

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE FERRATOS Y SU
APLICACIÓN EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS
CONTAMINADAS CON HIDROCARBUROS DE
PETRÓLEO”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA**

ELABORADO POR

JOSÉ LUIS ANTONIO MORALES RAMOS

ASESOR

Dr. ADOLFO LA ROSA-TORO GÓMEZ

LIMA – PERÚ

2023

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico a las personas más importantes en mi vida: a mi mamá, por sus grandes consejos y palabras de aliento siempre, sobre todo en los momentos más difíciles, a mi papá, por su compañía y apoyo incondicional, a mi tía Yuly por todo su sacrificio y dedicación y la oportunidad que me dio para estudiar lejos, a mis hermanos por ser mi soporte y mi guía, y a los grandes amores de mi vida Micaela y Dalia, por el amor puro y verdadero que me transmiten y evocan en mí, por ser mi felicidad y mi inspiración.

AGRADECIMIENTOS

Al programa de financiamiento otorgado por el convenio CONV-00028-2015-FONDECYT-MINEDU por la oportunidad que me brindaron para poder llevar a cabo este postgrado.

A mi asesor el Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez, por su valioso soporte constante, por todos los conocimientos transmitidos durante y después de la duración del programa de maestría, por su seguimiento y comprensión a pesar de las dificultades presentadas.

Al Dr. Américo Cjuno Huanca por sus grandes enseñanzas, por sus capacitaciones, consejos y apoyo que permitieron direccionar mi trabajo de investigación. Asimismo, por permitirme utilizar las instalaciones de su laboratorio “Fractal Químicos” para la realización de algunas pruebas que encaminaron mi trabajo.

A mis compañeros y amigos Franco, Silvia, Rocío que con sus ocurrencias me acompañaron y me ayudaron a sobrellevar los días más difíciles de la maestría.

A mi compañero Yepetón que con su silenciosa existencia acompañó y alegró mis días.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	3
ABREVIATURAS.....	11
RESUMEN	12
ABSTRACT	14
1. INTRODUCCIÓN.....	16
2. TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN UTILIZANDO FERRATOS	18
2.1. Síntesis de Ferratos Fe(VI)	18
2.1.1. Síntesis Electroquímica de ferratos Fe(VI)	19
2.1.1.1. Influencia de la naturaleza del electrodo	19
2.1.1.2. Influencia del electrolito	20
2.1.1.3. Influencia de la densidad de corriente y la temperatura	21
2.1.2. Síntesis Química de ferratos Fe(VI)	23
2.2. Aplicaciones con Ferratos	23
3. CONTAMINACIÓN CON HIDROCARBUROS EN EL PERÚ	24
3.1. Pasivos Ambientales	24
4. MODELO DE INVESTIGACIÓN	24
4.1. Aporte Científico	24
4.2. Hipótesis	25
4.3. Objetivos	25
4.4. Objetivos Específicos	25
5. METODOLOGÍA.....	26
5.1. Caracterización de superficie de los electrodos de hierro	26
5.1.1. Caracterización electroquímica de los electrodos: medición de la actividad electroquímica	27
5.1.1.1. Cálculo de la energía de activación de migración de iones para los procesos de disolución anódica en las regiones de pasivación perfecta y de transpasivación (región de formación de ferratos)	30
5.1.1.2. Medición de la densidad de corriente del pico de reducción catódica del ferratos 30	
5.1.2. Caracterización óptica y electrónica: espectroscopía Raman y análisis SEM y EDS de la capa de pasivación	31
5.2. Validación de la exactitud de las metodologías de cuantificación	31
5.2.1. Cuantificación del contenido de ferratos Fe (VI)	31
5.2.2. Cuantificación del contenido de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX) 32	

5.3. Determinación de las condiciones óptimas de síntesis de ferratos Fe(VI): Máxima eficiencia de corriente y máximo rendimiento de producción.....	32
5.3.1. Evaluación de la influencia de la densidad de corriente durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI)	34
5.3.2. Evaluación de la influencia de condiciones operativas de la celda electrolítica durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI).....	35
5.3.2.1. Influencia de la temperatura de la celda electrolítica	35
5.3.2.2. Influencia de la atmosfera de la celda electrolítica.....	35
5.3.2.3. Influencia de la superficie del electrodo de trabajo	35
5.3.2.4. Influencia del rehuso del medio electrolítico de NaOH	36
5.3.3. Evaluación de la influencia del tiempo durante la electrosíntesis de ferratos Fe (VI)	36
5.3.4. Evaluación de la influencia de la concentración del medio alcalino de NaOH durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI).....	38
5.3.5. Influencia de la temperatura de electrosíntesis de ferratos Fe(VI).....	39
5.4. Determinación de las condiciones óptimas de remoción de hidrocarburos	39
5.4.1. Contaminación artificial de una muestra de agua destilada con BTX	39
5.4.2. Influencia del tiempo de remoción de los BTX.....	40
5.4.3. Influencia de la dosificación del oxidante: relación [ferratos]/ [BTX]	40
5.4.4. Influencia del pH	40
6. INSUMOS Y MATERIALES UTILIZADOS	41
6.1. Reactivos y cantidades utilizadas.....	41
6.2. Equipos utilizados	41
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	42
8. CONCLUSIONES	69
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características y composición de los aceros evaluados para ser seleccionados como electrodos de trabajo para la electrosíntesis de ferratos.....	27
Tabla 2. Características de absorción de algunos cromóforos orgánicos comunes....	32
Tabla 3. Reactivos grado analítico utilizados durante el desarrollo de la investigación.....	41
Tabla 4. Equipos utilizados durante el desarrollo de la investigación.....	41
Tabla 5. Comparación de las energías de activación de migración de iones medidos para los procesos de pasivación perfecta (PP) y transpasivación (ZT) calculadas a partir de la intensidad de corriente de los picos catódicos de reducción de ferratos.....	54
Tabla 6. Composición elemental del acero de soldadura (AL) obtenido por Espectroscopía de energía dispersiva.....	60
Tabla 7. Análisis elemental de los 7 aceros utilizando espectroscopia óptica de plasma inducido y acoplado.....	60
Tabla 8. Porcentajes de movilidad acuática de los hidrocarburos BTX, calculados a partir de la cantidad de hidrocarburos que forma una suspensión con el agua con respecto a la cantidad total de hidrocarburo.....	64
Tabla 9. Remoción de hidrocarburos BTX en función al tiempo.....	67
Tabla 10. Remoción de hidrocarburos BTX en función a la relación oxidante contaminante Fe(VI)/BTX.....	67
Tabla 11. Remoción de hidrocarburos BTX en función al pH.....	68
Tabla 12. Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 700 ppm.....	76
Tabla 13. Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 3500 ppm.....	76
Tabla 14. Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 7000 ppm.....	76
Tabla 15. Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 14000 ppm.....	76
Tabla 16. Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 21000 ppm.....	77
Tabla 17. Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 300 ppm.....	77

Tabla 18. Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 1500 ppm.....	77
Tabla 19. Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 3000 ppm.....	77
Tabla 20. Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 6000 ppm.....	78
Tabla 21. Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 9000 ppm.....	78
Tabla 22. Cinética de remoción de benceno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	78
Tabla 23. Cinética de remoción de tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	79
Tabla 24. Cinética de remoción de xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	79
Tabla 25. Porcentaje de remoción de benceno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	79
Tabla 26. Porcentaje de remoción de tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	79
Tabla 27. Porcentaje de remoción de xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe (VI).....	80
Tabla 28. Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de benceno.....	80
Tabla 29. Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de tolueno.....	80
Tabla 30. Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de xileno.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de síntesis química de ferratos Fe(VI).....	23
Figura 2. Voltagrama Cíclico registrado en una solución de NaOH 10 M a una velocidad de potencial de 100 mV/s para los materiales anódicos de: Hierro Fundido Blanco (---), Hierro Fundido Gris (...) y Hierro Puro (-).....	28
Figura 3. Sistema electrolítico de doble compartimiento para la síntesis de ferratos Fe (VI).....	33
Figura 4. Dependencia de la eficiencia de corriente para la síntesis de ferratos Fe (VI) con la densidad de corriente aplicada. Densidad de corriente optima 2 mA/cm ²	35
Figura 5. Concentración de ferratos Fe (VI) y eficiencia de corriente evaluados durante la síntesis de ferratos Fe (VI)	37
Figura 6. Dependencia de la eficiencia de corriente para la síntesis de ferratos Fe (VI) con la concentración de NaOH. Medio electrolítico optimo NaOH 10 M	38
Figura 7. Izquierda: sistema electroquímico con celda de teflón donde se realizaron las pruebas de la influencia de la atmosfera sobre la electrosíntesis de ferratos. Derecha arriba: púlido y preparación de los electrodos. Derecha abajo: ion ferrato Fe (VI) obtenido mediante electrosíntesis. Se observa color violeta característico del ion ferrato Fe (VI).....	43
Figura 8. Evolución de la reacción de electrosíntesis de ferratos Fe (VI). Se observa el progresivo aumento de la coloración violeta debido a la formación de ferratos en función del tiempo de electrólisis.....	43
Figura 9. Voltagramas Cíclicos de los aceros MAD y LF obtenidos en una solución de NaOH 10 M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100$ mV/s. Voltagrama a , región c₄ ampliada de la reducción catódica del ferrato.....	44
Figura 10. Voltagramas Cíclicos de los aceros LF y MAD de la región de reducción catódica del ferrato c₄ obtenidos en una solución de NaOH 10M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100$ mV/s a las temperaturas de 22°C, 29°C, 30°C, 36°C, 40 °C y 50°C.....	45
Figura 11. Voltagramas Cíclicos del acero LF obtenidos en una solución de NaOH 10M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100$ mV/s en atmosfera inerte (N ₂) y atmosfera libre (Aire). Se muestra la región ampliada a donde ocurre la reducción de ferratos	Fe (VI)
.....	45

Figura 12. Voltagramas cíclicos de los aceros laminado en frio (LF), microaleado de alta ductilidad (MAD), de cemento (AC), de madera (AM), hierro fundido (HF), de soldadura (AL) y de trefilería (AT). Todos fueron medidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un medio de NaOH 10 M a 35 °C.....	47
Figura 13. Voltagramas cíclicos del acero AC en un medio de NaOH 10 M obtenido a una velocidad de barrido de 100 mV/s a las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C.....	49
Figura 14. Voltagramas cíclicos del acero LF en un medio de NaOH 10 M obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s a las temperaturas de 20, 25 y 35 °C.....	49
Figura 15. Voltagramas cíclicos de los aceros AL, LF, HF y AM medidos a las temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C y 35°C respectivamente con la finalidad de evaluar el impacto del envejecimiento y contaminación del medio electrolítico como consecuencia de mediciones sucesivas utilizando destinos materiales.....	50
Figura 16. Voltagramas cíclicos de los aceros LF y MAD con superficies pulidas y rugosas ambos obtenidos utilizando una velocidad de barrido de 100 mV/s a 35°C en un medio de NaOH 10 M	51
Figura 17. Curvas de Arrhenius obtenidas para los procesos de pasivación perfecta (PP) y transpasivación (ZT) de los aceros HF, AC, AL, AM, MAD y AT a las temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C y 35°C.....	53
Figura 18. Espectros UV-vis obtenidos al analizar soluciones de distintas concentraciones de iones ferrato FeO_4^{2-} con 0.01 KI en exceso a un pH 12 a 25 °C. La curva interna muestra una correlación de 0.995 entre la concentración de FeO_4^{2-} y la absorbancia de las especies I^{-3} a 351 nm	57
Figura 19. Espectros Raman de los aceros evaluados después de polarizar los electrodos a 580 mV por 1h.....	58
Figura 20. Análisis morfológico por SEM del acero de soldadura (AL), acero que presenta las menores energías de activación para la producción de ferratos Fe (VI)	59
Figura 21. Análisis por EDS del acero de soldadura (AL). Los demás aceros no pudieron ser analizados por presentar un fuerte magnetismo que interfería con el detector.....	60
Figura 22. Voltametría cíclica de ferratos utilizando electrodos de goethita (FeOOH) y magnetita (Fe_3O_4).....	62
Figura 23. Cuantificación colorimétrica de ferratos Fe (VI) a 510 nm.....	62
Figura 24. Espectros ultravioleta de los hidrocarburos aromáticos B: Benceno, T: tolueno y X: xileno medidos a 270, 258 y 272 nm respectivamente. Elaboración de las curvas de calibración.....	63

Figura 25. Curvas de calibración de los hidrocarburos aromáticos evaluados B: Benceno, T: tolueno y X: xileno.....	63
Figura 26. Espectros ultravioleta obtenidos durante la remoción del hidrocarburos aromáticos T: tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante ferrato Fe (VI).....	64
Figura 27. Espectros ultravioleta obtenidos durante la remoción del hidrocarburos aromáticos X: xileno utilizando distintas cantidades del oxidante ferrato Fe (VI).....	65
Figura 28. Cinética de remoción de los hidrocarburos aromáticos. B: Benceno, T:tolueno y X:xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI).....	66
Figura 29. Porcentaje de remoción obtenidos de los hidrocarburos aromáticos BTX en función del tiempo y de la cantidad de oxidante Fe (VI) utilizado.....	66
Figura 30. Curvas para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de BTX, que evidencian una posible cinética de pseudo primer orden donde el oxidante Fe (VI) actúa como catalizador.....	67
Figura 31. Remoción de hidrocarburos de petróleo en función al tiempo, pH y relación oxidante contaminante.....	67

ABREVIATURAS

$\bar{\nu}$	Número de Onda.
c	Velocidad de la Luz.
C	Concentración.
E	Energía.
EDS	Energía Dispersiva de Rayos X.
k	Coeficiente Molar de Absorción.
N	Newton.
n	Número de Átomos.
N_a	Número de Avogadro.
BTX	Benceno, tolueno y xileno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
v	Velocidad.
λ	Longitud de Onda.
ν	Frecuencia.
LF	Acero laminado en frío.
MAD	Acero microaleado de alta ductilidad.
AC	Acero de cemento.
AM	Acero de madera.
HF	Hierro Fundido.
AL	Acero de soldadura.
AT	Acero de trefilería.
ZT	Región de transpasivación.
PP	Región de pasivación perfecta.
VC	Voltimetría cíclica.
UV	Ultravioleta.
Vis	Visible.
Fe(VI)	Ión ferrato.

RESUMEN

Los recursos hídricos son vitales para la supervivencia de toda clase de vida que habita nuestro planeta, a pesar de ello, la humanidad aún no es tan consciente de ello: cifras de la UNESCO¹ indican que el 80% de toda el agua residual y municipal que generamos van a parar al medioambiente contaminando gravemente estos recursos. En el Perú, la contaminación del agua es un problema grave, el vertimiento de relaves y derrames de petróleo ocurren cada vez con mayor frecuencia contaminando ríos, lagunas y mares, todo este problema se agrava con la inacción de las autoridades y la inexistencia de mecanismos tecnológicos de respuesta ante estos sucesos. Por esta razón, es de gran importancia proteger nuestros recursos hídricos y de suma urgencia recuperar los lugares impactados, considerando que en nuestro país no se cuenta con mecanismos de remediación realmente eficaces para la limpieza y recuperación de las aguas contaminadas.

En el presente trabajo se plantea una alternativa de remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos de petróleo, específicamente enfocada en la eliminación del benceno, tolueno y xileno (BTX), hidrocarburos aromáticos altamente tóxicos y peligrosos debido a su alta movilidad acuática y su gran capacidad de formar emulsiones en medios acuáticos. La alternativa que se presenta consiste en el uso de un potente agente oxidante, inocuo para el medio ambiente, el ion ferrato FeO_4^{2-} : Fe(VI), el cual tiene la capacidad de oxidar de manera eficiente contaminantes altamente persistentes como fármacos, pesticidas, hidrocarburos, bacterias, etc. Así mismo al reducirse posee propiedades coagulantes que le permiten remover metales pesados. Este oxidante fue sintetizado electroquímicamente utilizando como electrodo de trabajo el acero de soldadura (AL). Este acero fue seleccionado a partir de un grupo de materiales industriales de acero de distinta naturaleza por presentar la mayor actividad electroquímica. Esta actividad electroquímica fue determinada a partir de la medición de la densidad de corriente del pico catódico de reducción de ferratos, asociada a la cantidad de iones ferratos producidos y a el cálculo de la energía de activación en la región de transpasivación, asociada al grado de facilidad con el que se lleva a cabo el proceso de migración de iones que favorece en gran medida la síntesis de ferratos. La presencia y concentración de importantes intermediarios en la superficie de síntesis como goethita y magnetita y así como el contenido de carbono y silicio presentes en el bulk y en la capa de pasivación del acero de soldadura (AL), respaldaron la alta actividad electroquímica encontrada.

Una vez seleccionado el acero de soldadura como electrodo de trabajo, se optimizaron las variables de densidad de corriente y concentración del medio alcalino que permitieron obtener una eficiencia de corriente máxima del 40%. Se midió el tiempo de electrólisis con el cual se obtuvo la máxima concentración de ferratos, este tiempo fue aplicado para la síntesis in situ de ferratos para la inmediata dosificación sobre muestras de aguas contaminadas con benceno, tolueno y xileno (BTX). Durante la aplicación de ferratos in situ para la remoción de los aromáticos BTX se evaluó 5 niveles de dosificación del oxidante Fe(VI)/ Contaminante (BTX). Se removió el 99% de benceno, tolueno y xileno utilizando el nivel de dosificación Oxidante Fe(VI) / Contaminante (BTX) de 30 en un tiempo máximo de 60 min. Asimismo, se logró la máxima remoción de 99% de Xileno y 95 % de tolueno en un buffer básico (NaHCO_3 y NaOH) de pH 10 a los 40 y 50 minutos de reacción respectivamente. A pesar de tratarse de una cinética de segundo grado, las altas correlaciones muestran que este proceso de remediación satisface una cinética de pseudo primer orden donde el Fe VI) actúa como catalizador. Finalmente, se midió los porcentajes de movilidad acuática para el benceno, tolueno y xileno los cuales fueron de 22.6 %, 18.3% y 9% respectivamente.

ABSTRACT

Water resources are vital for the survival of all kinds of life that inhabits our planet, despite this, humanity is still not so aware of it: UNESCO figures indicate that 80% of all residual and municipal water that we generate end up in the environment, seriously contaminating these resources. In Peru, water pollution is a serious problem, the dumping of tailings and oil spills occur more and more frequently, polluting rivers, lagoons and seas, all this problem is aggravated by the inaction of the authorities and the non-existence of mechanisms technological response to these events. For this reason, it is of great importance to protect our water resources and of the utmost urgency to recover the impacted places, considering that in our country there are no truly effective remediation mechanisms for cleaning and recovering contaminated water.

In the present work, an alternative for the remediation of water contaminated with petroleum hydrocarbons is proposed, specifically focused on the elimination of benzene, toluene and xylene (BTX), highly toxic and dangerous aromatic hydrocarbons due to their high aquatic mobility and their great capacity for form emulsions in aquatic environments. The alternative that is presented consists in the use of a powerful oxidizing agent, harmless to the environment, the ferrate ion FeO_4^{2-} : Fe(VI). This oxidant was electrochemically synthesized using welding steel (AL) as the working electrode. This steel was selected from a group of industrial steel materials of different natures for presenting the highest electrochemical activity. This electrochemical activity was determined from the measurement of the current density of the ferrate reduction cathodic peak, associated with the amount of ferrate ions produced and the calculation of the activation energy in the transpassivation region, associated with the degree of ease. with which the ion migration process is carried out, which greatly favors the synthesis of ferrates. The presence and concentration of important intermediates on the synthesis surface such as goethite and magnetite, as well as the carbon and silicon content present in the bulk and in the passivation layer of the weld steel (AL), supported the high electrochemical activity found.

Once the welding steel was selected as the working electrode, the variables of current density and concentration of the alkaline medium were optimized, which allowed obtaining a maximum current efficiency of 40%. The electrolysis time with which the maximum concentration of ferrates was obtained was measured, this time was applied for

the in situ synthesis of ferrates for immediate dosing on water samples contaminated with benzene, toluene and xylene (BTX). During the application of ferrates in situ for the removal of BTX aromatics, 5 dosage levels of the oxidant Fe(VI)/ Contaminant (BTX) were evaluated. 99% of benzene, toluene and xylene were removed using the Fe Oxidant (VI) / Contaminant (BTX) dosage level of 30 in a maximum time of 60 min. Likewise, the maximum removal of 99% of Xylene and 95% of toluene was achieved in a basic buffer (NaHCO_3 and NaOH) of pH 10 at 40 and 50 minutes of reaction, respectively. Despite being a second-order kinetic, the high correlations show that this remediation process satisfies a pseudo-first-order kinetic where Fe(VI) acts as a catalyst. Finally, the percentages of aquatic mobility for benzene, toluene and xylene were measured, which were 22.6%, 18.3% and 9% respectively.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de aguas con hidrocarburos de petróleo es un problema global que afecta principalmente a los países más pobres. Las actividades extractivas de recursos minerales (metales y petróleo) en estos países, cuentan con reglamentaciones ambientales débiles que no exigen planes ni protocolos de emergencia para evitar o actuar de manera efectiva durante la ocurrencia de algún desastre ambiental (derrames de sustancias contaminantes como metales pesados, insumos peligrosos, relaves y petróleo) en consecuencia los protocolos y mecanismos de emergencia con los que cuentan son casi inexistentes. Desde el año 1999 hasta la actualidad han ocurrido en el Perú, más de 404 derrames de petróleo¹, siendo el año 2022 el más nefasto de todos: la transnacional Repsol provocó el vertimiento de 11 mil barriles de petróleo en el mar peruano. Esta enorme cantidad vertida, equivalente a más de 1 000 000 de litros de petróleo crudo, y afectó directa e indirectamente a más de 100 000 personas sin contar el profundo e irreversible daño a miles de especies y poblaciones marinas, considerado como el mayor atentado a la ecología marino costero jamás ocurrido en Perú. En los últimos 6 años, 16 derrames han sido registrados y han afectado las costas del litoral peruano, contaminando el mar y atentando contra la vida marina. Estos derrames han sido ocasionados principalmente por fugas en embarcaciones y oleoductos en mal estado.

Otra región frecuentemente afectada por derrames de petróleo es la selva peruana, principalmente los departamentos de Loreto y Amazonas, lugares donde se concentran pozos petroleros y a través de los cuales cruza el oleoducto norperuano. La selva del Perú, consideradas como la región más olvidada del país, alberga irónicamente más del 30% de la biodiversidad de flora y fauna del mundo, así como un extenso número de comunidades indígenas vulnerables.

