

**DEGRADACIÓN DE 1,4-BENZOQUINONA MEDIANTE EL EMPLEO DE
ELECTROCATALIZADORES PLATINIZADOS**



DIEGO FERNANDO HERNANDEZ OSPINA
Código: 49061019

Estudiante de Ingeniería Ambiental

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL
PROGRAMA DE INGENIERIA AMBIENTAL
POPAYÁN
2017

**DEGRADACIÓN DE 1,4-BENZOQUINONA MEDIANTE EL EMPLEO DE
ELECTROCATALIZADORES PLATINIZADOS**

PRESENTADO POR:

**DIEGO FERNANDO HERNANDEZ
Código: 49061019**

Estudiante de Ingeniería Ambiental

TRABAJO DE GRADO

DIRECTOR:

**Dr. JOHNNY VILARD GUTIERREZ PORTILLA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN CATÁLISIS**

CODIRECTOR:

**Dr JUAN CARLOS CAZAS ZAPATA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN**

**GCISA
UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
POPAYÁN
2017**

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	11
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
2. JUSTIFICACION	13
3. OBJETIVOS	14
3.1 GENERAL	14
3.2 ESPECIFICO	14
4. MARCO TEORICO	15
4.2 METODOS DE TRATAMIENTO	17
4.2.1 Métodos no destructivos	17
4.2.2 Métodos destructivos	18
4.3 VOLTAMPEROMETRIA CICLICA	23
4.4 METODOS DE SEGUIMIENTO DE LOS PROCESOS DE ELECTROCATALISIS	23
4.5 NORMATIVIDAD APLICABLE	23
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
5.1 PARAMETROS EN LA ELABORACION DE LOS ELECTROCATALIZADORES	25
5.2 ELABORACION DE LOS ELECTROCATALIZADORES PLATINADOS DOPADOS CON CERIO Y BISMUTO	25
5.3 CARACTERIZACION DE LOS ELECTROCATALIZADORES	26
5.3.1 Área superficial y coeficiente de rugosidad	27
5.4 OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS DE ELECTRODEGRADACION DE LA 1,4-BENZOQUINONA	27
5.5 SEGUIMIENTO ELECTROCATALITICO A LA DEGRADACION DE 1,4-BENZOQUINONA MEDIANTE LA TECNICA DE UV-VIS	27
6. RESULTADOS Y ANALISIS DE LA ELECTRODEGRADACION	29
6.1 ELABORACION Y DOPAJE DE LOS ELECTRODOS PLATINADOS	29
6.2 AREA SUPERFICIAL Y COEFICIENTE DE RUGOSIDAD	29
6.3 CURVAS DE ADSORCION	33
6.4 SEGUIMIENTO A LA DEGRADACION DE LA BENZOQUINONA MEDIANTE LA TECNICA DE ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS	40
6.5 ANALISIS DE LAS CONDICIONES PARA LA ELECTRODEGRADACION DE LA BENZOQUINONA	40

6.6	DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Ce/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALÍTICA DE UN COMPARTIMIENTO	41
6.7	DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Ce/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALITICA DE DOS COMPARTIMIENTOS.....	43
6.8	DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE ELECTROCATALIZADOR Bi/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALITICA DE UN COMPARTIMIENTO	47
6.9	DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE ELECTROCATALIZADOR Bi/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALITICA DE DOS COMPARTIMIENTOS	49
6.10	COMPARACION DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO Ce/Pt/Ti y Bi/Pt/Ti.....	52
7.	CONCLUSIONES.....	54
	BIBLIOGRAFIA	55
	ANEXO A	61

LISTA DE TABLAS

Pag.

Tabla 1. Caracterización del electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	27
Tabla 2. Grado de recubrimiento del electrodo a una concentración específica	37
Tabla 3. Electrolisis de tres horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	42
Tabla 4. Electrolisis de una hora de duración con un volumen de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	43
Tabla 5. Electrolisis de 48 minutos de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	44
Tabla 6. Electrolisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	46
Tabla 7. Electrolisis de tres horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electro catalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti	47
Tabla 8. Electrolisis de una hora de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electro catalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti	47

Tabla 9. Electrolisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electro catalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti49

Tabla 10. Electrolisis de una hora de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electro catalítica de dos compartimientos a una corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti50

Tabla 11. Electrolisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electro catalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti51

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 1. Dos isómeros de la quinona	15
Figura 2. Mecanismo de degradacion electroquímica de la benzoquinona	16
Figura 3. Voltamograma cíclico de un electrodo Ti/Pt en medio acido H ₂ SO ₄ 0,5 M en un intervalo de -0,2 a 1,3 V a 100 mV s ⁻¹ (Figura tomada de Química Nova <i>Print version</i> ISSN 0100-4042 Quím. Nova vol.36 no.1 São Paulo 2013 http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100016)	26
Figura 4. Área de desorción de hidrógeno, la curva está a una velocidad de barrido de 50 mV/s en 0,5 M H ₂ SO ₄	30
Figura 5. Voltamperograma en el intervalo de potenciales de 0,06 a 0,4 V, del electrodo Ce/Pt/Ti y del electrodo Pt/Ti, a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un electrolito de soporte de 0,5 M de H ₂ SO ₄	31
Figura 6. Voltamperogramas en la región de potenciales de 0 a 1,5 V del electrodo Ce/Pt/Ti y del electrodo Pt/Ti en una solución de benzoquinona 10 ⁻³ M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.....	32
Figura 7. Curvas voltamperométricas del Electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en H ₂ SO ₄ 0.5M y en benzoquinona 10 ⁻³ M en un rango de potenciales de 0 a 1.5 V, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.....	33
Figura 8. Curvas voltamperométricas del Electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti en H ₂ SO ₄ 0.5M y en benzoquinona 10 ⁻³ M en un rango de potenciales de 0 a 1.5 V, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.....	34

Figura 9. Voltamperograma en la región de potenciales de 0 a 1,5V del electrodo de Ce/Pt/Ti a una velocidad de barrido de 50 mV/s, de soluciones de benzoquinona a diferentes concentraciones en 0,5 M de H₂SO₄35

Figura 10. Voltamperograma en el intervalo de potenciales de 0,06 a 0,4 v, del electrodo Ce/Pt/Ti a una velocidad de barrido de 50 mV/s de diferentes concentraciones de benzoquinona en 0,5 M de H₂SO₄36

Figura 11. Curva de desorción de hidrógeno determinada por Voltamperometría cíclica utilizando como electrolito soporte una solución 0.5M de H₂SO₄ y una velocidad de barrido de 50mV/s sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en un rango de potenciales de 0.05 a 0.4 V.37

Figura 12. Curva de desorción de hidrogeno del electrodo Pt/Ti en 0,5 M de H₂SO₄ y en benzoquinona 10⁻³ M en un rango de potenciales de 0.05 a 0.4 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s.38

Figura 13. Curva de desorción de hidrógeno determinada por Voltamperometría cíclica utilizando como electrolito soporte una solución 0.5M de H₂SO₄ y una velocidad de barrido de 50mV/s sobre el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti.39

Figura 14. Incremento del grado de recubrimiento del electrodo a medida que aumenta la concentracion del contaminante.....39

Figura 15. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10⁻³ M en H₂SO₄ 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm² durante tres horas de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti41

Figura 16. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10⁻³ M en H₂SO₄ 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm² durante 1 hora sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti . . .42

Figura 17. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10⁻³ M en H₂SO₄ 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm² durante 48 minutos en una celda de dos compartimientos sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti44

Figura 18. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante dos horas en una celda de dos compartimientos sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti.45

Figura 19. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante tres horas de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti.46

Figura 20. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante una hora de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti48

Figura 21. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante dos horas de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti.49

Figura 22. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante una hora de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti50

Figura 23. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante dos horas de electrólisis sobre el electrodo de trabajo Biui/Pt/Ti.51

LISTA DE UNIDADES

$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$: velocidad de reacción para degradar contaminantes orgánicos

nm : nanómetro

L : litro

mg : miligramo

kg : kilogramo

mg/kg : valores DL_{50} oral

mA : miliamperio

mA/cm² : densidad de corriente

mL : mililitro

V : Voltio

mV/s : velocidad de barrido

s : segundo

mV : milivoltio

C : coulomb

J : julio

M : molar

LISTA DE ABREVIATURAS

CA: adsorción con carbón activado

CDEO: Oxidación electroquímica con conductor de diamante.

CW: constructed wetland

EC₅₀: half maximal effective concentration

EPA: Agencia de protección ambiental de Estados Unidos

OH: Radicales hidroxilo

POA: Procesos de oxidación avanzada

UV: Espectrofotometría ultravioleta –visible

DL₅₀: Dosis letal mediana

INTRODUCCION

En la actualidad uno de los problemas más graves de salud pública es el deterioro de la calidad del agua potable.

El agua, debido a sus características físico-químicas únicas, es una materia prima esencial para el desarrollo agroindustrial. Por ello, las fuentes y cauces de agua han sido utilizados desde siempre como sumideros y vertederos de todo tipo de residuos.

Tanto en países en desarrollo como industrializados, el uso masivo del agua como fuente de riqueza ha causado su contaminación a través de compuestos tradicionales (materia orgánica de desecho y metales pesados) o micro contaminantes emergentes (disruptores endocrinos, nitrosaminas, herbicidas o fármacos, entre otros).^[1]

Las fuentes de agua superficial son de vital importancia para el ser humano debido a que procuran el abastecimiento para las diferentes actividades socioeconómicas, pero contradictoriamente dichas actividades deterioran su calidad. Las aguas superficiales son contaminadas por descargas de aguas residuales, escorrentía agrícola, presencia de materia orgánica natural, arrastre de material particulado, etc.^[2]

Debido a su importancia es necesario que el agua no contenga elementos tóxicos que puedan contaminar animales y plantas, que posteriormente al consumirse generarán problemas de salud por convertirse en alimentos nocivos, por tal razón se han desarrollado tratamientos para la eliminación y remoción de estas sustancias.^[3]

Es necesario mantener el monitoreo estricto sobre los abastecimientos, para procurar la buena salud de las fuentes de agua, preservando así su biodiversidad, productividad y estabilidad, Es preciso plantear metodologías vanguardistas para la descontaminación de las aguas. La electrocatálisis es una alternativa moderna que permite la eliminación de sustancias orgánicas persistentes, con el propósito de obtener dióxido de carbono y agua, es un proceso de oxidación avanzada que se intenta pueda tratar contaminantes específicos como la 1-4 benzoquinona en aguas residuales. Esta es una opción de tratamiento limpia ya que su principal reactivo es el electrón, que no tiene efectos perjudiciales en el medio ambiente.^[4,5]

La 1,4-benzoquinona es una sustancia peligrosa, es un intermediario de la oxidación del fenol, pero es más tóxica, lo que justifica un tratamiento electroquímico para su mineralización en intermediarios menos contaminantes.^[6]

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las sustancias desconocidas generadas por el desarrollo de la síntesis química, representan un verdadero problema actualmente, debido a que su influencia en los diferentes ecosistemas es poco conocida. Más de 16 millones de sustancias químicas extrañas contaminan nuestro planeta, y lamentablemente se utilizan diariamente en actividades productivas por su diversidad de aplicaciones, lo que favorece su dispersión en el medio ambiente. Algunos ejemplos de estas sustancias contaminantes son la lluvia ácida que se genera por la quema de combustibles fósiles, otros contaminantes químicos son las dioxinas provenientes de la combustión de compuestos que contienen cloro y que están presentes en los pesticidas usados en la agricultura, en la ganadería los antibióticos, las hormonas sintéticas o naturales como el clenbuterol provenientes de la industria farmacéutica. ^[7,8]

Los efluentes provenientes de las anteriores actividades productivas contienen fenoles, que son compuestos orgánicos tóxicos para la fauna y la flora acuática. En los animales y el hombre los fenoles se absorben a través de la piel y de las membranas mucosas, provocando severos daños en la salud.

Uno de los principales intermediarios en la oxidación del fenol es la benzoquinona, lo cual representa un problema serio en el tratamiento de las aguas residuales por ser un compuesto tóxico, además es importante su estudio porque este contaminante orgánico es un intermediario de sustancias ampliamente utilizadas por el hombre, como los plaguicidas usados en la agricultura, los tintes usados en las curtiembres, fármacos como el paracetamol, reveladores comerciales de la fotografía, la oxidación de los fenoles que son utilizados en los polímeros, etc. Por estas razones se quiere conocer el proceso de electrooxidación de este intermediario benzoquinona, y se quiere demostrar que requiere menos energía y menos tiempo para su degradación que otras moléculas más complejas como el fenol, estudiados en el grupo de catálisis.

Cuando se ha degradado el fenol o moléculas orgánicas más complejas en el grupo de catálisis se ha observado una disminución catalítica de los electrodos debido a la presencia de los intermediarios, y se quiere saber qué intermediario está frenando el proceso. Es por ello de vital importancia conocer el comportamiento que tendrá la 1,4-benzoquinona sobre los electrodos de trabajo de Ce/Pt/Ti y de Bi/Pt/Ti.

La remoción y eliminación de las sustancias contaminantes, presentes en aguas residuales industriales, como lo es por ejemplo la 1-4 benzoquinona, tiene gran importancia ambiental debido a su alto grado de toxicidad. ^[9,10]

2. JUSTIFICACIÓN

El agua es un líquido de vital importancia, sin ella sería imposible que existiera la vida tal y como la conocemos, debido a esto se han impuesto reglamentaciones ambientales muy puntuales para disminuir la contaminación ambiental sobre las fuentes de abastecimiento. Algunas sustancias tóxicas generan un fuerte impacto ambiental debido a que son bioacumulables, presentan una baja biodegradabilidad y tienen un fuerte potencial para provocar enfermedades graves como el cáncer, además son persistentes y perjudiciales. ^[11]

Al tratar el agua en las plantas de tratamiento con el cloro, se generan trihalometanos como subproductos de la cloración, estos subproductos generan radicales libres en el cuerpo, que provocan daños en las células aumentando el riesgo de adquirir enfermedades graves como el cáncer.

La contaminación proveniente de la industria blanqueadora de la pulpa de papel, las centrales hidroeléctricas, la producción de aspirina, tratamientos para el acné que posteriormente son arrojados al alcantarillado sin ninguna prevención, producción de resinas, la producción agrícola, la descomposición de la materia orgánica, termina depositándose en las aguas superficiales que abastecen a la población. ^[12]

Generalmente los contaminantes se degradan por los microorganismos pero esta degradación es parcial, por eso es de vital importancia conocer cuáles son estos intermediarios y conocer como degradarlos, para lo cual se requieren sistemas de tratamiento innovadores como son los métodos destructivos y no destructivos. La metodología empleada en este trabajo es la electrocatálisis, que es un proceso de oxidación avanzada perteneciente al conjunto de métodos destructivos. La electrocatálisis permite la degradación de moléculas complejas pero también de los intermediarios, por eso en este trabajo se realiza el estudio de la degradación de la 1,4-benzoquinona.

La benzoquinona es una sustancia tóxica, por eso es necesario degradarla a compuestos menos contaminantes. Esta sustancia puede generar necrosis en la piel, ojos y vías respiratorias. Daña la sangre, el ADN, proteínas, y afecta los riñones en los animales. Este contaminante afecta la respiración celular y puede provocar si el contacto es continuo, ulceraciones en la piel. En los ojos ataca la conjuntiva y provoca daños en la córnea, acompañado de la pérdida de visión. La benzoquinona puede contaminar fácilmente las fuentes hídricas, debido a que está presente en fungicidas e insecticidas que son fácilmente transportados por escorrentía a los sistemas acuáticos.

3. OBJETIVOS

3.1 GENERAL

Emplear los electrocatalizadores de titanio platinizados dopados para la degradación electrocatalítica de la 1,4-benzoquinona.

3.2 ESPECIFICOS

- Elaborar electrocatalizadores titanio platinizados Pt/Ti.
- Elaborar electrocatalizadores de titanio platinizados dopados: Ce/Pt/Ti, Bi/Pt/Ti.
- Caracterizar los electrodos Pt/Ti, Bi/Pt/Ti y Ce/Pt/Ti a través de curvas voltamperométricas.
- Optimizar los parámetros de la degradación de la 1,4-benzoquinona en medio ácido a través de la voltamperometría cíclica: corriente, concentración.
- Realizar el estudio de la degradación de la 1,4-benzoquinona sobre los electrocatalizadores de Pt/Ti, Bi/Pt/Ti y Ce/Pt/Ti a través UV-visible.

4. MARCO TEORICO

La p-benzoquinona es importante en la industria farmacéutica, de polímeros, en la industria de la fotografía, en la producción de hidroquinona, fungicidas, insecticidas y también como agentes de curtido en la industria del cuero.

La p-benzoquinona es una sustancia altamente tóxica que puede provocar necrosis de piel, ojos y vías respiratorias. La p-benzoquinona es un metabolito de benceno altamente reactivo que tiene la capacidad de unirse a proteínas, provocar citotoxicidad y daño en el ADN. ^{[13][14]}

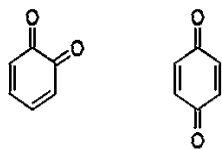
La quinona tiene forma de prismas amarillos, presenta un olor irritante. Tiene dos isómeros que son 1,2-diona y 1,4-diona. La 1,4-diona es la forma oxidada de la hidroquinona y 1,2-diona es la forma oxidada del catecol.

Las quinonas sirven como aceptor de electrones en procesos vitales como la fotosíntesis y la respiración aeróbica. Es usada como mecanismo de defensa por algunos animales que la procesan de manera natural como agentes oxidantes. ^[15]

Las quinonas abundan en los sistemas biológicos y ambientales a través de la síntesis de polifenoles efectuada por microorganismos, también la degradación de la lignina o la materia orgánica es una posible fuente de estas sustancias.

Mediante estudios de resonancia electrónica y nuclear se ha detectado la presencia de quinonas en la materia orgánica.

