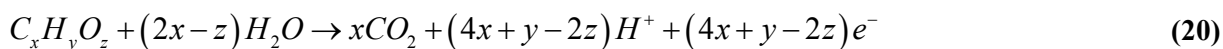


Desde el punto de vista semiempírico, este fenómeno se consideró a través del coeficiente global de transferencia de masa ( $k_m$ ); es decir, el flujo de materia expresado en términos de la corriente límite transferida se asumió como una función directamente proporcional a la diferencia de concentración de la especie orgánica entre el seno de la solución ( $c$ ) y la superficie del electrodo ( $c=0$ ). La constante de proporcionalidad es el coeficiente global de transferencia de masa, el cual es un parámetro que se determina empíricamente y se expresa a través de correlaciones numéricas (Hines y Maddox, 1975; Kapařka *et al.*, 2008). La corriente límite se expresa de acuerdo a la ecuación 19:

$$i_{\text{limit}} = nFk_m c \quad (19)$$

donde  $i_{\text{limit}}$  es la corriente límite,  $n$  el número de electrones transferidos y  $F$  la constante de Faraday.

Considerando un balance estequiométrico para la mineralización total de un compuesto orgánico,



De esta manera, se reescribe la ecuación de corriente en términos de la DQO, ecuación 22.

$$i_{\text{limit}} = 4Fk_m DQO \quad (22)$$

Para obtener la expresión matemática de la demanda química de oxígeno como una función del tiempo, los autores consideraron un balance en un sistema de reacción en flujo y dos condi-

ecuación 20, se puede expresar de manera general, el número de electrones transferidos y tomando en cuenta la reacción de combustión total, ecuación 21, se expresa la equivalencia de concentración del orgánico con la demanda química de oxígeno (DQO) correspondiente (Kapařka *et al.*, 2008).

ciones galvanostáticas típicas: corriente establecida inferior a la corriente límite y corriente establecida superior a la corriente límite (Kapařka *et al.*, 2008). Se encontró que la demanda química de oxígeno decae continuamente con el tiempo, siguiendo dos comportamientos bien de-finidos; en los instantes iniciales sigue un decaimiento lineal, ecuación 23 y, posteriormente, un decaimiento exponencial, ecuación 24.

$$DQO = DQO_0 \left[ 1 + \left( \frac{i}{i_{\text{limit}}} \right) \left( \frac{Sk_m}{V} \right) t \right]; \quad \frac{i}{4Fk_m} < DQO < DQO_0 \quad (23)$$

$$DQO = \left( \frac{i}{i_{\text{limit}}} \right) DQO_0 \exp \left[ - \left( \frac{Sk_m}{V} \right) t + \frac{1 - \left( \frac{i}{i_{\text{limit}}} \right)}{\left( \frac{i}{i_{\text{limit}}} \right)} \right]; \quad DQO > \frac{i}{4Fk_m} \quad (24)$$

donde  $i$  es la corriente impuesta galvanostáticamente,  $V$  el volumen de reacción,  $DQO_0$  es la demanda química de oxígeno inicial de la solución,  $S$  es la superficie del electrodo y  $t$  es el tiempo.

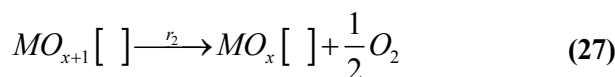
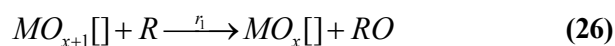
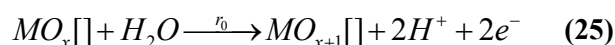
La consecuencia de las suposiciones realizadas y la validación experimental del modelo para la oxidación sobre DDB de ácido acético, isopropanol, 2-naftol, fenol y p-clorofenol, indican correspondencias adecuadas entre los datos experimentales y las ecuaciones (Kapařka *et al.*, 2008, 2010); sin embargo, la velocidad de mine-

ralización resulta independiente de la naturaleza química de los compuestos orgánicos. A altas concentraciones, el modelo deja de ser válido y el mismo no es extrapolable a electrodos donde los fenómenos de superficie desempeñen un papel determinante (óxidos de metales).

### 3.2. Modelo de Reacción con Especies Mediadoras en Estado Sólido

Simond, Schaller y Comninellis (Simond *et al.*, 1997) propusieron un modelo cinético para la

reacción de oxidación anódica de compuestos orgánicos sobre óxidos de metales ( $MO_x$ ) con mediadores en estado sólido ( $MO_{x+1}$ ). Las hipótesis de este modelo son: existe la generación de radicales hidroxilo fuertemente adsorbidos sobre la superficie del electrodo por descomposición del agua, (ecuación 25); el óxido de metal ( $MO_x$ ) forma un óxido de valencia superior ( $MO_{x+1}$ ), (ecuación 26); la adsorción de compuestos orgánicos es despreciable; la reacción de oxidación es de primer orden con respecto al compuesto orgánico y a los sitios activos ( $\Gamma_s$ ); la reacción de evolución de oxígeno, (ecuación 27), es de primer orden con respecto a los sitios activos y se considera estado estacionario. Bajo estas consideraciones la oxidación electroquímica está controlada por los fenómenos cinéticos en estado sólido, que ocurren en la superficie del electrodo.