Siendo nuestros recursos hídricos vitales para nuestra supervivencia en tiempos donde el calentamiento global empieza a ser más evidente, es de gran importancia protegerlos y recuperarlos. Desde el gobierno, estableciendo políticas que garanticen su uso debido y su cuidado e imponiendo sanciones drásticas para los responsables que contaminan, y con políticas que permitan recuperar los ecosistemas afectados; y desde la comunidad científica, desarrollando tecnologías limpias, sustentables y económicamente viables que permitan recuperar y remediar las zonas afectadas.

En la presente investigación se evaluó un grupo de materiales industriales de acero con la finalidad de seleccionar aquel que nos permita obtener los mejores rendimientos de

producción de un novedoso, inocuo y potente agente oxidante llamado ferrato. Este oxidante que posee uno de los potenciales de reducción más altos en medio ácido puede ser obtenido mediante síntesis electroquímica, esto con la finalidad de su posterior aplicación *in-situ* en la recuperación de aguas contaminadas con hidrocarburos de petróleo. Este trabajo se enfoca principalmente en los componentes del petróleo que constituyen un mayor peligro por su toxicidad y por su capacidad de contaminar grandes cuerpos de aguas (alta movilidad acuática y gran capacidad de emulsión): Benceno, tolueno y xileno.

La existencia de ecosistemas contaminados con hidrocarburos de petróleo constituye un problema global, y su recuperación cada vez va tomando mayor importancia debido al gran impacto negativo que representa para las personas y las poblaciones de flora y fauna. Con ese fin se han propuesto gran variedad de tecnologías con la finalidad de remediar suelos y aguas contaminadas con hidrocarburos de petróleo. Estas tecnologías abarcan tratamientos físicos, químicos, térmicos y biológicos: la incineración, conducción térmica, extracción con solventes, oxidación química, bioaumentación, bioestimulación, cultivo de tierra, fitoremediación², necrofitoremediación³, biopilas y biomasa⁴. Entre estas tecnologías están: el uso de compuestos inorgánicos como sílica para encapsular los hidrocarburos de petróleo e inmovilizar metales pesados tóxicos para su posterior extracción con EDTA⁵; el uso de técnicas de desorción térmica⁶ y desorción térmica acoplada con oxidación química⁷ que han permitido recuperar zonas contaminadas por derrames masivos de hidrocarburos; la remediación bioelectroquímica que ha sido aplicada en suelos arenosos contaminados con petróleo, ha logrado superar el ineficiente transporte de masa que existe en los suelos al incrementar el transporte de protones y oxígeno y la porosidad del mismo, lo que reduce la resistencia óhmica y favorece la estimulación de las bacterias por la corriente inducida⁸, favorecida en suelos arenosos⁹; la aplicación simultánea de procesos de oxidación y extracción química con una alta eficiencia de remediación, donde se ha encontrado que utilizando 3% de H₂O₂ en la oxidación y 0.1 M de EDTA se puede remover hasta el 70% de los hidrocarburos y el 60% de metales pesados¹⁰, cuya eficiencia puede ser favorecida o afectada en función a la existencia o no de bacterias indígenas que alteren la movilización de nutrientes que promueven paralelamente la bioremediación¹¹, el uso de lombrices de tierra *Eisenia Fetida* han permitido la reducción del 99% de hidrocarburos en 22 semanas¹²; sistemas de calentamiento por microondas que han demostrado ser una tecnología muy efectiva y económica en la remediación de suelos y aguas contaminadas con hidrocarburos, se ha

encontrado que la aplicación de una potencia de 2kW de microondas durante 3.5 h permite destruir hidrocarburos C₁₀-C₄₀ o desorberlos o co-evaporarlos, siendo la humedad un importante factor en la absorción de microondas y en la distribución del calor¹³; finalmente los procesos avanzados de oxidación Fenton, fotocátalisis con TiO₂ y ZnO₂, oxidación por plasma y Ozonación que constituyen tecnologías prometedoras para la remediación de aguas y suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo¹⁴. La aplicación de ferratos Fe(VI) como agente oxidante para la remoción de hidrocarburos de petróleo en aguas contaminadas no ha sido estudiado anteriormente.

2. TECNOLOGÍAS DE REMEDIACIÓN UTILIZANDO FERRATOS

Desde la década pasada existe gran interés en los ferratos Fe(VI) conocido por mucho tiempo como un poderoso agente oxidante, con potenciales de reducción de 2.20 V a pH ácido y 0.72 V a condiciones alcalinas¹⁵. Debido a su rápida e inocua reducción a Fe(III), los ferratos son adecuados para un gran número de aplicaciones que van desde la síntesis orgánica¹⁶, tratamiento de aguas residuales¹⁷, tratamiento de un amplio rango de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, y su uso como electrodos en las baterías súper-iron²³. Contaminantes que contienen nitrógeno y compuestos organosulfurados han sido ampliamente estudiados en la literatura^{24 25 26}; así mismo se ha demostrado que el Fe(III), producto de la reducción del ferrato, actúa como un eficiente coagulante para la remoción de metales tóxicos como arsénico, cobre, cadmio y cobalto^{27 28}. El ferrato ha sido considerado para ser utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas y residuales debido a sus propiedades ambientalmente amigables que impiden la formación de compuestos orgánicos halogenados^{29 30 31} tales como los trihalometanos, los bifenilos policlorados o las dioxinas, sustancias altamente nocivas ya declaradas como carcinógenos. Asimismo, los ferratos pueden ser aplicados como efectivos desinfectantes que podrían reducir notablemente los subproductos tóxicos relacionados con el proceso de cloración del agua potable^{32 33 34}.

2.1. Síntesis de Ferratos Fe(VI)

Varias técnicas han sido reportadas para la síntesis de ferratos incluyendo técnicas termales³⁵, químicas³⁶ y electroquímicas⁴¹.

Esta reacción general combinada en fase alcalina:



es una de las propuestas más interesantes y novedosas hecha por Licht et al ⁴¹.

2.1.1. Síntesis Electroquímica de ferratos Fe(VI)

Entre todas las técnicas de producción de ferratos, la síntesis electroquímica tiene el mayor potencial debido a que los procesos involucrados son simples y limpios, generan ferratos con alta pureza, no requiere altas temperaturas, ni el uso de agentes oxidantes, ni complicados procesos de purificación ^{42 43 44} con bajo consumo de reactivos y sin la formación de productos tóxicos ^{45 46}. Sin embargo, aún con todas estas ventajas, pequeños avances se han hecho en la obtención de ferratos con alto rendimiento y eficiencia, esto debido a que el proceso electroquímico involucrado está fuertemente influenciado por la composición del ánodo, la concentración del electrolito, la temperatura, la densidad de corriente aplicada y el diseño de la celda electrolítica ^{47 48 49}, variables que determinan la autodescomposición del Fe(VI) y la desactivación del electrodo.

2.1.1.1. Influencia de la naturaleza del electrodo

La importancia de la composición del ánodo ha sido reportada desde los primeros estudios ^{46 49 50 51}. Se han utilizado como ánodo una gran variedad de materiales de hierro tales como el hierro puro, hierro en barras, hierro en polvo, lana de hierro, magnetita porosa, hierro fundido blanco y hierro fundido gris, todos ellos para mejorar la eficiencia del proceso ^{44 52 53 54 55 56}; así mismo se ha intentado explicar la influencia del contenido de carbón y silicio en el ánodo ^{53 56}. Al ser el carbón uno de los principales componentes del acero, su contenido tiene un impacto crucial en los procesos de síntesis de ferratos influenciando positivamente la disolución del ánodo. Este fenómeno fue descrito detalladamente por Bouzek *et al* quien encontró que solo el carbono en forma de carburo de hierro (Fe_3C) favorece la disolución del ánodo en la zona de transpasivación, región de potencial donde ocurre la formación de ferratos ^{46 50 51}. Por otro lado Darrou *et al*⁵⁶ encontró que el silicio muestra mejoras similares al carbón por favorecer la disolución de la superficie de pasivación del ánodo. Sin embargo, cálculos de energía de activación de migración de iones mostraron que la presencia de silicio en forma de silicatos favorece la formación de capas de pasivación más gruesas que afectarían la migración de iones traduciéndose en bajos rendimientos de síntesis. Finalmente se ha encontrado que las películas interiores de Fe_3O_4 (capas barreras) se oxidan en menor intensidad y llegan a ser más gruesas con la presencia de silicio⁵⁷.

Ha sido demostrado que el hierro fundido blanco (AC) contiene carbón en forma de cementita o carburo de hierro, lo cual proporciona una capa de pasivación altamente multiporosa en la superficie del ánodo, activando de esta forma el ánodo para ser continuamente disuelto y oxidado⁵³. Bajo tales condiciones las especies activas removidas de la red del metal son movilizadas a través de las películas casi sin obstáculos proporcionando los más altos rendimientos de corriente para la deseada reacción electrónica.

Los procesos de disolución/pasivación que ocurren durante la oxidación del hierro y la generación de ferratos implican un cambio dinámico de la estructura del electrodo (cambio en la geometría del poro, área específica y características de transporte del electrolito dentro de los poros). En consecuencia, el cambio de las resistencias óhmicas del electrodo y del electrolito durante la electrólisis provocará cambios en los perfiles de corriente y potencial⁵⁸.

Por lo tanto, la influencia de componentes presentes en el ánodo (Fe_3C y Si) es decisivo en la formación y el comportamiento de las capas de óxido hidróxido formadas durante el proceso de síntesis de ferratos.

2.1.1.2. Influencia del electrolito

La concentración óptima del medio alcalino de NaOH para la síntesis de ferrato ha sido reportada que varía de 10 a 15 M [49, 50,51]. Se ha evaluado la influencia del KOH, NaOH, LiOH en la síntesis de ferrato a diferentes temperaturas (20, 30 y 40°C), encontrándose que la opción más prometedora que brinda los más altos rendimientos de corriente es el NaOH¹⁶. Esto puede ser explicado por la solubilidad que presentan en este medio individuales productos formados durante el proceso de electrólisis (FeO_4^{2-} y sus intermediarios) y el impacto de sus cationes individuales en la estructura de las capas superficiales formadas sobre el electrodo así como sus propiedades protectoras⁵⁹. Se encontró también que el uso de KOH afecta la solubilidad, conduciendo a la formación de cristales de ferrato de potasio^{60 61}, obstaculizando la formación de iones ferrato⁶² y que el uso de LiOH reduce notablemente la disolución del ánodo generando bajos rendimientos en la producción de ferratos durante la pasivación anódica⁶².

La formación de ferratos requiere iones OH^- lo que involucra la formación de especies intermediarias de FeOOH y FeOH_2 . Además, se cree que la reacción entre el FeOOH y el FeOH_2 forma la especie Fe_3O_4 , especie que puede actuar como barrera contra una

mayor disolución de hierro y prevenir la formación de ferrato. Los iones OH^- son consumidos durante la generación de ferrato y la reacción de evolución de oxígeno, por lo tanto, la concentración de iones OH^- puede disminuir mucho más en regiones de menor tamaño de poros las cuales son menos accesibles que aquellas de mayor tamaño, así se conduce a una selectiva pasivación en estas regiones. De esta forma, cuando la concentración de iones hidroxilo se acumula lentamente de nuevo, el incremento local dentro de los poros causa la disolución de las capas de óxido y mejora la producción de ferratos. Es por ello que los procesos de alternación (disolución/pasivación) son favorables para la formación de la película de óxido en el poro que permite la formación de ferrato⁴⁰.

Algunos estudios más recientes han intentado reducir al máximo el medio alcalino encontrando una buena eficiencia de corriente a una concentración de NaOH 10 M al utilizar electrodos de esponja de hierro⁶³, sin embargo a concentraciones menores de NaOH el ferrato producido pierde estabilidad⁴⁶.

En general la producción de ferratos en todos estos estudios se ha llevado a cabo en medios altamente alcalinos lo cual limita sus aplicaciones *in situ* debido al incremento del pH de las aguas residuales tratadas. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el ion ferrato en solución se auto descompone por reducción a Fe(III) lo que hace que su generación y aplicación *in situ* sea necesaria.

2.1.1.3. Influencia de la densidad de corriente y la temperatura

El efecto de la densidad de corriente “J” en la velocidad de síntesis de ferratos, eficiencia de corriente y temperatura de la celda interna fue probado por Licht *et al*, utilizando como electrolito NaOH 14 M, encontrándose que la máxima velocidad de generación de Fe(VI) está en el rango de 0.5- 2mA/cm².

A bajas densidades de corriente, el potencial de celda disminuye, y bajas velocidades de síntesis de ferratos(VI) son consistentes con pérdidas debido a las altas velocidades relativas observadas de evolución de oxígeno en el ánodo⁴¹.

Así mismo a menores densidades de corriente los productos intermedios de formación Fe(IV) y Fe(V) no son lo suficientemente estables, debido a que el potencial no es lo suficientemente positivo para la generación eficiente de ferrato. Para confirmar esta hipótesis los autores Mathieu De Koninck *et al* evaluaron la polarización del electrodo en función del tiempo monitoreando los potenciales durante la electrolisis (evolución en el

tiempo del potencial a diferentes corrientes aplicadas). Así se pudo encontrar que el potencial que permite la formación de ferratos es solo alcanzado después de algún periodo de tiempo, el cual disminuye a medida que la densidad de corriente aplicada aumenta. Finalmente se llegó a la conclusión de que la formación de ferratos es alcanzada mucho más rápido tal como era esperado, en electrodos menos porosos⁴⁰.

A altas densidades de corriente se incrementa la velocidad de calentamiento IR como se observó en el incremento de la temperatura de la celda interna lo cual puede acelerar la reacción de descomposición de ferratos, y una densidad de corriente de $2\text{mA}/\text{cm}^2$ es observada como una óptima relación entre estos fenómenos soportando una alta fase de solución de síntesis de FeO_4^{2-} ⁴¹.

Los valores máximos de eficiencia de corriente reportados por Mathieu De Koninck *et al* fueron 86% y 55% para un electrodo de lámina y un electrodo multiporoso de pellet a densidades de corriente de $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ y $20\text{-}30\text{ mA}/\text{cm}^2$ respectivamente. Por lo tanto la variación de la eficiencia de corriente y la concentración del ferrato es una función de la corriente aplicada⁴⁰.

Las capas de pasivación pueden experimentar varias transformaciones secundarias que están posiblemente relacionadas con las fluctuaciones de corriente y potencial sometidos. Además de transformarse en películas altamente desordenadas y porosas, su estructura (películas amorfas pueden pasar a ser películas cristalinas) y la composición química (variaciones del contenido de agua en la películas de hidróxido o la oxidación del catión a altos estados de valencia) pueden además suceder⁵⁹.

Por otro lado, el incremento de la temperatura controlada de las celdas generalmente resulta en mayores velocidades de síntesis de Fe(VI), con un equivalente de ferrato sintetizado de $19\text{ mM}/\text{h}$ (a 12°C) y $70\text{ mM}/\text{h}$ (a 35°C). Sin embargo esta tendencia es disminuida o revertida a temperaturas mayores a 35°C , lo cual es consistente con la competición entre la síntesis mejorada y velocidades de descomposición esperadas para el ferrato a elevadas temperaturas, resultando en un máximo observado a $25\text{-}35^\circ\text{C}$ ⁴¹.

Con el incremento de la temperatura la actividad de los iones OH^- aumentan lo cual favorece la reacción de despasivación del ánodo debido a la gran cantidad de reacciones simultáneas que ocurren a altas temperaturas⁶².

Se ha encontrado que el incremento de temperaturas de 30 a 60 grados supone un incremento de densidades de corriente en las zonas de pasivación y en la zona de formación de ferratos del 80% y el 100 % respectivamente. Estos valores son válidos para

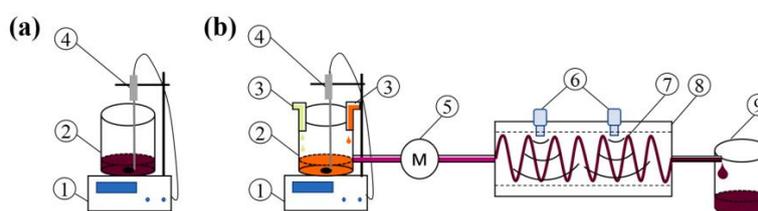
velocidades de barrido de potencial de 10 y 20 mV/s y utilizando electrodos estacionarios en un medio de NaOH 14 M. Por lo tanto el incremento de la temperatura mejora la disolución de la pasivación⁴⁶.

2.1.2. Síntesis Química de ferratos Fe(VI)

Una de las principales y más importantes desventajas de la síntesis química de ferratos es la formación de compuestos oxiclорinados que contaminan el agua y que están estrechamente relacionados a este proceso^{64 65}.

Figura 1

Sistema de síntesis química de ferratos Fe(VI)



Nota. Síntesis de ferratos (VI) por aplicación de un proceso de oxidación húmeda utilizando un dispositivo convencional (a) y un dispositivo novedoso (b) diseñado para la preparación de ferratos. (1- Agitador electromagnético, 2-Reactor, 3-Válvula de alimentación, 4-Termómetro, 5-Bomba, 6-Generador ultrasónico, 7-Bobina de reacción, 8-Baño de agua, 9-Colector de Ferrato(VI). Recuperado de Online continuous chemical synthesis of ferrate (VI): Enhanced yield and removal of pollutants por Journal of Environmental Chemical Engineering.

2.2. Aplicaciones con Ferratos

El Fe(VI) (ferrato) es considerado ambientalmente amigable debido a que evita, a diferencia de otros oxidantes halogenados, la formación de contaminantes orgánicos basados en el cloro y bromo^{29 30 31}. Se han utilizado en la oxidación de contaminantes orgánicos que contienen nitrógeno y azufre^{26 24}. Es capaz de remover la materia orgánica suspendida, y las valiosas propiedades del Fe(III) formado durante la reducción de Fe(VI) mejoran la eficiencia del tratamiento.

El ferrato producido por electrolisis puede ser utilizado directamente para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo la aplicación directa de 10 ppm de ferrato constituye un problema pues resulta en una fuerte alcalinización del agua residual con un pH final sobre los 12⁵⁶. De esta forma la aplicación de 1 Kg de ferrato producido para el tratamiento de 20 m³ de aguas residuales, con 1g/L de carbón orgánico total (TOC), está acompañada por la producción de más de 100 L de solución de NaOH con un pobre potencial de reusó

⁵⁶. Aquí es necesario hacer énfasis en la gran importancia y ventaja que significaría proponer una metodología para la síntesis electroquímica de cristales de ferrato.

La síntesis orgánica que utiliza ferratos, es una alternativa segura al uso de sustancias oxidantes altamente tóxicas como el cromato o dicromato, así mismo su aplicación en la destrucción de sustancias orgánicas y en el tratamiento de aguas residuales puede reemplazar el uso de cloro, peróxido de hidrógeno y ozono ⁴⁰.

3. CONTAMINACIÓN CON HIDROCARBUROS EN EL PERÚ

3.1. Pasivos Ambientales

Una de las principales problemáticas ambientales en el Perú gira en torno a la identificación y remediación de pasivos ambientales. Solamente en el subsector hidrocarburos se han identificado 3613 pasivos ambientales según el último inventario realizado por el Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA). De estos, 153 han sido clasificados de alto riesgo para la salud de las poblaciones indígenas aledañas, para el medio ambiente. A pesar de ello, increíblemente el 0% ha sido remediado.

Teniendo en cuenta estas impactantes cifras, así como el hecho de que cada vez son más frecuentes los derrames de hidrocarburos en nuestro país (sólo en los últimos dos años han ocurrido más de 19 derrames, siendo el último ocasionado por la transnacional Repsol el más devastador para ecología marina). Así mismo considerando la realidad nacional actual en torno a los métodos y tecnologías de tratamiento de aguas residuales del Perú (sólo es tratada el 32.1% de las aguas residuales totales generadas lo cual significa que alrededor del 67.9 % es vertida en ríos y mares causando un profundo impacto negativo en el ambiente). Por todo lo antes mencionado, es de vital importancia y de suma urgencia desarrollar nuevas alternativas sostenibles y sustentables para el tratamiento de aguas residuales y la recuperación de aguas y suelos contaminados.

4. MODELO DE INVESTIGACIÓN

4.1. Aporte Científico

Se creará un precedente de alternativa limpia de síntesis de ferratos haciendo uso de materiales comerciales de bajo costo con un gran potencial para ser implementados y aplicados en plantas locales de tratamiento de aguas residuales. Siendo principalmente objetivo de esta tesis su aplicación en la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX).

4.2. Hipótesis

El uso de un electrodo comercial de hierro de alta porosidad y bajo contenido de silicio, (inhibidor de la migración de iones), favorecerá el rendimiento y producción de ferratos Fe(VI) durante su electrosíntesis debido a que favorecerá la disolución anódica y permitirá con gran eficiencia la migración de los iones activos en la región de transpasivación. Asimismo, los iones ferrato aplicados *in situ* permitirán la remoción de al menos el 60% de los hidrocarburos aromáticos benceno, tolueno y xileno (BTX) debido a la gran reactividad que prestan los iones ferrato sobre la ruptura de los enlaces de los anillos aromáticos.

4.3. Objetivos

- Desarrollar un proceso de síntesis electroquímica de ferratos Fe(VI) sostenible y eficiente a partir de la búsqueda de las condiciones óptimas de síntesis.
- Remover hidrocarburos aromáticos de petróleo de alta movilidad acuática y gran toxicidad: benceno, tolueno y xileno (BTX) utilizando ferratos Fe(VI) sintetizados *in situ*.

4.4. Objetivos Específicos

- Evaluar la actividad electroquímica de 7 aceros comerciales que serán utilizados como electrodos anódicos durante la electrosíntesis, mediante mediciones de voltametría cíclica.
- Determinar el contenido de Si y C en los electrodos.
- Determinar la morfología de la capa de pasivación del electrodo anódico más prometedor mediante SEM y su composición mediante espectroscopia Raman.
- Evaluar el mayor rendimiento y la máxima eficiencia de corriente de producción de ferratos en función de la densidad de corriente aplicada. Selección de la densidad de corriente óptima.
- Calcular la Energía de activación de migración de iones en los procesos de disolución anódica en las regiones de pasivación perfecta y transpasivación (formación de ferratos).
- Determinar el tiempo de electrolisis que permita un mayor rendimiento de producción de ferratos.

