

**ELECTROOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2,4-DICLOROFENOL EMPLEANDO
ELECTRODOS DE TITANIO PLATINIZADOS DOPADOS CON PLOMO.**

MARÍA ALEJANDRA RUALES LÓPEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2014**

**ELECTROOXIDACIÓN CATALÍTICA DEL 2,4-DICLOROFENOL EMPLEANDO
ELECTRODOS DE TITANIO PLATINIZADOS DOPADOS CON PLOMO.**

MARÍA ALEJANDRA RUALES LÓPEZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director:

Ph.D. JOHNNY VILARD GUTIÉRREZ

Grupo de Investigación CATÁLISIS

Departamento de Química

Universidad del Cauca

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2014

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por guiar mi camino, darme sabiduría y fortaleza para llevar a cabo este trabajo. A mis padres, Nidia Eloisa López por su gran apoyo, dedicación y amor; a Pedro Antonio Ruales por sus enseñanzas basadas en la responsabilidad y a mi hermana Angélica Lucia Ruales por su compañía y apoyo incondicional.

Gracias a la Universidad del Cauca, al departamento de Química y al grupo de investigación en Catálisis; en especial al profesor Johnny Vilard Gutierrez por confiar en mí y permitirme realizar este trabajo; a Farid Peña por su gran aporte y enseñanzas; a Luis Alfonso Vargas y Alfonso Ramírez porque además de una formación como profesional dejan en mí una formación como ser humano, en donde lo importante es amar lo que se hace.

A mis amigos por su grata compañía y por las risas compartidas, porque sin ellos no hubiese sido igual este recorrido universitario.

CONTENIDO	Pag.
1. RESUMEN	12
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
3. JUSTIFICACIÓN	14
4. OBJETIVOS	15
4.1 Objetivo general	15
4.2 Objetivos específicos	15
5. MARCO TEÓRICO	16
5.1 Compuestos Organoclorados	16
5.2 Tratamientos de eliminación de contaminantes orgánicos	17
5.2.1 Métodos no destructivos	18
5.2.2 Métodos destructivos	19
5.3 Oxidación electrocatalítica	21
5.4 Electrocatalizadores	25
5.5 Métodos de análisis de electrocatalizadores	29
5.5.1 Voltamperometría cíclica	29
5.5.2 Espectroscopia de emisión fotoeléctrica de rayos X	30
5.5.3 Difracción de rayos X	31
5.5.4 Método termogravimétrico	32
5.5.5 Microscopia electrónica de barrido	33
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	34
6.1 Elaboración de electrocatalizadores	34
6.2 Caracterización de los electrocatalizadores a través de curvas voltamperométricas	37
6.2.1 Área superficial	37
6.2.2 Isotermas de adsorción	39
6.2.3 Potencial estacionario	39
6.2.4 Energía aparente de activación	40
6.3 Difracción de rayos X	41
6.4 Electrooxidación del 2,4-diclorofenol	41

6.5	Cuantificación de la degradación del 2,4-diclorofenol	41
6.5.1	Análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible	41
6.5.2	Análisis por cromatografía líquida de alta resolución	42
7.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
7.1	Síntesis de electrocatalizadores	43
7.2	Comparación de métodos de síntesis de electrodos	50
7.3	Caracterización del electrodo	54
7.3.1	Área superficial	54
7.3.2	Isotermas de adsorción	54
7.3.3	Potencial estacionario	57
7.3.4	Energía aparente de activación	58
7.4	Difracción de rayos X	58
7.5	Electrooxidación del compuesto orgánico	61
7.6	Cuantificación de la degradación del 2,4-diclorofenol	64
7.6.1	Análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible	64
7.6.2	Análisis por cromatografía líquida de alta resolución	68
8.	CONCLUSIONES	75
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ejemplos de electrocatalizadores reportados en la literatura	29
Tabla 2. Parámetros establecidos para la elaboración de los electrodos siguiendo el primer método de síntesis	35
Tabla 3. Parámetros establecidos para la elaboración de los electrodos siguiendo el segundo método de síntesis	36
Tabla 4. Cálculos obtenidos de área superficial de los electrodos de Pb/Pt/Ti siguiendo los diferentes métodos de síntesis	54
Tabla 5. Valores obtenidos de θ para el electrodo Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb	56
Tabla 6. Absorbancias de la curva de calibración a una longitud de onda de 210nm	66
Tabla 7. Porcentaje de degradación cada hora de la electrolisis	67
Tabla 8. Tiempos de retención de los diferentes patrones utilizados en la cromatografía líquida de alta resolución	69

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Ley de Einstein	31
Ecuación 2. La energía cinética de la partícula en el instante en que incide sobre el material en la espectroscopia de rayos X	31
Ecuación 3. Cantidad de carga requerida para la desorción de hidrogeno	37
Ecuación 4. Cantidad de hidrógeno adsorbido (eq-g) en la superficie	38
Ecuación 5. Área superficial del electrodo	38
Ecuación 6. Fracción del electrodo recubierta con el compuesto orgánico	39
Ecuación 7. Potencial de estado estacionario	39
Ecuación 8. Energía aparente de activación	40
Ecuación 9. Logaritmo natural de la energía aparente de activación	40
Ecuación 10. Transmitancia	65
Ecuación 11. Relación de Absorbancia y transmitancia	65
Ecuación 12. Absorbancia	65

LISTA DE GRAFICAS

Pág.