Las ecuaciones de velocidad para estos pasos, considerando una condición de corriente impuesta son:

$$r_0 = \frac{i}{nF} \quad (28)$$

$$r_1 = k_1 \theta \Gamma_s c_{interfase} \quad (29)$$

$$r_2 = k_2 \theta \Gamma_s \quad (30)$$

donde  $r_0$ ,  $r_1$  y  $r_2$  son las velocidades de reacción asociadas a la formación del óxido de valencia superior, la oxidación del compuesto orgánico y la evolución de oxígeno respectivamente;  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes cinéticas de dichos procesos,  $c_{interfase}$  es la concentración del compuesto orgánico adyacente a la superficie del electrodo y  $\theta$  representa la cobertura superficial del óxido de valencia superior.

A partir de las ecuaciones de velocidad 28-30, los autores establecieron un método para validar el modelo y evaluar la relación de las constantes cinéticas de los pasos involucrados. Este método se basa en la representación gráfica del inverso de la eficiencia de corriente ( $\eta$ ; ecuación 31) en función del inverso de la concentración del orgánico en solución. Se evaluaron dos condiciones típicas, una donde se desprecia la polarización de concentración considerando a la difusión como un fenómeno rápido, (ecuación 32), y otra donde se considera la polarización de concentración incorporando la difusión a través de un coeficiente global de transferencia de masa, (ecuación 33) (Simond *et al.*, 1997; Simond y Cominellis, 1997).

$$\eta = \frac{r_1}{r_1 + r_2} \quad (31)$$

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{1}{c_{solución}} \right) \quad (32)$$

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \left[ 1 + \frac{ik_1}{nF(k_1 c_{solución} + k_2)k_m} \right] \left( \frac{1}{c_{solución}} \right) \quad (33)$$

donde  $\eta$  es la eficiencia de corriente y  $c_{solución}$  es la concentración inicial del compuesto orgánico.

Scialdone y colaboradores realizaron la extensión de este modelo, considerando los procesos de oxidación directa junto con los de oxidación indirecta, a través de las especies mediadoras en estado sólido. Se reportaron relaciones entre la eficiencia instantánea de corriente y el avance de la degradación del contaminante, como función de parámetros operacionales típicos (Scialdone *et al.*, 2009).

Las suposiciones realizadas (Simond *et al.*, 1997) y la validación experimental del modelo en la oxidación de isopropanol sobre  $IrO_2$  (Simond y Cominellis, 1997), y de ácido fórmico y de ácido oxálico sobre  $IrO_2$ - $Ta_2O_5$  (Scialdone *et al.*, 2009),

indican buena correspondencia entre los datos experimentales y el modelo; sin embargo, éste no es extrapolable a sistemas donde los fenómenos de adsorción desempeñen un papel determinante.

### 3.3. Modelo Basado en la Teoría de Reactores Químicos

Se ha considerado la teoría de reactores químicos para describir la reacción de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos (Cañizares *et al.*, 2004a, 2004b; Rodrigo *et al.*, 2010). Se planteó la división del reactor electroquímico en tres zonas, para luego modelar al reactor completo como tres tanques perfectamente agitados consecutivos. La primera zona considera transferencia de masa, a través del máximo gradiente de concentraciones entre solución e interfase; la segunda zona se ubica en las cercanías de los electrodos, y considera las reacciones electroquímicas a través de transferencia electrónica tipo Butler-Volmer; la tercera zona es el seno de la solución, donde ocurren reacciones químicas dependiendo de la interacción entre los compuestos químicos presentes. En general, este modelo que involucra solución numérica; su validación experimental considerando la oxidación de ácido fórmico, ácido oxálico, ácido maleico y fenol sobre electrodos de acero inoxidable y DDB respectivamente, resultó tener buena correspondencia (Cañizares *et al.*, 2004a, 2004b); sin embargo, se debe destacar que en este modelo no se consideraron los fenómenos superficiales de adsorción y desorción entre los compuestos orgánicos y los materiales del electrodo.

### 3.4. Modelo de Reacción entre Especies Adsorbidas

Diferentes autores han encontrado experimentalmente, que bajo condiciones donde la velocidad de transporte de materia es muy rápida, la reacción entre los compuestos orgánicos y los radicales hidroxilo, ambos adsorbidos, obedece una ley de velocidad de carácter heterogéneo (LaCourse *et al.*, 1989; Murphy *et al.*, 1992;

Johnson *et al.*, 2000; Treimer *et al.*, 2001; Baxter y Hu, 2002; Batista *et al.*, 2003; Borrás *et al.*, 2003, 2004a, 2004b, 2005, 2006, 2007a, 2007b; Zhi *et al.*, 2003; Camara e Iwasita, 2005; Fariás *et al.*, 2007; Pardo *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2008; Vargas y Núñez, 2010, 2009, 2008; Vargas *et al.*, 2010a, 2010b; López *et al.*, 2011). Estudios cinéticos de este fenómeno indican que la velocidad de reacción depende, hipérbolicamente, de la concentración del compuesto orgánico según el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, (ecuación 34)

$$r = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (34)$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción,  $c$  la concentración del compuesto orgánico,  $k$  es la constante de velocidad intrínseca de la reacción superficial de Langmuir-Hinshelwood y  $K$  es la constante de equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir.