- Determinar la mayor eficiencia de corriente y el mayor rendimiento de producción de ferratos en función de la concentración de hidróxido de sodio. Selección de la concentración de NaOH óptima.
- Contaminar artificialmente una muestra de agua potable con 4000 ppm de hidrocarburos aromáticos (BTX). Agitar vigorosamente y separar la parte acuosa contaminada que será utilizada como muestra.
- Calcular la movilidad acuática de cada hidrocarburo aromático evaluado (BTX).
- Cuantificar los hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX) en aguas contaminadas antes y después de su tratamiento con ferratos, mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta.
- Determinar el % de remoción de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX) utilizando 5 niveles diferentes del oxidante Fe(VI).
- Evaluar la cinética de remoción de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX) en un proceso de 1h.
- Determinar el % de remoción de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en función de la relación [Fe(VI)/HTP].
- Determinar el % de remoción de hidrocarburos totales de petróleo en función del pH.

5. METODOLOGÍA

5.1. Caracterización de los electrodos de hierro

Los electrodos evaluados fueron siete y se seleccionaron en función a sus diversos usos y aplicaciones los cuales determinan los diferentes materiales procesos y tratamientos involucrados en su fabricación lo que determina sus distintas estructuras y composiciones. Dos de ellos fueron obtenidos de una empresa local, el acero microaleado de alta ductilidad (MAD) fabricado según la ASTM A706 Grado 60 y el acero laminado en frío (LF). Los 5 restantes fueron obtenidos de ferreterías y fundidoras locales y tienen las siguientes denominaciones: Acero templado de cemento (AC), acero galvanizado de madera (AM), acero de trefilería laminado en caliente (AT), acero de soldadura austenítico (AL) y hierro fundido (HF).

Tabla 1.

Características y composición de los aceros evaluados para ser seleccionados como electrodos de trabajo para la electrosíntesis de ferratos

Aceros evaluados	Microaleado de alta ductilidad	Laminado en frío	Templado de cemento	Galvanizada o de madera	Laminado en caliente	Inoxidable Austenítico	Hierro fundido
Denominación	MAD	LF	AC	AM	AT	AL	HF
Composición	C = 0.30% máx. Mn = 1.50% máx. Si = 0.50% máx. P = 0.035% máx. S = 0.045% máx.	C = 0.15% máx. Mn = 0.60% máx. Cu = 0.20% máx. P = 0.030% máx. S = 0.035% máx.	C = 0.15% máx. Mn = 0.90% máx. Si = 0.30% máx. P = 0.040% máx. S = 0.05% máx.	C = 0.10% máx. Mn = 0.30% máx. Si = 2.76 % máx. P = 0.040% máx. S = 0.05% máx.	C = 0.10% máx. Mn = 0.50% máx. Si = 1.56 % máx. P = 0.040% máx. S = 0.05% máx.	C = 0.03% máx. Mn = 2.50% máx. Si = 1.00% máx. P = 0.030% máx. S = 0.20% máx.	C = 3.50% máx. Mn = 2.50% máx. Si = 2.30% máx. P = 0.12% máx. S = 0.15% máx.

Caracterización elemental de los electrodos: cuantificación del contenido de Si y C

La cuantificación del contenido de silicio y carbono de los aceros evaluados se realizó utilizando espectroscopia óptica de plasma inducido y acoplado (ICP óptico).

5.1.1. Caracterización electroquímica de los electrodos: medición de la actividad electroquímica

La actividad electroquímica de cada material de hierro se determinó mediante el análisis e interpretación de los voltagramas cíclicos obtenidos, para cada acero, en una región de potencial de -1.4 a 1 V vs Hg/HgO. Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda clásica de tres electrodos en un medio electrolítico de NaOH 10 M. El contraelectrodo utilizado fue un alambre de platino y el electrodo de referencia un electrodo de Hg/HgO.

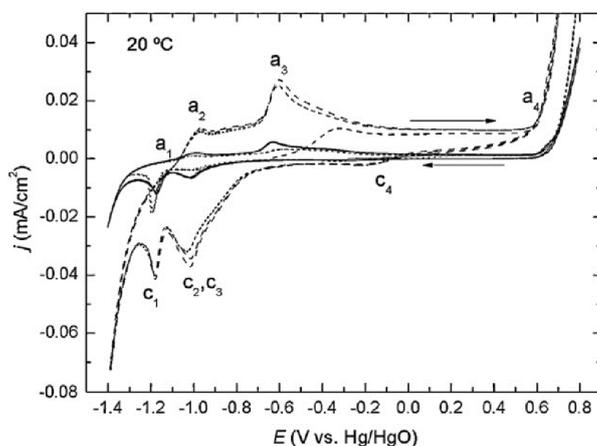
La concentración de NaOH de 10 M del electrolito soporte fue elegida en base a estudios previos donde la disolución anódica de materiales de hierro en soluciones alcalinas se realizó con alta eficiencia superando incluso a la del electrolito KOH a bajas temperaturas^{62 66}. De esta manera se utilizó el NaOH como electrolito alcalino para la generación de ferratos.

Una vez obtenidos los voltagramas cíclicos su comparación y análisis nos permitió determinar el material de hierro que presenta la mayor actividad electroquímica para la generación de ferratos.

Los voltagramas obtenidos presentaron el perfil que se muestra en la siguiente figura⁵⁷ y cuya interpretación se encuentra líneas abajo:

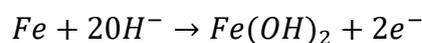
Figura 2

Voltograma Cíclico registrado en una solución de NaOH 10 M a una velocidad de potencial de 100 mV/s para los materiales anódicos de: Hierro Fundido Blanco (---), Hierro Fundido Gris (...) y Hierro Puro (-).



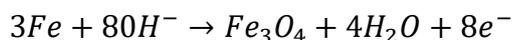
Nota. Recuperado de Electrochemical Behaviour of Iron in NaOH 0.01 mol/L Solutions Containing Variable Amounts of Silicate por Brazil Chemical Society

En la gráfica mostrada el pico de corriente anódica **a₁** corresponde a la disolución del hierro activo a Fe^{+2} de acuerdo con la siguiente ecuación:

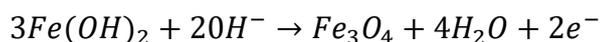


El rango de región potencial en el que se presenta este pico depende de las condiciones de electrolisis y composición del electrodo^{36 37 46}.

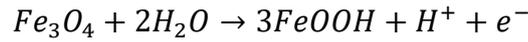
En la ventana de potencial del pico **a₁** simultaneas reacciones descritas a continuación ocurren^{23 38}:



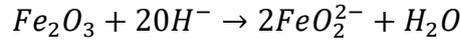
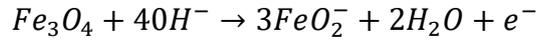
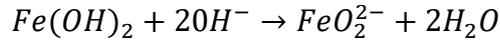
El pico de corriente anódica **a₂** corresponde a la reacción más probable de oxidación de $Fe(OH)_2$ a Fe_3O_4 de acuerdo a la siguiente ecuación⁵⁴:



En el potencial del pico **a₂** cuya forma y valores de carga también dependen de las condiciones aplicadas, se asume que la siguiente reacción sucede simultáneamente con la reacción anterior⁶⁷:

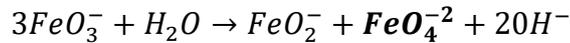
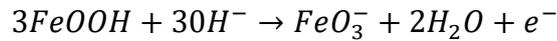


El pico de corriente anódica **a3** corresponde a las siguientes reacciones⁵⁴:



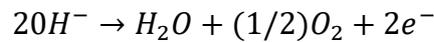
Los óxidos e hidróxidos de hierro, formados en la superficie del ánodo, son disueltos al interactuar con los iones hidroxilo de la solución, en la región de potencial mostrada, causando la ruptura y la formación de poros en la superficie del electrodo de hierro.

Después de la región activa de disolución continua, una amplia meseta de pasivación se extiende hasta llegar a la reacción intensiva de evolución de oxígeno, esta región traslapa la disolución transpasiva del hierro que da lugar a la formación de ferratos⁵⁴ Esta reacción de formación de ferratos es representada por el pico de corriente anódica **a4**, difícil de visualizar sin una magnificación del voltograma y que corresponde a las siguientes reacciones⁴⁷:



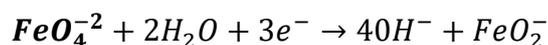
La velocidad a la cual el Fe(VI) es electroquímicamente formado y químicamente reducido está fuertemente influenciada por el ambiente de Fe(V)^{68 69}.

En esta última reacción se da la desproporción del Fe(V) a Fe(III) y Fe(VI). Finalmente, la oxidación de los iones hidroxilo para formar agua y oxígeno molecular.

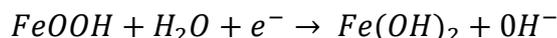


Durante el barrido negativo de potencial, el voltograma exhibe un hombro y 3 diferentes picos de corriente catódica.

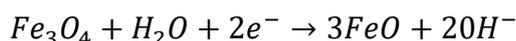
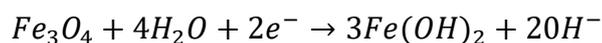
El pico de corriente catódica **c4** es el más importante para la determinación de la actividad electroquímica de cada electrodo, ya que la densidad de corriente de este pico corresponde a la reacción de reducción de ferrato Fe(VI) a Fe(III) y nos da información de la cantidad de ferratos remanentes en la capa del óxido de la superficie del electrodo. La siguiente ecuación representa este proceso⁷⁰:



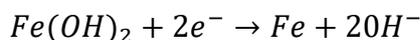
El pico **c3** es atribuido a la reacción de reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} de acuerdo con la siguiente ecuación^{71 72}:



El pico **c2** está asociado con la mayor reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} de acuerdo con las siguientes reacciones:



Finalmente, el pico **c1** corresponde a la reducción de $FeOH_2$ a Fe de acuerdo con la reacción siguiente:



5.1.1.1. Cálculo de la energía de activación de migración de iones para los procesos de disolución anódica en las regiones de pasivación perfecta y de transpasivación (región de formación de ferratos)

Las máximas densidades de corriente que encierran las regiones de pasivación perfecta (zona de reordenamiento estructural para la formación de ferratos y disolución anódica de especies activas) a un potencial de 0 mV y las regiones de transpasivación (zona donde ocurre la formación de ferratos a partir de la liberación de las especies activas al medio por disolución transpasiva del electrodo) a un potencial de 590 mV, fueron analizadas mediante el análisis de las curvas de Arrhenius donde las velocidades de reacción están expresadas en términos de la cantidad de corriente medida a diferentes potenciales y a diferentes temperaturas. De esta forma se obtuvo un importante criterio energético que nos permitió seleccionar el material de hierro más idóneo para ser seleccionado como electrodo de trabajo y ser utilizado en el proceso de síntesis de ferratos.

5.1.1.2. Medición de la densidad de corriente del pico de reducción catódica del ferratos

Debido a que la densidad de corriente que encierra el pico de reducción catódica del ferrato (**pico c4**) es una medida del contenido de ferrato remanente que existe en la superficie del electrodo y que está correlacionado con la cantidad producida del mismo durante el barrido positivo, su medición nos permitió conocer qué material presenta la mayor actividad electroquímica para la formación de ferratos. Esta medición junto a las energías de activación calculadas a partir de las gráficas de Arrhenius nos dio información

valiosa que nos permitió seleccionar el mejor material para ser utilizado como electrodo de trabajo.

5.1.2. Caracterización óptica y electrónica: espectroscopía Raman y análisis SEM y EDS de la capa de pasivación

Todos los materiales de acero evaluados con la finalidad de encontrar el electrodo más prometedor para la electrosíntesis de ferratos, fueron sometidos a polarización constante a un potencial $E = 590 \text{ mV vs Hg/HgO}$ por 1 h, con la finalidad de examinar la capa superficial del electrodo en la región de transpasivación a través de un análisis de espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Solo un material de acero pudo ser analizado mediante SEM. Todos los demás no pudieron ser analizados por presentar fuerte magnetismo que ponía en riesgo el equipo.

5.2. Validación de la exactitud de las metodologías de cuantificación

5.2.1. Cuantificación del contenido de ferratos Fe (VI)

Se realizó una validación de la metodología reportada por Luo, Z., Strouse, (2011) para la cuantificación de ferratos. Para ello nos enfocamos en 4 parámetros de validación de gran importancia: la veracidad, la precisión, la linealidad y el rango de trabajo. Como la metodología a validar estuvo basada en una técnica colorimétrica, fue de gran importancia preparar una curva de calibración en el rango aproximado de concentración de ferratos Fe(VI) que esperamos obtener luego de la electrosíntesis, es decir de 20 mM a 15 mM.

Es conocido que el ion ferrato tiene un característico color violeta parecido al del ión permanganato en solución acuosa. El espectro visible del Fe(VI) acuoso exhibe una máxima señal a una longitud de onda de 510 nm en la región visible⁷³

La concentración de ferratos fue determinada haciendo uso de un espectrómetro Genesys 10S UV-vis de la marca Thermo Scientific luego de obtener una curva de calibración cuya pendiente (coeficiente de absortividad molar a 510 nm) fue de $1150 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ a partir de soluciones amortiguadas con 0.1 mol/L de buffer fosfato (pH 7.2) preparadas a partir de una sal estándar de ferrato de potasio. El rango de trabajo establecido para el método colorimétrico fue de 20 μM a 15000 μM de Fe(VI).

5.2.2. Cuantificación del contenido de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX)

La cuantificación de los hidrocarburos aromáticos de petróleo BTX (benceno, tolueno y xileno) se realizó mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta. Esta técnica se basa en la absorción de los enlaces insaturados que presentan los compuestos aromáticos en el rango ultravioleta como muestra la siguiente figura:

Tabla 2.

Características de absorción de algunos cromóforos orgánicos comunes

Cromóforo	Ejemplo	Disolvente	$\lambda_{\text{máx}}$, nm	$\epsilon_{\text{máx}}$
Alqueno	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptano	177	13,000
Alqueno conjugado	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptano	217	21,000
Alquino	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptano	178	10,000
			196	2,000
Carbonilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	186	1,000
			280	16
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	<i>n</i> -Hexano	180	Grande
			293	12
Carboxilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Etanol	204	41
Amido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNH}_2 \end{array}$	Agua	214	60
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isotano	280	22
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Éter etílico	300	100
			665	20
Nitrato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioxano	270	12
Aromático	Benceno	<i>n</i> -Hexano	204	7,900
			256	200

Nota: Características de absorción de algunos cromóforos orgánicos comunes según Skoog et al. (2013), p. 346

5.3. Determinación de las condiciones óptimas de síntesis de ferratos Fe(VI): Máxima eficiencia de corriente y máximo rendimiento de producción

La electrosíntesis de ferratos en fase solución fue llevada a cabo en una celda electrolítica de dos compartimientos y 3 electrodos. Ambos compartimientos estuvieron separados por una membrana de intercambio catiónico de Nafión. El electrodo de trabajo seleccionado fue el acero comercial (AL) elegido por brindar el mayor rendimiento de producción y poseer la menor energía de activación de migración de iones durante la electrosíntesis de

ferratos Fe(VI). Como contra electrodo se utilizó un electrodo mixto compuesto por platino rodeado de una malla de carbono carbono, el uso de este último permitió incrementar el área del contra electrodo de manera notable con la finalidad de favorecer la reacción de formación de ferratos que ocurre en el electrodo de trabajo (AL). Finalmente, para completar el sistema electroquímico, se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de Hg/HgO. A continuación, se muestra el arreglo electroquímico:

Figura 3

Sistema electrolítico de doble compartimiento para la síntesis de ferratos Fe(VI).



La producción de ferratos en la celda se operó a temperatura ambiente en un medio alcalino de NaOH 10 M. La corriente constante de electrolisis aplicada de 2 mA/cm² (evaluada como la corriente óptima) y fue controlada utilizando un galvanostato.

Eficiencia de corriente

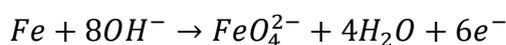
En la práctica el consumo de poder en un proceso electroquímico de ferrato principalmente contribuirá a sus costos de operación. De tal forma es importante evaluar la eficiencia del proceso en términos de eficiencia de corriente (% ECGF) para la generación de ferratos^{74 75}. Esta eficiencia de corriente está definida por la siguiente ecuación:

$$\% ECGF = \frac{C_{exp}}{C_{teo}} \times 100$$

Donde:

C_{exp} , es la cantidad experimental de ferrato generada a un tiempo dado

C_{teor} , es la cantidad teórica calculada de ferrato de acuerdo a la siguiente reacción⁴⁴:



Los electrones a través del ánodo son hipotetizados para ser completamente utilizados para la producción de ferratos. En términos de la reacción mostrada líneas arriba la generación de cada molécula de FeO_4^{2-} involucra el uso de 6 electrones.

C_{teor} puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$C_{\text{teo}} = \frac{I\Delta t}{6FV}$$

Donde I es la corriente empleada en la formación del ion ferrato, t es el tiempo de reacción, F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y V es el volumen efectivo de la cámara catódica.

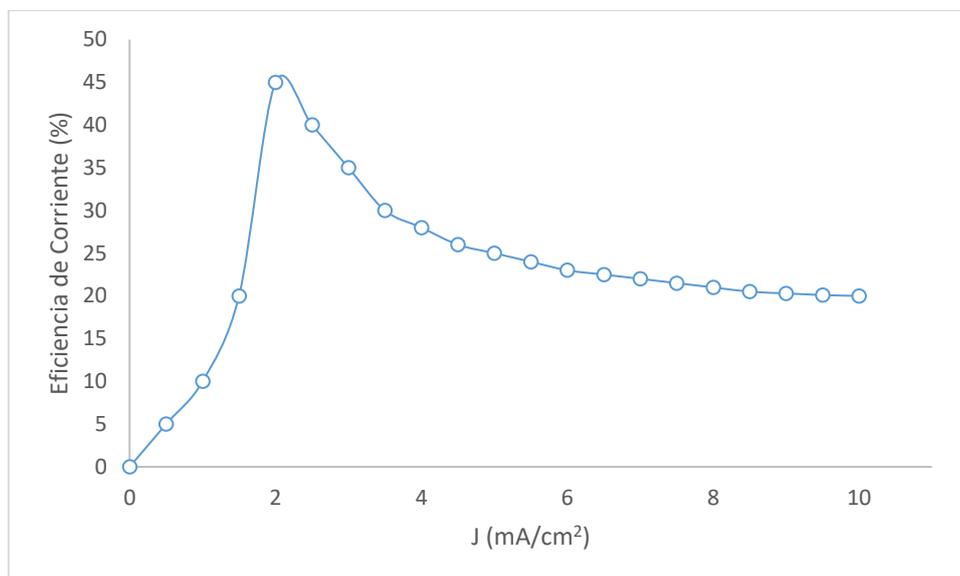
5.3.1. Evaluación de la influencia de la densidad de corriente durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI)

En esta prueba se evaluó diferentes densidades de corriente aplicadas sobre el sistema electroquímico mostrado líneas arriba, con la finalidad de conocer el valor óptimo de densidad de corriente necesario para obtener la máxima eficiencia de corriente y la máxima producción de ferratos. Para ello se aplicó densidades de corriente que variaron desde 0.5 mA/cm² hasta 5 mA/cm². La concentración de ferratos fue cuantificada cada 20 minutos.

Se debe tener en cuenta que a densidades de corriente aplicadas, mayores que 15 mA/cm², pueden provocar un incrementar del sobrepotencial IR de la celda por calentamiento, en consecuencia la temperatura de la misma, lo cual podría acelerar la descomposición del ferrato⁵⁵.

Figura 4

Dependencia de la eficiencia de corriente para la generación de ferratos con la densidad de corriente aplicada. Densidad de corriente óptima 2 mA/cm².



5.3.2. Evaluación de la influencia de condiciones operativas de la celda electrolítica durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI)

5.3.2.1. Influencia de la temperatura de la celda electrolítica

En esta prueba se evaluaron 6 temperaturas en el rango de 22 a 50 °C con la finalidad de determinar a qué temperatura se obtiene la mayor eficiencia en la electrosíntesis de ferratos.

5.3.2.2. Influencia de la atmosfera de la celda electrolítica

En esta prueba se evaluó en una celda electroquímica de teflón sellada, la influencia de las atmosferas de aire y nitrógeno sobre la eficiencia de electrosíntesis de ferratos. Con la finalidad de evaluar la viabilidad de aplicación de la síntesis electroquímica de ferratos en un proceso a mayor escala.

5.3.2.3. Influencia de la superficie del electrodo de trabajo

La rapidez del rehusó y reemplazo del electrodo de hierro durante el proceso de electrosíntesis de ferratos, sería de vital importancia durante la aplicación de este proceso a una escala mayor. Es por ello por lo que en esta prueba se evaluó la influencia del pulido del electrodo de trabajo sobre la eficiencia de electrosíntesis de ferratos.

5.3.2.4. Influencia del rehuso del medio electrolítico de NaOH

Considerando que durante la electrosíntesis de ferratos se requiere un medio electrolítico altamente alcalino es de vital importancia gestionar de manera adecuada los residuos, es por ello por lo que en esta prueba se evaluó la capacidad de reutilización que posee el medio alcalino sin que influya negativamente sobre el proceso de síntesis de ferratos. Así mismo se evaluó el efecto de posible contaminación (productos de oxidación del electrodo de trabajo) que podrían constituirse como interferentes e influenciar sobre la eficiencia de electrosíntesis de ferratos.

5.3.3. Evaluación de la influencia del tiempo durante la electrosíntesis de ferratos Fe (VI)

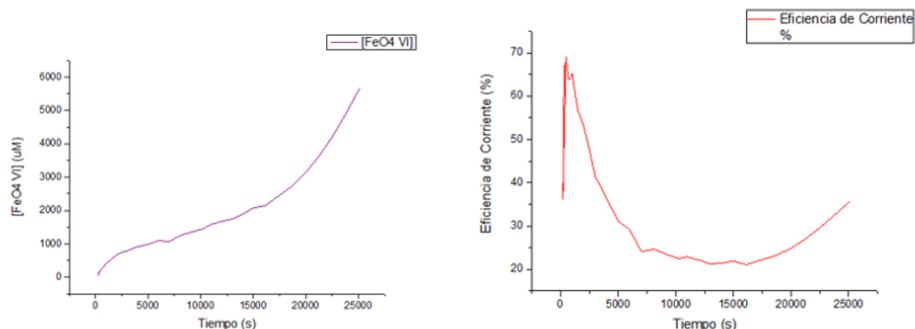
En esta prueba experimental se determinó el tiempo máximo de electrolisis al cual se obtuvo la mayor producción de ferratos. Este tiempo se estableció como referencia para las demás pruebas realizadas, pues define la eficiencia máxima de síntesis de ferratos al brindarnos información de la estabilidad de los iones Fe(VI) y del grado de pasivación del electrodo.