Gráfica 1. Curva voltamperométrica según la literatura del electrodo de Pt/Ti a una velocidad de barrido de 20mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄	44
Gráfica 2. Curvas voltamperométricas tomadas cada hora después de la electrodeposición a una velocidad de barrido de 20mV/s del electrodo de Pb/Pt/Ti	45
Gráfica 3. Voltamperogramas de los electrodos de Pt/Ti sintetizados siguiendo los métodos de activación a una velocidad de barrido de 50 mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄	47
Gráfica 4. Curvas voltamperométricas a una velocidad de 50mV/s de la sexta hora de electrodeposición del platino y su posterior dopaje con plomo por 1 segundo	50
Gráfica 5. Curvas voltamperométricas a una velocidad de barrido de 50mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄ de los electrodos de Pb/Pt/Ti siguiendo el primer método de síntesis	51
Gráfica 6. Curvas voltamperométricas a una velocidad de barrido de 50mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄ de los electrodos de Pb/Pt/Ti siguiendo el segundo método de síntesis	52
Gráfica 7. Curvas voltamperométricas a una velocidad de barrido de 50mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄ de los electrodos de Pb/Pt/Ti siguiendo los métodos de síntesis	53
Gráfica 8. Isotermas de adsorción del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb a una velocidad de barrido de 20mV/s en 0.5M de H ₂ SO ₄	55
Gráfica 9. Fracción del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb recubierta con el compuesto orgánico a diferentes concentraciones del 2,4-diclorofenol	57
Gráfica 10 a. Difractograma del electrodo de Pb/Pt/Ti utilizando una concentración de 1.25*10 ⁻² M de hexacloroplatinato de potasio y 4.6*10 ⁻⁴ M de acetato de plomo. b. Difractograma reportado por el programa computacional DRX search match	59
Gráfica 11. a. Difractograma del al electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb. b. Difractograma reportado por el programa computacional DRX search match	60
Grafica 12. Porcentaje de degradación del 2,4-diclorofenol cada hora de electrolisis	67
Gráfica 13. Cromatograma obtenido en la primera hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb	70

Gráfica 14. Cromatograma obtenido en la octava hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb 71

Gráfica 15. Cromatograma obtenido en la octava hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb 72

Gráfica 16. Cromatograma obtenido a la hora 24 de la electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb 73

LISTA DE ESQUEMAS

Pág.

Esquema 1. Reacción de cloración de compuestos orgánicos en medio acuoso	16
Esquema 2. Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos. a. Mecanismo directo. b. Mecanismo indirecto	22
Esquema 3. Resumen de la metodología planteada para la elaboración de los electrocatalizadores	46
Esquema 4. Reacción de oxidación del 2,4-diclorofenol	63

LISTA DE ACRONIMOS

°C	Grado Celsius
ADN	ácido desoxirribonucleico
cm²	Centímetros cuadrados
Ec.	Ecuación
g	gramos
h	horas
J	julios
ppm	partes por millón
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
OH·	Radical hidroxilo
mm	milímetros
mA	miliamperios
V	voltios
mV	milivoltios
s	segundos
M	molar
mL	mililitros
nm	nanómetro
e⁻	electrones
E°	Potencial
Eq-g	Equivalente gramo
C	Coulomb
KJ	Kilojulios
DRX	Difracción de rayos X
m	Minutos

1. RESUMEN.

Los compuestos organoclorados son sustancias recalcitrantes y altamente tóxicas, que se pueden encontrar en algunos efluentes acuáticos. Existen diferentes técnicas para la eliminación de estos contaminantes, como es el caso de la extracción con solventes, carbón activado, electrocoagulación, degradación biológica, etc; obteniéndose bajos resultados de degradación y altos costos en los diferentes tratamientos. Actualmente se plantea el uso de los métodos de oxidación avanzada como la electrocatálisis, en donde se han reportado mejores resultados de degradación, disminución en los costos, menor tiempo de reacción y la obtención de productos de menor toxicidad.

En este trabajo se plantea la síntesis de electrodos de titanio platinizados dopados con plomo por medio del método de electrodeposición, para la eliminación o remoción parcial del 2,4-diclorofenol. Se caracterizó los electrodos mediante curvas voltamperométricas utilizando un potencióstato – galvanostato y se realizaron diferentes electrolisis con los electrodos de Pb/Pt/Ti, para su posterior análisis de los productos de degradación por medio de la espectroscopia de ultravioleta-visible y la cromatografía líquida de alta resolución.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los contaminantes organoclorados están presentes en los diferentes efluentes acuosos por el vertimiento indiscriminado de residuos industriales de los diferentes procesos que se llevan a cabo para la obtención de productos como los herbicidas, plaguicidas, detergentes, etc y su uso. Estos compuestos pueden desembocar a fuentes hídricas destinadas a consumo humano, consumo animal, riegos agrícolas y procesos industriales. Por lo anterior se ven afectados no solo los seres humanos sino que se provoca un gran impacto ambiental con consecuencias catastróficas a largo plazo, debido a la toxicidad de estos compuestos orgánicos.

Por lo anterior la eliminación de este tipo de contaminantes como es el caso del 2,4-diclorofenol de efluentes acuosos es un tema relevante en la actualidad, por lo que se busca la optimización de diferentes métodos para aumentar los porcentajes de degradación de estos compuestos tóxicos y así evitar los posibles efectos que se puedan tener al no tratar estas fuentes hídricas.

3. JUSTIFICACIÓN.

En los últimos años se ha aumentado la producción industrial y como consecuencia existe una mayor cantidad de residuos tóxicos; según la literatura, el 22% del agua disponible mundialmente se invierte en la industria, y se producen aproximadamente de 300 a 500 millones de toneladas de residuos tóxicos, los cuales podrían contener metales pesados, solventes y otros desechos industriales que se acumulan en los cuerpos de agua. [1]

Un ejemplo de estos compuestos tóxicos son los clorofenoles que se pueden obtener de la purificación de aguas en los acueductos y en los residuos de las grandes industrias de pesticidas, tintes, fármacos, preservadores de madera, etc. Estos contaminantes son nocivos para el medio ambiente por su poca biodegradabilidad y alta toxicidad, llegando a ser letales.