Las quinonas son receptoras de electrones en las sustancias húmicas y también reducen el Fe (III) en la actividad microbiana, en los sistemas biológicos las quinonas son portadoras de electrones y participan en la cadena de transporte de electrones en la respiración celular. ^[16]



O-benzoquinona p-benzoquinona

Figura 1. Dos isómeros de la quinona

La benzoquinona es un intermediario de la oxidación de los fenoles, por este motivo se acumulan en aguas residuales que contienen fenoles, generando un problema de contaminación mayor porque son más tóxicas que sus predecesores. La benzoquinona tiene un valor de EC_{50} (mg/L) de 0,1 mientras que el fenol es de EC_{50} (mg/L) igual a $16,7 \pm 4,7$, teniendo en cuenta que entre más pequeño este valor es más tóxica la sustancia. El EC_{50} es una medida de toxicidad que se define

como la concentración de la sustancia que reduce en un 50 % la emisión de luz de una bacteria luminiscente.

La siguiente figura muestra cómo se da la incineración electroquímica de la benzoquinona, observándose en este esquema la adsorción de la benzoquinona en la superficie del electrodo, continuando con el ataque de un radical OH^\cdot , seguidamente se repite este mecanismo en la posición para y se forma de esta manera ácido maleico y otros compuestos. ^[17]

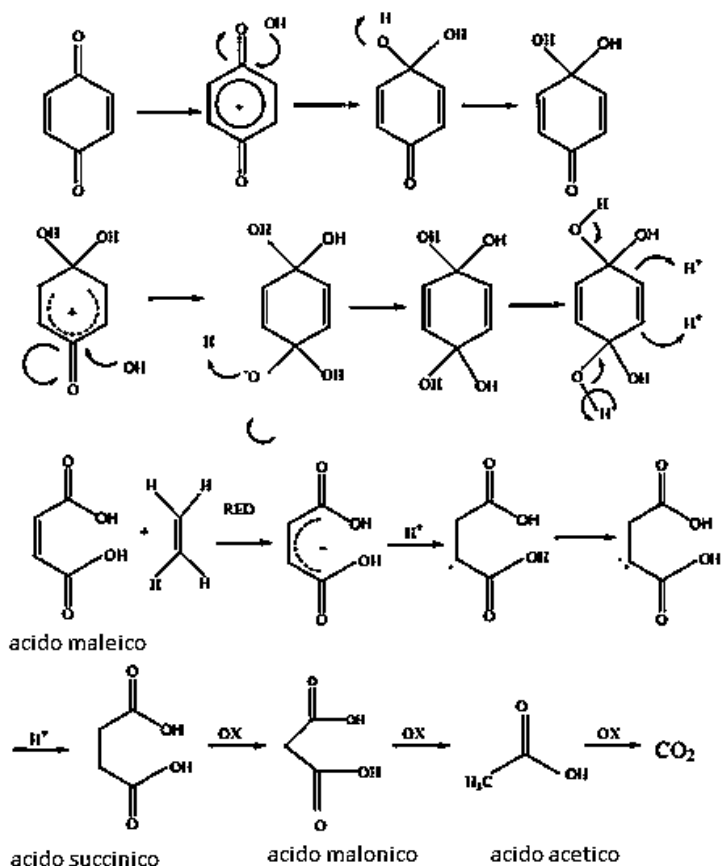


Figura 2. Mecanismo de degradación electroquímica de la benzoquinona (L.L. Houk. Appl.Electrochem.28 (1998) 1167-1177.)

Según un estudio ^[18] sobre la degradación de la benzoquinona, se ha comprobado que la toxicidad de una solución depende de la concentración de benzoquinona y no de los intermediarios formados por la oxidación de esta, por tal razón el tratamiento electroquímico es viable para la detoxificación de soluciones que contienen benzoquinona.

4.2 MÉTODOS DE TRATAMIENTO

Los compuestos orgánicos volátiles y no biodegradables en los arroyos y lagos amenaza el uso de los recursos hídricos. Existen varios métodos para la eliminación de estos materiales como la adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa, oxidación química, precipitación, destilación y la biorremediación. Entre estos métodos, la adsorción ha demostrado ser una tecnología eficaz para separar contaminantes tóxicos del medio acuático.

4.2.1 Métodos no destructivos

Adsorción con carbón activado: amplios estudios ^[19] han demostrado que el carbón activado (CA) es eficiente en la adsorción de numerosos contaminantes orgánicos biorresistentes que se encuentran en los sistemas acuosos. Según la EPA (Agencia de protección ambiental de Estados Unidos) La adsorción con carbón activado es una de las mejores tecnologías disponibles en la eliminación de compuestos orgánicos, pero es muy costosa especialmente para los países en desarrollo. La adsorción es un fenómeno superficial que implica a un adsorbato y un adsorbente. Debido al carácter reversible de este tipo de adsorción es posible recuperar el contaminante adsorbido por este método. Para el diseño de sistemas de eliminación mediante adsorción es necesario tener en cuenta la capacidad del adsorbente, que depende de las propiedades del adsorbato, las condiciones de la disolución y las características del carbón, que incluyen el área superficial, la distribución de tamaños de poro, la distribución de grupos funcionales en la superficie y el contenido en cenizas. El adsorbente requiere de un posterior tratamiento para eliminar el compuesto contaminante. ^[20]

Humedales: Los humedales artificiales o CW (constructed wetland por sus siglas en inglés) son sistemas de ingeniería que permiten embalsar el agua bajo diferentes condiciones operativas, aprovechando de este modo los procesos naturales que incluyen la vegetación, suelos y bacterias, para tratar los residuos líquidos, como por ejemplo las aguas servidas. Así de esta manera se mejora la calidad del agua con requisitos bajos de energía externa y fácil operación y mantenimiento. Por lo tanto los CW son una alternativa mundial a los sistemas mecánicos convencionales para el tratamiento de aguas residuales en pequeñas comunidades. ^[21]

Muchas industrias y fábricas pequeñas que aportan al crecimiento económico local, por ejemplo bodegas, curtiembres, producción de queso, teñido de textiles, procesamiento de café, generan aguas residuales con altas concentraciones de

materia orgánica, nutrientes y metales que pueden ser difíciles de degradar. En ocasiones las tecnologías convencionales para el tratamiento de estos afluentes no logran descontaminar completamente las aguas residuales, por eso es necesario utilizar tratamientos adicionales como los humedales para obtener una mejor descontaminación final que permita cumplir con la normatividad ambiental. Por lo tanto, se llevan más de cinco décadas aplicando los CW como tratamiento secundario y terciario para el tratamiento de las aguas residuales domésticas. [22]

4.2.2 Métodos destructivos

Procesos de oxidación avanzada (POA): Los procesos de oxidación química contribuyen en la destrucción de contaminantes orgánicos en compuestos mucho más sencillos, buscando de esta manera alcanzar una alta mineralización. Los procesos de oxidación avanzada producen radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ que actúan sobre los contaminantes orgánicos, debido a que son especies altamente reactivas y oxidantes, ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) y pueden degradar estos contaminantes orgánicos con una velocidad de reacción de alrededor de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ produciendo CO_2 , H_2O e iones inorgánicos como resultado de la reacción dada. [23]

Una de las recientes metodologías más interesantes en la desinfección de aguas residuales es la técnica electroquímica, que utiliza la energía eléctrica para descontaminar el medio ambiente, sin generar impactos negativos por ser un reactivo limpio en este proceso de oxidación, que mediante reacciones anódicas oxidan los compuestos químicos, obteniendo así su posterior degradación.

Oxidación electroquímica: la oxidación electroquímica con conductor de diamante (CDEO) es muy favorable porque tiene altas tasas de eliminación de materia orgánica debido a las fuertes condiciones de oxidación que se generan. En la oxidación electroquímica se producen radicales hidroxilo en la superficie del diamante, estos radicales son los que permiten las reacciones de oxidación, pero su tiempo de vida es muy corto, motivo por el cual su acción se genera en una región cercana a la superficie del electrodo donde se producen. La cinética de estos procesos está gobernada por el transporte de masa. La oxidación electroquímica con conductor de diamante produce oxidantes inorgánicos que no pueden producir otros materiales anódicos, de hecho se encuentra suficiente literatura sobre la síntesis electroquímica con ánodos de diamante de fuertes oxidantes, como por ejemplo per sulfatos, hipoclorito, per fosfatos, y percloratos. Además de la electro oxidación directa en la superficie y la oxidación de los radicales hidroxilo en una zona próxima a la superficie del electrodo, en la superficie del diamante se forman sales electrolíticas que parecen incrementar la eficacia de la oxidación. [24]

Método fenton: es un método interesante ambientalmente porque desinfecta las aguas residuales que contienen compuestos orgánicos contaminantes de difícil biodegradación. En este método los compuestos contaminantes se tratan con sulfato ferroso y peróxido de hidrógeno, que al reaccionar producen $\text{OH}\cdot$ que es un

radical fuertemente oxidante que transforma los contaminantes en sustancias que son de más fácil degradación. ^[25] La reacción global del método fenton está dada por la siguiente ecuación;

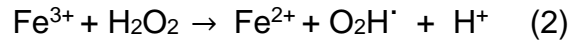
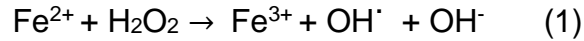
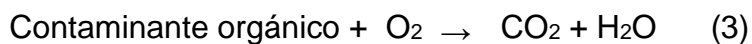


Foto-fenton: La reacción de foto fenton se obtiene como resultado de la conjunción de la radiación UV y visible con el proceso de fenton. Esta reacción de foto fenton permite la degradación de contaminantes y la utilización de fuentes de energía alternativas, como por ejemplo la radiación solar. Esta reacción es un proceso de oxidación avanzada que ha sido muy eficiente en la degradación de pesticidas como el 2,4D que es un agroquímico comúnmente encontrado en las aguas residuales. Para obtener el hierro en el proceso foto fenton se emplea sulfato férrico y la reacción se lleva a cabo a pH 2,8, valor en el cual abundan las especies de hierro fotoactivas. ^[26]

Fotocatálisis heterogénea: puede utilizarse para la destrucción de compuestos contaminantes en medio acuoso, también en la recuperación de metales, purificación del aire, etc. Esta técnica consiste en la utilización de un semiconductor sensible a la luz como catalizador, en el cual se generan fotorreacciones sobre la superficie que pueden degradar y mineralizar algunos compuestos orgánicos.

Entre los semiconductores o fotocatalizadores más comunes se encuentran el TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , CdS , SnO_2 , GaP , etc. El TiO_2 es el fotocatalizador más amigable con el medio ambiente debido a que puede trabajar a temperatura y presión ambiente sin necesidad de agregarle otras especies químicas, además de que es inerte biológica y químicamente. ^[27]

Reacción global para la fotocatalisis heterogénea acompañada de un catalizador TiO_2 (s) :



Electrocatalisis: Un método que en los últimos tiempos ha demostrado ser eficaz en la degradación de contaminantes orgánicos es la electrocatalisis, que se refiere al incremento de la velocidad en las reacciones químicas que dan como resultados productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no son alteradas. La electrocatalisis es un campo fértil para el estudio de las reacciones heterogéneas multielectrónicas de especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en una interfaz electrodo/solución electrolítica. ^[28]

Electrocatalizadores: para obtener una mayor actividad catalítica es necesario tener el mayor número de sitios catalíticos expuestos, esto se consigue mientras menor sea el tamaño de partícula, porque de esta manera se tendrá un área superficial mayor que estará en contacto con el oxígeno e incrementará de esta manera la actividad catalítica. [29]

Los electrocatalizadores tienen una aplicación ambiental significativa en los procesos de remediación de aguas y en el aumento de la necesidad de tener unas fuentes de abastecimiento de agua limpia, por la razón de que el empleo de catalizadores, usando entre otros los nanomateriales, permite la oxidación de compuestos orgánicos que se encuentran en el agua contaminada mediante oxidación electroquímica.

Las reacciones de oxidación anódica involucran transferencia de oxígeno del agua a los productos de la reacción. Para lograr estas transferencias de oxígeno el agua debe ser activada.

Hay dos caminos para la activación electroquímica del agua en medio ácido dependiendo del material del electrodo que son;

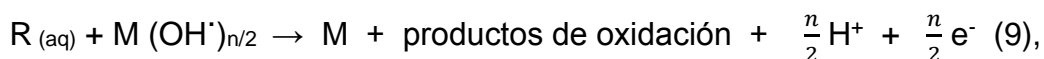
- a) Por adsorción disociativa del agua y
- b) Por descarga electrolítica

Según el mecanismo a) la reacción de oxidación electroquímica en medio ácido disocia el agua y la adsorbe en los electrodos $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{M-H}$ (4), seguido por una descarga de hidrógeno $\text{M-H} \rightarrow \text{M} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (5), lo que finalmente resulta en la quimisorción de radicales hidroxilo en la superficie del ánodo $\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (6). Para conseguir estos mecanismos de reacción se necesitan electrodos electrocatalíticos.

Para el mecanismo b) en medio ácido también, el agua se descarga en el electrodo produciendo radicales hidroxilo adsorbidos

$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M}(\text{OH}^\cdot) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (7), que son los principales responsables de la evolución de oxígeno $\text{M}(\text{OH}^\cdot) \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ (8).

La transferencia de oxígeno entre un compuesto R y los radicales hidroxilo toman lugar cerca de la superficie del ánodo:



donde n es el número de electrones implicados en la oxidación de R.

La oxidación electrocatalítica trabaja con requisitos de temperatura y presión bajas, además de no alterar significativamente el medio ambiente, lo que la convierte en una tecnología moderna que se proyecta positivamente con buenos resultados a futuro en el tratamiento de aguas residuales. [30]

El material del electrodo influye en la eficiencia de un proceso electroquímico, por tal razón se les realizan ensayos a un buen número de materiales anódicos para determinar de esta manera cual es el más indicado.

El material del ánodo es decisivo en la reactividad de los radicales hidroxilos. La actividad electrolítica de estos radicales está fuertemente vinculada a la superficie del electrodo.

Si la interacción entre el electrodo y el radical hidroxilo es débil, entonces disminuye la actividad electroquímica hacia la evolución de oxígeno y aumenta la reactividad química hacia la oxidación de compuestos orgánicos.

Según lo anterior, un ánodo de bajo poder de oxidación se caracteriza por una fuerte interacción radical-hidroxilo lo que conlleva a una fuerte actividad electroquímica para la evolución de oxígeno, teniendo de esta manera una baja reactividad química para la oxidación de los compuestos orgánicos.^[31]

Los materiales del ánodo se dividen en dos clases.^[32]

Ánodos activos: Estos ánodos presentan un bajo sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno lo que los hace ser unos buenos electrocatalizadores como por ejemplo carbono y grafito, ánodos basados en platino, óxidos basados en iridio y en rutenio.

Ánodos no activos: Tiene un alto sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno, razón por la cual son pobres electrocatalizadores, ejemplos son el dióxido de plomo, el óxido de estaño dopado con antimonio y el diamante dopado con boro.

El mejor electrocatalizador en medio ácido es el platino, según un estudio realizado por Lamy (1984)^[33] acerca de la oxidación de compuestos orgánicos en electrodos de metales nobles, como por ejemplo el oro, rodio, platino, paladio, en solución acuosa. El electrodo de platino es muy utilizado en electrólisis y síntesis debido a su capacidad para resistir químicamente a la corrosión en condiciones muy agresivas. En medio ácido los compuestos orgánicos se disocian y son adsorbidos en la superficie del platino, generando envenenamiento, lo que se puede contrarrestar mediante la dispersión y modificación metálica de este elemento.

El método de electrodeposición galvanostática permite obtener catalizadores de una manera amigable con el medio ambiente debido a que trabaja con reactivos no orgánicos. Este método consiste en aplicar una densidad de corriente determinada entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo que se encuentran sumergidos en una sal, obteniendo de esta manera la electrodeposición del metal sobre uno de los electrodos. Gracias a esta técnica es posible determinar la dimensión de la partícula, que es una característica importante porque determina la actividad catalítica del electrodo.

Uno de los tipos de electrocatalizadores más utilizados en electrocatálisis son los que están constituidos por interfaces metal/óxido/electrolito como por ejemplo los electrodos de titanio platinizado (Pt/Ti), platino platinizado (Pt/Pt), titanio platinizado dopado con cerio (Ce/Pt/Ti), etc.

El rendimiento de estos electrocatalizadores se define por su actividad superficial, resistencia a la corrosión y conductividad electrónica.

Estos electrocatalizadores permiten la degradación de contaminantes a moléculas con mayor estado de oxidación.^[34]

En el proceso de oxidación de los contaminantes orgánicos se pueden generar compuestos poliméricos y CO₂ sobre la superficie de los electrocatalizadores, fenómeno que se conoce como envenenamiento del electrocatalizador, lo que podría inactivar su funcionamiento, por esto es necesario realizar un dopaje para evitar la inactivación. Lo que se pretende con el dopaje es modificar las propiedades de superficie del electrodo y mejorar la oxidación de los contaminantes. Los dopantes son residuos que se asientan en la superficie mediante electrodeposición, a densidades de corriente bajas con intervalos de tiempo específicos y pequeñas concentraciones del dopante.

El dopaje permite obtener electrodos con alto sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno, lo que aumenta la cantidad de radicales hidroxilo que posteriormente degradan los compuestos contaminantes a través del proceso de hidroxilación debido a su alta capacidad oxidante. Al adicionar el dopante de iones de metales o sus óxidos, se genera una baja densidad en la superficie del electrodo afectando de esta manera las propiedades del electrocatalizador, como por ejemplo la constante anódica y la estructura cristalina.^[35]

El cerio es utilizado frecuentemente en el dopaje de los electrodos debido a su capacidad para acumular oxígeno, cuando este metal es electrodepositado en el electrodo provoca discontinuidad e irregularidades en la superficie del electrocatalizador, facilitando de esta manera que haya perturbación en los contaminantes, es decir una inestabilidad de los compuestos adyacentes generada por la electrodeposición de este metal, que al ser depositado sobre la superficie modifica las propiedades superficiales del electrodo, aumentando así la electroactividad y elevando el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno que genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo, favoreciendo de este modo la oxidación del contaminante.^[36]

El cerio como dopante forma una estructura cristalina cómoda para el platino y disminuye la sinterización de las partículas de platino aumentando su rugosidad, además también facilita el desprendimiento y la transferencia de electrones, lo que significa que aumenta la capacidad electrocatalítica de los electrodos dopados.