Considerando la buena correspondencia de los datos experimentales para una gran variedad de compuestos orgánicos y materiales de electrodos, se plantea que en la oxidación de compuestos orgánicos debe establecerse un equilibrio de adsorción-desorción relativamente rápido entre el compuesto orgánico y el electrodo (ecuación 2); luego puede ocurrir la oxidación directa tanto de la materia orgánica adsorbida como del agua (ecuaciones 3 y 4 respectivamente), y posteriormente debe tener lugar una reacción superficial relativamente lenta entre esta especie adsorbida y los radicales hidroxilo generados por la descomposición del agua (ecuación 5). La reacción de evolución de oxígeno ocurre como una reacción secundaria e inevitable (ecuación 6).

### 3.5. Modelo de Transporte con Reacción Superficial

Recientemente ha quedado demostrado que durante la oxidación anódica de diversos compuestos orgánicos, las velocidades de los fenó-

menos heterogéneos como las de transporte de materia pueden ser comparables; y en consecuencia, estos procesos ocurren de forma competitiva (Vargas, 2011; Vargas *et al.*, 2012).

Para entender y representar éstos fenómeno, se planteó y resolvió la ecuación de transporte difusivo-convectivo según el análisis asociado al electrodo de disco rotatorio (Levich., 1962). Como hipótesis clave, se especificó que todo el flujo de materia que llega a la superficie del

electrodo, se encuentra involucrado en una condición cinética equivalente a la ley de velocidad de Langmuir-Hinshelwood. De esta manera, resulta posible obtener la ecuación de corriente que representa cinéticamente a éstos procesos (Vargas, 2011; Vargas *et al.*, 2012). La ecuación 35 es el resultado de éste análisis, y expresa la corriente transferida (velocidad de reacción) como una función no lineal del flujo de materia expresado en términos de la velocidad de rotación del electrodo:

$$i = \frac{nFS}{2K \left( 1.61D^{\frac{1}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{6}} \right)} \left\{ K D c_0 + kK \left( 1.61D^{\frac{1}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{6}} \right) + D - \left[ \left( 1.61kKD^{\frac{1}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{6}} + D - Dc_0K \right)^2 + 4KD^2c_0 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (35)$$

donde  $i$  es la corriente de oxidación del compuesto orgánico,  $F$  es la constante de Faraday,  $S$  es la superficie del electrodo,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $k$  es la constante de velocidad intrínseca de la reacción superficial de Langmuir-Hinshelwood y  $K$  es la constante de equilibrio de adsorción-desorción de Langmuir,  $c_0$  es la concentración del compuesto orgánico,  $\omega$  es la velocidad de rotación del electrodo,  $D$  es el coeficiente de difusión del compuesto orgánico y  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución.

La ecuación anterior describe un comportamiento cinético que acopla los fenómenos de transporte de materia y la reacción superficial de acuerdo al modelo Langmuir-Hinshelwood; la validación experimental considerando la oxidación anódica de fenoles *p*-sustituidos sobre dióxido de plomo, resultó satisfactoria.

El número de electrones transferidos, la constante de adsorción de Langmuir y la constante cinética del modelo Langmuir-Hinshelwood, aparecen como parámetros de interés dentro de la ecuación de corriente; estos pueden ser determinados de manera directa según el análisis sugerido en la literatura, o a través de un ajuste no lineal de datos experimentales (Vargas, 2011; Vargas *et al.*, 2012).

#### 4. Consideraciones Finales

Después de haber considerado los modelos cinéticos que se han propuesto en la literatura para la descripción cuantitativa del avance de la reacción de transferencia de oxígeno por vía electroquímica, resulta pertinente destacar la importancia que tiene la predicción de las velocidades de reacción, junto con los parámetros fisicoquímicos que describen las interacciones químicas durante la oxidación de compuestos orgánicos. En primer lugar se hace mención al entendimiento de los fenómenos que ocurren, pues con ello resulta posible establecer las condiciones de máximo rendimiento de la reacción en función de parámetros macroscópicos que regulan el comportamiento experimental; y en segundo lugar, con dicha comprensión resulta posible diseñar, evaluar y operar satisfactoriamente los sistemas reactivos para llevar a cabo sus principales aplicaciones de manera controlada tanto a escala de laboratorio como con fines prácticos y/o comerciales.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar por las enriquecedoras discusiones sobre el tema desarrollado.