Existen diferentes normas ambientales en Colombia que rigen a las industrias que generan residuos tóxicos como los clorofenoles, sin embargo estos son desechados en efluentes acuosos sin ningún tratamiento previo ni control. Ante esto se han implementado algunas técnicas para la remoción de los compuestos recalcitrantes, obteniéndose aguas más limpias y posiblemente la reutilización de las mismas. Uno de los métodos más vanguardistas y utilizados actualmente es la electrocatálisis, con el que se ha obtenido muy buenos resultados en la degradación de compuestos organoclorados.

El 2,4-diclorofenol es uno de los compuestos tóxicos más utilizados en la industria, por lo que se plantea el uso de la electrocatálisis como método para su eliminación de efluentes acuosos, además de una posible disminución en el tiempo de reacción y costos. Todo esto se puede lograr utilizando electrocatalizadores modificados como es el caso de los electrodos de titanio platinizados dopados con plomo, que actuarían como sitios para la adsorción de los reactivos y su posterior oxidación.

4. OBJETIVOS.

4.1 OBJETIVO GENERAL.

Evaluar la actividad de los electrocatalizadores de titanio recubiertos con platino dopados con plomo en la electrooxidación del 2,4-diclorofenol.

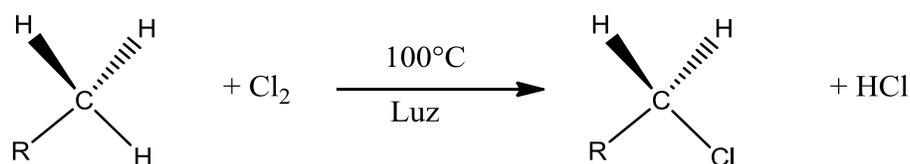
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Establecer los parámetros para la síntesis de electrodos de titanio recubiertos con platino dopados con plomo para lograr la electrooxidación del 2,4-diclorofenol.
- Evaluar la actividad catalítica de los electrodos de titanio platinizados con los electrodos elaborados de titanio platinizado dopado con plomo.
- Caracterizar los electrocatalizadores sintetizados empleando la técnica de voltamperometría cíclica, mediante la obtención del área superficial, isothermas de adsorción, energía aparente de activación y potencial estacionario..
- Encontrar el porcentaje de degradación de la electrooxidación del 2,4-diclorofenol, utilizando electrodos Pb/Pt/Ti como electrocatalizadores.
- Aportar a la investigación científica una posible técnica para la remoción de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos provenientes de las diferentes industrias.

5. MARCO TEÓRICO.

5.1 Compuestos organoclorados.

Los compuestos organoclorados constituyen parte de la materia prima o productos intermedios de numerosas reacciones químicas utilizadas en la industria como la petroquímica, química, farmacéutica, en la fabricación de resinas sintéticas, plásticos, reveladores fotográficos, goma, desinfectantes, entre otras; además estos compuestos químicos son generados principalmente en los procesos de potabilización de aguas en acueductos a través de reacciones de cloración dando como resultado productos más tóxicos que los originales. La reacción de cloración de compuestos orgánicos en medio acuoso se describe a continuación: [2,3]



Esquema 1. Reacción de cloración de compuestos orgánicos en medio acuoso.

Estos compuestos debido a sus propiedades fisicoquímicas y su alta estabilidad estructural presentan una gran reactividad y resistencia a la degradación. La mayoría de los compuestos organoclorados son sustancias cancerígenas y causan efectos sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de muchas otras afecciones. [1,4]

Por lo anterior se define a estos compuestos como contaminantes tóxicos y persistentes, los cuales se pueden encontrar en diferentes fuentes: de agua (mar, manantiales, lluvia, subterránea), sedimentos, organismos vivos (algas, moluscos, peces, aves) y fluidos biológicos (orina y plasma humanos).[5]

En la actualidad, Colombia posee leyes específicas en la constitución política para la prevención de catástrofes medio ambientales, basándose en la convención de las

Naciones Unidas en Estocolmo en el año 1972, en donde se trataron diferentes temas relacionados a la problemática ambiental a nivel mundial, como es el caso de la contaminación de los diferentes efluentes acuosos por vertimiento indiscriminado de residuos industriales. [6]

Estos compuestos organoclorados presentan actividad toxica para los seres vivos a concentraciones mayores de 1ppm, según el decreto 1594 del 26 de junio de 1984 de la ley 2811 de 1974 que establece los usos del agua y residuos líquidos de la normativa Colombiana [7] Y en particular el 2,4-diclorofenol, el cual tiene una producción anual de aproximadamente 40 mil toneladas, ya que es utilizado principalmente en la preparación de diferentes herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Este compuesto orgánico según la literatura puede causar en los seres vivos diferentes alteraciones como:

- Mutagénesis: Alteración del ADN o de los cromosomas.
- Teratogénesis: Malformaciones en el embrión.
- Alteraciones metabólicas.
- Alteraciones reproductivas.
- Hiperpigmentación de la piel.
- Irritación ocular y quemaduras.
- Riesgo de contraer cáncer.
- Letal a concentraciones mayores a 100 ppm [8]

Por lo anterior se está controlando el uso en procesos industriales de los compuestos organoclorados, como es el caso del 2,4-diclorofenol; además de establecer algunos tratamientos para la descontaminación de efluentes acuosos donde se encuentran presentes estos contaminantes orgánicos.

5.2 Tratamientos de eliminación de contaminantes orgánicos.

La eliminación de este tipo de contaminantes orgánicos de efluentes acuosas es un tema muy relevante en la actualidad, por lo que se busca la optimización de diferentes métodos

para aumentar los porcentajes de degradación de estos compuestos y así evitar los posibles efectos que se puedan tener al no tratar estas fuentes.

Actualmente existen diferentes tratamientos para lograr la descontaminación de fuentes hídricas que contengan compuestos organoclorados persistentes. Estas técnicas se pueden clasificar en dos grandes grupos dependiendo de los compuestos obtenidos finalmente:

No destructivos: Son aquellos métodos que permiten la recuperación y reutilización de compuestos orgánicos.

Destructivos: En donde las sustancias son transformadas a menos nocivas.