El bismuto puede favorecer la formación de una estructura cristalina que puede aumentar la actividad electrocatalítica del catalizador e incrementar las

irregularidades superficiales. El bismuto cristaliza en un sistema romboédrico que aumenta las irregularidades superficiales. Este elemento tiene unas capas únicas debido a su estructura especial, no tiene una naturaleza tóxica y tiene una alta estabilidad química.

El bismuto es también utilizado en fotocatalisis porque puede atrapar electrones fotogenerados en la superficie del electrodo TiO_2 , reduciendo así la recombinación del electrón con el H^+ , mejorando de este modo la actividad fotocatalítica del electrodo. Este elemento químico al ser utilizado como dopante promueve la formación de radicales hidroxilo y superóxidos para degradar los compuestos orgánicos.^[37]

4.3 VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA

Empleando una velocidad de barrido determinada, se barre el potencial del electrodo en un sistema electroquímico en el que está ocurriendo la reacción de interés, entre dos puntos E_1 y E_2 . La rampa se invierte cuando se llega a E_2 , mientras que el barrido puede congelarse, ser llevado a un potencial distinto o repetirse si el potencial alcanza a E_1 .

Al diagrama de corriente vs potencial se le conoce con el nombre de voltamperograma cíclico. Este diagrama arroja información acerca de reacciones químicas acopladas, especies adsorbidas electroquímicamente activas, etc.

La voltamperometría cíclica junto con la elipsometría, espectroscopia, cristal de cuarzo y fotoelectrones de rayos x caracterizan a fondo la funcionalidad de los electrodos.^[38]

4.4 MÉTODOS DE SEGUIMIENTO DE LOS PROCESOS DE ELECTROCATÁLISIS

La UV-VIS es una técnica espectroscópica de absorbancia y/o emisión de fotones que trabaja con la radiación electromagnética de las regiones visible, infrarroja y ultravioleta del espectro electromagnético, en un rango de longitud de onda para UV de 180 a 380 nm, y en el de la luz visible de 380 a 780 nm. Gracias a esta técnica es posible cuantificar la energía radiante que absorbe un sistema químico en relación a su longitud de onda.

La espectrofotometría ultravioleta mide la radiación monocromática absorbida por un elemento que provoca los desplazamientos electrónicos a capas superiores, estas transiciones determinan la región del espectro en la que tiene lugar la absorción.^[39]

4.5 NORMATIVIDAD APLICABLE

Este proyecto trabaja con la resolución 2115 de 2007 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial (normatividad vigente), por medio de la cual se controla y vigila la calidad del agua para consumo humano, y por la cual se establece que la concentración máxima aceptable de plaguicida en agua potable,

para las sustancias cuyos valores DL_{50} (ratas) oral más bajos conocidos se encuentren entre 21 y 200 mg/kg (peso corporal), según las referencias reconocidas por el Ministerio de la Protección Social es de 0,001 mg/L de plaguicida teniendo en cuenta que la DL_{50} de la 1,4-benzoquinona es 130 mg/kg (peso corporal).^[40,41]

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 PARÁMETROS EN LA ELABORACIÓN DE LOS ELECTROCATALIZADORES

A continuación se describirán los parámetros que se tuvieron en cuenta para la elaboración de los electrocatalizadores como densidad de corriente, concentración y tiempo. Estos parámetros fueron escogidos del trabajo de investigación en electrocatálisis perteneciente al grupo de investigación de Catálisis ^[42]. En dicho trabajo se fabricaron varios electrocatalizadores de los cuales se seleccionó el que mejor degradó las sustancias organocloradas (Ce/Pt/Ti) y (Bi/Pt/Ti).

5.2 ELABORACION DE ELECROCATALIZADORES PLATINADOS DOPADOS CON CERIO Y BISMUTO

Se utiliza una lámina de titanio de aproximadamente 2 cm^2 ($1,95 \text{ cm}^2$), esta lámina se somete a abrasión física mediante una lija 600 inicialmente y de 1000 posteriormente. La misma lámina se somete también a una abrasión química que consiste en sumergirla en una solución de ácido oxálico, calentada a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta observar una coloración café que indica la formación de titanatos.

Mediante electrodeposición galvanostática se recubre la lámina de titanio con platino utilizando una solución de $0,01 \text{ M}$ de K_2PtCl_6 por un tiempo de 10 h y una densidad de corriente de $0,35 \text{ mA/cm}^2$. Este tiempo de 10 horas se escogió, porque se presenta la electrodeposición con el mayor coeficiente de rugosidad, influyendo de este modo directamente en el incremento de irregularidades superficiales y en la formación de partículas estables.

Para el dopaje con cerio se utiliza una solución de $0,01 \text{ M}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 (\text{H}_2\text{O})_6$, con una densidad de corriente de $0,9 \text{ mA/cm}^2$ por 30 segundos . Este tiempo de dopaje se eligió porque es a este valor de tiempo de 30 segundos donde se presenta el valor de máximo coeficiente de rugosidad. Para el dopaje con bismuto se diluyó Bi_2O_3 en 10 mL de etanol y 10 mL de agua, una densidad de corriente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, con una concentración de $0,01 \text{ M}$ y por un tiempo de 30 segundos . Este tiempo requerido para el dopaje con bismuto y con cerio debe ser preciso porque si se sobrepasan los 30 segundos se corre el riesgo de provocar un efecto de envenenamiento en la superficie del electrodo, generando la inactivación del mismo.

Mediante voltamperometría cíclica se consigue la estabilización, partiendo de una celda que contiene tres electrodos en una solución de H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. Estos tres electrodos son, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Como electrodo de trabajo se tiene el electrodo previamente elaborado, el electrodo de referencia es Ag/AgCl y el electrodo auxiliar es una lámina de platino o grafito. Este sistema es conectado a un potencióstato galvanostato para realizar las medidas correspondientes. En el equipo se trabajó con potenciales de 0 a $1,5 \text{ V}$ y una velocidad de barrido de 20 mV/s , 50 mV/s y 100 mV/s

5.3 CARACTERIZACION DE LOS ELECTROCATALIZADORES

La caracterización se obtiene a partir de voltamperogramas, que dan información como el área superficial, energía de activación, potencial de estado estacionario, coeficiente de rugosidad y el grado de adsorción de las sustancias en la superficie del electrodo. Estos voltamperogramas se obtienen mediante la técnica de voltamperometría cíclica, que consiste en una celda con tres electrodos (electrodo de referencia, auxiliar y electrodo de trabajo) unida a un potenciostato que posteriormente se conecta a un ordenador que arroja la información en forma de gráficas. A dichas gráficas se les conoce con el nombre de voltamperogramas.

A continuación se muestra una gráfica o voltamperograma de un electrodo de trabajo de Ti/Pt en la que se pueden estudiar procesos de óxido reducción en los que se mide la corriente mientras se barre el voltaje.

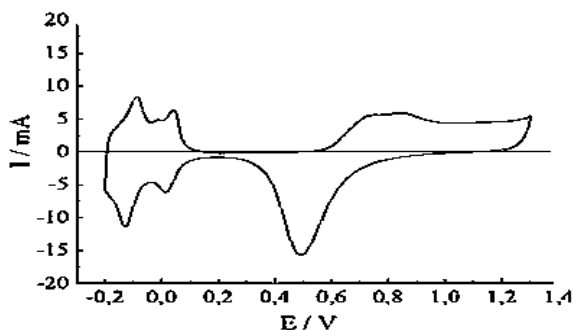


Figura 3. Voltamperograma cíclico de un electrodo Ti/Pt en medio ácido H_2SO_4 0.5 M en un intervalo de -0.2 a 1.3 V a 100 mV s^{-1} . (Figura tomada de Química Nova *Print version* ISSN 0100-4042 Quím. Nova vol.36 no.1 São Paulo 2013 <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100016>)

5.3.1 Área superficial y coeficiente de rugosidad.

Con el objetivo de caracterizar los electrodos elaborados en este trabajo de investigación, se calculan parámetros como el área específica, el coeficiente de rugosidad y el grado de recubrimiento del contaminante sobre la superficie del electrodo. Estos parámetros se encuentran gracias a las curvas potenciodinámicas tomadas en una celda de 40 mL a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s, temperatura ambiente y potenciales de 0 a 1,5 V, utilizando 0,5 M de H_2SO_4 como electrolito de soporte.

Si se toma el número de átomos de una lámina de platino de 1 cm^2 y la corriente necesaria para electrodepositar una monocapa de hidrógeno se puede de este

modo calcular la carga teórica requerida para depositar la monocapa de hidrógeno, cuya fórmula es $Q = \frac{1}{v} \int IdE$ (10), donde dE corresponde al cambio de potencial en el intervalo 0.06 y 0.4, I es la corriente de desorción de hidrógeno, v es la velocidad de barrido de potencial en mV/s y Q es la carga que se necesita para la desorción de una monocapa de hidrógeno. La siguiente tabla muestra la caracterización del electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en 0,5M de H₂SO₄.

Tabla 1. Caracterización del electrodo Ce/Pt/Ti.

Electrodo	Area bajo la curva J	Velocidad de barrido en V/s	Carga experimental C	Cantidad de carga teórica necesaria para recubrir un cm ² de pt con átomos de H C/cm ²	Area específica calculada cm ²	Area geométrica cm ²	Coefficiente de rugosidad
Ce/Pt/Ti	2,20x10 ⁻³	0,05	4,40x10 ⁻²	0,00021	2,10x10 ²	2,0	1,04x10 ²

5.4 OPTIMIZACION DE LOS PARÁMETROS DE ELECTRODEGRADACION DE LA 1,4-BENZOQUINONA

Para elegir los mejores parámetros en la degradación de la benzoquinona, como lo son la densidad de corriente óptima, se empleó una celda electrocatalítica de uno y dos compartimientos. En la celda de un compartimiento se sumergieron el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y se realizó el proceso de electrodegradación. En la celda de dos compartimientos una membrana separa los compartimientos anódico y catódico. Los electrodos elaborados se sumergen en 5mL de benzoquinona 10⁻³ M en 0.5 M de H₂SO₄ y es en este compartimiento donde tiene lugar la oxidación anódica del contaminante, y en el compartimiento catódico se sumerge el electrodo auxiliar de carbón vítreo en una solución de H₂SO₄ 0.5 M, en este compartimiento se genera la reducción del agua. Posteriormente se da inicio a una reacción de electrólisis a régimen galvanostático, cambiando la densidad de corriente de 0.5 a 30 mA/cm².

Seguidamente se toman alícuotas de 0.5 mL de benzoquinona en distintos intervalos de tiempo para poder estudiar el transcurso de la electrólisis mediante la técnica de UV-Vis, y de esta manera determinar el grado de oxidación del contaminante orgánico benzoquinona.

5.5 SEGUIMIENTO ELECTROCATALITICO A LA DEGRADACION DE 1,4-BENZOQUINONA MEDIANTE LA TECNICA DE UV

Se utilizó un espectrofotómetro Pharo 300 MERCK para una solución de diferentes concentraciones de benzoquinona. Dicho equipo fue ajustado en un rango de 200 a 400 nm.

Este trabajo de investigación se realizó con una concentración de 10⁻³ M de benzoquinona, pero este valor se salía de la escala del equipo, entonces se

diluyen 0,5 mL de esta sustancia en 4.5 mL de H₂SO₄ 0.5 M, obteniéndose una nueva concentración de 10⁻⁴ M, a esta nueva concentración se le toma el espectro de absorbancia y se decide llamar a esta muestra como benzoquinona patrón. Esta benzoquinona patrón presenta un pico máximo de absorbancia a una longitud de 220 nm, un intermedio a 290 nm y uno débil a 370 nm.

Se realizaron varias reacciones de electrólisis de distintas duraciones en celdas de uno y dos compartimientos a una densidad de corriente constante de 15 mA/cm², y se tomaron alícuotas en diferentes momentos. Las alícuotas fueron agregadas en H₂SO₄ 0,5 M. Posteriormente se tomaron los espectros correspondientes a dichas muestras.

Para conocer el porcentaje de degradación del contaminante se realizó una curva de calibración (gráfica 1 de los anexos) con las absorbancias de diferentes concentraciones de benzoquinona correspondientes a un valor de 220 nm, de la cual se obtiene una recta cuya ecuación permite conocer la concentración final del contaminante. El valor de 220 nm fue escogido debido a que a esta longitud de onda se presenta la mayor absorbancia de la benzoquinona.

Otra consideración importante fue realizar el estudio y seguimiento de la pasivación del electrodo, debido a que cada vez que se somete a las reacciones de electrólisis comienza a bajar su rendimiento y a perder actividad catalítica por el desgaste que sufre debido al uso, entonces se somete al electrodo de trabajo a reacciones de distintos tiempos de duración, como por ejemplo 1,2 y 3 horas con los mismos parámetros de degradación experimentales.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA ELECTRODEGRADACIÓN

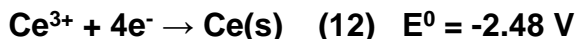
6.1 ELABORACION Y DOPAJE DE LOS ELECTRODOS PLATINADOS

Para recubrir la lámina de titanio con platino se empleó el método de electrodeposición galvanostática, que permite controlar la composición del catalizador y llevar a cabo un proceso amigable con el ambiente porque no se utilizan reactivos orgánicos. Para electrodepositar el platino se reduce una sal de hexacloroplatinato de potasio sobre el electrodo de trabajo a una densidad de 0.35 mA/cm², esta densidad de corriente es baja para poder regular la cantidad de cristales que se forman por unidad de tiempo en la solución y de esta manera llevar un proceso lento que permite controlar las irregularidades superficiales, teniendo en cuenta que a densidades de corriente mayores se pierden partículas de platino en la solución, debido a que se precipitan.

Esta electrodeposición del platino es descrita por la siguiente reacción química;



Para el dopaje con Ce se utiliza una densidad de corriente de 0.85 mA/cm² para garantizar que se deposite este metal en la superficie, teniendo en cuenta que a densidades de corriente menores no se obtienen buenas electroactividades en el electrodo dopado debido a que el Ce al reaccionar con agua produce óxido de cerio(IV) disminuyendo de este modo la eficiencia en el dopaje, y al tener un potencial estándar negativo tiene una tendencia a oxidarse en vez de reducirse, como se observa en la siguiente reacción;



La densidad de corriente para el electrodo dopado con Bi fue de 0.5mA/cm², que es una cantidad suficiente para depositar al Bi en la superficie, porque la reducción de este elemento es más sencilla.

6.2 ÁREA SUPERFICIAL Y COEFICIENTE DE RUGOSIDAD

Mediante voltamperometría cíclica se encontró el área del electrodo (Ce/Pt/Ti), esto se consigue hallando el área bajo la curva de la porción de gráfica correspondiente a la zona de desorción de hidrogeno, tomando como ejemplo el caso de la figura 4 que tiene como límites de integración los valores del eje X correspondientes al **POTENCIAL (V)**, que fueron 0.06 como límite inferior de la integral y 0.4 como límite superior respectivamente.

Teóricamente se tiene que por cada átomo de platino en la superficie del electrodo se adsorbe un átomo de hidrógeno, formándose de esta manera la monocapa de hidrógeno. El área de esta monocapa de hidrógeno es proporcional a la carga coulombica intercambiada para la adsorción de hidrógeno, cuyo valor se puede encontrar mediante la siguiente ecuación; $Q = \frac{1}{\nu} \int I dE$, donde dE corresponde al cambio de potencial en el intervalo 0.06 y 0.4, I es la corriente de desorción de

hidrógeno, v es la velocidad de barrido de potencial en mV/s y Q es la carga que se necesita para la desorción de una monocapa de hidrógeno. [43]

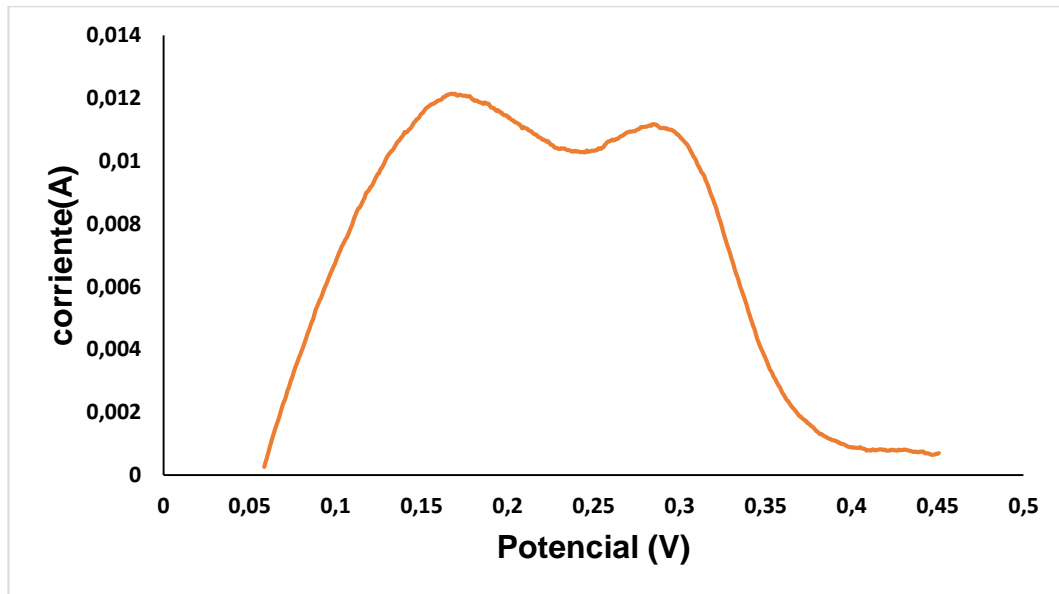


Figura 4. Área de desorción de hidrógeno, la curva está a 50 mV/s en 0,5 M H₂SO₄ sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

Reemplazando se obtiene que $Q = \frac{1}{0.05 \frac{V}{s}} * 0.0022 J = 0.044 C$. Para el cálculo del

área específica se tiene en cuenta que para recubrir 1 cm² de platino con átomos de hidrógeno se necesita una carga teórica de $0.00021 \frac{C}{cm^2}$, entonces este valor divide a la carga teórica de desorción Q , obteniéndose:

$$\text{Área específica} = \frac{Q}{0.00021 \frac{C}{cm^2}} = \frac{0.044 C}{0.00021 \frac{C}{cm^2}} = 209.52 \text{ cm}^2 \quad (13).$$

Con el valor de área específica ya calculado es posible encontrar el coeficiente de rugosidad (ρ), que se obtiene dividiendo el área específica entre el área geométrica:

$$\rho = \frac{S_{\text{electrodo}}}{A_{\text{geométrica}}} = \frac{209.52 \text{ cm}^2}{2 \text{ cm}^2} = 104.77 \quad (14)$$

Este valor hallado es adimensional, e indica por ser una cifra alta, comparada con el coeficiente de rugosidad del electrodo Ti/Pt de 76 reportado en la literatura, que

el dopaje con Ce modificó drásticamente la superficie del electrodo, incrementando las discontinuidades superficiales del electrodo, generando de esta manera una mayor área electroactiva en el catalizador. Esta información fue obtenida de investigaciones realizadas por el grupo de catálisis, que mediante voltamperometría cíclica demuestra que el mejor tiempo para la electrodeposición del platino es de 10 horas porque se presenta la mayor área de desorción de hidrógeno, obteniendo así la formación de partículas estables que aumentan la cantidad de irregularidades superficiales, modificándose de este modo las propiedades electrónicas de la superficie del electrodo. [44]

El dopaje permite cambiar las propiedades superficiales de un electrodo, de este modo se pueden obtener mayores sobrepotenciales de desprendimiento de oxígeno, que permiten la obtención de radicales hidroxilo con alta capacidad oxidante.