## LITERATURA CITADA

- ABACI, S., U. TAMER, K. PEKMEZ Y A. YILDIZ  
2005. Electrosynthesis of benzoquinone from phenol on  $\alpha$  and  $\beta$  surfaces of  $\text{PbO}_2$ . *Electrochim. Acta*, 50: 3655-3659.
- ABYANEH, M. Y., V. SÁEZ, J. GONZÁLEZ-GARCÍAS Y T. J. MANSON  
2010. Electrocrystallization of lead dioxide: analysis of early stages of nucleation and growth. *Electrochim. Acta*, 55: 3572-3579.
- ADAMS, B., M. TIAN Y A. CHEN  
2009. Design and electrochemical study of  $\text{SnO}_2$ -based mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 54: 1491-1498.
- ANDRADE, L. S., L. A. M. RUOTOLO, R. ROCHA-FILHO, C. BOCCHI, S. R. BIAGGIO, J. INIESTA, V. GARCÍAS-GARCÍA Y V. MONTIEL  
2007. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/ $\text{PbO}_2$  electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*, 66: 2035-2043.
- BATISTA, E. A., G. R. P. MALPASS, A. J. MOTHEO Y T. IWASITA  
2003. New insight into the pathways of methanol oxidation. *Electrochem. Comm.*, 5: 843-846.
- BAXTER, R. J. Y P. HU  
2002. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred. *J. Chem. Phys.*, 116: 4379-4381.
- BECK, F., W. KAISER Y H. KROHN  
2000. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochim. Acta*, 45: 4691-4695.
- BELHADJ TAHAR, N Y A. SAVALL  
1998. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/ $\text{PbO}_2$  anode. *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3427-3434.  
2009. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochim. Acta*, 54: 4809-4816.
- BERENQUER, R., C. QUIJADA Y E. MORALLÓN.  
2009. Electrochemical characterization of  $\text{SnO}_2$  electrodes doped with Ru and Pt. *Electrochim. Acta*, 54:, 5230-5238.
- BORRÁS, C., C. BERZOY, J. MOSTANY, J. C. HERRERA Y B. R. SCHARIFKER  
2007a. A comparison of the electrooxidation kinetics of *p*-methoxyphenol and *p*-nitrophenol on Sb-doped  $\text{SnO}_2$  surfaces: Concentration and temperature effects. *Appl. Catal. B: Environ.*, 72:, 98-104.
- BORRÁS, C., C. BERZOY, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2006. Oxidation of *p*-methoxyphenol on  $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  electrodes: Effects of electrode potential and concentration on the mineralization efficiency. *J. Appl. Electrochem.*, 36: 433-439.
- BORRÁS, C., T. LAREDO Y B. R. SCHARIFKER  
2003. Competitive electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$ . *Electrochim. Acta*, 48: 2775-2780.
- BORRÁS, C., T. LAREDO, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2004a. Study of the oxidation of solutions of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped  $\text{PbO}_2$  electrodes by UV-Vis and FTIR in situ spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 49: 641-648.
- BORRÁS, C., A. MONROY, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2007b. On the initial stages of electrooxidation of aqueous maleic acid on Bi-doped  $\text{PbO}_2$ . *Electroanalysis*, 19: 1628-1634.
- BORRÁS, C., J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2005. Oxidation of phenols on metal oxide electrodes. M. E. Palomar-Pardavé (Ed.), *Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research* (pp. 79-100). Kerala, India: Research Signpost.
- BORRÁS, C., P. RODRÍGUEZ, T. LAREDO, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2004b. Electrooxidation of aqueous *p*-methoxyphenol on lead oxide electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 34: 583-589.
- CAMARA, G. A E T. IWASITA  
2005. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.*, 574: 315-321.
- CAÑIZARES, P., J. GARCÍA-GÓMEZ, J. LOBATO Y M. A. RODRIGO  
2004a. Modeling of wastewater electro-oxidation processes Part I. General description and application to inactive electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 1915-1922.