Estudios previos han encontrado que la velocidad de descomposición del ferrato (VI) es fuertemente dependiente de la concentración inicial, temperatura y pH. Asimismo, el carácter superficial del hidróxido de hierro formado tras su descomposición, hasta cierto punto, influye en la descomposición del ferrato (VI) ⁷³ es por ello que conocer el tiempo máximo al cual debe operar el sistema electroquímico permite establecer el estado de mayor estabilidad posible de los iones ferrato en equilibrio con las variables señaladas.

Para evaluar el tiempo óptimo de electrólisis, se aplicó sobre el sistema electroquímico, la densidad de corriente optima de 2 mA/cm obtenida en el paso anterior. La cuantificación de ferratos se realizó cada 20 minutos.

Figura 5

Influencia del tiempo de electrosíntesis sobre la concentración de ferratos y eficiencia de corriente, utilizando como electrodo de trabajo el acero de soldadura (AL). El tiempo total evaluado fue de 25200 segundos.



En las gráficas mostradas en la **figura 5** evaluamos la influencia del tiempo de electrosíntesis sobre la concentración de ferratos (VI) (izquierda) y sobre la eficiencia de corriente (derecha). Los datos obtenidos a partir del segundo 8100, mostrados en la curva de la izquierda, sugieren una cinética de formación de ferratos de primer orden pues presentan una correlación lineal de 0.998 entre la velocidad de reacción y la concentración de ferratos. Esta gráfica además sugiere que en los primeros segundos (hasta el segundo 15000) existe una primera fase de formación de la película activa relacionada con la formación de núcleos de $FeOOH$ (goethita), reordenamiento estructural y formación de sitios activos porosos en la superficie del electrodo, así como una mínima pasivación de la superficie que retarda la producción de ferratos. A partir del segundo 15000 en adelante se observa cómo se levanta el proceso de producción de ferrato debido a la formación completa de la película activa que favorece a la disolución de las zonas pasivadas en los primeros segundos. Asimismo, se puede apreciar que en el rango de tiempo evaluado la formación de ferratos no disminuye con el tiempo lo cual demuestra que la pasivación completa del electrodo no se logra en 25 200 segundos de síntesis (7 horas). Esto difiere de otros materiales evaluados donde el tiempo máximo de reacción no superaron las 2h de síntesis.

Por otro lado, en la figura de la derecha, se observa que la dependencia de la eficiencia de corriente en función al tiempo es alta al inicio debido a que la mayoría de las reacciones de formación de ferratos ocurren a nivel de la superficie del electrodo lo cual favorece la eficiencia. A medida que aumenta el tiempo las reacciones empiezan a ocurrir en capas más internas de los electrodos lo cual provoca que la pasivación y la eficiencia de

corriente disminuya debido a dificultad en la migración de iones OH⁻ para alcanzar los sitios activos en los poros. Esta baja eficiencia de corriente también es debida a la ocurrencia de reacciones de evolución de oxígeno a partir de los iones OH⁻ y el agua del medio electrolítico. Finalmente, la eficiencia de corriente máxima lograda durante el proceso de electrosíntesis de ferratos Fe(VI) fue del 40% en un tiempo de síntesis de 7 h.

5.3.4. Evaluación de la influencia de la concentración del medio alcalino de NaOH durante la electrosíntesis de ferratos Fe(VI)

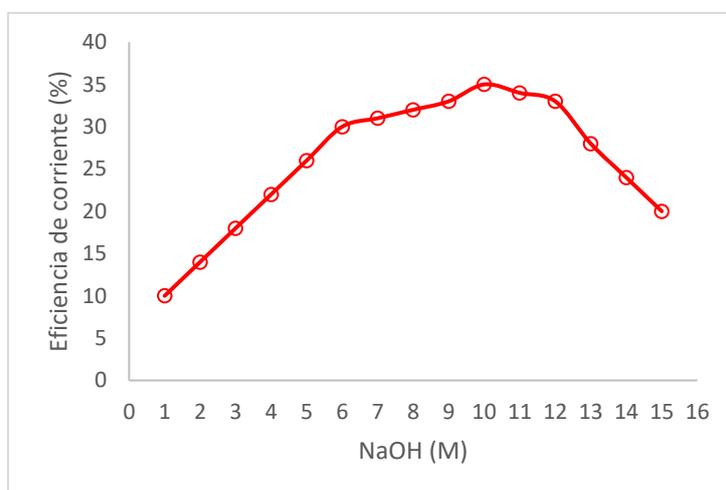
En esta prueba se evaluó diferentes concentraciones del medio alcalino NaOH. Se evaluaron concentraciones de NaOH en el rango de 1 M a 15 M. A partir de ello se determinó el valor óptimo de la concentración a la cual se obtiene la máxima eficiencia de corriente y la máxima producción de ferratos.

Es muy importante que la concentración del medio alcalino durante la síntesis de ferratos sea la más baja posible de tal forma que su aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas por hidrocarburos sea económico y viable, ya que un efluente tratado con ferratos con alto grado de alcalinidad no podrá ser vertido al medio ambiente con facilidad pues requeriría tratamientos adicionales los que se traducirían en mayores costos.

La densidad de corriente utilizada en esta prueba para la electrosíntesis de ferratos fue 2 mA/cm² al encontrarse como el valor más eficiente. Las mediciones de ferratos se realizaron cada 20 minutos.

Figura 6

Influencia de la concentración del medio electrolítico sobre la eficiencia de corriente para la generación de ferratos. Se observa que el valor óptimo de concentración de NaOH del medio electrolítico 10 M



5.3.5. Influencia de la temperatura de electrosíntesis de ferratos Fe(VI)

Se ha reportado en estudios anteriores acerca de la influencia de la temperatura sobre el proceso de síntesis de ferratos. En una investigación⁵⁷ evaluaron la influencia de las temperaturas 20, 30 y 50°C en la producción de ferratos, conduciendo a rendimientos ligeramente superiores, pero sin una diferencia estadística significativa a medida que aumentaba la temperatura. Considerando esto último y teniendo en cuenta que en este estudio se busca una tecnología de remoción de hidrocarburos eficiente, económicamente viable y de bajo consumo energético, y considerando que la temperatura no es determinante en la eficiencia de producción de ferratos, todos los experimentos de remediación fueron conducidos a temperatura ambiente.

5.4. Determinación de las condiciones óptimas de remoción de hidrocarburos

Una vez encontradas las variables óptimas para la síntesis de ferratos (VI): densidad de corriente, tiempo de electrólisis, concentración de NaOH, así como la selección del mejor electrodo de hierro para ser utilizado como ánodo durante la síntesis, se procedió a evaluar la capacidad del ion ferrato (VI) para la remoción de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX).

5.4.1. Contaminación artificial de una muestra de agua destilada con BTX

Se contaminaron 3 muestras de agua destilada por adición de 4000 ppm de los compuestos orgánicos tóxicos benceno, tolueno y xileno (BTX), un hidrocarburo aromático por muestra. Para ello cada 100 mL de agua contaminada por 400 mg de BTX. Luego la mezcla obtenida fue sometida a agitación magnética constante durante 15 minutos para simular la turbulencia natural de las aguas de río o mar al momento de ser contaminadas con un derrame de petróleo. Al finalizar la agitación, se tomó la parte inferior de la muestra (fase acuosa) donde se analizó mediante espectroscopía ultravioleta el contenido inicial de hidrocarburos aromáticos de petróleo con la finalidad de determinar el % de movilidad acuática de cada hidrocarburo aromático. La fase acuosa fue utilizada para la aplicación del proceso de remediación con ferratos debido a que constituye la mayor fuente de contaminación y toxicidad por su persistencia y movilidad a diferencia de la fase no acuosa que puede ser fácilmente eliminada por absorción o evaporación ya que se ubica de manera más accesible en la superficie del agua.

5.4.2. Influencia del tiempo de remoción de los BTX

Se determinó el tiempo en el cual se alcanza el mayor porcentaje de remoción de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX) luego de la aplicación de los ferratos Fe(VI). Este valor fue obtenido a partir de la medición de la concentración de cada hidrocarburo durante el proceso de remoción mediante la técnica de espectroscopia ultravioleta.

5.4.3. Influencia de la dosificación del oxidante: relación [ferratos]/ [BTX]

Se determinó el valor óptimo de la dosis de ferratos aplicada utilizada para alcanzar el máximo porcentaje de remoción de los hidrocarburos aromáticos de petróleo. Se evaluaron las relaciones [Fe(VI)]/ [BTX] de 1, 5, 10, 20 y 30.

5.4.4. Influencia del pH

Mediante el uso de soluciones buffer fosfato y buffer carbonato en medio alcalino en el rango de pH de 3 a 12, se determinó el pH óptimo al cual se lleva a cabo la máxima remoción de hidrocarburos aromáticos de petróleo (BTX).

6. INSUMOS Y MATERIALES UTILIZADOS

6.1. Reactivos y cantidades utilizadas

Tabla 3

Reactivos grado analítico utilizados durante el desarrollo de la investigación

Reactivos	Cantidad	Reactivos	Cantidad
Benceno	100 mL	Hidróxido de sodio	1 kg
Tolueno	100 mL	Xileno	100 mL
Bicarbonato de sodio	100 g	Fosfato ácido de potasio	100 g
Ferrato de sodio	100 g	Acetato de sodio	200 g
K_2HPO_4	200 g	Nitrito de sodio	100 g
Fe_3O_4	25 g	FeOOH	100 g

6.2. Equipos utilizados

Tabla 4

Equipos utilizados durante el desarrollo de la investigación.

Equipos	Equipos Externos
Potenciostato IVIUM Compac.Stat	Termoreactor
pH-metro	Espectrofotómetro Raman e ICP Óptico
Espectrómetro UV Vis	Equipo SEM y EDS

7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La influencia de la composición elemental y la composición de las especies electroactivas formadas en la superficie del electrodo (actividad electroquímica del material anódico), la temperatura, la atmosfera de la celda electrolítica, la concentración del medio electrolítico alcalino y la densidad de corriente aplicada sobre el proceso de síntesis electroquímica de ferratos Fe(VI) han sido estudiados en la presente investigación. Inicialmente se obtuvieron resultados preliminares a partir de dos tipos de aceros comerciales de distinta composición, microestructura y tratamiento térmico: el acero microaleado de alta ductilidad (MAD) y el acero laminado en frio (LF). Estos aceros fueron utilizados para evaluar la influencia que tiene su naturaleza en la producción electroquímica de ferratos (VI).

Todas las pruebas realizadas fueron llevadas a cabo en una solución de NaOH 10M (reactivo grado analítico). Los aceros comerciales microaleado de alta ductilidad (MAD) y laminado en frio (LF) fueron ensayados como materiales anódicos durante la electrosíntesis de ferratos.

Las medidas electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda clásica de tres electrodos. Los electrodos de trabajo fueron previamente pulidos con una lija fina de 600 grid y luego enjuagados con agua destilada y alcohol etílico. El contraelectrodo fue un alambre de platino adherido a una esponja de fieltro de carbono y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgO en una solución de **1 M NaOH**. Las temperaturas del electrolito fueron termostáticamente controladas y fijadas en las siguientes temperaturas evaluadas: 22°C, 30°C, 36°C, 40°C y 50°C. Los electrodos de trabajo tuvieron las siguientes áreas activas: MAD-0.076 cm² y LF-0.020 cm².

Figura 7

Izquierda: sistema electroquímico con celda de teflón donde se realizaron las pruebas de la influencia de la atmosfera sobre la electrosíntesis de ferratos. Derecha arriba: púlido y preparación de los electrodos. Derecha abajo: ion ferrato Fe(VI) obtenido mediante electrosíntesis. Se observa el color violeta característico.

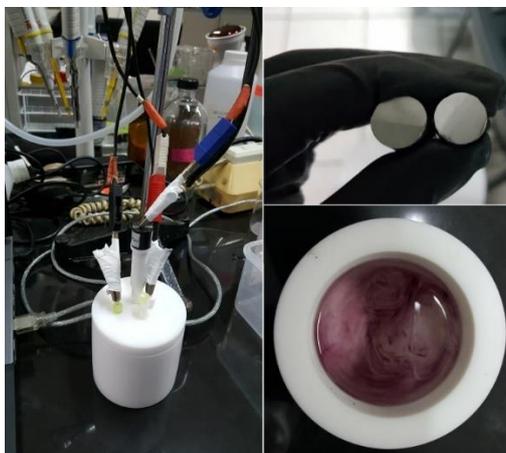
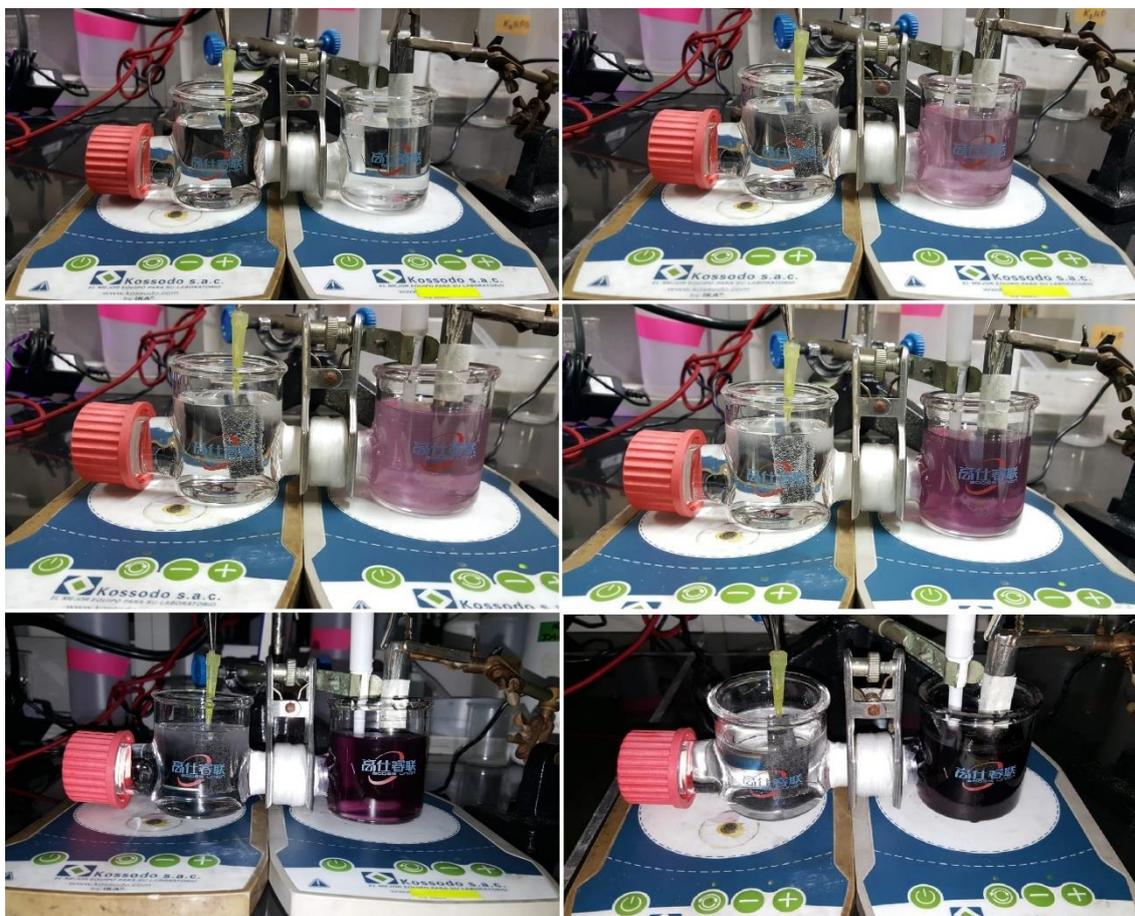


Figura 8.

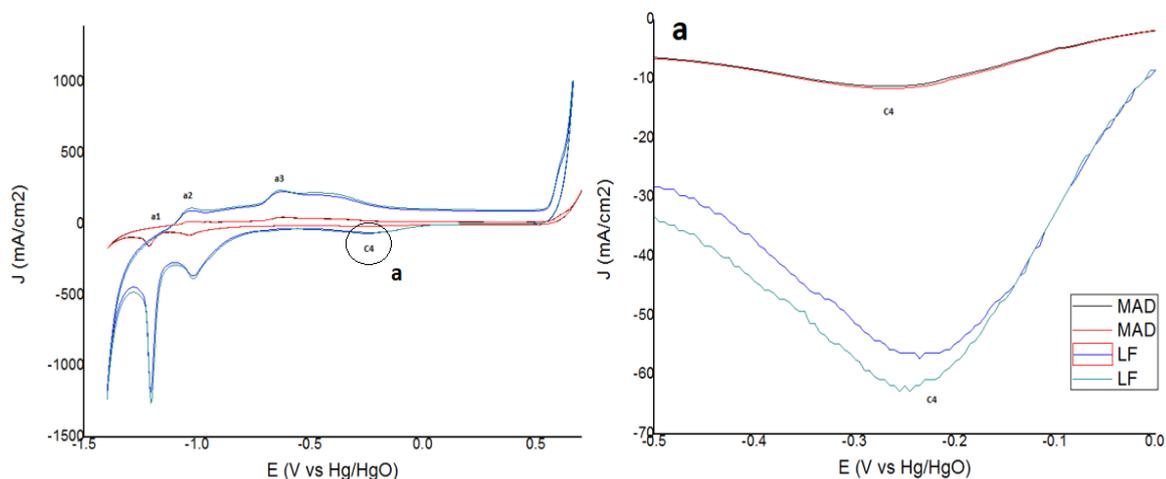
Evolución de la reacción de electrosíntesis de ferratos (VI). Se observa el progresivo aumento de la intensidad de coloración violeta debido a la formación de ferratos en función al tiempo de electrólisis.



Las pruebas de voltametría cíclica fueron llevadas a cabo utilizando un bipotenciostato de la marca IVIUM CompactStat.h.

Figura 9.

Izquierda: Voltagramas Cíclicos de los aceros MAD y LF obtenidos en una solución de NaOH 10 M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100 \text{ mV/s}$. **Derecha:** Voltagrama a, región **c4** ampliada que corresponde a la reducción catódica del ferrato.



En la **Figura 9** podemos observar que los voltagramas cíclicos muestran picos de oxidación y reducción muy similares a los ya previamente reportados en la literatura⁵⁷, sin embargo, algunos puntos necesitan ser aclarados. En primer lugar, las densidades de corriente de los picos catódicos **c4** en el acero LF son mucho mayores que las observadas en el acero MAD. Esta situación se intensifica con el incremento de la temperatura hasta los 36°C como se observa en la (**Figura 10**). A temperaturas mayores a 36°C, los picos de densidad de corriente disminuyen de intensidad notablemente a pesar de que el aumento de la temperatura incrementa la actividad de los iones OH^- que favorecen el proceso de disolución y despasivación del ánodo⁶². Esto podría explicarse por el mayor crecimiento y engrosamiento de la capa de pasivación que inhibe la migración de los intermediarios electroactivos de FeO_3^- a través de su estructura y asimismo favorece a la auto descomposición del ferrato a Fe(VI) producto del aumento de la temperatura, pues se favorece a la oxidación del agua por acción de los ferratos. Por otro lado, los picos de oxidación anódica denotados como **a1** y **a2** y que representan la transición de Fe^0 a Fe^{+2} , están ligeramente solapados, debido a las reacciones simultáneas que ocurren y que se intensifican a mayores temperaturas. El pico catódico **c4** ha sido atribuido a la reducción de Fe(VI) a Fe(III)⁴⁶, y su intensidad o amplitud es considerada como una medida de la cantidad ferratos Fe(VI) producido y que queda remanente en la capa de óxido de la superficie del electrodo. Es por ello por lo que la medida de la intensidad de este pico nos

ofrece información muy valiosa acerca de la actividad electroquímica del material anódico, con relación a ello el amplio pico observado en **c4** nos muestra la gran eficiencia que tiene el acero LF como material anódico en el proceso de electrosíntesis de ferratos.

Figura 10

Voltagramas Cíclicos de los aceros LF y MAD. Se muestra la región de reducción catódica del ferrato (**c4**) obtenidos en una solución de NaOH 10M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100$ mV/s a las temperaturas de 22°C, 0°C, 36°C, 40 °C y 50°C.

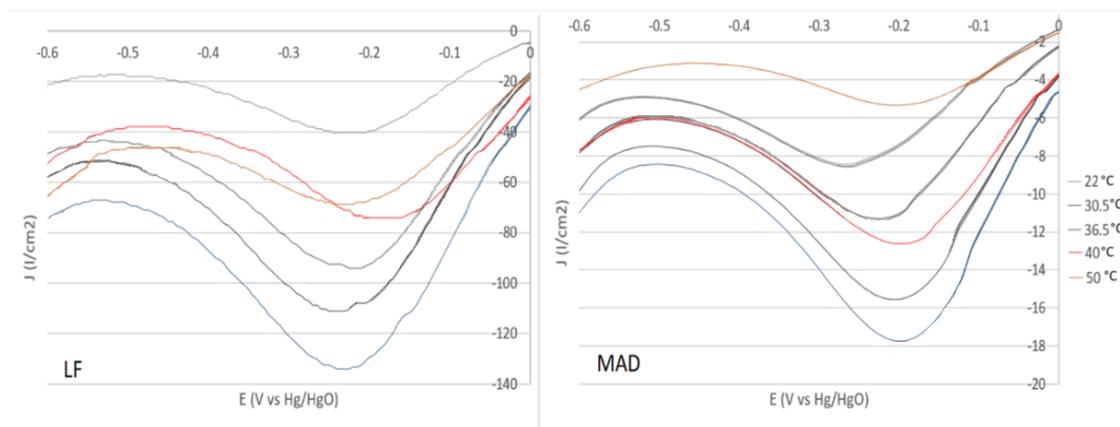
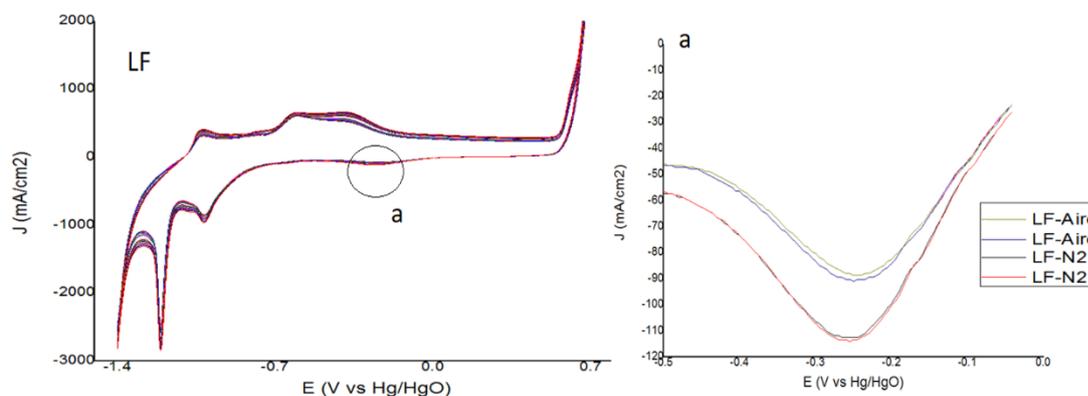


Figura 11

Voltagramas Cíclicos del acero LF obtenidos en una solución de NaOH 10M a una velocidad de barrido de potencial $v = 100$ mV/s en atmosfera inerte (N_2) y atmosfera libre (Aire). Se muestra la región ampliada a donde ocurre la reducción del Fe(VI).