5.2.1 Métodos no destructivos.[8]

Dentro de los métodos no destructivos se encuentran:

- **Extracción con solventes.**

Este método no destruye el contaminante orgánico, ya que por medio de extracciones sucesivas con solventes, permite concentrarlos para su posterior uso. La principal desventaja es la naturaleza del compuesto, ya que si se tienen sustancias orgánicas recalcitrantes así sea en bajas concentraciones, se requieren grandes cantidades de solventes para su extracción. Por lo anterior se necesitan procedimientos posteriores a este método, incluyendo la separación solvente-analito, lo que aumenta el costo de esta técnica. La ventaja de este método es su eficacia en la recuperación.

- **Carbón activado.**

Las características del carbón activado, especialmente su porosidad y su gran área de superficie, permite la adsorción de grandes cantidades del contaminante. Este método tiene una gran importancia en la descontaminación de compuestos organoclorados, debido a la polaridad de su superficie (no-polar) y la fuerte atracción que existe con el

contaminante. La desventaja de este método son los desechos producidos en los vertederos y su posterior incineración.

- **Electrocoagulación.**

En esta técnica se sumerge un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro a los cuales se les aplica un determinado potencial y se controla el pH para producir flóculos capaces de adsorber los compuestos orgánicos presentes. Actualmente este método se utiliza para pequeñas concentraciones, debido a que no se han obtenido altos porcentajes de degradación, impidiendo se pueda aplicar a nivel industrial.

5.2.2 Métodos destructivos. [8]

Dentro de los métodos destructivos se encuentran:

- **Degradación biológica.**

Se lleva a cabo a través de microorganismos (bacterias y hongos) los cuales utilizan algunos de los compuestos orgánicos como fuentes de alimentación. Las desventajas de este método son los prolongados tiempos de tratamiento (meses o años), dependiendo de qué tan recalcitrante es el compuesto.

Las condiciones de vida de los microorganismos y la toxicidad de intermediarios y/o productos, pueden provocar la muerte de los microorganismos ya que en ocasiones se generan compuestos más tóxicos que los originales.

- **Radiólisis del agua.**

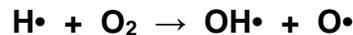
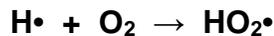
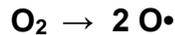
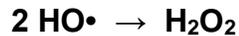
En este método se irradia una solución acuosa saturada con rayos γ , rayos X o aceleradores de haz de electrones; induciendo la formación de estados excitados y radicales libres. Estos radicales hidroxilos son los que reaccionan con los contaminantes

orgánicos provocando su descomposición. La reacción de formación de compuestos oxidantes se describe a continuación: [9]



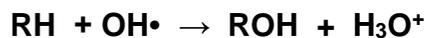
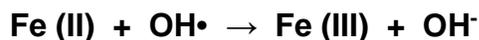
- **Sonoquímica.**

El rompimiento sonolítico de las moléculas de agua producido por el ultrasonido, generan radicales hidroxilo muy reactivos. Sin embargo, los $\text{OH}\cdot$ pueden producir algunas reacciones secundarias formando peróxido de hidrógeno o agua. Las reacciones de formación de compuestos oxidantes se describe a continuación: [8, 9]



- **Reacción de Fenton.**

Este método se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno utilizando el hierro (II) como catalizador a un pH ácido, generando radicales $\text{OH}\cdot$ y posteriormente se produce la mineralización de los compuestos orgánicos de difícil degradación. La reacción de Fenton se describe a continuación: [9]



Donde **RH** es el compuesto orgánico y **ROH** es el producto oxidado.

- **Electrocatalisis.**

Los métodos anteriores presentan diferentes tipos de falencias en cuanto a procedimiento, economía, recuperación y eficiencia en los procesos de degradación de compuestos orgánicos, por lo que se plantea el uso de la electrocatalisis, la cual es una técnica de oxidación avanzada, siendo esta uno de los métodos más vanguardistas que busca la descomposición del contaminante orgánico por medio de la oxidación anódica. La electrocatalisis son reacciones electroquímicas en las que se utilizan electrodos como catalizadores. Esta se produce a través de la formación de radicales hidroxilo en la superficie del electrocatalizador, el cual es un agente oxidante capaz de reaccionar con los compuestos orgánicos logrando la descomposición total a dióxido de carbono, agua y algunos iones inorgánicos.

A continuación se presentan las reacciones generales que ocurren en los electrodos. [9]



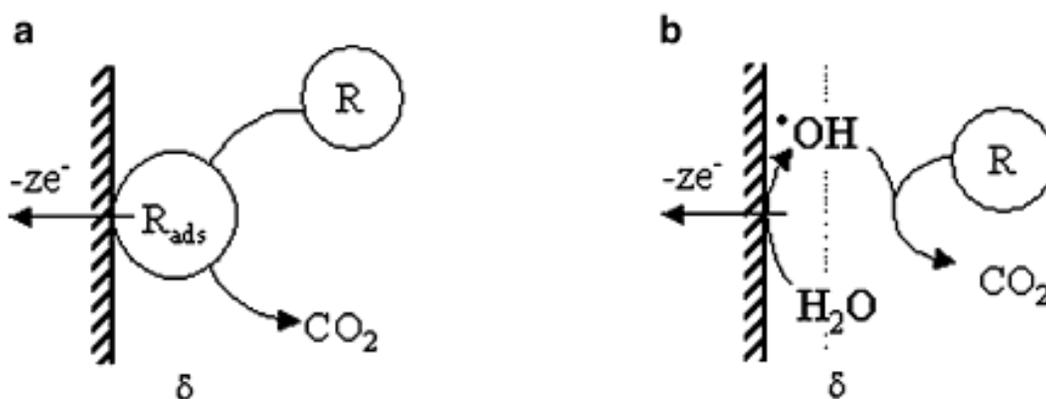
5.3 Oxidación electrocatalítica.