- CAÑIZARES, P., J. GARCÍA-GÓMEZ, J. LOBATO Y M. A. RODRIGO  
2004b. Modeling of wastewater electro-oxidation processes Part II. Application to active electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43: 1923-1931.
- CAÑIZARES, P., J. LOBATO, R. PAZ, M. A. RODRIGO Y C. SÁEZ  
2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water. Res.*, 39: 2687-2703.
- CHEN, L-C., F-R. TSAI, S-H. FANG Y Y-C. HO  
2009. Properties of sol-gel SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> electrodes and their photoelectrocatalytic activities under UV and visible light illumination. *Electrochim. Acta*, 54: 1304-1311.
- CHOPRA, K. L., S. MAYOR Y D. K. PANDYA  
1983. Transparent conductors-A status review. *Thin Solid Films*, 102: 1-46.
- COMNINELLIS, CH.  
1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*, 39: 1857-1862.
- CONG, Y Y Z. WU  
2007. Electrocatalytic Generation of Radical Intermediates over Lead Dioxide Electrode Doped with Fluoride. *J. Phys. Chem. C*, 111: 3442-3446.
- CORREA-LOZANO, B., CH. COMNINELLIS Y A. DE BATTISTI  
1996a. Physicochemical properties of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films prepared by the spray pyrolysis technique. *J. Electrochem. Soc.*, 143: 203-209.  
1996b. Electrochemical properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. *J. Appl. Electrochem.*, 26: 683-688.  
1996c. Preparation of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by the spray pyrolysis technique. *J. Appl. Electrochem.*, 26: 83-89.  
1997. Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 26: 970-974.
- COTEIRO, R. D. Y A. R. DE ANDRADE  
2007. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru<sub>0.3</sub>M<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> (M=Ti or Sn) anodes: Preparation routes versus degradation efficiency. *J. Appl. Electrochem.*, 37: 691-698.
- CUI, Y-H., Y-J. FENG Y Z-Q. LIU  
2009. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochim. Acta*, 54: 4903-4909.
- DE PAULI, C. P. Y S. TRASATTI  
2002. Composite materials for electrocatalysis of O<sub>2</sub> evolution: IrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> in acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, 538-539: 145-151.
- DEL RÍO, A. I., J. FERNÁNDEZ, J. MOLINA, J. BONASTRE Y F. CASES  
2011. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination*, 273: 428-435.
- DO, J. S. Y W. C. YEH  
1995. In situ degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorite ion. *J. Appl. Electrochem.*, 25: 483-489.
- DO, J. S., W. C. YEH Y I. Y. CHAO  
1997. Kinetic of the oxidative degradation of formaldehyde with electrogen hypochlorite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 349-356.
- ENACHE, T. A., A. M. CHIORCEA-PAQUIM, O. FATIBELLO-FILHO Y A. M. OLIVEIRA-BRETT  
2009. Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. *Electrochem Comm.*, 11: 1342-1345.
- FACHINOTTI, E., E. GUERRINI, A. C. TAVARES Y S. TRASATTI  
2007. Electrocatalysis of H<sub>2</sub> evolution by thermally prepared ruthenium oxide. Effect of precursors: Nitrate vs. chloride. *J. Electroanal. Chem.*, 600: 103-112.
- FAN, L., Y. ZHOU, W. YANG, G. CHEN Y F. YANG  
2008. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments*, 76: 440-446.
- FARIAS, M. J. S., G. A. CAMARA, A. A. E. TANAKA Y T. IWASITA  
2007. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways. *J. Electroanal. Chem.*, 600: 236-242.
- FENG, H. T., R. F. ZHUO, J. T. CHEN, D. YAN, J. J. FENG, H. J. LI, S. CHENG Y P. X. YAN  
2009. Axial periodical nanostructures of Sb-doped SnO<sub>2</sub> grown by chemical vapor deposition. *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, 41: 1640-1644.
- FENG, Y. J. Y X. Y. LI  
2003. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water. Res.*, 37: 2399-2407.
- FIERRO, S. Y CH. COMNINELLIS  
2010. Kinetic study of formic acid oxidation on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes prepared using the spin coating deposition technique. *Electrochim. Acta*, 55, 7067-7073.
- FIERRO, S., T. NAGEL, H. Y. BALTRUSCHAT Y CH. COMNINELLIS  
2007. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes using isotope labeling and on-line mass spectrometry. *Electrochem Comm.*, 9: 1969-1974.

- FIERRO, S., A. KAPAŁKA y CH. COMNINELLIS**  
 2010. Electrochemical comparison between IrO<sub>2</sub> prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> solution. *Electrochem Comm.*, 12: 172-174.
- FOTI, G., D. GANDINI, CH. COMNINELLIS, A. PERRET y W. HAENNI**  
 1999. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid-State. Lett.*, 5: 228-230.
- GALIZZIOLI, D., F. TANTARDINI y S. TRASATTI**  
 1974. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. *J. Appl. Electrochem.*, 4: 57-57.
- GALIZZIOLI, D., F. TANTARDINI y S. TRASATTI**  
 1975. Ruthenium dioxide: a new electrode material. II. Non-stoichiometry and energetic of electrode in acid solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 5: 203-214.
- GARCÍA-SEGURA, S. y E. BRILLAS**  
 2011. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water. Res.*, 45: 2975-2984.
- GATTRELL, M. y D. W. KIRK**  
 1990. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *Can. J. Chem. Eng.*, 68: 997-1003.  
 1992. A fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electro-oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, 139: 2736-2744.
- GUO, L., X. LI y G. CHEN**  
 2010. Techniques of electrode fabrication. (55-98). Ch. Comninellis., G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment* New York, USA: Springer Science+Business Media.
- HAMZA, M., S. AMMAR y R. ABDELHÉDI**  
 2011. Electrochemical oxidation of 1,3,5-trimethoxybenzene in aqueous solutions at gold oxide and lead dioxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 56: 3785-3789.
- HINES, A. L. y R. N. MADDOX**  
 1975. *Transferencia de masa. Fundamentos y aplicaciones.* Naucalpan de Juárez, México: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- HU, F., Z. DONG, X. CUI y W. CHEN**  
 2011. Improved SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based anode modified with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and CNT for phenol oxidation. *Electrochim. Acta*, 56: 1576-1580.
- HUANG, Y-H., Y-J. SHIH y C-H. LIU**  
 2011. Oxalic acid mineralization by electrochemical oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, 188: 188-192.
- INIESTA, J., P. A. MICHAUD, M. Y. PANIZZA y CH. COMNINELLIS**  
 2001. Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: application to electroorganic synthesis and wastewater treatment. *Electrochem Comm.*, 3, 346-351.
- JARZEBSKI, Z. M. y J. P. MARTON**  
 1976a. Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials. I. Preparation and defect structure. *J. Electrochem. Soc.*, 123: 199C-205C.  
 1976b. Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials. II. Electrical Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 123: 299C-310C.
- JARZEBSKI, Z. M. y J. P. MARTON**  
 1976c. Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials. III. Optical Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 123: 333C-346C.
- JOHNSON, D. C., J. FENG y L. L. HOUK**  
 2000. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media. *Electrochim. Acta*, 42: 323-330.
- JOHNSON, S. K., L. L. HOUK, J. FENG, R. S. HOUK y D. C. JOHNSON**  
 1999. Electrochemical Incineration of 4-Chlorophenol and the Identification of Products and Intermediates by Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2638-2644.
- KABA, L., G. D. HITCHENS y J. O'M. BOCKRIS**  
 1990. Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 1341-1345.
- KAPAŁKA, A., G. FÓTI y CH. COMNINELLIS**  
 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 7-16.  
 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry. Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta*, 54: 2018-2023.  
 2010. Basic principles of the electrochemical mineralization. (1-23). Ch. Comninellis., G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment* New York, USA: Springer Science+Business Media.
- KAWAGOE, K. T. y D. C. JOHNSON**  
 1994. Electrocatálisis of anodic oxygen transfer reactions: Oxidation of phenol and benzene at bismuth-doped lead dioxide electrodes in acid solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 141: 3404-3409.
- KÖTZ, R., S. STUCKI y B. CARCER**  
 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I. Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 14-20.