Se realizaron estudios de la influencia de una atmosfera inerte de nitrógeno en la celda electrolítica durante la electrosíntesis de ferratos (VI). En la **Figura 11** se pueden observar las intensidades de corriente del pico **c4** que demuestran que la atmosfera inerte de nitrógeno incrementa ligeramente la actividad del ánodo con respecto a la atmosfera de aire, posiblemente ligado a fenómenos de difusión involucrados o a la mayor actividad que presentan los ferratos en presencia del aire. Teniendo en cuenta que las diferencias del incremento de estas actividades no son estadísticamente significativas así también

considerando los altos costos asociados que serían necesarios para mantener una atmósfera inerte, especialmente para una potencial aplicación a una mayor escala, este ligero aumento de la actividad no será tomado en cuenta y en los siguientes experimentos solo se utilizará una atmósfera de aire.

La actividad electroquímica de un electrodo es una característica de gran importancia en la síntesis electroquímica. Encontrar la forma de medir su magnitud y entender como esta se ve influenciada por su composición y propiedades como su porosidad, compactación, microestructura, red cristalina etc. nos permite seleccionar el material más prometedor.

La actividad electroquímica de los materiales de hierro seleccionados como electrodos para el desarrollo de este trabajo se evaluaron utilizando dos indicadores: La intensidad del pico catódico de reducción del ferrato, que es una medida de la cantidad de ferrato formada pues cuantifica el remanente de este en la capa óxido-hidróxido de la superficie del electrodo^{76 46} y las energías de activación calculadas a partir de la curva de Arrhenius, que son una medida del grado de facilidad o dificultad a la cual se lleva a cabo el proceso de polarización anódica en la región de pasivación perfecta y en la región de transpasivación, regiones que están profundamente relacionadas con la eficiencia de síntesis de ferratos.

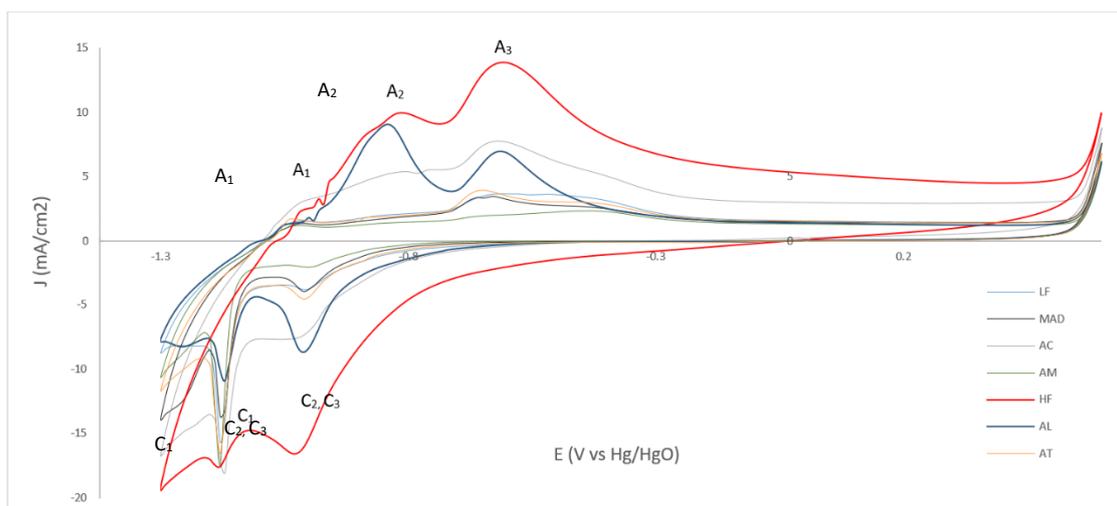
Los siete materiales de hierro evaluados fueron los siguientes: acero laminado en frío (LF), acero maleado de alta ductilidad (MAD), acero templado de cemento (AC), acero galvanizado de madera (AM), hierro fundido (HF), acero inoxidable austenítico de soldadura (AL) y acero de trefilería laminado en caliente (AT). Todos ellos fueron seleccionados utilizando como criterio, su uso común y fácil disponibilidad, su contenido de carbono y silicio referidos por las normas técnicas en las que se basa su fabricación.

Para la determinación y cuantificación del pico de reducción catódica del ferrato todos los voltogramas cíclicos fueron obtenidos individualmente para cada material de hierro los cuales conformaron el electrodo de trabajo durante el proceso de electrosíntesis de ferratos (VI). Se utilizó como contraelectrodo un alambre de platino, como electrodo de referencia un electrodo de Hg/HgO y como medio electrolítico NaOH 10 M. El barrido se realizó en un rango de potencial de -1.4 V a 0.6 V a una velocidad de 100 mV. Para la determinación de las energías de activación a partir de la gráfica de Arrhenius, se obtuvieron voltogramas cíclicos a las condiciones antes mencionadas y a las temperaturas de 20, 25, 30 y 35°C. Se tomo en cuenta la temperatura de 35°C considerando las

temperaturas ambientales promedio en la región selva donde potencialmente podría utilizarse esta nueva alternativa propuesta en el presente trabajo.

Figura 12.

Voltagramas cíclicos de los materiales de hierro. Acero laminado en frio (LF), acero maleado de alta ductilidad (MAD), acero templado de cemento (AC), acero galvanizado de madera (AM), hierro fundido (HF), acero inoxidable austenítico de soldadura (AL) y acero de trefilería laminado en caliente (AT). Todos fueron medidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un medio de NaOH 10 M a 35 °C.



En la **Figura 12** todos los voltagramas obtenidos muestran los picos característicos correspondientes a un electrodo de hierro en un medio altamente alcalino, sin embargo, presentan formas distintas y picos de oxidación y reducción de menor y mayor intensidad. Esto es debido principalmente a las diferencias de composición, de propiedades superficiales, de microestructuras y de formación de especies electroactivas responsables de la actividad electroquímica que presenta cada uno de estos materiales.

Los materiales que presentaron un perfil completamente diferente, pero mostrando los picos característicos del hierro, fueron los aceros HF, AC y AL. Estos a su vez son aquellos materiales que presentan la mayor área del pico de reducción del ferrato por lo que podrían constituirse como los más electroactivos y por lo tanto los más prometedores para ser seleccionados como ánodos en la electrosíntesis de ferratos. Los demás electrodos MAD, AM, LF y AT también presentaron un perfil voltamétrico característico del hierro, muy similar entre sí, pero con una menor área del pico de reducción de ferratos.

Es importante mencionar la gran intensidad que presentan los picos de oxidación anódica A2 y A3 en los electrodos de HF, AC y AL. El pico A2 se debe a los procesos de oxidación de FeOH_2 a Fe_3O_4 y de Fe_3O_4 a FeOOH , donde esta última especie formada: FeOOH de

estructura de goethita, es la responsable directa de la formación de ferratos. El pico A₃ está relacionado a la disolución de las especies FeOH₂, Fe₃O₄ y FeO₃ a especies solubles que preparan la superficie del electrodo para su pasivación perfecta (formando estructuras porosas o no) para la posterior formación de ferrato en la región de transpasivación. La intensidad de estos picos podría sugerir una mayor actividad electroquímica debido al mayor ratio de reacciones de oxidación que se producen formando mayor cantidad de especies electroactivas asociadas a la formación de ferrato, las cuales pueden verse potenciadas por el mayor contenido de carbono de estos materiales y posiblemente a la mayor porosidad. Los estudios de análisis elemental y espectroscopía Raman (bulk), análisis por EDX (superficie) y SEM de las próximas páginas podrían arrojar más luces con respecto a la influencia que tienen estos elementos sobre la formación de ferratos. Por otro lado, los demás materiales evaluados muestran intensidades muy bajas en estos picos, siendo en algunos casos imperceptibles lo cual podría estar asociado con su baja electroactividad.

La influencia positiva de la temperatura sobre la actividad electroquímica, en términos de la intensidad del pico catódico de reducción de ferratos, es evidente para los electrodos de HF, AC, AL, MAD y AT, la densidad de carga que encierran sus picos (especialmente el pico de reducción de ferrato) se incrementan a medida que aumenta la temperatura tal como es observado en el voltograma cíclico del electrodo AC (**Figura 12**). Esto puede ser explicado por el incremento de la actividad de los iones OH⁻ con la temperatura lo cual favorece los procesos de disolución anódica por despasivación del ánodo⁶² en las regiones de pasivación perfecta y transpasivación.

Figura 13

Voltagramas cíclicos del acero AC en un medio de NaOH 10 M obtenido a una velocidad de barrido de 100 mV a las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C.

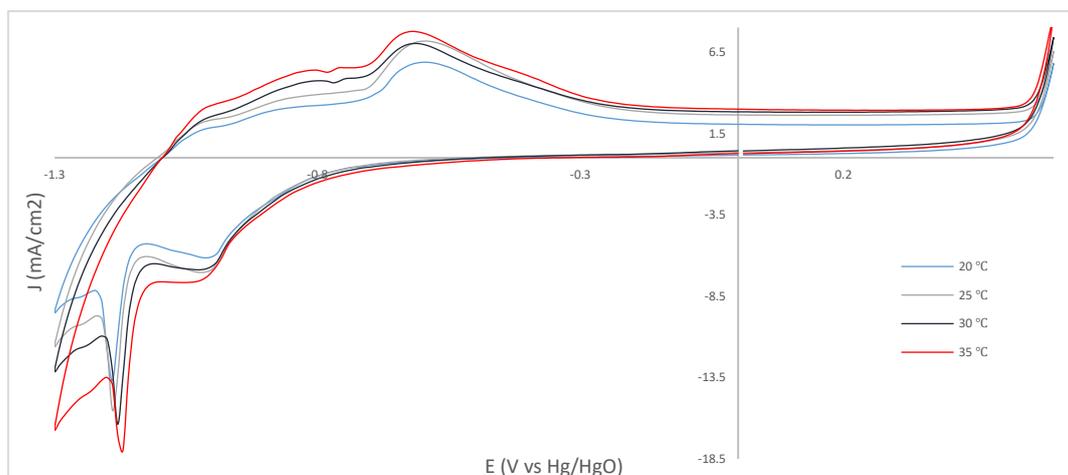
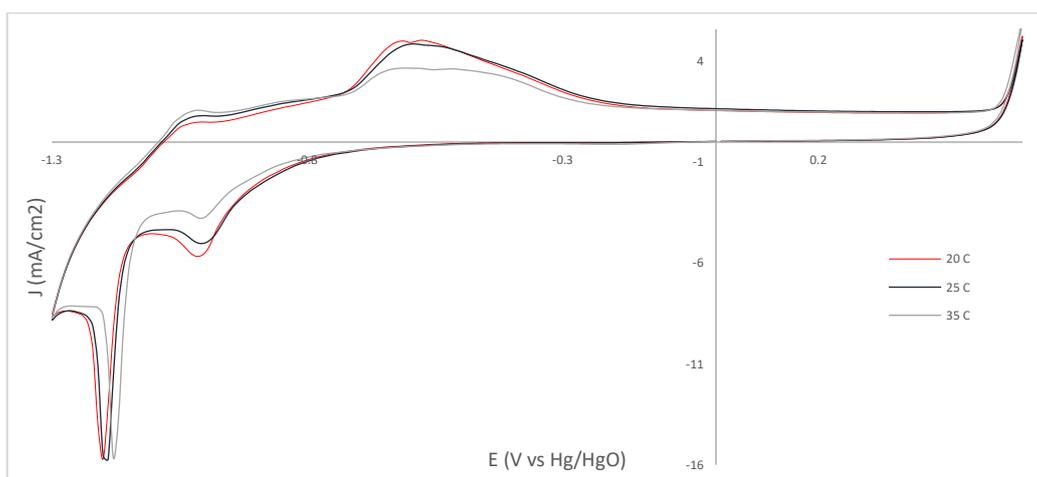


Figura 14

Voltagramas cíclicos del acero LF en un medio de NaOH 10 M obtenido a una velocidad de barrido de 100 mV a las temperaturas de 20, 25 y 35 °C.



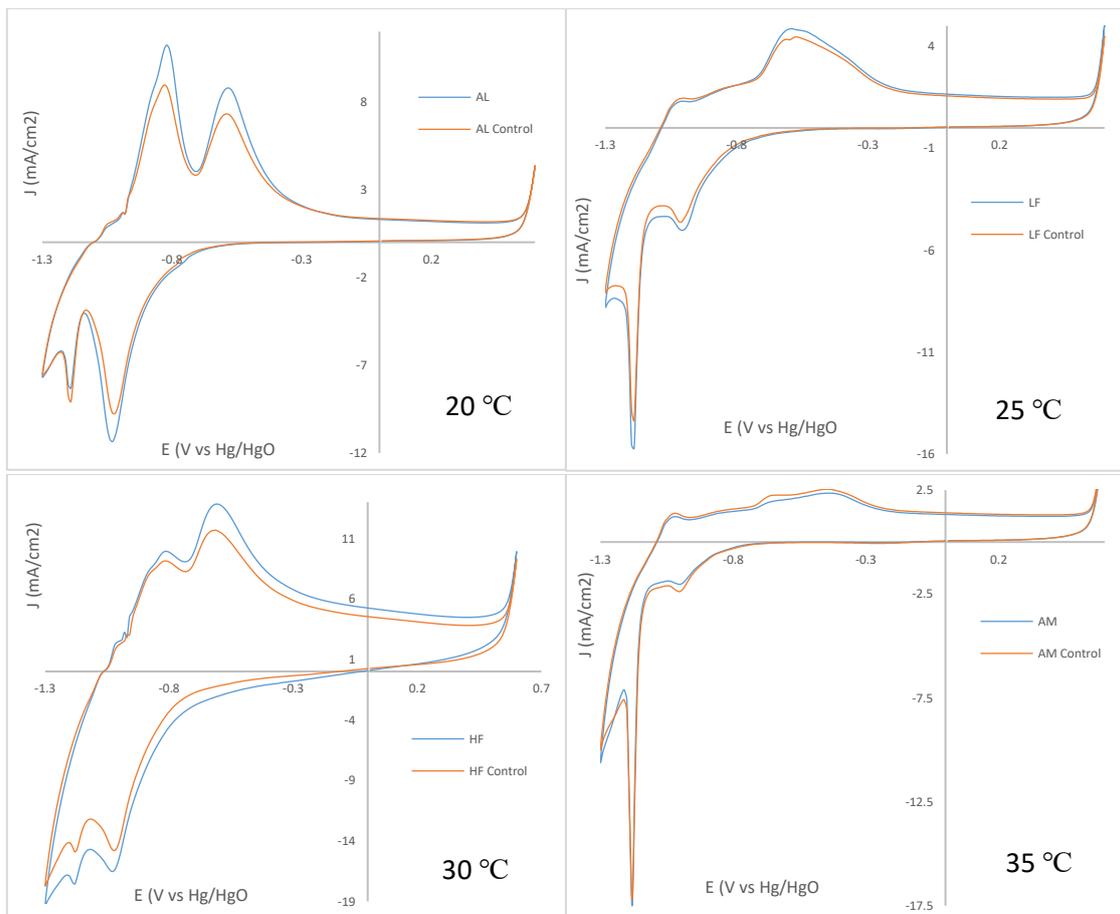
Algo muy diferente sucede con el electrodo de LF (Figura 14). A medida que se incrementa la temperatura, las densidades de corriente que encierran sus picos disminuyen. En el caso de la disminución del pico de reducción de ferratos esta situación podría explicarse por la descomposición de este causada por factores como la, composición y reactividad superficial del material del electrodo ambos potenciados por el incremento de la temperatura.

En todos los voltagramas obtenidos se observa la sobreposición o solapamiento de los picos que corresponde la transición de Fe^0 a Fe^{+2} debido a la gran cantidad de reacciones simultáneas que ocurren a mayores temperaturas.

Debido a que el material de desgaste del electrodo de trabajo (óxidos y especies activas secundarias) constantemente se está incorporando al medio electrolítico de NaOH durante la electrosíntesis. Esta contaminación podría proveer de sustancias electroactivas interferentes o inhibitoras al medio de reacción, lo cual podría evidenciarse con la aparición de picos extraños en los sucesivos análisis, en la intensificación o reducción de aquellos picos ya identificados o en la descomposición de los ferratos, desvirtuando de esta forma su verdadera concentración y/o existencia en la superficie del electrodo. Para poder evaluar la influencia que tiene esta contaminación sobre los voltagramas obtenidos, se realizó cada 7 análisis consecutivos de los 7 materiales de hierro en estudio, un nuevo análisis del primer material utilizado (control) para así poder comparar directamente los voltagramas del mismo material y observar las diferencias y/o cambios que presentan.

Figura 15.

Voltagramas cíclicos de los aceros AL, LF, HF y AM medidos a diferentes temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C y 35°C respectivamente, con la finalidad de evaluar el impacto del envejecimiento y contaminación del medio electrolítico como consecuencia de mediciones sucesivas utilizando distintos materiales.

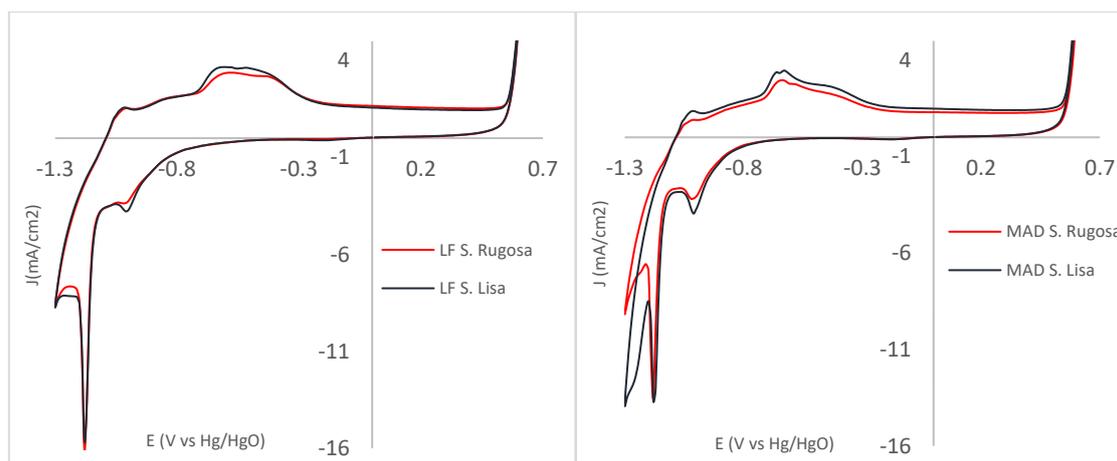


Las gráficas mostradas en la **Figura 15** revelan que los efectos de realizar análisis sucesivos utilizando la misma solución electrolítica, tiene mínimos efectos que pueden

ser despreciados ya que presentan la misma forma, los mismos picos y similar intensidad de estos. Así mismo se podría deducir que las especies de hierro producto del desgaste del electrodo, posiblemente FeOH_3 , son inertes y no interfieren en el proceso electrolítico de síntesis de ferrato.

Figura 16.

Voltagramas cíclicos de los aceros LF y MAD con superficies pulidas y rugosas ambos medidos utilizando una velocidad de barrido de 100 mV/s a 35°C en un medio de NaOH 10 M.



Para medir la influencia que tiene el grado de pulido del electrodo, asociado a la porosidad, sobre los voltagramas obtenidos se realizó una comparación entre un electrodo pulido con una lija 1000 (superficie lisa) con un electrodo pulido con una lija 100 (superficie rugosa). Los resultados mostrados en la **Figura 16** sugieren que los efectos asociados son despreciables pues la intensidad y forma de los picos mostrados se mantiene prácticamente sin variar.

Se ha encontrado que el contenido de carbón en el ánodo, especialmente en forma de carburo de hierro, favorece la disolución anódica y por lo tanto la formación de ferratos, debido a la presencia de una mayor porosidad en la estructura interna del electrodo. Sin embargo, en un último estudio realizado (Bujanovic et al) se ha encontrado que esa aseveración es correcta siempre y cuando se trabaje a temperaturas ambiente. A temperaturas mayores sobre los 50 grados se observa que el carbón presente en el ánodo en forma de grafito llega a favorecer en mayor medida la formación de ferratos con respecto al carbón en forma de carburo de hierro.

Por otro lado, la polarización potenciodinámica ha permitido determinar el efecto de la temperatura en el comportamiento general de la pasivación de los materiales anódicos. La formación de capas de pasivación es compleja lo cual las hace poco comprendidas a

pesar de su gran significancia práctica. Películas porosas y libres de poros pueden ser formadas juntos en un mismo diseño de capa. Y es además un hecho de que algunas capas pueden declinar de su estequiometría y no formar transiciones entre las capas existentes.