Los tratamientos electrocatalíticos son una alternativa para la descontaminación de efluentes acuosos, en donde su principal reacción es la electrooxidación de estos compuestos tóxicos, permitiendo un ahorro en costos y un mínimo impacto ambiental en cuanto a residuos.

Una de las tareas que afrontan los científicos es la fabricación de electrocatalizadores o electrodos modificados que cumplan ciertas características específicas como una buena acción catalítica, estabilidad electroquímica, mayor reactividad superficial, mayor selectividad a compuestos deseados y altos porcentajes de degradación. La actividad de los electrocatalizadores se consigue adicionándole dopajes a los electrodos para potencializar lo anteriormente descrito.

Actualmente se utiliza este método para optimizar la descomposición de los contaminantes recalcitrantes en fuentes acuosas, como es el caso de los clorofenoles en donde se varía la composición y método de síntesis de los electrocatalizadores, obteniendo mejores resultados en cuanto a la descomposición y obtención de productos menos nocivos. [11, 12]

La electrooxidación de contaminantes orgánicos se puede realizar de manera directa o indirecta, lo cual depende de la composición del electrodo, las condiciones de síntesis y el electrolito utilizado.



Esquema 2. Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos. a. Mecanismo directo. b. Mecanismo indirecto. [13]

En la electrólisis directa los compuestos orgánicos se adsorben en la superficie del electrodo, y posteriormente se oxidan por medio de transferencia de electrones (procesos electrónicos). El mecanismo electrónico se describe a continuación: [13]



Donde **Rad** son los reactivos adsorbidos y **Pad** son los productos adsorbidos sobre la superficie del electrodo.

Esta oxidación directa teóricamente es posible a bajos potenciales sin darse la producción de oxígeno, y la velocidad de reacción depende de la actividad electrocatalítica del

electrodo. Por lo general este mecanismo ocurre en electrodos sintetizados con metales nobles como el platino y el paladio, y metal-óxido como es el caso de los dióxidos de iridio, rutenio y titanio. La velocidad de reacción en este mecanismo tiende a disminuir por el envenenamiento del electrodo, debido a la formación de una capa polimérica en la superficie del ánodo. Esto depende de la capacidad de adsorción, la concentración y naturaleza de los compuestos orgánicos en la superficie. [13]

En la oxidación indirecta no se da el intercambio electrónico directamente, sino que esta mediado por especies electroactivas generadas en la superficie del electrodo; estas actúan como intermediarios transportando electrones entre el electrodo y los compuestos orgánicos. Estos agentes se consumen durante el proceso pero son regenerados inmediatamente en la superficie del electrodo. [13, 14, 15]

En primer lugar los reactivos se desplazan por difusión desde la solución hasta la superficie del electrocatalizador, donde las moléculas entran en contacto con el electrodo adsorbiéndose sobre los centros activos dándose la reacción de oxidación parcial del compuesto. Los productos obtenidos de la anterior reacción pueden seguirse oxidando (oxidación sucesiva), idealmente hasta compuestos de menor toxicidad que el reactivo inicial. Finalmente estos compuestos se desorben de los centros activos y vuelven a la solución. Por lo anterior se sabe que existen dos tipos de reacciones competitivas que se dan dentro de la celda de reacción; estas son la oxidación del compuesto y la producción de oxígeno.

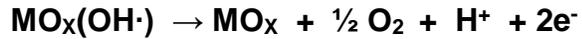
Partiendo del radical hidroxilo adsorbido en el sitio activo, se muestran a continuación las reacciones generales que se presentan en la celda de reacción, teniendo en cuenta que la formación del sitio activo se discutirá posteriormente. [13]

- Oxidación del compuesto orgánico



Donde $[\text{MO}_x(\text{OH}\cdot)]_y$ es el radical hidroxilo adsorbido en el sitio activo, **R** es el compuesto orgánico y **YMO_x** es el sitio activo.

- Producción de oxígeno



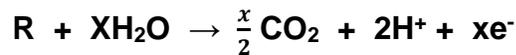
En el proceso de oxidación se puede obtener la reacción parcial o total del compuesto orgánico. Las reacciones generales se presentan a continuación:

- Oxidación Parcial: Los intermediarios obtenidos de la primera oxidación, son también adsorbidos en los centros activos del electrocatalizador, dando como resultados la oxidación de estos.



Donde **RO_x** es el compuesto orgánico oxidado.

- Oxidación Total: Como resultado de las oxidaciones sucesivas de los intermediarios, se puede llegar a formar dióxido de carbono y agua; que son los productos deseados en este tipo de procesos.



Teniendo en cuenta la producción de especies electroactivas, estos electrodos se pueden clasificar en activos y no activos dependiendo de los compuestos de síntesis.

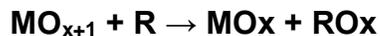
- Electrodo activo: Los radicales hidroxilos adsorbidos pueden interactuar con el ánodo formando estados de oxidación superiores, los cuales están disponibles en la superficie del electrodo.



Donde **MO_x** es el sitio activo.

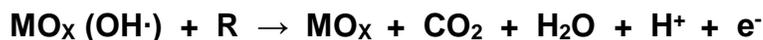


Donde MO_{x+1} compuesto con estado de oxidación superior.



La pareja redox en la superficie $\text{MO}_{x+1} / \text{MO}_x$ se llama oxígeno activo quimisorbido, que actúa como mediador en la descomposición de los compuestos orgánicos en los sitios activos.

- Electrodo No-activo: No se forman los estados de oxidación superior, solo se encuentran en la superficie radicales hidroxilos llamados oxígenos activos fisisorbidos, los cuales ayudan en la oxidación no selectiva de materia orgánica.