- KRAFT, A., M. STADELMANN y M. BLASCHKE  
2003. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: A new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, 103: 247-261.
- KRISHNAKUMAR, T., R. JAYAPRAKASH, N. PINNA, A. R. PHANI, M. PASSACANTANDO y S. SANTUCCI  
2009. Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solid.*, 70: 993-999.
- LACOURSE, W. R., Y-L. HSIAO, D. C. JOHNSON y W. H. WEBER  
1989. Electrocatalytic oxidations at electrodeposited bismuth (III)-doped beta-lead dioxide film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 3714-3719.
- LAREW, L. A., J. S. GORDON, Y-L. HSIAO y D. C. JOHNSON  
1990. Electrocatálisis of anodic oxygen transfer reactions: Application of electrochemical quartz crystal microbalance to a study of pure and bismuth-doped lead dioxide film electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 3071-3078.
- LERVIK, I. A., M. TSYPKIN, L-E. OWE y S. SUNDE  
2010. Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide. *J. Electroanal. Chem.*, 645: 135-142.
- LEVICH, V. G.  
1962. *Physicochemical hydrodynamics*. Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall.
- LI, X-Y., Y-H. CUI, Y-J. FENG, Z-M. XIE y J-D. GU  
2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water. Res.*, 39: 1972-1981.
- LIU, S-M., W-Y. D. y W-P. CHAI,  
2011. Influence of Sb doping on crystal structure and electrical property of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by chemical coprecipitation. *Physica B: Condensed Matter*, 406: 2303-2307.
- LIU, Y., J. LI, B. ZHOU, H. CHEN, Z. WANG y W. CAI  
2011a. A TiO<sub>2</sub>-nanotube-array-based photocatalytic fuel cell using refractory organic compounds as substrates for electricity generation. *Chem. Comm.*, 47: 10314-10316.
- LIU, Y., J. LI, B. ZHOU, H. CHEN, Q. CHEN, Z. WANG, L. LI, J. WANG y W. CAI  
2011b. Efficient electricity production and simultaneously wastewater treatment via a high-performance photocatalytic fuel cell. *Water. Res.*, 45: 3991-3998.
- LIU, Y., H. LIU, E Y. LI  
2008. Comparative study of the electrocatalytic oxidation and mechanism of nitrophenols at Bi-doped lead dioxide anodes. *Appl Catal. B: Environ.*, 84: 297-302.
- LÓPEZ, D., W. LOZADA, S. BLANCO, G. DURÁN, L. MADRIZ y R. VARGAS  
2011. Fotocatalisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. (Aceptado para su publicación).
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., M. A. QUIROZ, CH. COMNINELLIS, S. FERRO y A. DE BATTISTI  
2004. Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO<sub>2</sub>, Pb/PbO<sub>2</sub> and Si/BDD electrodes. *Electrochim. Acta*, 50: 949-956.
- MARSELLI, B., J. GARCIA-GÓMEZ, P. A. MICHAUD, M. A. RODRIGO CH. y COMNINELLIS  
2003. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 150: D79-D83.
- MONTILLA, F., P.A. MICHAUD, E. MORALLÓN, J. L. VÁZQUEZ y CH. COMNINELLIS  
2002. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta*, 47: 3509-3513.
- MURPHY, O. J., G. D. HITCHENS, L. KABA y C. E. VEROSTKO  
1992. Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. *Water. Res.*, 26: 443-451.
- PANIZZA, M.  
2010. Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants (pp. 25-54). Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*. New York, USA: Springer Science+Business Media.
- PANIZZA, M. y G. CERISOLA  
2008. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO<sub>2</sub> anodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47: 6816-6820.
2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109: 6541-6569.
- PANIZZA, M., I. SIRÉS y G. CERISOLA  
2008. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 923-929.
- PARDO, G., R. VARGAS y O. NÚÑEZ  
2008. Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-assisted decomposition of triton x-100: Inhibition of p-nitrophenol degradation. *J. Phys. Org. Chem.*, 21: 1072-1078.
- PECH, D., T. BROUSSE, D. BÉLANGER y D. GUAY  
2009. EQMC study of electrodeposited PbO<sub>2</sub>: Investigation of the gel formation and discharge mechanisms. *Electrochim. Acta*, 54: 7382-7388.