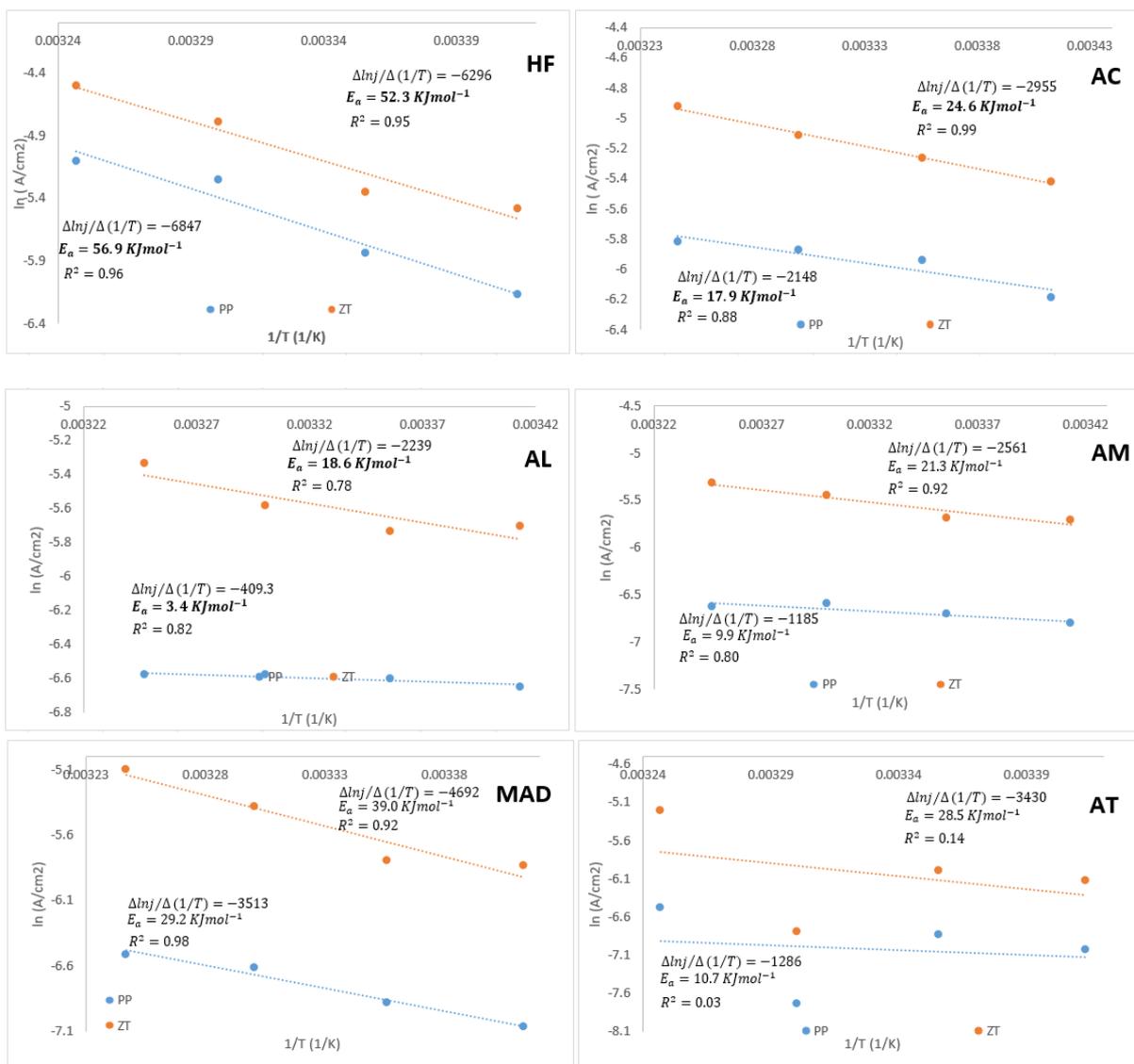
La formación de una capa de FeOH_2 se da por la interacción de Fe con los iones hidroxilo. La formación de Fe_3O_4 a partir de Fe se da preferentemente en la interfase Fe/ FeOH_2 , así mismo la formación de Fe_3O_4 a partir del FeOH_2 pre-existente se da en la interfase FeOH_2 /solución. El Fe_3O_4 formado a partir de FeOH_2 es sometido a oxidación formando una capa externa de FeOOH o alfa- Fe_3O_4 a partir de la cual se forma una especie electroactiva que por una reacción de desproporción formará ferrato.

Las capas de pasivación pueden experimentar varias transformaciones secundarias que están posiblemente relacionadas con las fluctuaciones de corriente y potencial sometidos. Además de transformarse en películas altamente desordenadas y porosas, su estructura (películas amorfas pueden pasar a ser películas cristalinas) y la composición química (variaciones del contenido de agua en las películas de hidróxido o la oxidación del catión a altos estados de valencia) pueden además suceder.

Todos estos procesos complejos mencionados pueden ser confirmados e interpretados a partir del análisis de las energías de activación E_a y de las gráficas de Arrhenius. La influencia de la temperatura sobre distintas regiones de potencial puede ser interpretada graficando la ecuación de Arrhenius para velocidades de reacción expresadas como densidades de corriente a diferentes potenciales⁷⁷.

Figura 17.

Curvas de Arrhenius obtenidas para los procesos de pasivación perfecta (PP) y zona de transpasivación (ZT) de los aceros HF, AC, AL, AM, MAD y AT a las temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C y 35°C.



Las curvas de la **Figura 17** muestran las energías de activación calculadas en cada proceso de formación de ferratos. La energía de activación en la región de pasivación perfecta (donde no ocurre algún cambio visiblemente evidente pero que está asociado profundamente a reordenamientos estructurales que impactan en el siguiente proceso de formación de ferratos) y la energía de activación en la región de transpasivación (donde ocurre la formación de ferratos). Estas energías de activación fueron calculadas a partir de la ecuación de Arrhenius. Las diferencias de las energías de activación calculadas para cada material evaluado nos brindan importante información relacionada a las reacciones

que ocurren en las barreras interiores de las capas de pasivación las cuales son controladas por la estructura o la composición química a través de las películas de pasivación de la interfase metal óxido.

Las energías de activación calculadas miden el grado de facilidad con el que los procesos de pasivación perfecta y transpasivación se llevan a cabo. Los valores obtenidos se muestran en la **tabla 5**.

Tabla 5

Comparación de las energías de activación calculadas de los picos catódicos medidos para los procesos de pasivación perfecta (PP) y zona de transpasivación (ZT).

Materiales de Hierro	Energía de Activación Ea (kJ/mol)		Coeficiente de Correlación R ²		Intensidad del pico catódico (Producción de ferratos)
	PP	ZT	PP	ZT	
HF	52.3	56.9	0.95	0.96	5x
AC	24.6	17.9	0.99	0.88	4x
LF	47.0	30.0	0.86	0.72	3x
AL	18.6	3.4	0.78	0.82	3x
AM	21.3	9.9	0.92	0.80	1x
AT	28.5	10.7	0.14	0.03	2x
MAD	39.0	29.2	0.92	0.98	1x

La comparación de los valores de energía de activación calculados a partir de la ecuación de Arrhenius con las intensidades del pico de reducción de ferratos mostrados en la **tabla 5** constituyen un importante criterio que nos permitió seleccionar el material de hierro más prometedor con el cual se obtendrá el máximo rendimiento energético (corriente) y productivo (concentración).

Los valores más altos de energía de activación (Ea) calculados corresponden al electrodo de hierro fundido (HF). La densidad de corriente de pasivación incrementa con la temperatura siendo especialmente notable con el material anódico HF. La razón para este comportamiento son las diferentes propiedades (porosidad, compactación) que presentan las capas de óxido-hidróxido que cubren la superficie del ánodo^{47 54 77}. A pesar de que este presenta la máxima intensidad del pico catódico de reducción de ferratos, los procesos de pasivación perfecta y transpasivación requieren energías de activación de 52.3 y 56.9 kJ/mol respectivamente para que se lleven a cabo, es decir las más altas energías requeridas por todos los materiales evaluados. Esto podría explicarse debido al alto contenido de silicio que presentan los hierros fundidos grises en su estructura y a su continua incorporación en las capas más externas a medida que se incrementa el potencial de barrido, aumentando la compactación de esta, lo cual hace que se requiera mayor

consumo de energía para superar la migración de las especies intermediarias y permitir que ocurra la formación de ferratos. Las películas interiores de Fe_3O_4 (capas barreras) se oxidan en menor intensidad y llegan a ser más gruesas con la presencia de silicio. Esto explica porque las E_a del HF presentan altos valores durante el proceso de polarización anódica en la región de pasivación perfecta⁵⁷. Es convincente de que el HF forme una capa interna de pasivación de engrosamiento más compacto causando una mayor energía de activación y una fuerte dependencia térmica de densidad de corriente para dichos procesos de polarización anódica. Es por ello por lo que este material ampliamente utilizado en estudios anteriores no sería una buena alternativa. El factor de correlación asociados a estos valores de energía de activación sugiere una gran precisión y confiabilidad de los cálculos.

Los altos valores de E_a que presenta el HF en la zona de pasivación perfecta puede ser explicada en términos de una menor oxidación de las capas barrera de Fe_3O_4 (películas interiores en las cuales las especies activas tienen menor libertad través de la red del metal) haciendo que estas sean más gruesas y compactas como consecuencia de la presencia de silicio⁵⁷.

Otros valores de energía de activación relacionados a una mayor dificultad para llevar a cabo los procesos en las regiones de pasivación perfecta (PP) y de transpasivación (ZT) son aquellos asociados a los electrodos de acero de trefilería (AT) y de acero microaleado de alta densidad (MAD). Estos materiales presentan las intensidades más bajas de los picos catódicos y las energías de activación más altas. Esto último nos da luces del mayor consumo energético necesario para poder superar la barrera cinética de formación tanto de especies intermediarias en la región de pasivación perfecta como de ferratos en la región de transpasivación. El electrodo de acero laminado en frío (LF) presenta un comportamiento diferente a todos aquellos evaluados. La densidad de corriente asociada a los procesos de PP y ZT disminuyen a medida que se incrementa la temperatura por lo cual la correlación de temperaturas necesaria para el cálculo de la energía de activación no se puede lograr. Esto podría estar ligado a propiedades estructurales asociadas a su composición.

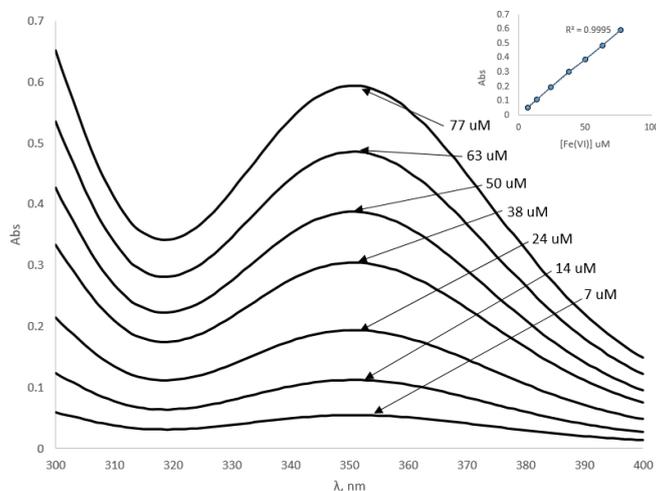
Finalmente, los electrodos más prometedores debido a que presentan las más bajas energías de activación son el acero de cemento (AC), el acero de soldadura (AL) y el acero de madera (AM), resaltando el AC y el AL debido a la mayor intensidad del pico catódico de reducción de ferratos y a los altos valores de correlación que presentan. Ha

sido demostrado que el hierro fundido blanco así como el AC, contienen carbón en forma de cementita o carburo de hierro, lo cual proporciona una capa de pasivación altamente multiporosa en la superficie del ánodo, activando el ánodo para ser continuamente disuelto y oxidado^{77 65 53}. Las E_a del AL y el AM presentan casi la misma magnitud lo cual demuestra que el mecanismo que determina el proceso de reacciones es el mismo y las reacciones electroquímicas que ocurren durante la formación de ferratos (formación de Fe(V) y su subsecuente desproporción) son fuertemente dependientes de la morfología de la capa oxido-hidróxido. Las similitudes en las E_a de activación de estos materiales podrían ser atribuidas a la gradual incorporación de silicio en las capas más externas cual podría modificar la composición de las películas y la estructura de la capa oxido hidróxido de ambos materiales.

Todos los materiales evaluados fueron seleccionados por presentar alta concentración de C donde cuya presencia influye positivamente en la disolución anódica^{46 50 51} así como un contenido considerable de silicio, el cual muestra mejoras similares a la del carburo de hierro, debido a la depresión que ejerce sobre la inhibición de la disolución de la superficie anódica y de la misma manera que el Fe₃C, el mecanismo de acción no ha sido explicado⁵⁶. Sin embargo, el efecto del contenido de carbón en los materiales anódicos ha sido extensivamente investigado y las conclusiones reportadas no son completamente consistentes. Se ha encontrado altas eficiencias de corriente utilizando hierro fundido blanco con contenidos de Si de hasta el 3%. La máxima producción de ferrato es limitada por la estabilidad baja/moderada de las especies de ferrato producido y la desactivación electroquímica de la superficie del ánodo (Lapicque).

Figura 18.

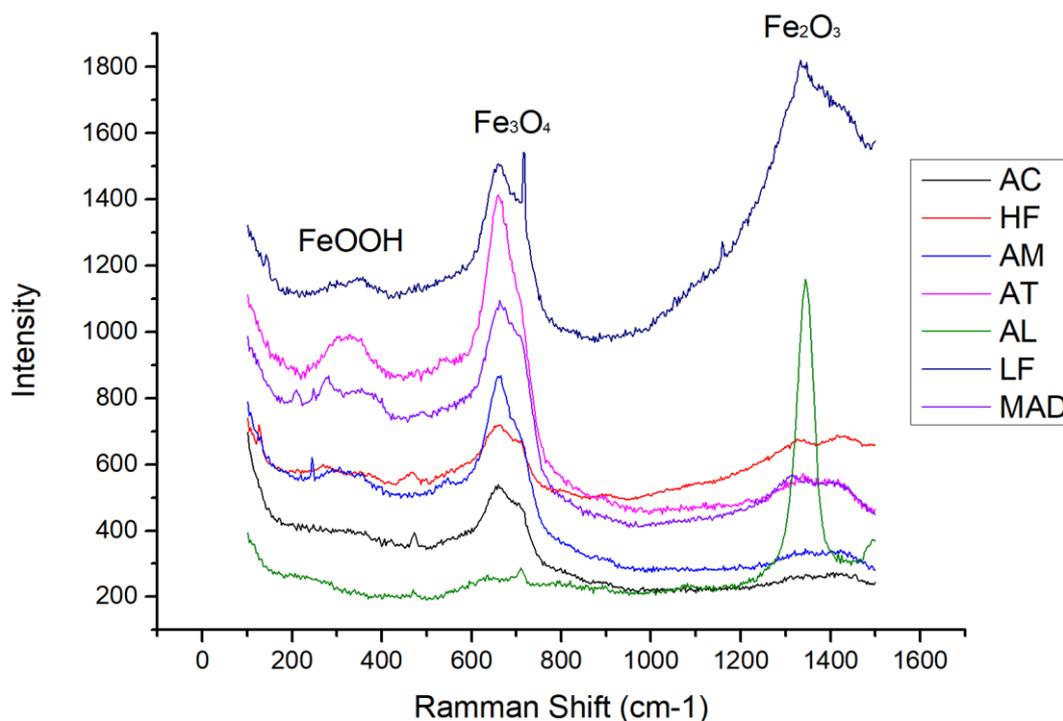
Espectros UV-vis obtenidos al analizar soluciones de distintas concentraciones de ferrato FeO_4^{2-} con 0.01 KI en exceso a un pH de 12 a 25 °C. La Curva interna muestra una correlación de 0.995 que existe entre la concentración de FeO_4^{2-} y la absorbancia de las especies I_3^- a 351 nm



La **figura 18** muestra los espectros UV-vis y la curva de calibración obtenidos para la cuantificación de ferratos a partir de cristales estándar de ferrato de potasio K_2FeO_4 . La técnica colorimétrica seleccionada se basa en la reacción del Fe(VI) con el I^- que da la formación de un complejo coloreado de I_3^- que presenta alta estabilidad química y un importante pico de absorción a una longitud de onda de 351 nm. En esta técnica se utiliza el KI en lugar del NaI por lo que constituye una modificación importante de las técnicas ya reportadas. El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.995 lo cual nos muestra la validez de esta nueva técnica modificada para un rango de concentraciones de Fe(VI) de 7 a 77 µM. Valores que corresponden a la concentración de ferratos obtenidos durante el proceso electroquímico de síntesis.

Figura 19.

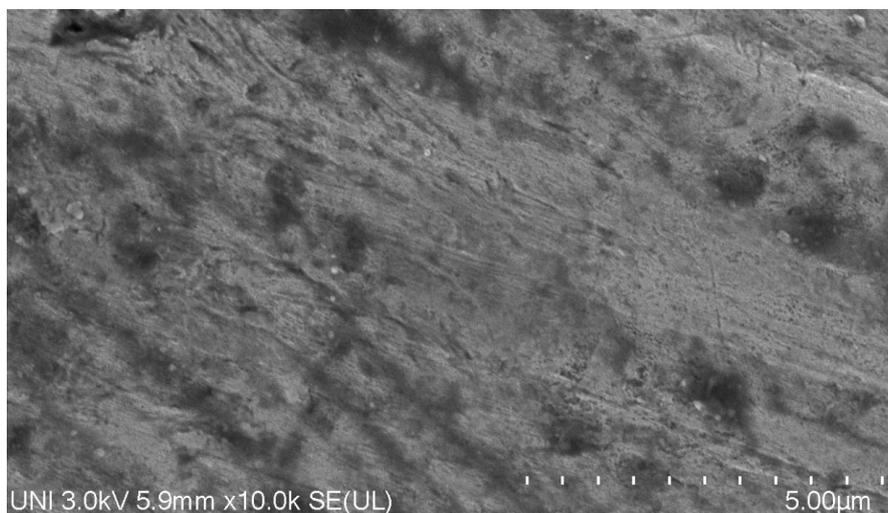
Espectros Raman de los 7 electrodos de acero evaluados después de ser sometidos a una polarización a 580 mV por 1h.



La **figura 19** muestra los espectros Raman de los 7 electrodos de aceros evaluados. En esta figura se puede distinguir las señales de las especies químicas más importantes para la síntesis electroquímica de ferratos (FeOOH , Fe_3O_4 y Fe_2O_3). Aquí es muy importante mencionar que la aparición de picos que corresponden a la estructura de hierro tipo goethita FeOOH , precursor más importante para la síntesis de ferratos, son casi inexistentes para el electrodo AL que presenta la mayor actividad electroquímica, lo cual podría indicar su completa conversión a ferratos durante el proceso de polarización anódica a 580mV. Así mismo la cantidad de magnetita Fe_3O_4 que se observa en este electrodo es mucho menor comparada con los demás electrodos. Eso último es coherente con el mayor rendimiento de corriente y de producción de ferratos que presenta el electrodo AL ya que el contenido de magnetita en la superficie del electrodo juega un papel muy importante en su pasivación al comportarse como una barrera compacta que inhibe la libre migración de los intermediarios del ferrato.

Figura 20.

Análisis morfológico por SEM del acero de soldadura (AL), acero que presenta la mayor actividad electroquímica para la producción de ferratos.



La **figura 20** muestra la imagen SEM de la superficie del electrodo más prometedor para la electrosíntesis de ferratos (AL). Debido a las interferencias por el magnetismo presentado por el material de hierro analizado, no fue posible realizar un acercamiento mayor al de 5 µm. Sin embargo, se logra visualizar una estructura de forma acicular que podría evidenciar la formación de hierro en forma goethita tal como fue reportado por Carneiro et al⁷⁸, el cual viene a ser un intermediario directo para la formación de ferratos.

Figura 21

Análisis por EDS del acero de soldadura (AL). Los demás aceros no pudieron ser analizados por presentar fuerte magnetismo que interfiere con el detector.

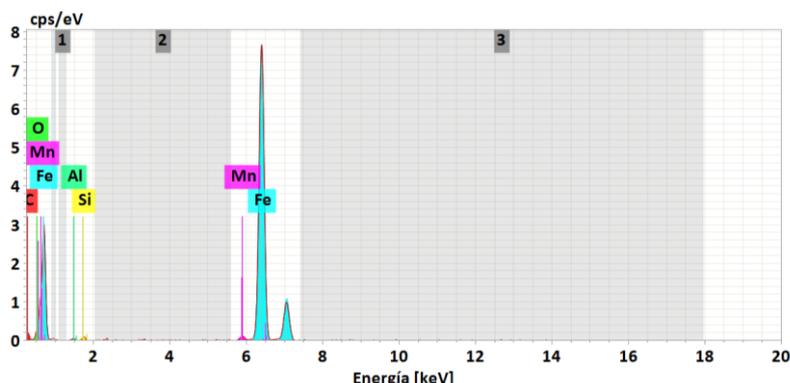


Tabla 6

Composición elemental del acero de soldadura (AL) obtenido por Espectroscopía de energía dispersiva

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbono	6	1392	6.18	5.97	21.82	1.31	21.12
Hierro	26	109460	93.67	90.42	71.11	2.52	2.69
Manganeso	25	1647	1.09	1.05	0.84	0.07	6.13
Silicio	14	923	0.40	0.38	0.60	0.05	12.39
Oxígeno	8	1384	1.93	1.86	5.12	0.43	22.05
Aluminio	13	498	0.33	0.32	0.52	0.05	15.27
		Sum	103.60	100.00	100.00		

Tabla 7

Análisis elemental de los 7 aceros utilizando espectroscopia óptica de plasma inducido y acoplado.

Elemento	Porcentaje de masa ICP óptico (%)						
	4 AT	1 HF	3 AC	5 MAD	7 AM	6 LF	2 AL
Carbono	0.11	3.19	0.09	0.27	0.09	0.12	0.02
Hierro	97.75	96.12	98.12	97.62	96.75	98.60	96.24
Silicio	1.12	1.87	0.67	0.73	2.59	1.67	0.23

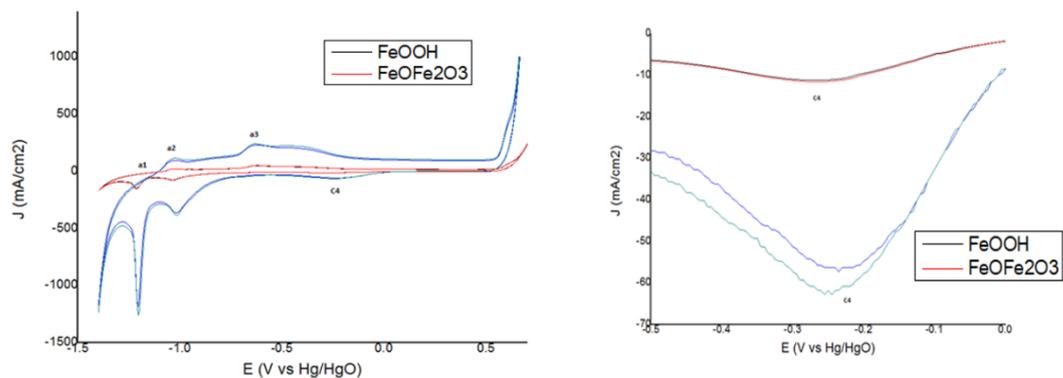
Durante el análisis de las curvas de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación de los materiales de acero evaluados para la síntesis de ferratos (tabla 5), se encontró 2 materiales prometedores para ser utilizados como electrodos: Acero de cemento (AC) y

el acero de soldadura (AL). Para seleccionar el mejor material del electrodo para la síntesis de ferratos, se balanceó entre la capacidad de producir ferratos de cada electrodo (área del pico de reducción catódica de ferratos) y la menor energía de activación (obtenida a partir de la curva de Arrhenius) requerida para la síntesis, considerando ello, el mejor candidato para electrodo de trabajo fue el acero de soldadura (AL) por presentar las energías de activación de 18.6 y 3.4 KJ/mol en las regiones PP y ZT, siendo éstas las mejores energías de activación obtenidas. Asimismo, el acero AL presentó un pico de reducción catódica de ferratos con una intensidad 3X. A pesar de que el hierro fundido (HF) presentó la mayor capacidad para producir ferratos en términos de rendimiento, este necesita una mayor energía para activarse por lo que su uso no es viable ni eficiente debido al mayor consumo energético. Estos resultados pueden ser explicados a partir de la tabla 5 a partir del contenido de carbono y solución que presenta este electrodo. Los altos porcentajes de carbono en el acero HF podría explicar el mayor rendimiento en la síntesis de ferratos debido a la mayor porosidad que este le confiere, lo cual favorece lo procesos de disolución anódica en las zonas de PP y ZT. Por otro lado, los altos valores de silicio inhiben un proceso de síntesis eficiente debido a la compactación de las capas de pasivación que produce este elemento en asociación con el Fe_3O_4 , esto conduce a un mayor gasto energético que permita la migración de iones hacia las zonas más internas del electrodo.