Algunos electrodos favorecen la producción de oxígeno, ya que tienen bajos sobrepotenciales para que se de esta reacción; como es el caso de los electrodos de carbono, grafito, IrO_2 , RuO_2 y platino. Estos ánodos tienen un comportamiento activo y se da la oxidación parcial de los compuestos orgánicos. También existen electrodos con altos sobrepotenciales de producción de oxígeno, como los electrodos de óxido de estaño dopados con antimonio, dióxido de plomo y diamante dopado con boro; los cuales tienen un comportamiento no activo y favorecen la oxidación total de los compuestos orgánicos.
[13]

5.4 Electrocatalizadores.

Los electrocatalizadores habitualmente utilizados en la industria son los metales nobles como platino, plata, osmio, iridio, entre otros, pero debido a su alto costo es necesaria la

creación de algunas alternativas como son los electrocatalizadores de titanio platinizados modificados.[10]

La estructura de algunos electrocatalizadores está dividida en tres partes, un soporte, una fase activa y un promotor o dopante. El soporte facilita la dispersión, estabilidad y morfología de la fase catalítica activa, además debe aportar una elevada área superficial, una buena distribución de tamaños de poro y una estabilidad térmica, hidrolítica y química. Estos soportes pueden ser de carbón activado, aluminio, silicio, circonio, titanio, platino, magnesio, zeolitas, etc.

La fase activa es un punto en la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula (quimisorción), catalizando la reacción química. Esta fase activa pueden ser platino, paladio, cobre, hierro, molibdeno, níquel, etc.

Y por último los dopantes son elementos que modifican las propiedades del soporte o de la fase activa. Estos se pueden clasificar en texturales, los cuales facilitan la preparación de las fases catalíticas dispersas e incrementan la estabilidad térmica; y químicos los cuales mejoran la actividad y selectividad de la fase catalítica. Estos promotores pueden ser aluminio, silicio, plomo, cerio, bismuto, fosforo, sodio, etc. [1]

Los electrodos utilizados en métodos electrocatalíticos, generalmente se encuentran recubiertos total o parcialmente por compuestos químicos como lo pueden ser metales, sales, óxidos o polímeros. La interfase de los electrocatalizadores tiene una configuración compleja y su actividad depende de la conductividad electrónica, su estabilidad a la corrosión y sus irregularidades superficiales. [16]

Existen dos tipos de electrocatalizadores:

- Los primeros están constituidos por una fase conductora modificada por especies adsorbidas (monocapa). La interfase puede constituirse como fase

conductora/adsorbato/electrolito. Generalmente se utilizan metales nobles con sus aleaciones, metales implantados y metales depositados a subpotenciales.

- Los segundos están formados por una fase conductora recubierta, en este caso la interfase la constituye el metal/óxido/electrolito.

Algunos electrodos actúan como catalizadores de las reacciones de transferencia de carga, aportando sitios para la adsorción de intermediarios y disminuyendo la energía de activación, por lo tanto aumentando la velocidad de la misma. Además proporcionan la superficie para proveer un camino energéticamente favorable para la reacción.

Por medio de la electrocatálisis se da la destrucción de sustancias orgánicas, como es en particular el caso del 2,4-diclorofenol, transformando el contaminante a compuestos de menor toxicidad, debido al alto poder oxidante de los radicales hidroxilos producidos en las etapas de reacción. Por lo tanto se da la mineralización completa o casi completa de la mayoría de las sustancias orgánicas a concentraciones mínimas.

Lo anterior se puede lograr utilizando electrocatalizadores, como los electrodos de titanio recubierto con platino dopados con plomo, que actuarían como sitio para la adsorción de los reactivos y posterior reacción de degradación. Generalmente se utilizan en métodos electrocatalíticos placas de titanio como soportes, que son láminas conductoras que manifiestan una alta conductividad eléctrica, permitiendo una electrodeposición de capas uniformes debido a su alta capacidad de adherencia.

Además se utiliza el platino que tiene una elevada capacidad para electroadsorber diferentes moléculas orgánicas, por lo tanto producen una fuerte disminución de la velocidad de la reacción de oxidación, debida a la baja capacidad de desorción que este tiene. Para poder liberar los sitios activos y mejorar la actividad electrocatalítica del ánodo, se introducen impurezas que generalmente es un segundo metal que módica las

propiedades electrónicas de los átomos superficiales del platino, debilitando el enlace del sitio activo con la molécula orgánica.

Por lo tanto el platino cataliza la reacción de oxidación mientras que el dopante ayuda a la desorción.

Con la adición del plomo como dopante, se busca influenciar las propiedades de los electrodos como la estructura cristalina y el valor de la constante cinética de transferencia de oxígeno. La estructura de la superficie del electrocatalizador se modifica incrementando el sobrepotencial de producción de oxígeno, pues estos metales poseen bandas de conducción parcialmente llenas, y los electrones de mayor energía se desplazarán fácilmente a un orbital vacío aumentando la eficiencia en la producción de moléculas oxidantes (radicales hidroxilo). Además el plomo impide la aglomeración o superposición de capas de platino en la lámina de titanio, evitando la aparición de grietas y poros en el recubrimiento debido a la forma de empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras en las que cristaliza el plomo. [13, 17]

Las investigaciones realizadas en el laboratorio de catálisis de la universidad del Cauca, permiten confirmar que este tipo de electrodos pueden degradar completamente moléculas orgánicas como el 4-clorofenol, donde se alcanzó un porcentaje de remoción de carbono orgánico total del 90% durante un periodo de reacción de 8 horas, utilizando electrodos de titanio platinizados dopados con cerio. [18]

También se encontró que con los electrodos de titanio platinizado dopado con plomo se alcanza una degradación del 80% durante un periodo de reacción de 4 horas del 2,4-diclorofenoxiacetato de sodio. [17]

En la literatura se encuentran reportados los usos de diferentes electrodos con excelentes resultados para la descomposición de contaminantes orgánicos; estos electrodos difieren en los elementos utilizados para su síntesis. La siguiente tabla muestra algunos ejemplos de los electrocatalizadores utilizados para la oxidación de compuestos orgánicos.

Tabla 1. Ejemplos de electrocatalizadores.