- PHAM, M. C., F. ADAMI y P. LACAZE  
1989. In situ study by multiple internal reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (MIRFTIRS) of the phenoxy radical during anodic oxidation of phenol derivatives on iron. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 677-679.
- POLCARO, A. M. Y S. PALMAS  
1997. Electrochemical oxidation of chlorophenols. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 1791-1798.
- POLCARO, A. M., S. PALMAS, F. RENOLDI y M. MASCIA  
2000. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. *Electrochim. Acta*, 46: 389-394.  
2003. Electrochemical treatment of wastewater containing phenolic compounds: Oxidation at boron-doped diamond electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 33: 885-892.
- POPOVIC, N. D. y D. C. JOHNSON  
1998. A ring-disk study of the competition between anodic oxygen-transfer and dioxygen-evolution reactions. *Anal. Chem.*, 70: 468-472.
- PULGARIN, C., N. ALDER, P. PÉRINGER y CH. COMNINELLIS  
2004. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water. Res.*, 28: 887-893.
- QU, X., M. TIAN, B. LIAO y A. CHEN  
2010. Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process. *Electrochim. Acta*, 55: 5367-5374.
- RADJENOVIC, J., A. BAGASTYO, R. A. ROZENDAL, Y. MU, J. KELLER y K. RABAEY  
2011a. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes. *Water. Res.*, 45: 1579-1586.
- RADJENOVIC, J., B. I. ESCHER y K. RABAEY  
2011b. Electrochemical degradation of the  $\alpha$ -blocker metoprolol by Ti/Ru<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes. *Water. Res.*, 45: 3205-3214.
- RAJESHWAR, K. y J. IBÁÑEZ  
1997. *Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement*. New York, USA: Academic Press, INC.
- RECIO, F. J., P. HERRASTI, I. SIRÉS, A. N. KULAK, D. V. BAVYKIN, C. PONCE DE LEÓN y F. C. WALSH  
2011. The preparation of PbO<sub>2</sub> coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants. *Electrochim. Acta*, 56: 5158-5165.
- RODRIGO, M. A., P. CAÑIZARES, J. LOBATO y C. SÁEZ  
2010. Modeling of electrochemical process for the treatment of wastewater containing organic pollutants (99-124). Ch. Comminellis., G. Chen (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*. New York, USA: Springer Science+Business Media.
- SAADEDIN, I., B. PECQUENARD, J. P. MANAUD, R. DECOURT, C. LABRUGÈRE, T. BUFFETEAU y G. CAMPET  
2007. Synthesis and characterization of single- and co-doped SnO<sub>2</sub> thin films for optoelectronic applications. *Applied Surface Science*, 253: 5240-5249.
- SÁEZ, V., E. MARCHANTE, M. I. DÍEZ, M. D. ESCLAPEZ, P. BONETE, T. LANA-VILLAREAL, J. GONZÁLEZ-GARCÍAS y J. MOSTANY  
2011. A study of lead dioxide electrocrystallization mechanism on glassy carbon electrode. Part I: Experimental conditions for kinetic control. *Mater. Chem Phys.*, 125: 46-54.
- SCIALDONE, O., S. RANDAZZO, A. GALIA y G. FILARDO  
2009. Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DSA-O<sub>2</sub>) anode. *Electrochim. Acta*, 54: 1210-1217.
- SENGUTTUVAN, T. D. y L. K. MALHOTRA  
1996. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. *Thin Solid Films*, 289: 22-28.
- SHANTHI, S., C. SUBRAMANIAN y P. RAMASAMY  
1999. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films. *J. Crystal. Growth*, 197: 858-864.
- SIMOND, O. y CH. COMNINELLIS  
1997. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO<sub>2</sub> anodes using Nafion® as electrolyte. *Electrochim. Acta*, 42: 2013-2018.
- SIMOND, O., V. SCHALLER y CH. COMNINELLIS  
1997. Theoretical model for the anodic oxidation of organic on metal oxide electrode. *Electrochim. Acta*, 42: 2009-2012.
- SKOWRONSKI, J. M. y P. KRAWCZYK  
2007. Improved electrooxidation of phenol at exfoliated graphite electrodes. *J. Solid. State. Electrochem.*, 11: 223-230.
- STUCKI, S., R. KÖTZ, B. CARCER y W. SUTER  
1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II. Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.*, 21: 99-104.
- SUN, J., H. LU, L. DU, H. LIN y H. LI  
2011. Anodic oxidation of anthraquinone dye Alizarin Red S at Ti/BDD electrodes. *Applied Surface Science*, 257: 6667-6671.