Para el dopaje se necesitan densidades de corriente bajas y llevar un control en el tiempo, porque a los 30 segundos se alcanza el mayor valor del coeficiente de rugosidad, que se relaciona con el valor más adecuado para la formación de irregularidades superficiales.

En la siguiente gráfica (figura 5) se observa como el dopaje con Ce aumenta el valor máximo de corriente respecto al electrodo sin dopar de Pt/Ti, evidenciando de esta manera una mayor actividad electrocatalítica. El cerio actúa en el dopaje como una sustancia promotora ya que aumenta la actividad del catalizador.

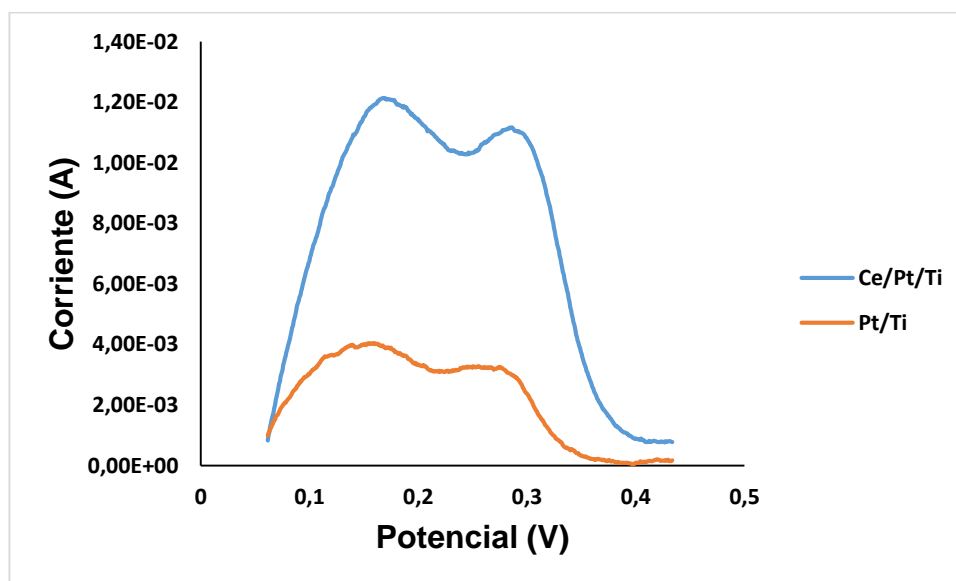


Figura 5. Voltamperograma en el intervalo de potenciales de 0,06 a 0,4 V, del electrodo Ce/Pt/Ti y del electrodo Pt/Ti, a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un electrolito de soporte de 0,5 M de H₂SO₄.

La actividad electrocatalítica del catalizador se ve afectada en ocasiones por el envenenamiento de la superficie del electrodo, provocado por sustancias como el monóxido de carbono, halógenos libres, tiofeno, etc, que en cantidades pequeñas pueden perjudicar el funcionamiento del electrodo, por esto se requiere del dopaje, que consiste en la adición de partículas sobre la superficie del electrodo para contrarrestar estos fenómenos y mejorar la actividad del catalizador.

Al comparar las curvas voltamperométricas del electrodo de Pt/Ti y el Ce/Pt/Ti en una solución de benzoquinona 10^{-3} M (gráfica 6), el pico de densidad de corriente máximo del electrodo Ce/Pt/Ti supera al de Pt/Ti, lo que explica que el electrodo dopado tenga una mayor selectividad, por tener una mayor capacidad oxidante, que permitirá tener mejores resultados en la degradación del contaminante orgánico.

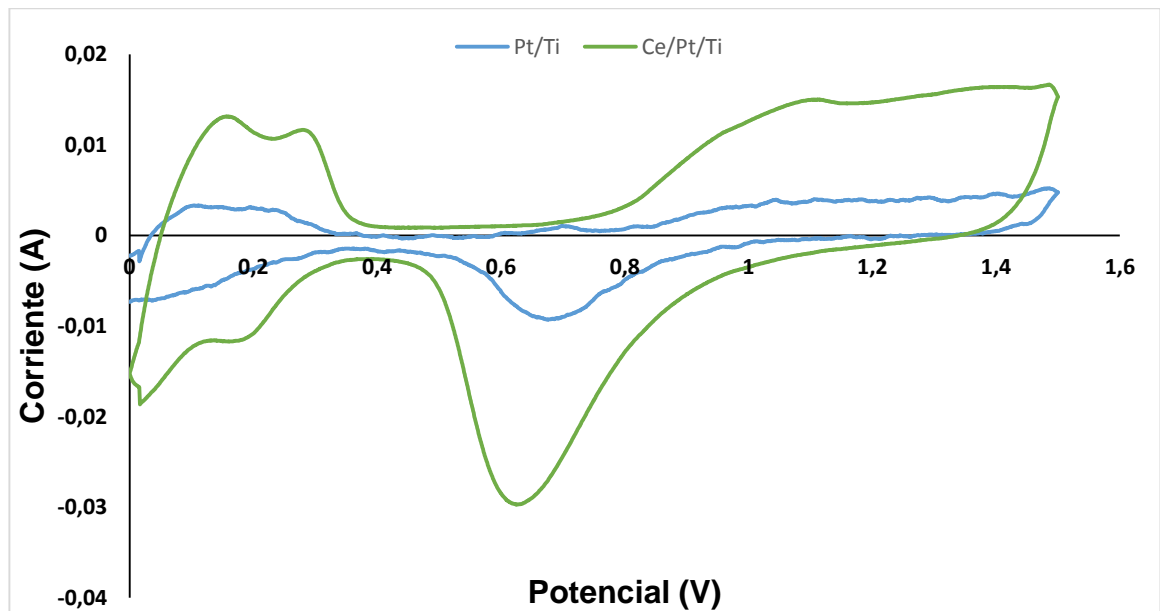


Figura 6. Voltamperogramas en la región de potenciales de 0 a 1,5 V del electrodo Ce/Pt/Ti y del electrodo Pt/Ti en una solución de benzoquinona 10^{-3} M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

6.3 CURVAS DE ADSORCIÓN

La actividad de los catalizadores está relacionada con las concentraciones de las sustancias con las que interactúa el electrodo de trabajo en su superficie

En el siguiente voltamperograma (figura 7), correspondiente al electrodo Ce/Pt/Ti utilizando una solución electrolito de soporte de 0,5 M de H₂SO₄ y una solución de 10⁻³ M de benzoquinona, se observa la actividad electrocatalítica del electrodo Ce/Pt/Ti a una concentración específica de benzoquinona, en el rango de potenciales de 0,8 a 1,5 V.

En este voltamperograma se aprecia como disminuye la corriente de desorción de hidrógeno en el rango de potenciales de 0,06 a 0,04 V en presencia de la concentración de benzoquinona 10⁻³ M en relación al electrolito de soporte 0,5 M de H₂SO₄, porque la sustancia orgánica ocupa espacios en la superficie del electrodo, impidiendo de este modo la adsorción de hidrogeno.

Se hicieron curvas voltamperométricas para los electrodos de trabajo de Ce/Pt/Ti y de Bi/Pt/Ti para comparar con cuál de los dos electrodos se podrían obtener mejores resultados en la oxidación del contaminante, como se aprecia en las gráficas 7 y 8.

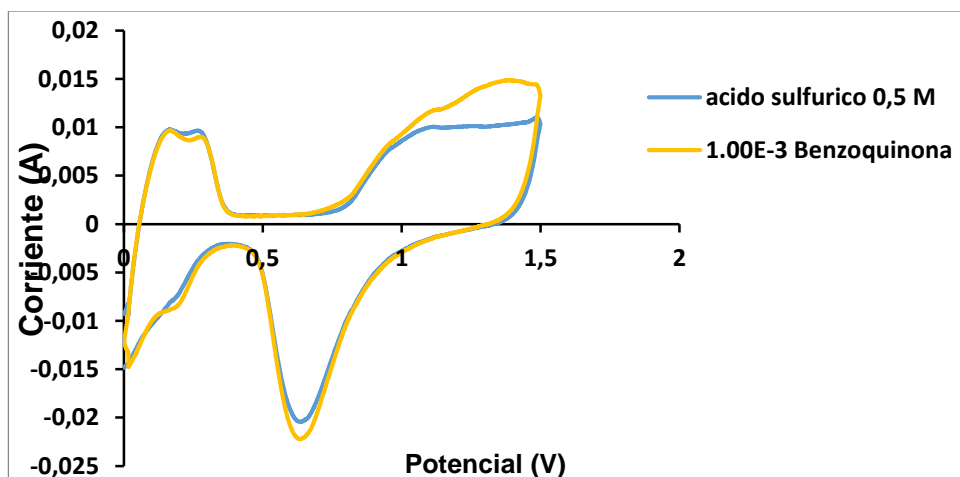


Figura 7. Curvas voltamperométricas del Electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en H₂SO₄ 0.5M y en benzoquinona 10⁻³ M en un rango de potenciales de 0 a 1.5 V, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

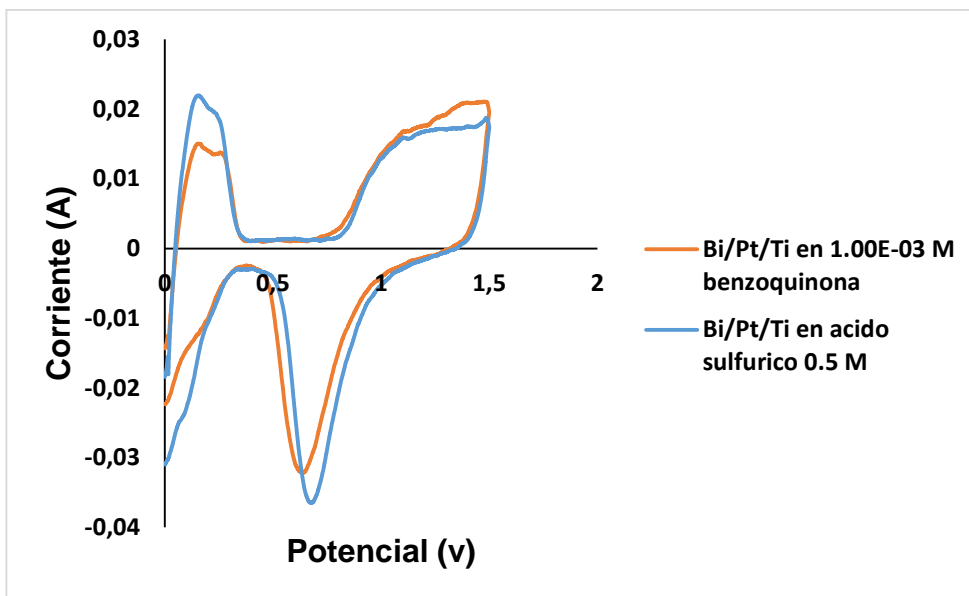


Figura 8. Curvas voltamperométricas del Electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti en H_2SO_4 0.5M y en benzoquinona 10^{-3} M en un rango de potenciales de 0 a 1.5 V, a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Las figuras 7 y 8 son voltamperogramas en un rango de potenciales de 0 a 1.5 V, en el cual se distinguen varias regiones. La parte de la gráfica ubicada en los valores positivos del eje Y corresponde a la sección anódica y los valores negativos para este mismo eje corresponde a la catódica. La porción de gráfica que se encuentra en el rango de potenciales de 0.6 a 1.5 V en la sección anódica, corresponde a la región de procesos oxidativos y se lleva a cabo la adsorción de oxígeno. En los potenciales de 0.4 a 0.7 no se adsorbe nada, pero en este rango se halla la doble capa eléctrica que contiene aniones sulfato. En la porción de curva que se encuentra en los potenciales de 0.06 a 0.4 está la zona de desorción de hidrógeno en la región anódica, y en la catódica se adsorbe, mientras que el oxígeno en la región catódica sufre la desorción, en la región entre 1.2 y 0.5 V

En la figura 7, el electrodo dopado con cerio tiene una mayor capacidad oxidante del contaminante orgánico que el bismuto, porque la diferencia de los valores de corriente entre los picos de las curvas de la benzoquinona 10^{-3} M y el electrolito de soporte H_2SO_4 0,5 M en la región de procesos oxidativos es mayor para el electrodo dopado con cerio, mostrando que el electrodo Ce/Pt/Ti tiene una mejor actividad electrocatalítica. Si la capacidad oxidante y la actividad electrocatalítica es superior en el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti, se podrían obtener mejores resultados en la degradación del contaminante con este electrodo.

Se tomaron curvas voltamperométricas de la benzoquinona a diferentes concentraciones 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} M en una solución 0,5 M de

H₂SO₄ como electrolito soporte y una curva sin el contaminante en un rango de potenciales de 0 a 1,5V, como se observa en la figura 9, con el objetivo de escoger la concentración más apropiada de la sustancia que interactúa en la superficie del electrodo de trabajo seleccionado.

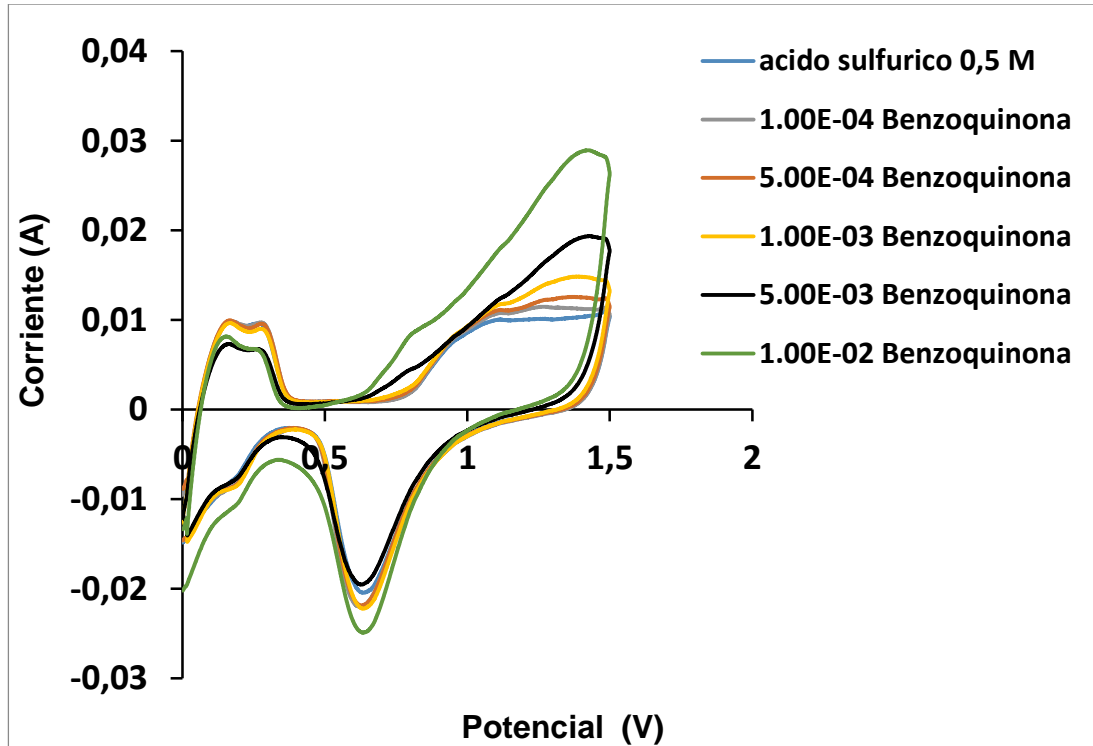


Figura 9. Voltamperogramas en la región de potenciales de 0 a 1,5 V de distintas concentraciones de benzoquinona con electrodo de Ce/Pt/Ti, a una velocidad de barrido de 50 mV/s y teniendo como electrolito de soporte H₂SO₄ 0.5.