Electrocatalizadores	Compuesto orgánico
Electrodos de plomo modificados [19]	2,4-diclorofenol
Electrodos de platino [20]	Clorofenoles
Electrodo de carbón dopado con paladio [21]	Clorofenoles
Electrodo de diamante dopado con boro [22]	Herbicida Profam
Electrodo de titanio dopado con antimonio [23]	4-clorofenol
Electrodos de titanio platinizados dopados con plomo [17]	2,4-diclorofenoxiacético
Electrodo de titanio dopado con níquel y antimonio [24]	4-clorofenol
Electrodo de diamante dopado con boro [25]	Herbicida mecoprop
Electrodos platinizados dopados con cerio [18]	4-clorofenol

5.5 Métodos de análisis de los electrocatalizadores.

Existen diferentes métodos para la caracterización de los electrodos. A continuación se describen algunos de ellos:

5.5.1 Voltamperometría cíclica.

Este método contiene diferentes electrodos conectados a un potencióstato galvanostato, en donde se varía el potencial aplicado al sistema obteniendo una señal de excitación, aumentando linealmente en función del tiempo. Como consecuencia de esta señal se obtiene una respuesta de intensidad de corriente característica para cada sistema, por lo tanto la intensidad de corriente obtenida se registra en función del tiempo y del potencial aplicado.

En la voltamperometría cíclica, la onda de potencial tiene forma triangular, por lo tanto el potencial varía de forma cíclica, en donde primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye con una pendiente del mismo valor al original. [26, 27]

En este método se utiliza una celda con tres electrodos sumergidos en una solución que contenga el analito a estudiar y un electrolito soporte. Uno de los electrodos es el de trabajo, de menor tamaño y que tiende a ser polarizado; el segundo es un electrodo de referencia cuyo potencial es constante durante el proceso, generalmente se utilizan electrodos calomelanos saturado o de plata-cloruro de plata; por último el tercer electrodo es un electrodo auxiliar, el cual ayuda a conducir la electricidad de la fuente a la solución de trabajo.

Esta metodología permite conocer de manera directa algunos parámetros tanto del electrocatalizador como de la reacción que ocurre sobre él. Estos parámetros son el área superficial, isothermas de adsorción, energía aparente de activación y potencial estacionario; además el desprendimiento electrolítico de hidrógeno en medio ácido obtenido con esta técnica, puede ser comparado con la producción de radicales hidroxilo en la superficie del electrodo y por lo tanto con la capacidad de oxidación de la molécula.

5.5.2 Espectroscopia de emisión fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Esta técnica se basa en el análisis de los electrones emitidos por haces incidentes y se determina la potencia de este haz en función de la energía (hU) de los electrones. Se utiliza la espectroscopia de emisión fotoelectrónica de rayos X para la cuantificación e identificación de los elementos presentes en los electrodos, con excepción del hidrógeno y el helio; además permite la determinación del estado de oxidación y las especies a las que está unido.

La ionización en los sólidos está relacionada con la formación de huecos en la estructura electrónica que ejercen una acción polarizante a las partículas vecinas. Esta técnica se rige por la ley de Einstein la cual se describe a continuación:

$$h\nu = E_b + \frac{1}{2}mv^2 + w \quad (1)$$

Donde **w** relaciona la función de trabajo y se define como la energía necesaria para que el electrón salga del sólido atravesando la interfase entre el sólido y el vacío dentro del equipo, este término es una constante instrumental; **m** es la masa y **v** es la velocidad.

Midiendo la velocidad de los electrones y conociendo la frecuencia de la radiación incidente en el material se puede medir **E_b**. El término **E_b** es característicos para cada elemento y puede sufrir cambios dependiendo del entorno químico y de los estados de oxidación de las muestras. [5, 7]

5.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la difracción de rayos X se utiliza la radiación comprendida entre la frecuencia de la radiación ultravioleta y los rayos gamma. Esta radiación se produce cuando una partícula altamente energética colisiona sobre un material. La energía cinética de la partícula en el instante en que incide sobre el material se expresa de la siguiente manera:

$$T = eV = \frac{1}{2}mV^2 \quad (2)$$

Siendo **T** la energía cinética, **eV** es la carga del electrón ($e=1.602 \cdot 10^{-19}C$), la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, **m** la masa del electrón y **V** la velocidad con la que el electrón incide en la placa.

En esta técnica se utilizan tubos de rayos X, los cuales son ampollas de vidrio al vacío, compuesto por un cátodo formado por un filamento en espiral de wolframio y un ánodo, el cual es una placa metálica (muestra). La radiación emitida por un tubo de rayos X presenta un espectro formado por diferentes longitudes de onda, sin que exista ningún tipo de discontinuidad.

Este parámetro depende únicamente de la diferencia de potencial aplicado entre el ánodo y el cátodo. El espectro continuo obtenido puede explicarse a partir del efecto de las interacciones de los electrones con los núcleos de los átomos de la placa del ánodo, perdiendo gradualmente su energía inicial. Las líneas espectrales se obtienen cuando la energía de los electrones que inciden sobre la placa es muy elevada y la colisión de estos produce la expulsión de electrones de los orbitales más profundos de los átomos de la placa.

Los picos que aparecen en el espectro son característicos del material utilizado para la síntesis de las placas. Un mismo material presenta siempre las mismas líneas en el espectro a las mismas longitudes de onda, por lo tanto son características para cada electrodo. La ley de Moseley es la base del análisis de la espectroscopia con rayos X, en donde se indica que si se identifica la frecuencia o la longitud de onda de unas líneas características, se está identificando el elemento que la ha producido. Además si se mide la intensidad de la línea que corresponde a la frecuencia identificada, se puede estimar la concentración del elemento. [28]

5.5.4 Método Termogravimétrico.

En esta técnica se mide la variación del peso del electrodo al someterlo a diferentes temperaturas. Esta medición puede ser a temperatura constante, calentamiento a velocidad constante, enfriamiento y combinaciones. Generalmente se utiliza una atmósfera estática o dinámica, como es el caso de N₂, aire, Ar y CO₂. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de peso y se pueden obtener información sobre la estabilidad de la muestra en cuanto a descomposición o las posibles reacciones con otros componentes. En la termogravimetría se permite detectar procesos como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, cristalización, expansión, cambios texturales, etc. [29]

5.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La muestra generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal para conferirle carácter conductor. Posteriormente se realiza un barrido en la superficie de la muestra con un haz de electrones acelerados. Esta técnica utiliza un detector formado por electroimanes, los cuales miden la cantidad e intensidad de electrones que refleja la muestra.