La **tabla 7** muestra el análisis elemental de los 7 electrodos evaluados. Los resultados obtenidos por espectroscopia óptica de inducción acoplada de plasma muestran resultados equivalentes y coherentes con las especificaciones de los aceros mostradas en la **tabla 1**. Es necesario mencionar el rol importante que juega el carbono y el silicio. Se puede observar que la tendencia general para todos los materiales evaluados coincide en lo siguiente, a mayor contenido de silicio mayor es la energía de activación de disolución anódica en las regiones PP y ZT, lo cual influye negativamente en la eficiencia de síntesis de ferratos; y a mayor de contenido de carbono, posiblemente en forma de carburo de hierro, más amplio e intenso es el pico de reducción catódica de ferratos, lo cual favorece el rendimiento de síntesis de ferratos. Esto explica porqué el HF es el mejor electrodo en términos de rendimiento de producción de ferratos (alto contenido de hierro) y porqué presenta un eficiencia baja (debido a los altos contenidos de silicio). De esta manera se encuentra que el mejor cociente rendimiento/eficiencia es proporcionada por electrodo AL debido a su alto contenido de hierro y su baja contenidos de carbono y silicio.

Figura 22.

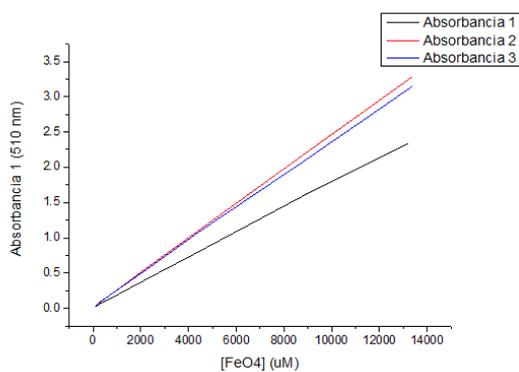
Voltametría cíclica de ferratos utilizando electrodos de goethita (FeOOH) y magnetita (Fe₃O₄).



Para poder evaluar la influencia de las especies goethita y magnetita sobre la electrosíntesis de ferratos se realizó el análisis de voltametría cíclica. En la **figura 22** se puede observar claramente que la especie electroactiva para la formación de ferratos es la goethita cuyos voltagramas muestran encierran una gran cantidad de densidad de corriente que demostraría la gran eficiencia que posee para la síntesis de ferratos.

Figura 23

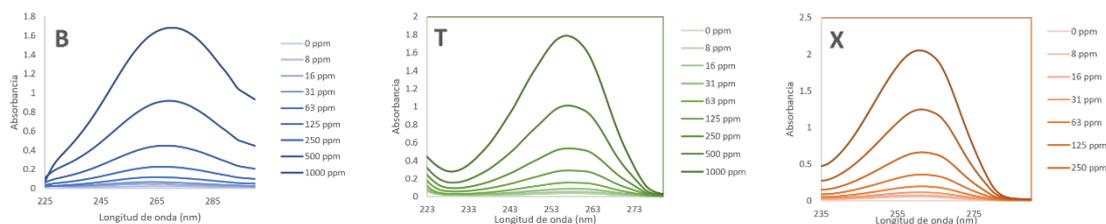
Cuantificación colorimétrica de ferratos a 510 nm.



Aplicación in situ del ferrato electrosintetizado para la remoción de hidrocarburos aromáticos benceno, xileno y tolueno (BTX) de alta toxicidad y movilidad acuática.

Figura 24.

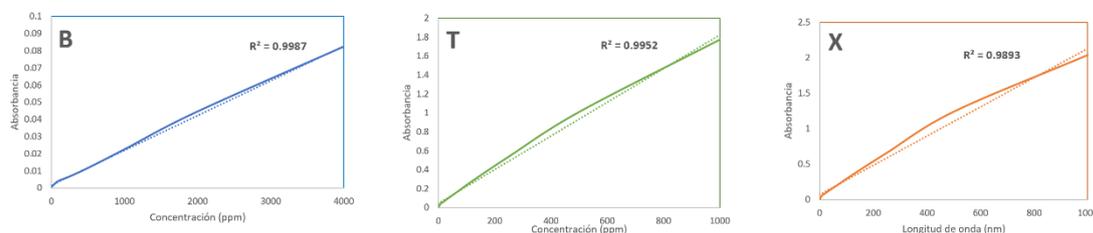
Espectros ultravioleta de los hidrocarburos aromáticos e **B**: Benceno, **T**: tolueno y **X**: xileno medidos a 270, 258 y 272 nm respectivamente, medidos para elaborar las curvas de calibración



La **figura 24** muestra los espectros ultravioleta de los hidrocarburos benceno (B), tolueno (T) y xileno(X) juntos denominados BTX obtenidos a diferentes concentraciones con la finalidad de obtener las curvas de calibración mostradas en la **figura 25**.

Figura 25

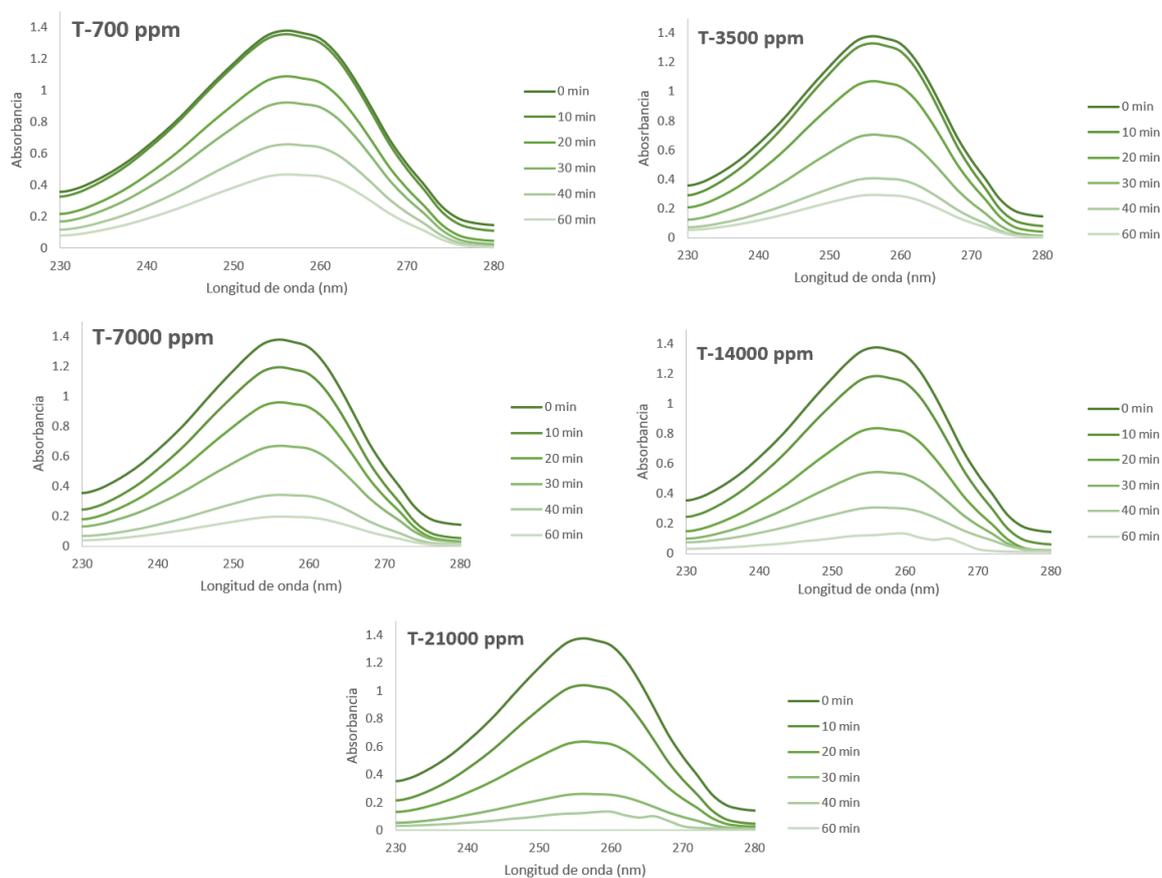
Curvas de calibración de los hidrocarburos aromáticos evaluados **B**: Benceno, **T**: tolueno y **X**: xileno.



En la **figura 25** se muestran las curvas de calibración de los hidrocarburos aromáticos, benceno (B), tolueno (T) xileno (X). Las curvas de calibración obtenidas por dilución de hidrocarburo aromático en un medio metanólico presentan coeficientes de correlación de 0.9978, 0.9952 y 0.9893 para el benceno, tolueno y xileno respectivamente y fueron evaluadas en los rangos de 0 a 4000 ppm para el benceno y de 0 a 1000 ppm para el tolueno y xileno.

Figura 26

Espectros ultravioleta medidos durante la remoción del hidrocarburos aromáticos T: tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante ferrato Fe(VI).



Las curvas mostradas en la **figura 26** muestran el proceso de remoción de agua contaminada con 732 ppm de tolueno formando una emulsión con el agua. En las tablas 8-12 se muestran como el porcentaje de remoción de tolueno (%) es cada vez mayor a medida que se incrementa la cantidad del oxidante ferrato utilizado. La remoción de Tolueno logra ser del 100% a los 60 minutos de remoción utilizando una concentración de ferratos de 21000 ppm.

Tabla 8

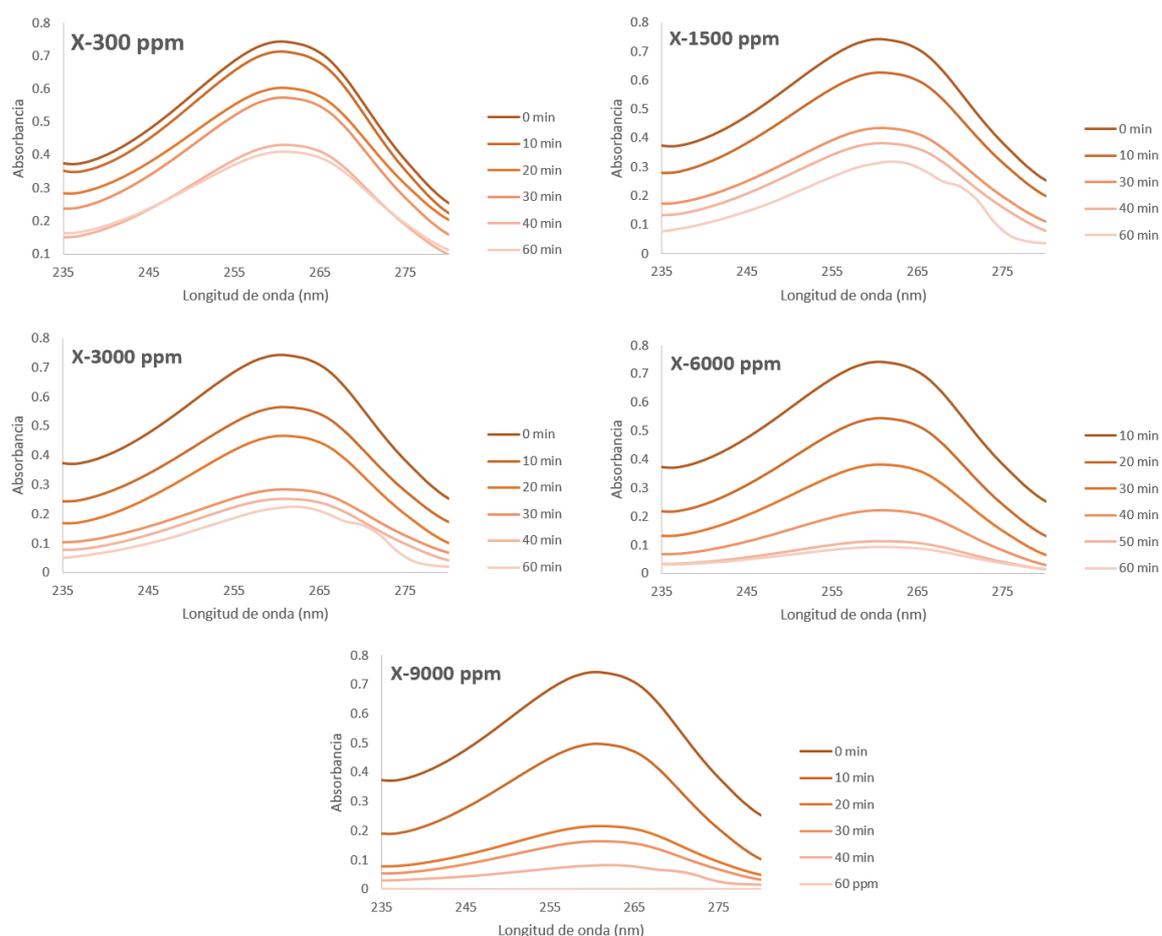
Porcentaje de movilidad acuática, calculado a partir de la cantidad de hidrocarburo forma una suspensión con el agua con respecto a la cantidad total de hidrocarburo

Hidrocarburo aromático	Concentración inicial (ppm)	Concentración final en medio acuoso (ppm)	Movilidad acuática %
Benceno	4000	904	22.6
Tolueno	4000	732	18.3
Xileno	4000	318	7.95

Las movilidades acuáticas mostradas en la **tabla 8** fueron calculadas a partir de la concentración inicial de BTX que se utilizó para contaminar artificialmente una muestra de agua. La cantidad de BTX utilizada fue de 4000 ppm y la cantidad de benceno, tolueno y xileno recuperado en medio acuoso fueron de 904, 732 y 318 ppm respectivamente. Esto indica que estos hidrocarburos emulsionan en cantidades considerables en medio acuático lo cual facilita su migración y transporte a grandes cuerpos de agua haciendo de estos hidrocarburos aromáticos, sustancias altamente peligrosas debido a sus propiedades cancerígenas. Estos resultados también muestran que el xileno es el hidrocarburo que presenta la menor movilidad acuática y el benceno la mayor movilidad acuática. De esta manera este último hidrocarburo vendría a ser el más nocivo.

Figura 27.

Espectros ultravioleta medidos durante la remoción del hidrocarburos aromáticos X: xileno utilizando distintas cantidades del oxidante ferrato Fe(VI).

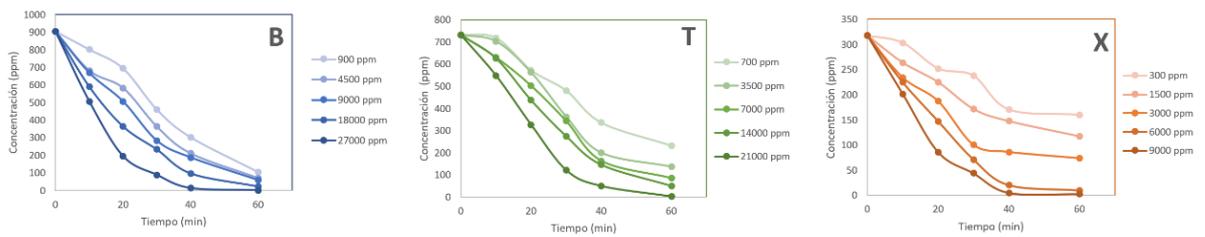


Las curvas mostradas en la **figura 27** muestran el proceso de remoción de agua contaminada con 318 ppm de xileno formando una emulsión con el agua. En las tablas 14-18 se muestran como el porcentaje de remoción de xileno (%) es cada vez mayor a

medida que se incrementa la cantidad del oxidante ferrato utilizado. La remoción de Xileno logra ser del 99% a los 60 minutos de remoción utilizando una concentración de ferratos de 9000 ppm. Esto indica que el xileno es más fácil de remover completamente que el tolueno debido a que la cantidad de oxidante ferrato utilizada es 50% menor a la cantidad utilizada para remover completamente el tolueno.

Figura 28

Cinética de remoción de los hidrocarburos aromáticos. B: Benceno, T: tolueno y X: xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI).



Las curvas mostradas en la **figura 28** y los datos de las tablas 19, 20 y 21 muestran la cinética de remoción de los hidrocarburos aromáticos Benceno, Tolueno y Xileno respectivamente. A pesar de tratarse de una cinética de segundo grado, las altas correlaciones del ajuste lineal indicarían que este proceso de remediación se comporta como una cinética de pseudo primer orden donde el Fe(VI) actúa como catalizador a pesar que se descompone durante la reacción.

Figura 29

Porcentaje de remoción de los hidrocarburos aromáticos BTX obtenidos en función del tiempo y de la cantidad de oxidante Fe(VI) utilizado.

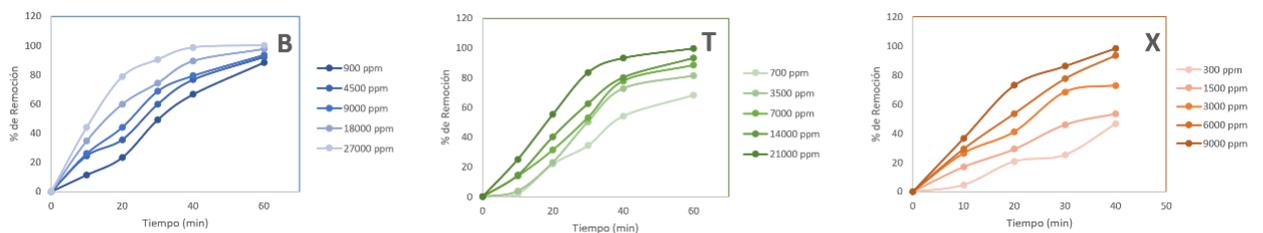


Figura 30

Curvas para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de BTX, que evidencian una posible cinética de pseudo primer orden donde el oxidante Fe(VI) actúa como catalizador

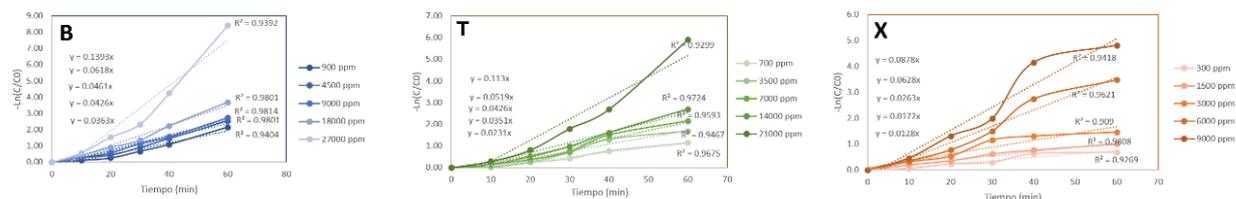


Figura 31

Remoción de hidrocarburos de petróleo en función al tiempo, pH y relación oxidante contaminante

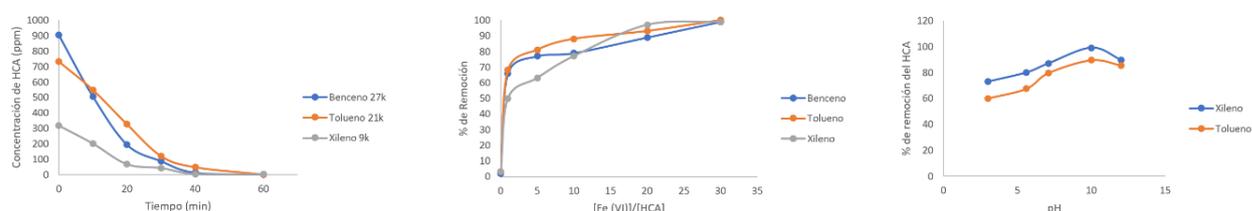


Tabla 9

Remoción de hidrocarburos BTX en función al tiempo

tiempo (min)	Benceno (ppm)	Tolueno (ppm)	Xileno (ppm)
	Benceno 27k	Tolueno 21k	Xileno 9k
0	904.40	732	318
10	506.85	549	202
20	194.45	326	68
30	87.85	121	44
40	12.95	49	5
60	0.20	2	3

Tabla 10

Remoción de hidrocarburos BTX en función a la relación oxidante contaminante Fe(VI)/BTX

Relacion Fe(VI)/Benceno	Porcentaje de remoción de Benceno (%)	Porcentaje de remoción de Tolueno (%)	Porcentaje de remoción de Xileno (%)
0	2	3	3
1	66	68	50
5	77	81	63
10	79	88	77
20	89	93	97
30	99	100	99

Tabla 11*Remoción de hidrocarburos BTX en función al pH*

pH	Porcentaje de remoción de Xileno (%)	Porcentaje de remoción de Tolueno (%)
3	73	60
5.6	80	67
7.1	87	80
10	99	90
12	90	86

La tabla 29 muestra la remoción de hidrocarburos utilizando ferratos. A la izquierda podemos ver el tiempo máximo de remoción de hidrocarburos utilizando una concentración de ferratos de 4000 ppm. Se encuentra que a un tiempo de 60 min se da la máxima remoción de los 3 hidrocarburos de hidrocarburos aromáticos estudiados, llegando a ser alrededor del 99%.