La concentración del contaminante con la que se trabajó para las pruebas posteriores de degradación electrolítica fue de 1×10^{-3} M. Esta concentración se determinó teniendo en cuenta que a altas concentraciones del contaminante a degradar, el electrocatalizador de trabajo puede sufrir envenenamiento o pasivación debido a la formación de polímeros durante la electrólisis, que se forman por la interacción entre los iones fenóxido provocando que disminuya la eficiencia del electrodo en el proceso de oxidación, sin embargo, dicha concentración debe estar por encima de la concentración que generalmente se encuentra en las aguas residuales y la que se reporta en la normatividad colombiana vigente. La concentración del electrolito de soporte es de 0,5 M de H₂SO₄, esta concentración es elegida por reportarse en la literatura y por asegurar una buena conductividad a medida que transcurre la reacción de electrólisis a través de los intervalos de tiempo fijados para cada reacción. Luego se designa la

densidad de corriente de trabajo, que para este trabajo de investigación se escogió 15 mA/cm^2 . Este valor se seleccionó gracias al desarrollo experimental y basado en trabajos anteriores del grupo de investigación en catálisis^[45], en los cuales comparaban porcentajes de degradación de un contaminante orgánico a distintas densidades de corriente para un electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti.

En la figura 10, se observa el comportamiento del electrocatalizador frente a la molécula a degradar. Esta gráfica corresponde a la porción del área de desorción de hidrógeno tomada de la figura 9. En la figura 10 se observa como el área de desorción de hidrógeno disminuye, esto es apreciable en la disminución de la corriente de desorción **Corriente** (A) de la gráfica 10, a medida que la concentración de la benzoquinona aumenta en el intervalo de potenciales **Potencial** (V) de 0,06 a 0,4 V debido a que las moléculas orgánicas ocupan espacios en la superficie del electrocatalizador impidiendo la adsorción de hidrógeno, mostrando de esta manera un buen funcionamiento del electrocatalizador, lo que podría favorecer la oxidación del contaminante. Por ejemplo como se puede apreciar con la concentración $5 \cdot 10^{-4}$ que corresponde a la curva de color rojo y 10^{-2} M que está representada por la curva de color verde, se observa que a medida que la concentración aumenta el área bajo la curva disminuye, es decir disminuye el área de desorción de hidrógeno, y por tanto hay más moléculas adsorbidas de la benzoquinona.

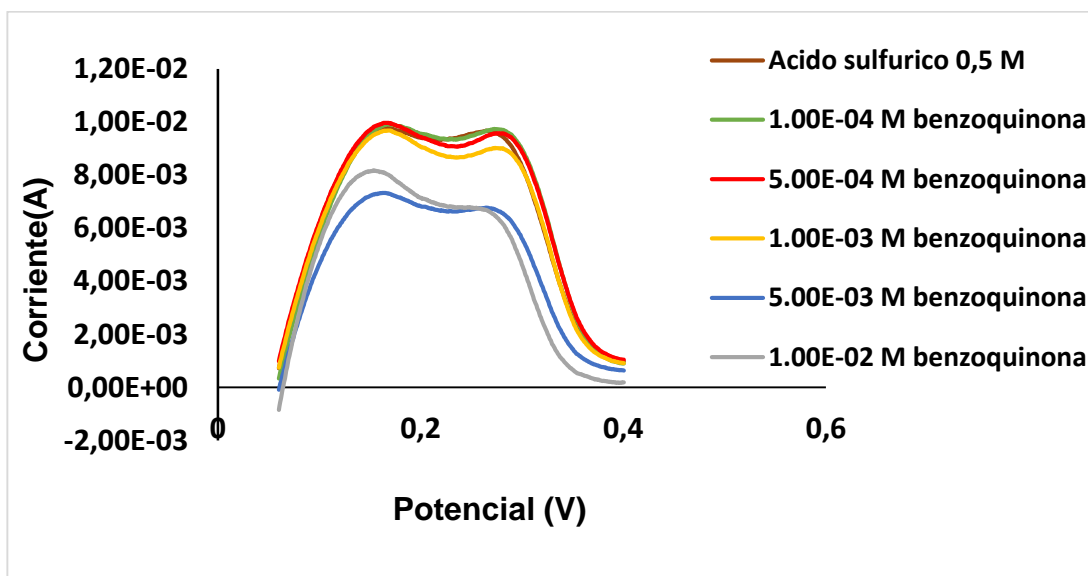


Figura 10. Voltamperograma en el intervalo de potenciales de 0,06 a 0,4 V, del electrodo Ce/Pt/Ti a una velocidad de barrido a 50 mV/s de diferentes concentraciones de benzoquinona en $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4 .

Para conocer el grado de recubrimiento del electrocatalizador por las moléculas de la benzoquinona a una concentración dada se utiliza la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{QH^0 - QH}{QH^0} \quad (15)$$

θ es el grado de recubrimiento en porcentaje o área de desorción específica a una concentración dada, QH^0 es la carga que se necesita para la desorción de una monocapa de hidrógeno en el electrolito de soporte H_2SO_4 0.5 M (curva de color naranja), QH es la carga en presencia de la benzoquinona (curva de color azul). En la figura 11 se observa la disminución del área de desorción de hidrógeno (curva azul) respecto la curva roja, debido a la presencia de moléculas de benzoquinona en la superficie del electrodo que disminuyen el espacio que pueden ocupar las moléculas de hidrógeno.

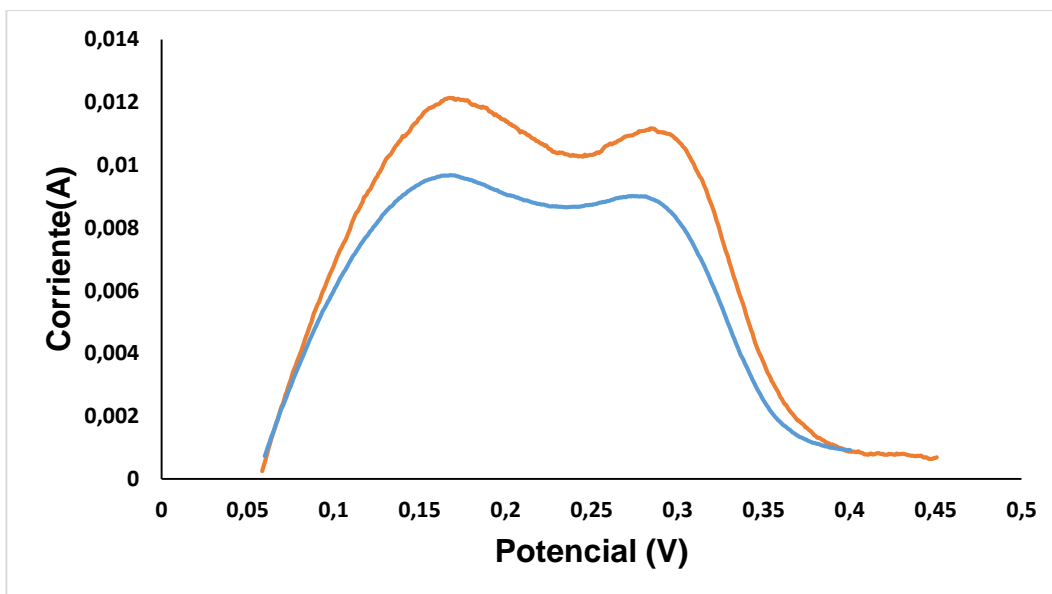


Figura 11. Curva de desorción de hidrógeno determinada por Voltamperometría cíclica en ausencia y en presencia de 1,4-benzoquinona utilizando como electrolito soporte una solución 0.5M de H_2SO_4 y una velocidad de barrido de 50mV/s sobre el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en un rango de potenciales de 0.05 a 0.4 V.

Tabla 2. Grado de recubrimiento en porcentaje del electrodo Ce/Pt/Ti a una concentración molar específica de la sustancia benzoquinona.

Grado de recubrimiento θ	0.46	0.3	0.213
(M) benzoquinona	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}

Para una concentración de 10^{-3} M de benzoquina se tiene un grado de recubrimiento (θ) de 0.3 para el electrodo Ce/Pt/Ti y para el electrodo Pt/Ti se obtuvo 0.146 del voltamperograma de la figura 12, mientras mayor sea el valor de θ habrá un mayor grado de recubrimiento de contaminante sobre el electrodo, por lo que se puede afirmar que el electrodo dopado con cerio podría tener una mayor eficiencia en la degradación del compuesto orgánico benzoquinona.

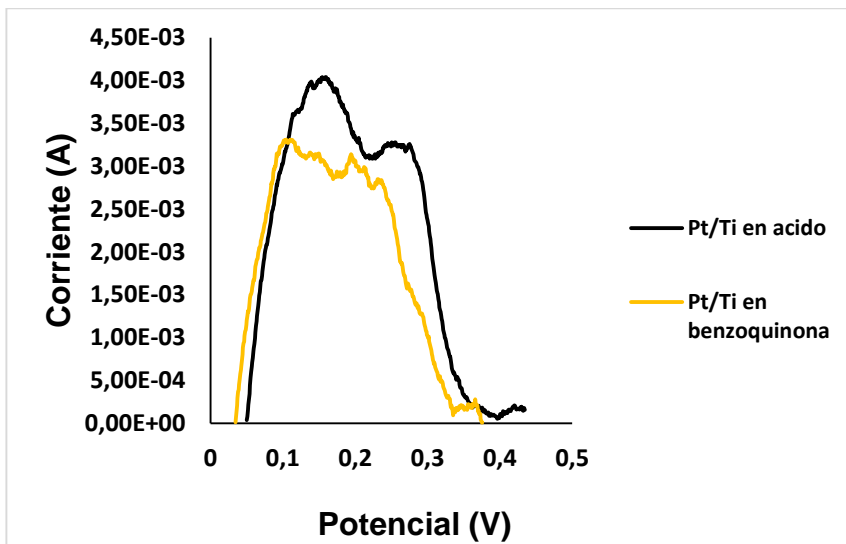


Figura 12. Curva de desorción de hidrogeno del electrodo Pt/Ti en 0,5 M de H_2SO_4 y en benzoquinona 10^{-3} M en un rango de potenciales de 0.05 a 0.4 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

El grado de recubrimiento del electrodo Bi/Pt/Ti a una concentración 10^{-3} M de benzoquinona fue de 0.29 obtenido del voltamperograma de la figura la gráfica 13, este valor es inferior al grado de recubrimiento del electrodo dopado con Ce para la misma concentración de benzoquinona, se adhieren mayor cantidad de moléculas del contaminante en la superficie del electrodo Ce/Pt/Ti, favoreciendo que haya una degradación más alta en este electrodo.

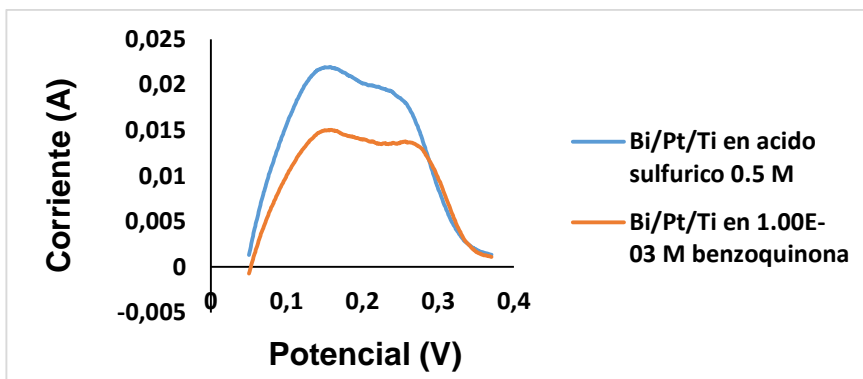


Figura 13. Curva de desorción de hidrógeno determinada por Voltamperometría cíclica en presencia y en ausencia de 1,4-benzoquinona utilizando como electrolito soporte una solución 0.5 M de H₂SO₄ y una velocidad de barrido de 50 mV/s sobre el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti.

En la gráfica 14 se puede apreciar la adsorción en la superficie que tiene el electrodo frente a la benzoquinona a diferentes concentraciones, debido a que el grado de recubrimiento del electrodo es mayor a medida que aumenta la concentración del contaminante. Pese a esto se decide tomar la concentración de 10⁻³ M de benzoquinona como la más adecuada para realizar el proceso de degradación, porque teóricamente la mejor concentración sería 10⁻² M de benzoquinona, pero a concentraciones altas se podría presentar la formación de polímeros e inactivar la superficie del electrodo según la literatura^[46].

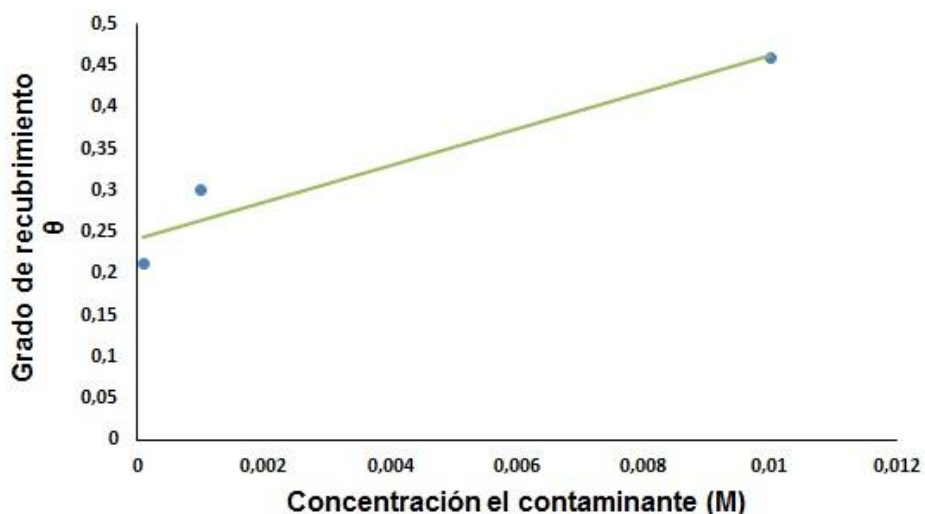


Figura 14. Incremento del grado de recubrimiento del electrodo a medida que aumenta la concentración del contaminante.

6.4 SEGUIMIENTO A LA DEGRADACIÓN DE LA BENZOQUINONA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Para el seguimiento de la degradación de la benzoquinona, se realizaron barridos en el espectrofotometro UV- Vis de soluciones de benzoquinona en ácido sulfúrico 0,5 M de concentraciones conocidas, para encontrar el valor de longitud de onda donde absorbe el contaminante, encontrando una absorción de intensidad media en una longitud de onda de 290 nm y una absorción intensa a 220 nm.

6.5 ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES PARA LA ELECTRODEGRADACION DE LA BENZOQUINONA

La benzoquinona 10^{-3} M se diluyó en una solución 0,5 M de H_2SO_4 y en NaOH para decidir cuál sería el electrolito de soporte más indicado. La benzoquinona resultó que diluía mejor en H_2SO_4 que en NaOH, por esta razón el ácido fue escogido como electrolito de soporte, a una concentración 0,5 M porque esta concentración es la más reportada en la literatura. Posteriormente se realizó la electrólisis de distintos tiempos de duración a la benzoquinona 10^{-3} M, en un electrolito de soporte de H_2SO_4 0,5 M a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 . En cada reacción de electrolisis se van tomando muestras a distintos intervalos de tiempo.

En todas las electrolisis realizadas se sigue el mismo protocolo, que consiste en llenar 7 frascos, cada uno con 4,5 mL de 0,5 M de H_2SO_4 . Uno de ellos se deja intacto para usarlo como blanco, a otro frasco se le adicionan 0,5 mL de benzoquinona 10^{-3} M sin reaccionar (esta solución se conoce como benzoquinona patrón) y en cada uno de los demás frascos se agregan alícuotas con un volumen de 0,5 mL de benzoquinona tomadas a distintos intervalos de tiempo en el transcurso de la reacción de electrolisis. Después estas muestras se someten a espectroscopía UV para determinar su absorbancia, como por ejemplo en la figura 15, gráfica correspondiente a una reacción de electrolisis de 3 horas, tomando alícuotas cada 36 minutos.

A continuación se mostrarán reacciones electrocatalíticas en uno y dos compartimientos, con el objetivo de efectuar la electrólisis anódica de la benzoquinona. Estas reacciones se repiten a 1,2 y 3 horas en uno y dos compartimientos para observar los fenómenos de pasivación del electrodo por efecto del envenenamiento sobre su superficie.

Estas reacciones de electrólisis se llevan a cabo gracias a los agentes de transferencia, como son los electrones y los radicales hidroxilos, que actúan como oxidantes de los compuestos orgánicos, en medio ácido. Estas electrólisis se llevan a cabo en la superficie de los electrodos dopados con cerio y con bismuto, para el caso del electrodo dopado con cerio, el contaminante orgánico reacciona con el catión Ce^{4+} en la superficie del electrodo de trabajo dando origen al Ce^{3+} y para el caso del electrodo con bismuto el compuesto reacciona con Bi^{5+} y se produce Bi^{3+} [47].

El electrodo dopado con Ce tiene la característica de acumular oxígeno, esto le permite tener la capacidad de oxidar el monóxido de carbono que se deposita sobre la superficie y evitar que se pasive el electrodo, razón por la cual presenta una actividad catalítica considerable.

6.6 DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Ce/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALITICA DE UN COMPARTIMIENTO

Todas las reacciones en las celdas electrocatalíticas de uno y dos compartimientos fueron hechas con el mismo electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti. Después de cada reacción este electrodo se lavaba con agua destilada y se sometía a una limpieza electroquímica, que consiste en tomar curvas voltamperométricas al electrodo de trabajo en una solución de H₂SO₄ 0,5 M.

En la figura 15 se realiza el seguimiento espectrofotométrico de una electrólisis de tres horas de duración, con el electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti y tomando alícuotas cada 36 minutos en la celda electrocatalítica de un compartimiento. En el minuto 36 se observa un desplazamiento importante del pico de absorbancia con respecto a la banda denominada benzoquinona patrón, el porcentaje de degradación es considerable porque fue de 40,54%. En el minuto 72 tuvo un valor aparente de 0%, debido a la presencia de algún intermediario de la oxidación de la benzoquinona que absorbe a la misma longitud de onda y que su valor de absorbancia fue el mismo de la muestra denominada benzoquinona patrón, que es de 0,53. A partir del minuto 108 siguen disminuyendo los valores de absorbancia, demostrando que hay degradación del contaminante hasta el final de la reacción, obteniendo a las tres horas un 74,71 %.