- TRASATTI, S.  
1980. Electrocatalysis by oxides. Attempt at a unifying approach. *J. Electroanal. Chem.*, 111: 125-131.  
1999. Interfacial electrochemistry of conductive oxides for electrocatalysis (769-792). A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*. New York, USA: Marcel Dekker, INC.
- TIAN, M., L. BAKOVIC Y A. CHEN, A.  
2007. Kinetics of the electrochemical oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol studied by in situ UV spectroscopy and chemometrics. *Electrochim. Acta*, 52: 6517-6524.
- TOLBA, R., M. TIAN, J. WEN, Z-H. JIANG Y A. CHEN, A.  
2010. Electrochemical oxidation of lignin at IrO<sub>2</sub>-based oxide electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 649, 9-15.
- TREIMER, S. E., J. FENG, M.D. SCHOLTEN Y D. C. JOHNSON  
2001. Comparison of Voltammetric Responses of Toluene and Xylenes at Iron (III) Doped, Bismuth (V) Doped, and Undoped Lead Dioxide Film Electrodes in 0.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 148: E459-E463.
- TURRO, E., A. GIANNIS, R. COSSU, E. GIDARAKOS, D. MANTZAVINOS Y A. KATSAOUNIS  
2011. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 190: 460-465.
- VARGAS, R.  
2011. Electrocatálisis de la reacción anódica de transferencia de oxígeno. *Tesis Doctoral Universidad Simón Bolívar*. Caracas, Venezuela.
- VARGAS, R., C. BORRÁS, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2010a. Measurement of phenols dearomatization via electrolysis: The UV-Vis solid phased extraction method. *Water. Res.*, 44: 911-917.
- VARGAS, R., C. BORRÁS, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2012. Kinetic of surface reactions on electrodes: Rotating disk analysis. *Electrochim. Acta*. Artículo enviado para su publicación.
- VARGAS, R., C. BORRÁS, D. PLANA, J. MOSTANY Y B. R. SCHARIFKER  
2010b. Kinetic study of the electrochemical mineralization of phenols in thin-layer condition. *Electrochim. Acta*, 55: 6501-6506.
- VARGAS, R. Y O. NÚÑEZ  
2008. The photocatalytic oxidation of dibenzothiophene (DBT). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 294: 74-81.
- VARGAS, R. Y O. NÚÑEZ  
2009. Hydrogen bond interactions at the TiO<sub>2</sub> surface: Their contribution to the pH dependent photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 300: 65-71.  
2010. Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale. *Solar Energy*, 84: 345-351.
- VELICHENKO, A. B., R. AMADELLI, E. A. BARANOVA, D. V. GIRENKO Y F. I. DANILOV  
2002. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties. *J. Electroanal. Chem.*, 527: 56-64.
- VELICHENKO, A. B., D. GIRENKO Y F. I. DANILOV  
1995. Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode. *Electrochim. Acta*, 40: 2803-2807.  
1996. Mechanism of lead dioxide electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.*, 405: 127-132.
- VITT, J. E. Y D. C. JOHNSON  
1992. The importance of anodic discharge of H<sub>2</sub>O in anodic oxygen-transfer reactions. *J. Electrochem. Soc.*, 139: 774-778.
- WEI, J., X. ZHU Y J. NI  
2011. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode. *Electrochim. Acta*, 56: 5310-5315.
- WEISS, E., K. GROENEN-SERANO Y A. SAVALL  
2006. Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes. *J. New. Mater. Electrochem. Syst.*, 9: 249-256.
- YEO, I-H., S. KIM, R. JACOBSON Y D. C. JOHNSON  
1989. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: Comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 1395-1401.
- YI, F., S. CHEN Y C. YUAN  
2008. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 157: 79-87.
- ZANTA, C., A. ANDRADE Y J. BOODTS  
2000. Electrochemical behaviour of olefins: Oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 30: 467-474.

ZHAO, G., X. CUI, M. LIU, P. LI, Y. ZHANG, T. CAO, H. LI, Y. LEI, L. LIU y D. LI

2009. Electrochemical degradation of refractory pollutant using a novel microstructured TiO<sub>2</sub> nanotube/Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1480-1486.

ZHI, J-F., H-B.WANG, T. NAKASHIMA, T. N. RAO y A. FUJISHIMA

2003. Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway. *J. Phys. Chem., B*, 107: 13389-13395.

ZHU, X., J. NI, X. XING, H. LI y Y. I. JIANG

2011a. Synergies between electrochemical oxidation and activated carbon adsorption in three-dimensional boron-doped diamond anode system. *Electrochim. Acta*, 56: 1270-1274.

ZHU, X., J. NI, J. WEI, X. XING y H. LI

2011b. Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode. *J. Hazard. Mater.*, 189: 127-133.

ZHU, X., M. TONG, S. SHI, H. ZHAO y J. NI

2008. Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4914-4920.