Una vez conocido el tiempo máximo de remoción se procedió a evaluar a tiempo menor (40 min) las variables como la relación oxidante/contaminante que se muestra en la figura 30 del centro y la influencia del pH en la figura 31 de la derecha, en donde se encuentra también una máxima remoción de tolueno y xileno del 99 y 90% respectivamente a una relación oxidante/contaminante de 30 y a un pH alcalino de 10. El mecanismo de mineralización del ferrato aún no ha sido estudiado sin embargo hay estudios que sugieren la gran afinidad que tiene este anión por los anillos aromáticos. Condición muy importante teniendo en cuenta la mayor toxicidad que presentan los hidrocarburos aromáticos. Es importante notar como la máxima remoción se realiza a un pH alcalino de 10, a pesar de que el potencial de oxidación de ferratos es el mayor que existe a pH ácidos. Esto sugiere que la cinética de remoción de hidrocarburos es lenta para lo cual es muy importante la presencia y estabilidad de los ferratos, algo que se logra a pH alcalino.

8. CONCLUSIONES

Experimentos de voltametría cíclica que permitieron medir la actividad electroquímica basándose en el contenido de ferratos sintetizados (pico c4) y la cantidad de energía que se requieren (energía de activación de migración de iones) en procesos clave para la formación de ferratos (zona de pasivación perfecta y zona de transpasivación) nos da un importante criterio para seleccionar el acero de soldadura AL como el mejor material para la síntesis de ferratos.

Los productos de corrosión que se forman durante la síntesis electroquímica de ferratos no afectan la eficiencia del proceso asimismo el uso de atmósfera inerte no tiene ventajas adicionales con respecto a una atmósfera abierta. Es por ello por lo que se utilizara esta última con fines de reducción de costos.

El contenido de goethita y magnetita encontrados en la superficie del electrodo AL luego del proceso de polarización anódica utilizando espectroscopia Raman, juegan un rol muy importante en su elevada actividad electroquímica con respecto a los demás electrodos evaluados.

La eficiencia máxima de corriente luego de un proceso de síntesis de 7h fue del 40%.

Se desarrolló un nuevo método de cuantificación de ferratos que utiliza un rango de concentraciones no antes alcanzado y excelentes correlaciones.

De los 7 aceros evaluados el hierro fundido HF presenta la mayor densidad de corriente que favorece la formación de ferratos sin embargo el acero de soldadura AL es seleccionado por presentar la menor energía de activación para la formación de ferratos.

La poca concentración de magnetita considerada como una capa barrera que inhibe la formación de ferratos encontrado en el acero AL mediante un análisis de espectroscopia Raman es coherente con la mínima energía de activación que presenta este material.

Análisis elemental por espectroscopia óptica de plasma inducido y acoplado muestran que el acero AL presenta un porcentaje en masa de Si y C de 0.23 y 0.024 respectivamente. Lo cual favorece la condición de idoneidad del electrodo elegido.

Voltametría cíclicas de electrodos de goethita y magnetita soportados sobre un electrodo de óxido de grafeno reducido muestran a la goethita como el principal compuesto intermediario para la formación de ferratos.

Se encontró que las condiciones óptimas para la síntesis de ferratos son: la aplicación en la celda electroquímica de 2 mA/cm^2 de corriente, un medio electrolítico de NaOH de 10 M para un tiempo máximo de 7 horas de electrolisis produciendo una eficiencia de corriente promedio del 40%.

Se alcanzo una remoción máxima del 99% del benceno, tolueno y xileno (hidrocarburos aromáticos de petróleo) utilizando una relación oxidante/contaminante de 30.

Se alcanzo una remoción máxima de tolueno y xileno del 99 y 90% respectivamente luego de un tiempo de 40 minutos a una relación oxidante/contaminante de 30 y aun pH de 10.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gerardo Honty. Cronología de derrames petroleros en Perú. *Revista Digital Energiasur* (2016). Available at: <http://energiasur.com/cronologia-de-derrames-petroleros-en-peru/>.
2. Kuppusamy, S. *et al.* Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* **168**, 944–968 (2017).
3. Koshlaf, E. *et al.* Bioremediation potential of diesel-contaminated Libyan soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **133**, 297–305 (2016).
4. Smith, E. *et al.* Remediation trials for hydrocarbon-contaminated soils in arid environments: Evaluation of bioslurry and biopiling techniques. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **101**, 56–65 (2015).
5. Camenzuli, D., Wise, L. E., Stokes, A. J. & Gore, D. B. Treatment of soil co-contaminated with inorganics and petroleum hydrocarbons using silica: Implications for remediation in cold regions. *Cold Reg. Sci. Technol.* **135**, 8–15 (2017).
6. Mora Peris, P., Castilla Gómez, J., Herrera Herbert, J. & Baretino Fraile, D. Ecological restoration of a former gravel pit contaminated by a massive petroleum sulfonate spill. A case study: Arganda del Rey. Madrid (Spain). *Ecol. Eng.* **100**, 73–88 (2017).
7. Kastanek, F. *et al.* Remediation of contaminated soils by thermal desorption; Effect of benzoyl peroxide addition. *J. Clean. Prod.* **125**, 309–313 (2016).
8. Li, X. *et al.* Sand amendment enhances bioelectrochemical remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* **141**, 62–70 (2015).
9. Haghollahi, A., Fazaelpoor, M. H. & Schaffie, M. The effect of soil type on the bioremediation of petroleum contaminated soils. *J. Environ. Manage.* **180**, 197–201 (2016).
10. Yoo, J. C., Lee, C., Lee, J. S. & Baek, K. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals. *J. Environ. Manage.* **186**, 314–319 (2017).
11. Xu, J., Deng, X., Cui, Y. & Kong, F. Impact of chemical oxidation on indigenous bacteria and mobilization of nutrients and subsequent bioremediation of crude oil-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* **320**, 160–168 (2016).
12. Chachina, S. B., Voronkova, N. A. & Baklanova, O. N. Biological Remediation of the Petroleum and Diesel Contaminated Soil with Earthworms *Eisenia Fetida*. *Procedia Eng.* **152**, 122–133 (2016).
13. Chien, Y. C. Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. *J. Hazard. Mater.* **199–200**, 457–461 (2012).
14. Cheng, M. *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* **284**, 582–598 (2016).

15. Sharma, V. K., Rendon, R. A., Millero, F. J. & Vazquez, F. G. Oxidation of thioacetamide by ferrate(VI). *Mar. Chem.* **70**, 235–242 (2000).
16. Delaude, L. & Laszlo, P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)¹. *J. Org. Chem.* **61**, 6360–6370 (1996).
17. Jiang, J. & Lloyd, B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* **36**, 1397–1408 (2002).
18. Sharma, V. K., Zboril, R. & Varma, R. S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc. Chem. Res.* **48**, 182–191 (2015).
19. Licht, S. A high capacity Li-ion cathode: The Fe(III/VI) super-iron cathode. *Energies* **3**, 960–972 (2010).
20. Jiang, J. Q. The role of ferrate(VI) in the remediation of emerging micropollutants: a review. *Desalin. Water Treat.* **55**, 828–835 (2015).
21. Jiang, J.-Q. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **89**, 165–177 (2014).
22. Sharma, V. K., Chen, L. & Zboril, R. Review on High Valent FeVI (Ferrate): A Sustainable Green Oxidant in Organic Chemistry and Transformation of Pharmaceuticals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 18–34 (2016).
23. Licht, S., Naschitz, V., Rozen, D. & Halperin, N. Cathodic Charge Transfer and Analysis of Cs₂FeO₄, K₂FeO₄, and Mixed Alkali Fe(VI) Ferrate Super-irons. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1147 (2004).
24. Sharma, V. K., Luther, G. W. & Millero, F. J. Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI). *Chemosphere* **82**, 1083–1089 (2011).
25. Bhatnagar, A. *et al.* Factors affecting the stability of T-tail transports. *Environ. Sci. Technol.* **71**, 93–102 (2007).
26. Sharma, V. K. Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)-kinetics and mechanisms: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 1051–1073 (2011).
27. Song, Y., Men, B., Wang, D. & Ma, J. On-line batch production of ferrate with an chemical method and its potential application for greywater recycling with Al(III) salt. *J. Environ. Sci. (China)* **52**, 1–7 (2017).
28. Prucek, R. *et al.* Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: Mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 2319–2327 (2015).
29. Kazama, F. Viral inactivation by potassium ferrate. *Water Sci. Technol.* **31**, 165–168 (1995).
30. Jiang, J. Q., Wang, S. & Panagouloupoulos, A. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* **63**, 212–219 (2006).
31. Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* **6**, 143–156 (2002).

32. Sharma, V. K., Zboril, R. & McDonald, T. J. Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **49**, 212–228 (2014).
33. Gan, W., Sharma, V. K., Zhang, X., Yang, L. & Yang, X. Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination. *J. Hazard. Mater.* **292**, 197–204 (2015).
34. Sharma, V. K. Disinfection performance of Fe(VI) in water and wastewater: A review. *Water Sci. Technol.* **55**, 225–232 (2007).
35. Híveš, J., Mácová, Z., Benová, M. & Bouzek, K. Comparison of Ferrate(VI) Synthesis in Eutectic NaOH–KOH Melts and in Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **155**, E113 (2008).
36. W. Thompson, T. O. and J. S. Preparation and Purification of Potassium Ferrate VI. 1379–1381 (1951).
37. Licht, S. & Yu, X. Electrochemical alkaline Fe(VI) water purification and remediation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 8071–8076 (2005).
38. Licht, S., Naschitz, V. & Wang, B. Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, BaFeO₄. *J. Power Sources* **109**, 67–70 (2002).
39. Licht, S., Yang, L. & Wang, B. Synthesis and analysis of Ag₂FeO₄Fe(VI) ferrate super-iron cathodes. *Electrochem. commun.* **7**, 931–936 (2005).
40. De Koninck, M. & Bélanger, D. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrode: Comparison with a foil electrode. *Electrochim. Acta* **48**, 1435–1442 (2003).
41. Licht, S., Tel-Vered, R. & Halperin, L. Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds. *Electrochem. commun.* **4**, 933–937 (2002).
42. Gandhi, Rohan; Ray, Ajay K.; Sharma, Virender K.; Nakhla, G. Treatment of Combined Sewer Overflows Using Ferrate (VI). *Water Environ. Fed.* **86**, 11 (2014).
43. Virender K. Sharma, Enric Brillas, Ignasi Sirés, and K. B. Use of Boron-Doped Diamond Electrode in Electrochemical Generation and Applications of Ferrate. *Synth. Diam. Film. Prep. Electrochem. Charact. Appl.* **1**, 215–235 (2011).
44. Alsheyab, M., Jiang, J. Q. & Stanford, C. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A review. *J. Environ. Manage.* **90**, 1350–1356 (2009).
45. Jiang, W. *et al.* Oxidation of microcystin-LR by ferrate(VI): Kinetics, degradation pathways, and toxicity assessments. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 12164–12172 (2014).
46. Bouzek, K., Roušar, I., Bergmann, H. & Hertwig, K. The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) production. *J. Electroanal. Chem.* **425**, 125–137 (1997).
47. Mácová, Z. *et al.* Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI).

- Electrochim. Acta* **54**, 2673–2683 (2009).
48. MácOvá, Z. & Bouzek, K. The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part III: Anodic dissolution kinetics of a white cast iron anode rich in iron carbide. *J. Appl. Electrochem.* **42**, 615–626 (2012).
 49. Darstellung, E. & Natriumferrats, D. E. S. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die optimalen Bedingungen für die Bildung von Ferrat(VI) festzustellen und die bisherigen Annahmen über die Art der an der passivierten Eisenanode in alkalischen Lösungen verlaufenden elektrochemischen Vorgänge zu t. 914–919 (1961).
 50. Bouzek, K. & Republic, C. Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate (VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. **23**, 1317–1322 (1993).
 51. Bouzek, K., Roušar, I. & Taylor, M. A. Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part II: Current efficiency during anodic dissolution of white cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions. *J. Appl. Electrochem.* **26**, 925–931 (1996).
 52. Licht, S. & Yu, X. Recent Advances in Fe (VI) Synthesis. *Ferrates, Synth. Prop. Appl. Water Wastewater Treat.* 2–51 (2008).
 53. MácOvá, Z. & Bouzek, K. The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part II: Anodic dissolution kinetics of a steel anode rich in silicon. *J. Appl. Electrochem.* **41**, 1125–1133 (2011).
 54. Mácová, Z., Bouzek, K. & Sharma, V. K. The influence of electrolyte composition on electrochemical ferrate(VI) synthesis. Part I: Anodic dissolution kinetics of pure iron. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1019–1028 (2010).
 55. Ding, L., Liang, H. C. & Li, X. Z. Oxidation of CH₃SH by in situ generation of ferrate(VI) in aqueous alkaline solution for odour treatment. *Sep. Purif. Technol.* **91**, 117–124 (2012).
 56. Lescuras-Darrou, V., Lapique, F. & Valentin, G. Electrochemical ferrate generation for waste water treatment using cast irons with high silicon contents. *J. Appl. Electrochem.* **32**, 57–63 (2002).
 57. Amaral, S. T. & Müller, I. L. Electrochemical Behaviour of Iron in NaOH 0.01 mol/L Solutions Containing Variable Amounts of Silicate. *J. Braz. Chem. Soc.* **10**, 214–221 (1999).
 58. R. Varma, J. R. S. Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes. *Wiley* (1991).
 59. Nikolić-Bujanović, L., Čekerevac, M., Vojinović-Miloradov, M., Jokić, A. & Simičić, M. Š. A comparative study of iron-containing anodes and their influence on electrochemical synthesis of ferrate(VI). *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1931–1936 (2012).
 60. Deininger, J. P. No Title. (1984).
 61. B. Tian, J. Qu, H. H. No Title. **130**, 173–177 (1999).
 62. Bouzek, K., Schmidt, M. J. & Wragg, A. A. Influence of electrolyte composition

- on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution. *Electrochem. commun.* **1**, 370–374 (1999).
63. Sun, X. *et al.* Ferrate(VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol. *J. Hazard. Mater.* **319**, 130–136 (2016).
 64. B.F. Monzyk, J.K. Rose, E.C. Burckle, T.O. Clark, A.D. Smeltz, D. G. R. No Title.
 65. S. Licht, X. Yu, in: V. K. S. Ferrates, ACS Symposium Series. *Am. Chem. Soc.* **985**, 2 (2008).
 66. Yu, X. & Licht, S. Advances in electrochemical Fe(VI) synthesis and analysis. *J. Appl. Electrochem.* **38**, 731–742 (2008).
 67. Goff, A. H., Flis, J., Boucherit, N., Joiret, S. & Wilinski, J. Use of Raman Spectroscopy and Rotating Split Ring Disk Electrode for Identification of Surface Layers on Iron in 1M NaOH. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2684–2690 (1990).
 68. Licht, S., Tel-vered, R. & Halperin, L. Toward Efficient Electrochemical Synthesis of Fe^{VI} ... Ferrate and Super-Iron Battery Compounds. *Cell* 31–39 (2003). doi:10.1149/1.1630035
 69. Licht, S., Ghosh, S., Naschitz, V., Halperin, N. & Halperin, L. Fe(VI) catalyzed manganese redox chemistry: Permanganate and super-iron alkaline batteries. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11933–11936 (2001).
 70. Venkatadri, A. S., Wagner, W. F. & Bauer, H. H. Ferrate(VI) Analysis by Cyclic Voltammetry. *Anal. Chem.* **43**, 1115–1119 (1971).
 71. Le, H. H. & Ghali, E. Interpretation des diagrammes E-pH du système Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers. *J. Appl. Electrochem.* **23**, 72–77 (1993).
 72. Zhang, H. Rotating Ring-Disk Electrode and Spectroelectrochemical Studies on the Oxidation of Iron in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 718 (1994).
 73. Luo, Z., Strouse, M., Jiang, J. Q. & Sharma, V. K. Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): A Review. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **46**, 453–460 (2011).
 74. Alsheyab, M., Jiang, J. Q. & Stanford, C. Engineering aspects of electrochemical generation of ferrate: A step towards its full scale application for water and wastewater treatment. *Water. Air. Soil Pollut.* **210**, 203–210 (2010).
 75. Wang, A., Qu, J., Liu, H. & Ru, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 393–399 (2008).
 76. Beck, F. & Kaus, R. OF IRON Td FERRATECVI). *Cycle* 173–183 (1984).
 77. Perez, N. *Electrochemistry and Corrosion Science*. (Kluwer Academic Publishers, 2004).
 78. Carneiro *et al.* *Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: A prebiotic chemistry study* (International Journal of Astrobiology)

10. Anexos

Tabla 12.

Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 700 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia (258 nm)	Tolueno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	1.361614	732	0
10	1.336510	718	2
20	1.074113	572	22
30	0.909794	481	34
40	0.649408	336	54
60	0.462877	232	68

Tabla 13.

Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 3500 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia (258 nm)	Tolueno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	1.361614	732	0
10	1.311279	704	4
20	1.057397	563	23
30	0.697078	363	50
40	0.403848	200	73
60	0.290313	137	81

Tabla 14.

Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 7000 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia (258 nm)	Tolueno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	1.361614	732	0
10	1.179934	631	14
20	0.948780	502	31
30	0.661396	343	53
40	0.338074	163	78
60	0.197450	85	88

Tabla 15.

Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 14000 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia (258 nm)	Tolueno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	1.361614	732	0
10	1.171966	626	14
20	0.830874	437	40
30	0.538007	274	63

40	0.306232	145	80
60	0.133457	49	93

Tabla 16.

Cinética de remoción de tolueno utilizando una concentración de ferratos de 21000 ppm.

Tiempo (min)	Absorbancia (258 nm)	Tolueno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	1.361614	732	0
10	1.031868	549	25
20	0.631885	326	55
30	0.262154	121	83
40	0.133457	49	93
60	0.048098	2	100

Tabla 17.

Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 300 ppm.

Tiempo de remoción (min)	Absorbancia (262 nm)	Xileno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	0.738583	318	0
10	0.708053	303	5
20	0.600807	252	21
30	0.570779	238	25
40	0.429396	170	46
60	0.407193	160	50

Tabla 18.

Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 1500 ppm.

Tiempo de remoción (min)	Absorbancia (262 nm)	Xileno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	0.738583	318	0
10	0.625682	264	17
20	0.544474	225	29
30	0.432191	172	46
40	0.381665	148	54
60	0.318151	117	63

Tabla 19.

Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 3000 ppm

Tiempo de remoción (min)	Absorbancia (262 nm)	Xileno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	0.738583	318	0
10	0.563018	234	26

20	0.464767	187	41
30	0.282477	100	68
40	0.252370	86	73
60	0.226251	74	77

Tabla 20.

Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 6000 ppm

Tiempo de remoción (min)	Absorbancia (262 nm)	Xileno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	0.738583	318	0
10	0.543242	225	29
20	0.381266	147	54
30	0.221388	71	78
40	0.114530	20	94
60	0.092328	10	97

Tabla 21.

Cinética de remoción de xileno utilizando una concentración de ferratos de 9000 ppm.

Tiempo de remoción (min)	Absorbancia (262 nm)	Xileno (ppm)	Porcentaje de remoción (%)
0	0.738583	318	0
10	0.494932	202	37
20	0.214784	68	79
30	0.163882	44	86
40	0.082166	5	98
60	0.077085	3	99

Tabla 22.

Cinética de remoción de benceno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI).

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	900 ppm	4500 ppm	9000 ppm	18000 ppm	27000 ppm
Concentración de benceno (ppm)					
0	904	904	904	904	904
10	802	683	669	590	507
20	694	584	507	364	194
30	460	364	283	233	88
40	303	212	187	97	13
60	106	72	58	23	0

Tabla 23.

Cinética de remoción de tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI).

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe (VI)				
	700 ppm	3500 ppm	7000 ppm	14000 ppm	21000 ppm
Concentración de tolueno (ppm)					
0	732	732	732	732	732
10	718	704	631	626	549
20	572	563	502	437	326
30	481	363	343	274	121
40	336	200	163	145	49
60	232	137	85	49	2

Tabla 24.

Cinética de remoción de xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI).

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	300 ppm	1500 ppm	3000 ppm	6000 ppm	9000 ppm
Concentración de Xileno (ppm)					
0	318	318	318	318	318
10	303	264	234	225	202
20	252	225	187	147	86
30	238	172	100	71	44
40	170	148	86	20	5
60	160	117	74	10	3

Tabla 25.

Porcentaje de remoción de benceno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI)

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	900 ppm	4500 ppm	9000 ppm	18000 ppm	27000 ppm
Porcentaje de remoción de Benceno (%)					
0	0	0	0	0	0
10	11	25	26	35	44
20	23	35	44	60	78
30	49	60	69	74	90
40	66	77	79	89	99
60	88	92	94	98	100

Tabla 26.

Porcentaje de remoción de tolueno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI)

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	700 ppm	3500 ppm	7000 ppm	14000 ppm	21000 ppm
Porcentaje de remoción de Tolueno (%)					
0	0	0	0	0	0

10	2	4	14	14	25
20	22	23	31	40	55
30	34	50	53	63	83
40	54	73	78	80	93
60	68	81	88	93	100

Tabla 27.

Porcentaje de remoción de xileno utilizando distintas cantidades del oxidante Fe(VI)

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	300 ppm	1500 ppm	3000 ppm	6000 ppm	9000 ppm
	Porcentaje de remoción de Xileno (%)				
0	0	0	0	0	0
10	5	17	26	29	37
20	21	29	41	54	73
30	25	46	68	78	86
40	46	54	73	94	98
60	50	63	77	97	99

Tabla 28.

Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de benceno

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	900 ppm	4500 ppm	9000 ppm	18000 ppm	27000 ppm
	$\text{Ln}(C_{\text{tiempo benceno}} / C_{\text{inicial benceno}})$				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.12	0.28	0.30	0.43	0.58
20	0.26	0.44	0.58	0.91	1.54
30	0.68	0.91	1.16	1.36	2.33
40	1.09	1.45	1.57	2.23	4.25
60	2.15	2.54	2.75	3.69	8.42

Tabla 29.

Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de tolueno

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	700 ppm	3500 ppm	7000 ppm	14000 ppm	21000 ppm
	$\text{Ln}(C_{\text{tiempo tolueno}} / C_{\text{inicial tolueno}})$				
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	0.02	0.04	0.15	0.16	0.29
20	0.25	0.26	0.38	0.52	0.81
30	0.42	0.70	0.76	0.98	1.80
40	0.78	1.30	1.50	1.62	2.70

60	1.15	1.68	2.15	2.70	5.90
----	------	------	------	------	------

Tabla 30.

Valores para la determinación de la constante de velocidad de la reacción de remoción de xileno

tiempo (min)	Concentración de oxidante Fe(VI)				
	300 ppm	1500 ppm	3000 ppm	6000 ppm	9000 ppm
	Ln (C _{tiempo xileno} / C _{inicial xileno})				
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.2	0.3	0.3	0.5
20	0.2	0.3	0.5	0.8	1.3
30	0.3	0.6	1.2	1.5	2.0
40	0.6	0.8	1.3	2.7	4.2
60	0.7	1.0	1.5	3.5	4.8