En esta celda se combinan los procesos de óxido-reducción debido a que los dos electrodos que se utilizan para llevar a cabo la reacción de electrólisis, es decir el electrodo de trabajo elaborado y el electrodo auxiliar están inmersos en la solución de benzoquinona en el mismo compartimiento.

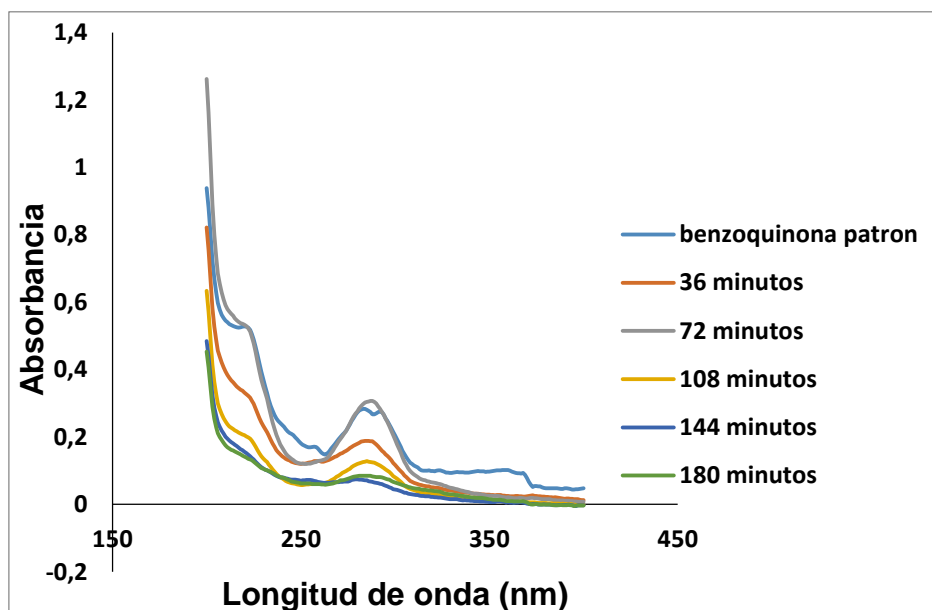


Figura 15. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10⁻³ M en H₂SO₄ 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm² durante tres horas de electrólisis sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

Tabla 3. Electrólisis de tres horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de un compartimiento a una corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

Tiempo en minutos	36	72	108	144	180
% de degradación	40,54	0	63,5	74,32	74,71

Con el fin de mostrar la disminución del rendimiento del electrodo Ce/Pt/Ti se repite el experimento anterior, pero para un tiempo de una hora de electrólisis con el mismo electrodo de trabajo. Se aprecia como en un tiempo corto ya se detecta la degradación del contaminante sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti. En esta gráfica (figura 16) se tiene una degradación mayor a los 24 minutos que a los 36 por la presencia de intermediarios que absorben en la misma región que absorbe la benzoquinona, generados en la oxidación del contaminante orgánico, y que interactúan electrocatalíticamente con el electrodo. En los demás intervalos la degradación continua, hasta obtener una degradación final de 38,5 %.

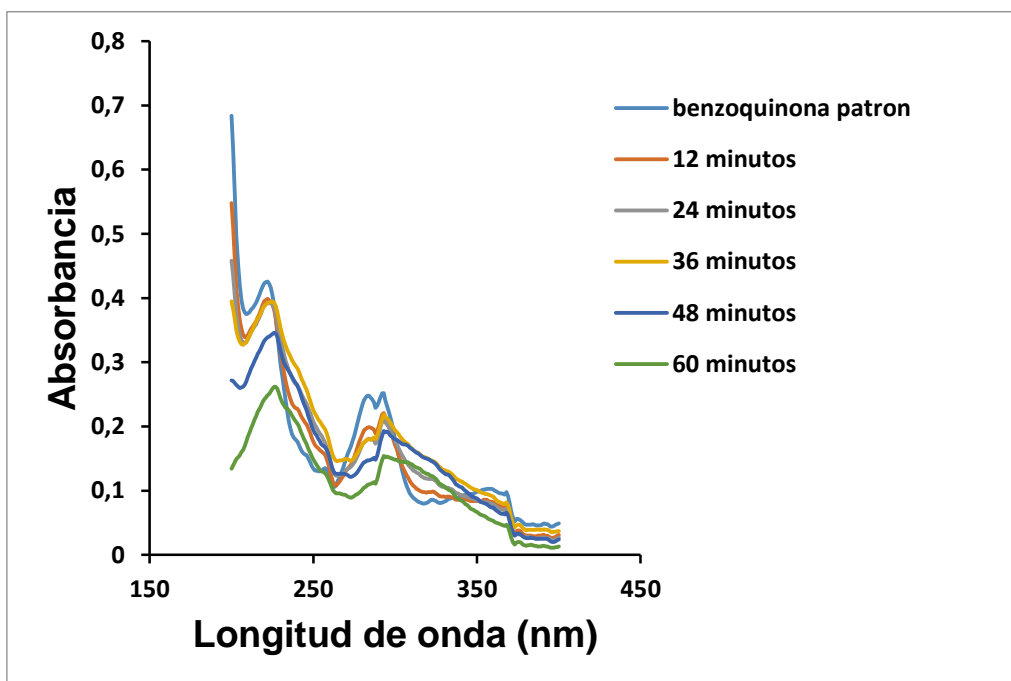


Figura 16. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante 1 hora sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti

Tabla 4. Electrólisis de una hora de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm² sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

solución	Tiempo (minutos)	% de degradación
10 ⁻³ M de benzoquinona en solución de H ₂ SO ₄ 0,5 M	12	6.34
	24	7.98
	36	7.28
	48	19.02
	60	38.5

Se observa como disminuye la actividad catalítica del electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti, debido a que el rendimiento del electrodo disminuyó porque se tienen porcentajes de degradación inferiores en relación a la gráfica anterior, como se observa en el minuto 36 de ambas reacciones, obteniéndose 7,28% para la figura 16 y 40,54% para la figura 15, por la formación posiblemente de polímeros durante las electrólisis sobre el electrocatalizador Ce/Pt/Ti, lo que causa la aparente pasivación sobre este electrodo a pesar de haber hecho una limpieza electroquímica sobre este electrodo, tomando curvas voltamperométricas durante 1 hora en una solución 0,5 M de H₂SO₄, práctica que se repetía después de las electrólisis realizadas.

6.7 DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Ce/Pt/Ti EN CELDA ELECTROCATALITICA DE DOS COMPARTIMIENTOS

A continuación se muestran las bandas de absorbancia de la degradación de la benzoquinona en una celda electrocatalítica de dos compartimientos como se muestra en la figura 17.

En la celda de dos compartimientos una membrana semipermeable separa los compartimientos anódico y catódico. En el compartimiento anódico se adiciona la benzoquinona 10^{-3} M en la cual se encuentra el electrodo de trabajo elaborado y en el compartimiento catódico se adiciona la solución de H₂SO₄ 0.5 M con el electrodo auxiliar de carbón vítreo. En el compartimiento anódico ocurre la oxidación del contaminante, que es lo que se busca para obtener una buena degradación, obteniendo productos intermedios como ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico y ácido acético (ver figura 2), mientras que en el compartimiento catódico se genera la reducción del agua, obteniéndose hidrógeno gaseoso como lo muestra la siguiente ecuación química; $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$. (16)

Es por lo anteriormente dicho que en la electrólisis de la figura 17 se obtienen mejores resultados en el porcentaje de degradación que en la electrólisis de la figura

16, porque en la celda de un compartimiento no ocurre una oxidación anódica selectiva del contaminante, debido a que las reacciones de óxido-reducción tienen lugar en el mismo lugar, no existe ninguna separación de los subproductos obtenidos, teniendo de esta manera valores de degradación más bajos por la posible interferencia de los productos intermedios de reducción de la benzoquinona, como lo son la hidroquinona, el ion fenóxido, el radical fenoxi y el anión radical semiquinona, como se muestra en las siguientes etapas de reducción de la benzoquinona.

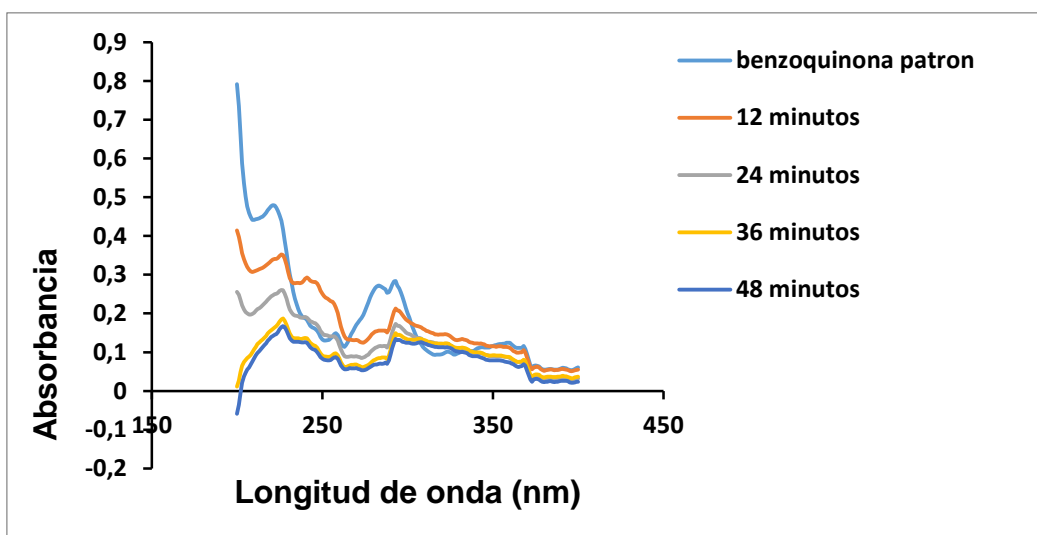
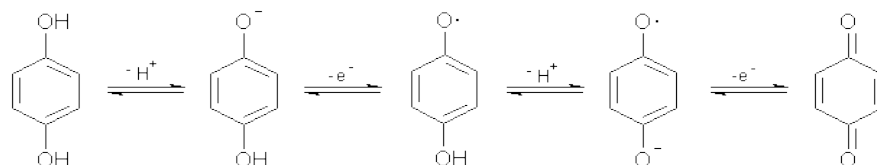


Figura 17. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante 48 minutos en una celda de dos compartimientos sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

Tabla 5. Electrólisis de 48 minutos de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo de Ce/Pt/Ti.

Tiempo en minutos	12	24	36	48
% de degradación	25,79	45,03	60,9	67,02

Al comparar la duración total de los dos experimentos (figura 18 y Figura 17), se observa una mayor degradación de la benzoquinona a las dos horas que a los 48 minutos, en el montaje de celda electrocatalítica de dos compartimientos debido a que entre más tiempo dure la electrólisis se obtiene una mayor degradación del contaminante siempre y cuando el electrodo esté funcionando correctamente, es decir que no esté afectado por la pasivación de su superficie, que provoca pérdida de la actividad electrocatalítica, generando de este modo una progresiva disminución de su oxidación anódica. Entre más tiempo se demore la electrólisis se puede obtener una mayor degradación del contaminante, debido a que a medida que avanza el tiempo, más posibilidades tienen las moléculas del contaminante orgánico de adherirse sobre la superficie del electrodo, es un proceso dinámico en el que constantemente están llegando más partículas al electrodo, aumentando el grado de recubrimiento sobre la superficie del catalizador, y al mismo tiempo se disminuye el área de desorción de hidrógeno por la ocupación de los sitios activos ocupados por la benzoquinona, estos fenómenos se explican más ampliamente en la figura 10 mediante la técnica de voltamperometría cíclica.

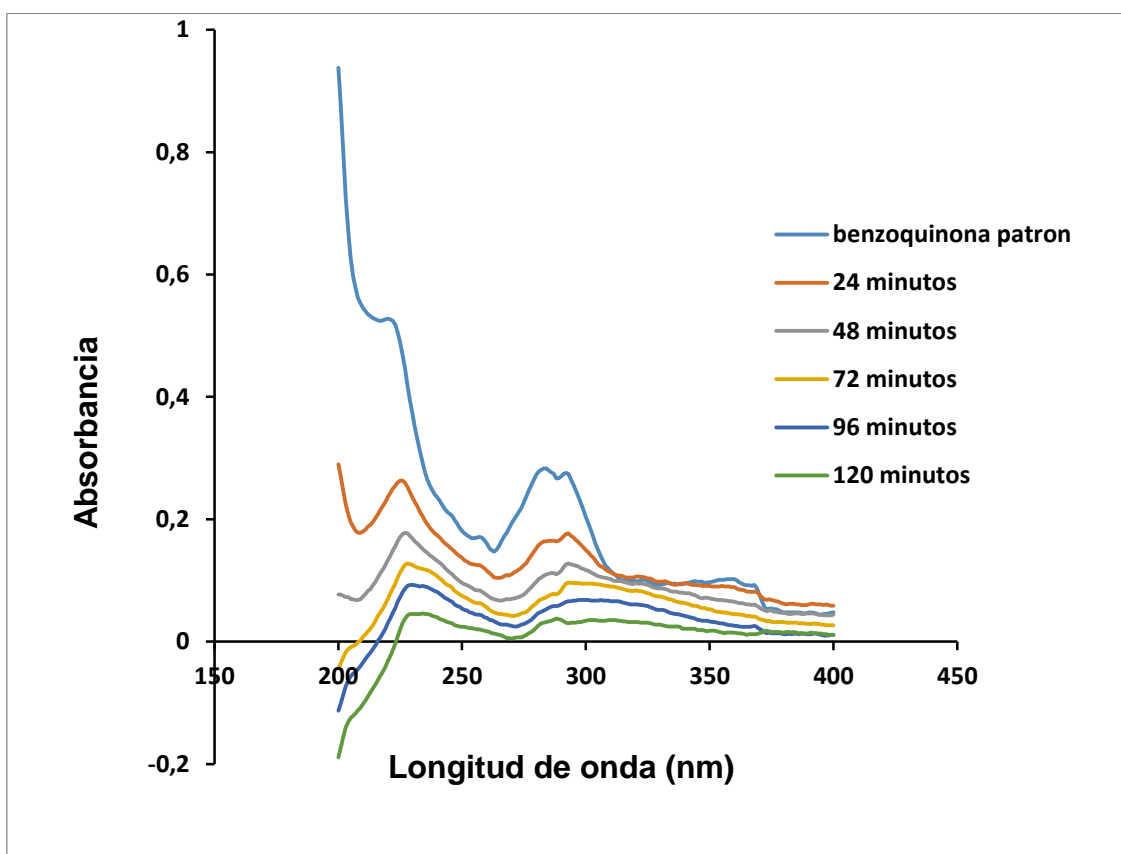


Figura 18. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante dos horas en una celda de dos compartimientos sobre el electrodo Ce/Pt/Ti.

Tabla 6. Electrólisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 sobre el electrodo Ce/Pt/Ti

Tiempo en minutos	24	48	72	96	120
% de degradacion	50.57	66.23	75.76	82.44	91.41

La Figura 19 corresponde a una electrólisis de 3 horas de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda de dos compartimientos, a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 . En esta reacción se tomaron muestras cada 36 minutos. Hasta el minuto 108 se presentaron porcentajes de degradación altos, después de este intervalo de tiempo los valores de degradación cambiaron poco hasta culminar la reacción a las tres horas, los incrementos de gradación fueron alrededor de 3 % desde el minuto 108 hasta el minuto 180, mientras que entre el minuto 36 y el minuto 72 hubo un incremento de 24,11 %, y entre el minuto 72 al minuto 108 se redujo el incremento en el porcentaje de degradación a 13,57%. Estos aumentos tan leves en el rango de tiempo 108-180, se relacionan al hecho de que sobre la superficie del catalizador se presenta una actividad catalítica intensa por las continuas reacciones electrocatalíticas entre el electrodo y los intermediarios generados por la degradación del contaminante orgánico, que posiblemente pueden ser los ácidos carboxílicos que son de difícil degradación.

Cabe señalar también que al final de esta electrólisis de la figura 19 el porcentaje de degradación disminuye respecto a la figura anterior por presentarse un descenso en el rendimiento del electrodo provocado por la pasivación que permanentemente afecta al electrodo.

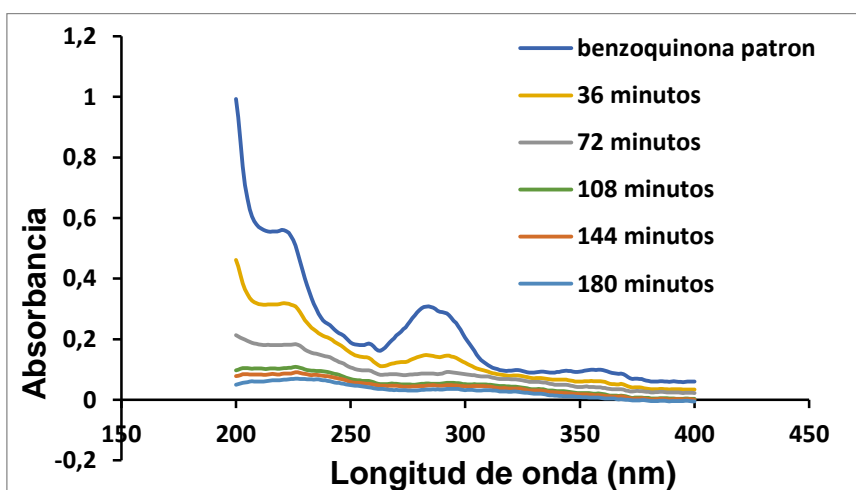


Figura 19. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante tres horas de electrólisis sobre el electrodo Ce/Pt/Ti.

Tabla 7. Electrólisis de tres horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una corriente de 15 mA/cm² sobre el electrodo Ce/Pt/Ti

Tiempo en minutos	36	72	108	144	180
% de degradación	43,39	67,5	81,07	84,107	87,67

6.8 DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Bi/Pt/Ti EN UNA CELDA DE UN COMPARTIMIENTO

Todas las reacciones que se mostrarán a continuación se llevaron a cabo sobre el mismo electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti en una celda electrocatalítica de uno y dos compartimientos con el objeto de observar la posible inactivación del catalizador durante el proceso de electrocatalisis. Este electrodo se lavaba con agua destilada y se limpiaba electroquímicamente mediante curvas voltamperométricas al igual que el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti, después de las electrólisis a las que era sometido, para luego emplearlo en la electrólisis a un tiempo mayor.

La Figura 20 corresponde a la electrólisis de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M mediante el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti en una celda de un compartimiento y un tiempo de una hora. Se tomaron muestras cada 12 minutos y se determinó el comportamiento espectrofotométrico en la región UV-Vis para estudiar la degradación de la benzoquinona. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla 8. Electrólisis de una hora de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm² mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti

Tiempo en minutos	12	24	36	48	60
% de degradación	47,23	49,55	50,80	52,76	63,63

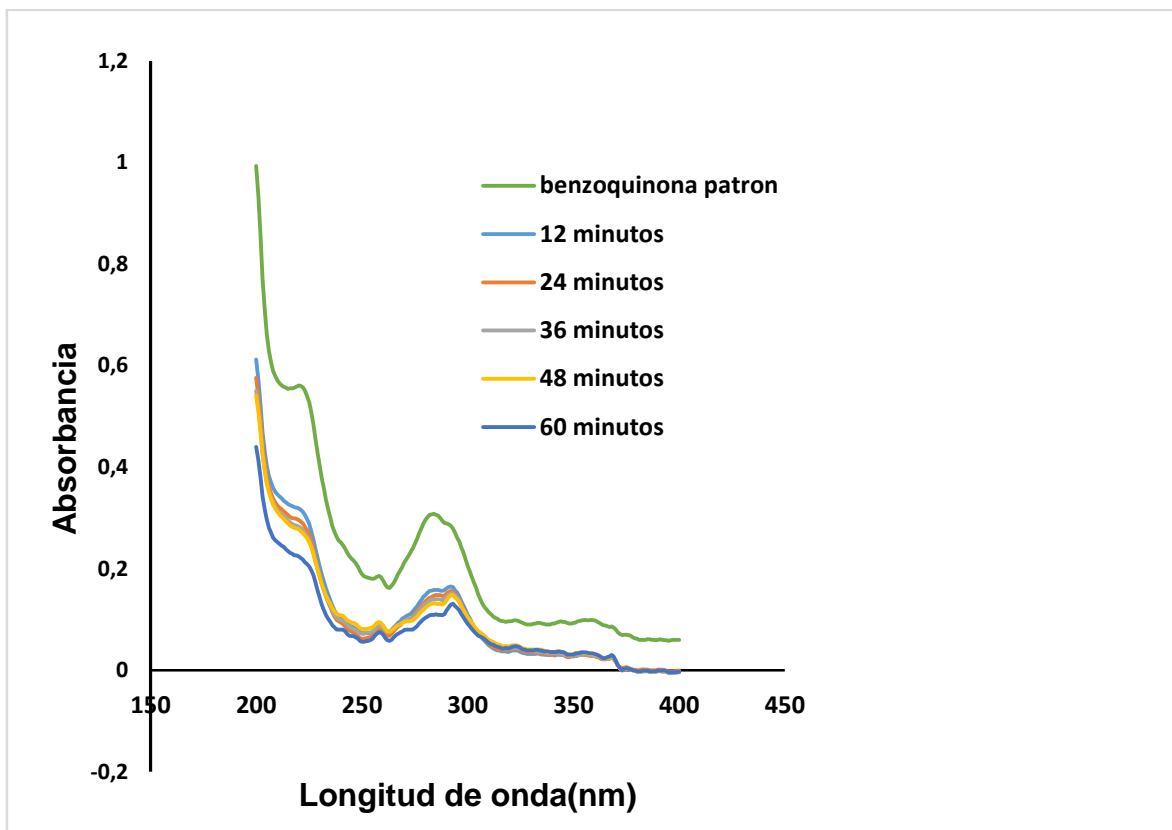


Figura 20. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante una hora de electrólisis sobre el electrodo Bi/Pt/Ti.

En la figura 21 se tiene una electrólisis de dos horas en un compartimiento. En esta reacción se toman alícuotas cada 24 minutos. De 24 minutos a 72 minutos se tienen incrementos aproximadamente del 10 % en la degradación, de 72 minutos en adelante el incremento es mínimo, se mantiene el valor de degradación estable, cambia de 50,89 % a 52,87 % en este último intervalo de tiempo. Hay una disminución de la actividad catalítica debido a la presencia de intermediarios que son difícilmente degradados y quizás adsorbidos sobre la superficie del electrocatalizador.

Al final la degradación es menor en la gráfica 21 que en la figura 20 porque el electrodo sufre la pasivación de su superficie al igual que ocurrió en el electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti.

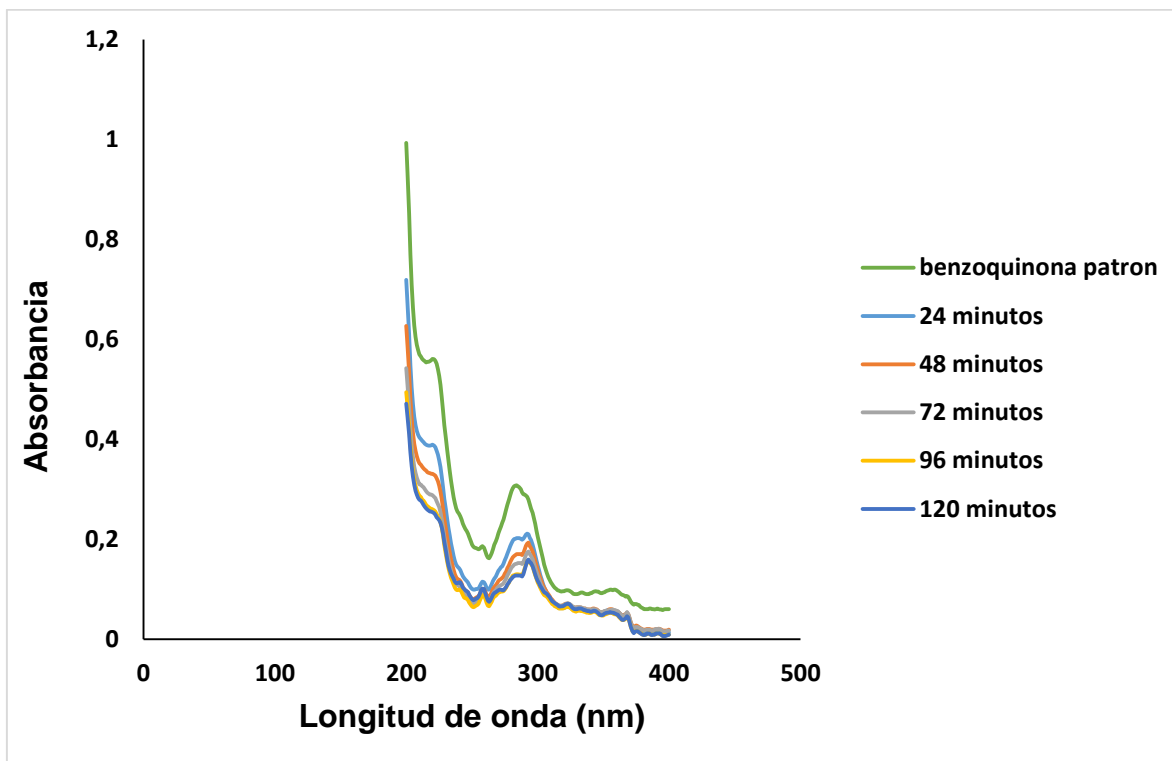


Figura 21. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante dos horas de electrólisis sobre el electrodo Bi/Pt/Ti.

En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de degradación de la benzoquinona sobre el electrodo Bi/Pt/Ti.

Tabla 9. Electrólisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de un compartimiento a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti

Tiempo en minutos	24	48	72	96	120
% de degradación	30,39	40,287	50,899	52,158	52,877

6.9 DEGRADACION DE BENZOQUINONA MEDIANTE EL ELECTROCATALIZADOR Bi/Pt/Ti EN CELDA DE DOS COMPARTIMIENTOS

La figura 22, corresponde a una hora de electrólisis en una celda electrocatalítica de dos compartimientos para el electrodo de Bi/Pt/Ti.

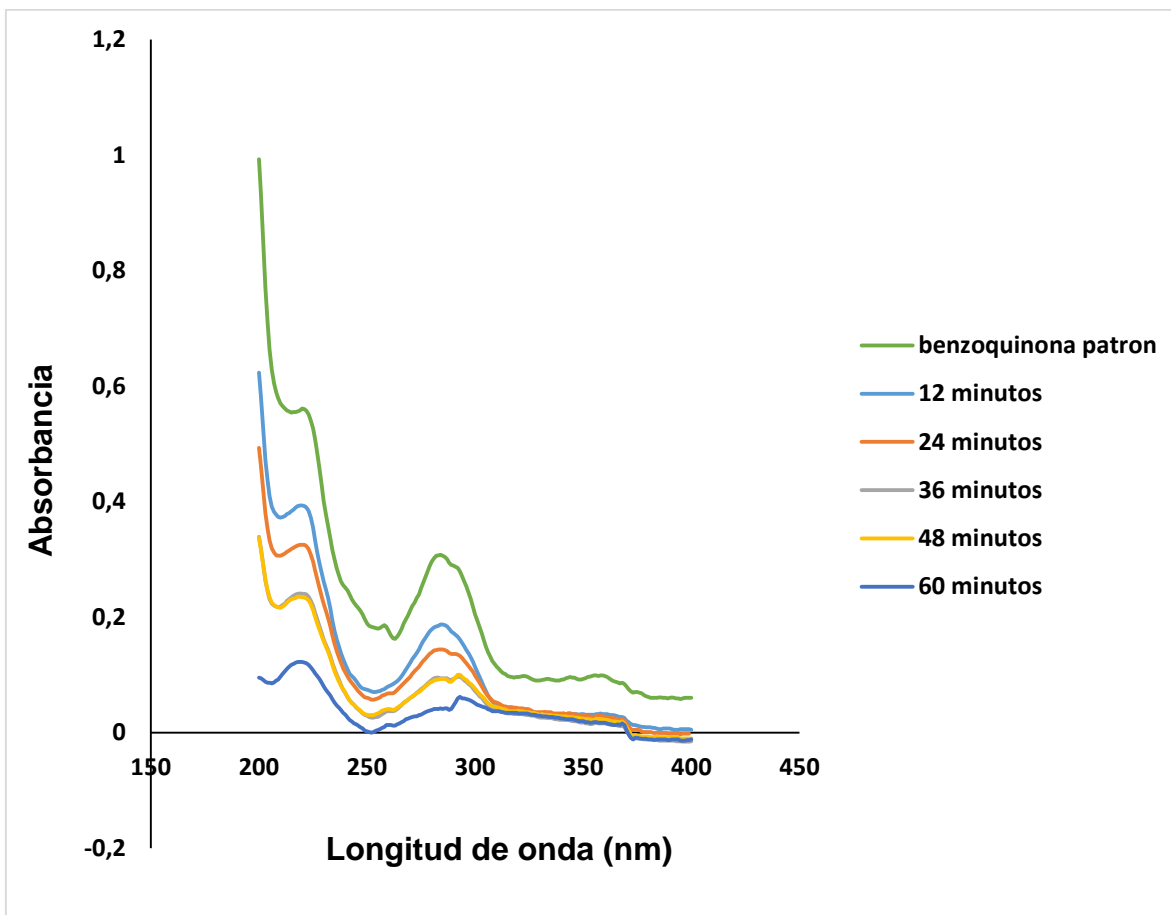


Figura 22. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 durante una hora de electrólisis sobre el electrodo Bi/Pt/Ti.

En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de degradación de la benzoquinona sobre el electrodo Bi/Pt/Ti en una celda de dos compartimientos.

Tabla 10. Electrólisis de una hora de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 15 mA/cm^2 mediante electrocatalizador Bi/Pt/Ti

Tiempo en minutos	12	24	36	48	60
% de degradación	29,85	41,54	56,65	57,71	78,05

En la figura 22 a los 12 minutos se degrada aproximadamente la tercera parte de la benzoquinona, al minuto 24 la degradación continúa pero es moderada, al minuto 36, aproximadamente a la mitad del tiempo de reacción, se ha degradado la mitad del contaminante, hasta el minuto 48 hay un aumento leve de 1,06% y al término de la reacción el porcentaje de degradación vuelve a incrementarse, obteniendo al final un 78,05 %, hay una buena y progresiva degradación sobre el electrocatalizador Bi/Pt/Ti en este experimento.

La figura 23 corresponde a una electrólisis de dos horas en dos compartimientos. En esta gráfica se observa la pasivación del electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti porque a las dos horas pierde actividad catalítica con respecto al porcentaje de degradación reportado en la figura anterior, en la cual se realiza una electrólisis de una hora y dos compartimientos y se obtienen mejores resultados a la hora que a las dos horas.

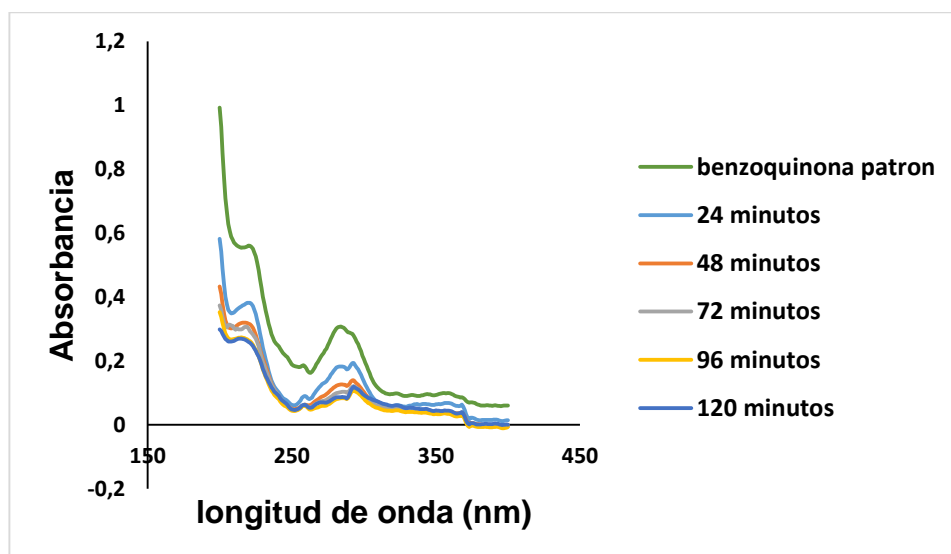


Figura 23. Degradación de 5 mL de una solución de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en celda electro catalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 30 mA durante dos horas de electrólisis sobre el electrodo Bi/Pt/Ti.

Tabla 11. Electrólisis de dos horas de duración de 5 mL de benzoquinona 10^{-3} M en H_2SO_4 0,5 M en una celda electrocatalítica de dos compartimientos a una densidad de corriente de 30 mA sobre el electrodo Bi/Pt/Ti

Tiempo en minutos	24	48	72	96	120
% de degradación	31,9	45,27	46,7	51,15	53,11

Al minuto 24 de la figura 23 se tiene una degradación significativa de 31,9%, desde el minuto 48 hasta el minuto 120 la degradación se incrementa con una escasa diferencia, del minuto 48 al minuto 72 ya ha transcurrido más de una hora de reacción y en este rango de tiempo el porcentaje de degradación está próximo al 50%, mientras en la reacción anterior a la hora ya se tenía una degradación cercana al 80%, lo que evidencia una marcada tendencia de este electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti a sufrir de pasivación en electrólisis de mayor tiempo de duración.

Los bajos incrementos en el porcentaje de degradación que se presentaron en algunos intervalos de tiempo de las reacciones de electrólisis sobre los electrodos de trabajo elaborados, pueden haberse generado por el gasto energético de reacciones como la hidrólisis del agua, que genera la evolución de oxígeno a potenciales superiores a 1.5V y también posiblemente por las interacciones electrocatalíticas entre el electrodo y los intermediarios obtenidos a partir de la oxidación de la benzoquinona.

Para poder obtener información más acertada sobre el tipo de intermediarios en la degradación de la benzoquinona serían necesarias pruebas químicas analíticas como la cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC.

6.10 COMPARACION DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO Ce/Pt/Ti y Bi/Pt/Ti

Con el propósito de saber con qué electrodo se degrada mejor el contaminante orgánico estudiado en este trabajo a unas condiciones específicas de experimento, se comparan las gráficas de absorbancia y los valores del porcentaje de degradación correspondientes a los dos electrodos elaborados en esta tesis, es decir del electrodo de Ce/Pt/Ti y del Bi/Pt/Ti de las figuras 22 y 17, pero por efectos de comparación se comparó hasta el tiempo 48 minutos de la gráfica 22.

Los resultados en la oxidación del contaminante benzoquinona para un tiempo de electrólisis de 48 minutos en una celda electrocatalítica de dos compartimientos, fueron mejores con el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti que con el electrodo Bi/Pt/Ti, debido a que el valor del pico de máxima absorbancia de la benzoquinona, que se encuentra a una longitud de onda de 220 nm, es menor en la gráfica del electrodo de Ce/Pt/Ti que en la del electrodo de Bi/Pt/Ti para un tiempo de 48 minutos, y por la ley de Beer-Lambert se sabe que la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente, que según la curva de calibración realizada que esta reportada en los anexos, a medida que la concentración de la sustancia disminuye también desciende el valor de absorbancia, si hay menos concentración hay menos cantidad de contaminante, por lo tanto se obtiene una mayor degradación del mismo en la solución electrolito.

Si se comparan los resultados obtenidos en esta gráfica (figura 23) con los resultados obtenidos para el mismo experimento pero con el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti (figura 18), es superior el porcentaje de degradación del electrodo dopado con cerio debido a que el pico de máxima absorbancia de la benzoquinona en la figura 18 se encuentra por debajo del pico del electrodo dopado con Bi. Es decir 0,045 comparado con 0,257 respectivamente, y como se mencionó anteriormente

mientras menor sea este valor mayor será la degradación del contaminante orgánico, en este caso la 1,4-benzoquinona.

El electrodo dopado con cerio tiene una mayor capacidad oxidante y una mejor actividad electrocatalítica que el bismuto como se analizó en las gráficas 7 y 8, es por ello que se obtienen resultados más favorables en la degradación del contaminante con el electrodo Ce/Pt/Ti.

El grado de recubrimiento del electrodo Bi/Pt/Ti a una concentración 10^{-3} M de benzoquinona fue de 0.29 obtenido de la gráfica 13, este valor es inferior al grado de recubrimiento del electrodo dopado con Ce para la misma concentración de benzoquinona, por lo tanto se adhieren mayor cantidad de moléculas del contaminante en la superficie del electrodo Ce/Pt/Ti, favoreciendo que haya una degradación más alta en este electrodo.

7. CONCLUSIONES

Con el electrodo Ce/Pt/Ti se obtienen porcentajes de degradación satisfactorios para la benzoquinona 10^{-3} M, debido a que tiene un coeficiente de rugosidad alto que le permite tener una área electroactiva alta.

El electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti tiene un área de oxidación significativa para las diferentes concentraciones de la benzoquinona, que le permite una buena eliminación de las sustancias orgánicas, lo que se evidencia en las curvas voltamperométricas

En la reacción en la celda electrocatalítica de un compartimiento con el electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti se obtuvo un porcentaje de degradación de 74.71% a las tres horas de electrólisis.

Los resultados en la degradación de la benzoquinona 10^{-3} M con el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti en la celda electrocatalítica de dos compartimientos para un tiempo de 2 y 3 horas de reacción fueron altos porque se obtienen porcentajes de degradación de 91.41 % y 87.68 %. El resultado de la electrodegradación a las dos horas fue de 91.45 % y una nueva reacción con el mismo electrodo de tres horas presenta una degradación de 87.68 %, lo que evidencia que el electrodo se pasiva levemente con su uso.

Para el electrodo de trabajo de Ce/Pt/Ti se evidencia un porcentaje de degradación mayor en la degradación de la benzoquinona.

Al comparar el resultado de la degradación de benzoquinona 10^{-3} M mediante el electrodo de trabajo Bi/Pt/Ti en la celda de un compartimiento con la celda de dos compartimientos en una reacción de electrolisis de una hora, se obtienen valores de 63,63 % y 78,05 % respectivamente, por lo que se puede concluir que en la celda de dos compartimientos no hay interferencias de los productos formados y se lleva a cabo una degradación de forma más sencilla.

En la electrolisis de 2 horas de benzoquinona 10^{-3} M en una celda de dos compartimientos es más eficaz para la degradación de este compuesto orgánico el electrodo de trabajo Ce/Pt/Ti que el electrodo Bi/Pt/Ti.

BIBLIOGRAFÍA

1. PUYOL, D Biodegradacion anaerobia de clorofenoles en aguas residuales. Trabajo de grado (tesis doctoral). Universidad autónoma de Madrid. Facultad de ciencias. Sección departamental de ingeniería química. Madrid junio del 2010.
2. TORRES, P. CRUZ, C. PATIÑO, P. Índices de calidad de aguas en fuentes superficiales utilizadas en la producción de aguas para consumo humano. En: Revista de ingenierías universidad de Medellín. 2009. vol.8, no.15
3. TOBON, F. LOPEZ, L. PANIAGUA, R. Contaminacion del agua por plaguicidas en una área de Antioquia. En: Revista de salud pública.2010.vol.12.pp 300-307.
4. POSADA, C. DOMINGUEZ, E. RIVERA, H. VANEGAS, R. El índice de escasez de agua ¿un indicador de crisis o una alerta para orientar la gestión del recurso hídrico?. En: Revista de ingeniería. Facultad de ingeniería Universidad de los Andes. 2005. no.22
5. DEL REAL, J. CORTEZ, R. BRAVO, R. VIVEROS, L. Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda. En: *Tecnol Ciencia Ed (IMIQ)*, 2008, Vol. 23, no. 2, p. 62-68
6. Borrás,C. Laredo,T. Mostany,J. Scharifker,B. *Electrochimica Acta*. 49 (2004). 641-648.
7. GARCIA, J. Biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada. Trabajo de grado Licenciado En Química. Pachuca de soto, hgo. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de ciencias básicas e ingenierías. Centro de investigaciones Químicas .México 2007.
8. endesa.contaminacion quimica peligros y prevención [en línea]. España: 2008. Disponible en internet : < URL : <https://twenergy.com/a/424> >
9. BARBA, L. Conceptos básicos de la contaminación del agua y parámetros de medición. Universidad del Valle. Facultad de ingenierías. Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente. Área academica de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Santiago de Cali 2002.

- 10.** DIAZ, A. RINCON, N. MARIN, J. FERNANDEZ, N. Degradacion de Fenoles Totales Mediante Reactores SBR en Aguas de Produccion Petroleras. En: Ciencia, 2005, vol.13, no.3.maracaibo.
- 11.** ÑUNGO, J. CARRIAZO, J. MORENO J., MOLINA R. Degradacion fotocatalitica del fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-cu. En: Revista de la academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales, 2011, vol.35, no.136. Bogotá.
- 12.** LOPEZ, J. OSUNA, E. RUIZ, X. SOTO, A. Usos y aplicaciones de: Alcoholes, Fenoles, Éteres, Aldehídos, Cetonas, Ácidos carboxílicos y aminas. Instituto tecnológico de los Moches, Sinaloa. Ingeniería e industrias alimentarias: 2008
- 13.** AJEEL, M. AROUA, M. DAUD, W. p-benzoquinone Anodic Degradation by Carbon Black Diamond Composite Electrodes. En: toward the next generation of air quality monitoring. Electrochemical Acta, July 2015, Vol. 169, p.46-51
- 14.** CHOW, P. HAMID, Z. CHAN, K. INAYAT, H. Lineage-related cytotoxicity and clonogenic profile of 1,4-benzoquinone-exposed hematopoietic stem and progenitor cells. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 284, issue 1, 1 Abril 2015.p. 8-15
- 15.** ECURED CONOCIMIENTO CON TODOS Y PARA TODOS. joven club de computacion [en línea].Cuba: disponible en internet : < URL : <http://www.ecured.cu/index.php/quinona>
- 16.** DAQING, G. Aqueous photochemistry of 1, 4-benzoquinones and their possible role in the photochemistry of natural organic matter. in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. University of Maryland. college park, 2005.
- 17.** JANET, J. BARON, G. Estudio de la degradación de la benzoquinona sobre diferentes electrocatalizadores. Proyecto especial de grado (tesis de grado). Universidad Simón Bolívar. Decanato de estudios profesionales. Coordinación de Licenciatura en Química. Sartenejas, julio 2005.
- 18.** Ibid.,p. 13

- 19.** MUKHERJEE, S. KUMAR, S. MISRA, A. FAN, M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. Chemical Engineering journal. Vol. 129, issues 1-3.1 (May 2007).p. 133-142
- 20.** SOTELO, J. OVEJERO, G. DELGADO, J. MARTINEZ, I. Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción-regeneración en carbón activado. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, España.
- 21.** VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands . En: Sci Total Environ. 2007. no. 1-3,Vol.380, p. 48-65.
- 22.** WU, S. WALLACE, S. BRIX, H. KUSCHK, P. KIRUI, W. MASI, F. DONG, R. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. En: Environmental pollution. June 2015. Vol. 201, p. 107-120.
- 23.** RIBEIRO, A. NUNES, O. PEREIRA, M. SILVA, A. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. En: Environment international. February 2015. Vol. 75, p. 33-51
- 24.** ARAUJO, D. SAEZ, C. MARTINEZ, C. CAÑIZARES, P. RODRIGO, M. Influence of mediated processes on the removal of Rhodamine with conductive-diamond electrochemical oxidation. En: Environmental. May 2015. Vol. 166-167, p. 454-459
- 25.** VARGAS, A. Electrogenación del reactivo de Fentón para el tratamiento de aguas residuales. Trabajo de grado Maestría en Ingeniería Ambiental-agua. México: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, 2007. 2p.
- 26.** SCHENONE, A. CONTE, L. BOTTA, M. ALFANO, O. Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). En: Journal of Environmental Management. May 2015. Vol. 155, p. 177-183
- 27.** YASMINA, M. MOURAD, K. MOHAMMED, S. KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. En: Energy Procedia. 2014. Vol.50, p.559-566

- 28.** VANTE, A. Electroquímica y electrocatálisis. Buenos Aires: Materiales, aspectos fundamentales y aplicación. 1ª Edición. Vol 1a. 2002. 18,19,274,275 p.
- 29.** GARCIA, M. Electrocatalizadores a base de Platino, Cobalto y Niquel preparados por Aleado Mecanico y CVD para la reaccion de reduccion de oxigeno. Trabajo de grado Doctorado en ciencias en Metalurgia y Materiales. Mexico: Instituto Politecnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniria Quimica e Industrias Extractivas 2007. 5, 6p.
- 30.** FERREIRA, M. PINTO, M. NEVES, I. FONSECA, A. SOARES, O. ORFAO, J. PEREIRA, M. FIGUEIREDO, J. PARPOT, P. Electrochemical oxidation of aniline at mono and bimetallic electrocatalysts supported on carbon nanotubes. En: Chemical Engineering Journal. 15 January 2015. Vol.260, p.309-315
- 31.** COMNINEIIS, C. CHEN, G. Electrochemistry for the Environment: Importance of Electrode Material in the Electrochemichal Treatment of Wastewater Containig Organic Pollutants. New York: 30,34 p. ISBN 978-0-387-36922-8 e-ISBN 978-0-387-68318-8
- 32.** BLANCO, A. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada aplicados a la recuperación de aguas contaminadas con el colorante azoico direct yellow -4. Trabajo de grado master oficial. Barcelona: universidad de Barcelona, 18 de junio del 2012.
- 33.** PEÑA, W. Oxidación electrocatalítica de compuestos organoclorados sobre electrocatalizadores platinados dopados. Trabajo de grado Magíster en Ciencias Química. Popayán: Universidad del Cauca, 2013.
- 34.** VILLARD, J. Síntesis y caracterización voltamperométrica de electrodos platinados dopados con cerio, empleados para la degradación de 4-clorofenol.En: Revista Ciencia en Desarrollo. Diciembre de 2013, no. 2.Vol.4, p. 49-61
- 35.** RUALES, A. Electro oxidación catalítica del 2,4-diclorofenol empleando electrodos de titanio platinizados dopados con plomo.
- 36.** MUÑOS, C. GARCIA, L. Estudio de la degradacion del contaminante diclorofenoxiacetico en su forma de sal dimetilamina mediante la aplicación de un

sistema electrocatalítico. Trabajo de grado ingeniero ambiental. Popayan: Universidad del Cauca, 2015.

37. ALI, I.KIM, S.KIM, J. Anodization Of bismuth doped TiO₂ Nanotubes composite for photocatalytic degradation of phenol in visible light. En: Catalysis today. 15 March 2017.Vol.282, p.31-37

38. VÖLKER, E. Electrodo modificados y sus aplicaciones en electrocatálisis. Trabajo de grado Doctorado en en el área Química inorgánica, Química Analítica y Química Física. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, 2013. 26-27 p.

39. LEON, C. Estandarización y validación de una técnica para medición de la demanda bioquímica de oxígeno por el método respirométrico y la demanda química de oxígeno por el método colorimétrico. Trabajo de grado Tecnólogo Químico. Pereira : Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Tecnología Química. Programa de Tecnología Química, 2009. 26,27 p.

40. COLOMBIA. MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL, MINISTERIO DE DESARROLLO, AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 2115. (22, junio, 2007). Por el cual señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano. Bogotá, D.C., El ministerio, 2007. 4p.

41. Spectrum Laboratory Products, Inc. [en línea]. US: disponible en internet : < URL: <https://www.spectrumchemical.com/MSDS/TCI-B0887.pdf>

42. PEÑA. Op. cit., p. 49

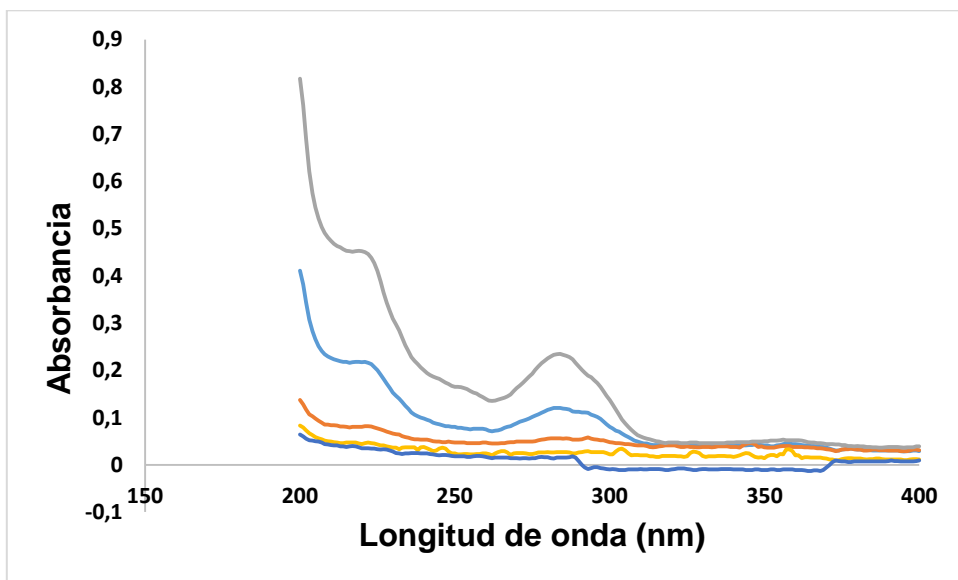
43. POZIO, A. FRANCESCO, M. CEMMI, A. CARDELLINI, F. GIORGI, L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. journal of powder sources. 2002, Vol. 105, 13-19.

44. MUÑOS. Op. cit., p. 46

45. PEÑA. Op. cit., p. 104

- 46.** EZERSKIS, Z. JUSYS, Z. Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography–mass spectrometry. *Pure Appl. Chem.* 2001, Vol. 73, 1929–1940.
- 47.** BAGOTSKY, C. *Fundamentals of electrochemistry*. Second Edition, John Wiley & Sons editions, Russia, 2006.

ANEXO A



Gráfica1. Curva de calibración de Espectros de soluciones de diferentes concentraciones molares de benzoquinona, con las siguientes equivalencias; la curva de color gris corresponde a una concentración 1×10^{-4} M de benzoquinona, la azul claro 5×10^{-5} M, la marrón 1×10^{-5} M, la amarilla 5×10^{-6} M y la azul oscura 1×10^{-6} M.

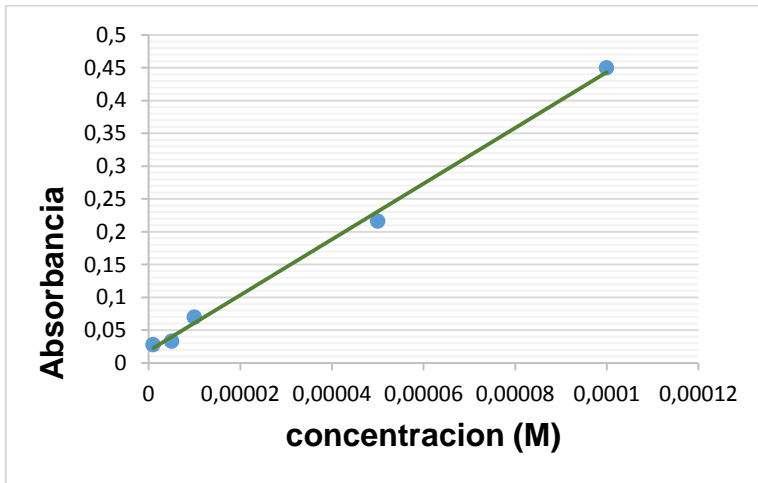
Para encontrar la concentración final y el porcentaje de degradación del contaminante al término de las electrolisis se elaboran dos gráficas. La primera de ellas contiene los espectros de absorbancia de distintas concentraciones de benzoquinona, a medida que la concentración disminuye también desciende el valor de absorbancia como se observa en la gráfica anterior de la curva de calibración.

Posteriormente se construye un nuevo gráfico de absorbancia vs concentración a una longitud de onda de 220 nm (valor en el que se presenta el pico máximo de absorbancia de la benzoquinona) con los datos de la figura anterior y se obtiene una recta, cuya ecuación permite encontrar la concentración final del contaminante cuando termina la reacción. La fórmula que se obtuvo fue la siguiente;

$$Y = 4249,3X + 0,0183.$$

Se despeja X de la fórmula anterior y este valor se multiplica por 10, que corresponde al factor de dilución en el que se trabajaron las reacciones, porque en todas las electrolisis realizadas se diluyen 0,5 mL de benzoquinona en 5 mL de H_2SO_4 . Se obtiene de nuevo otra fórmula;

$C_{final} = F * \left(\frac{Y - 0,0183}{4249,3} \right)$, donde F es el factor de dilución y corresponde a 10, Y es el valor de absorbancia al final de la reacción y C_{final} es la concentración al final de la electrolisis.



Grafica de varias concentraciones molares de benzoquinona vs la absorbancia respectiva a una longitud de onda de 220 nm.

Teniendo el dato de C_{final} es posible conocer el porcentaje de degradación del contaminante con;

$\frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} * 100 = \% \text{ Degradación}$, $C_{inicial}$ es la concentración de benzoquinona con la que se realizaron todas las electrolisis que fue de 10^{-3} M.