Esta técnica se utiliza para tener una imagen de la textura de la superficie de la muestra en tres dimensiones. Por lo que permite la caracterización superficial de diferentes materiales, dando información específica sobre la morfología. [27]

6 SECCIÓN EXPERIMENTAL

La metodología utilizada para la electrooxidación del 2,4 diclorofenol se desarrolló en cuatro etapas que se describen a continuación:

6.1 Elaboración de electrocatalizadores.

Se elaboraron diferentes electrodos de titanio recubiertos con platino y electrodos de titanio platinizado dopados con plomo, los cuales se obtuvieron por medio de la técnica de electrodeposición.[30]

Se utilizó como electrodo de trabajo una lámina de titanio de aproximadamente 4cm² (Goodfellow, diámetro: 0.5 mm, 99.6%) la cual sirvió como cátodo, dándose la reducción del platino y el plomo presente en las diferentes soluciones; y como contra-electrodo se utilizó una lámina de grafito.

A los electrodos de trabajo se les realizó primero una limpieza física con una lija y posteriormente una limpieza química, sumergiendo la lámina de titanio en una solución de ácido oxálico al 10%, hasta el punto de ebullición, obteniendo un cambio de color de transparente a café oscuro, evidenciando la formación de titanatos.

Este procedimiento es necesario ya que en estos métodos se cuantifica concentraciones muy pequeñas y cualquier impureza puede contaminar el medio de reacción. Los electrodos se conectaron a la fuente de poder, la cual fue monitoreada por medio de un multímetro.

Con el objeto de ver la influencia de los diferentes métodos para la electrodeposición del platino y el plomo partiendo de la lámina de titanio con previa limpieza, se plantearon dos métodos de síntesis. Para el primer método se utilizó una solución de hexacloroplatinato de potasio (Acros organics, 40% Pt) y acetato de plomo, variando las concentraciones de

la solución, por un tiempo de electrodeposición de seis horas y una corriente de 1.5mA. Los parámetros utilizados se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros establecidos para la elaboración de los electrodos utilizando el primer método de síntesis.

Electrodo	Concentraciones de las soluciones (M)
1	$5 \cdot 10^{-3}$ (Pt)
	$9 \cdot 10^{-4}$ (Pb)
2	$1.25 \cdot 10^{-2}$ (Pt)
	$4.6 \cdot 10^{-4}$ (Pb)
3	$5 \cdot 10^{-3}$ (Pt)
	$1.8 \cdot 10^{-4}$ (Pb)

La corriente difieren de los presentados en la literatura, lo que constituye una de las innovaciones del grupo de investigación de Catálisis de la universidad del Cauca; ya que un ejemplo de las corrientes reportadas son de 100mA [31], las cuales son mucho más altas que las utilizadas en esta metodología, ya que a una corriente menor se obtiene un buen recubrimiento del material y se garantiza la mínima pérdida del compuesto por precipitación.

En el segundo método de síntesis se realizó primero la electrodeposición del platino utilizando soluciones de hexacloroplatinato de potasio a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M, por seis horas a una corriente de 1.5mA; posteriormente se realizó el dopaje con una solución $9 \cdot 10^{-4}$ M de acetato de plomo, a una corriente de 1mA, variando únicamente el tiempo de dopaje. Las condiciones se resumen en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros establecidos para la elaboración de los electrodos utilizando del segundo método de síntesis.

Electrodo	Tiempo de dopaje del Pb (segundos)
4	1
5	3
6	5
7	10
8	30

Finalmente se realizó la activación de los electrodos, la cual consiste en tomar curvas voltamperométricas en un rango de potenciales de 0 a 1.5V a una velocidad de 20, 50 y 100mV/s. Para obtener las curvas voltamperométricas se utilizó una celda de tres electrodos conectados a un potencióstato-galvanostato de referencia EL-02,06 Rensselaer y una solución 0,5M de ácido sulfúrico (Suprapure Merck, 96%) como electrolito soporte. Como electrodo de trabajo se utilizaron los electrocatalizadores sintetizados anteriormente, el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (ESR-10101, de fabricación Rusa) y como electrodo auxiliar se utilizó una lámina de grafito; además se burbujeo nitrógeno para evitar la reacción de producción de oxígeno.

Con el fin de comparar la actividad catalítica de los electrodos de Pb/Pt/Ti, se sintetizaron electrodos de Pt/Ti los cuales se utilizaron también para obtener el mejor método de activación utilizando la voltamperometría cíclica.

Para el primer método se realizó la activación tomando curvas voltamperométricas después de cada hora de electrodeposición. En el segundo método se realizó la activación tomando curvas voltamperométricas después de las seis horas de electrodeposición.

6.2 Caracterización de los electrocatalizadores a través de curvas voltamperométricas.

La caracterización y el estudio del comportamiento electrocatalítico de los electrodos se realizó por medio de la voltamperometría cíclica variando algunos parámetros como la concentración, temperatura y potencial aplicado. Los electrodos de trabajo utilizados fueron los sintetizados anteriormente; el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (ESR-10101, de fabricación Rusa) y como electrodo auxiliar se utilizaron láminas de grafito.

6.2.1 Área Superficial.

Para hallar el área específica de los electrodos sintetizados se realizaron curvas voltamperométrica a una velocidad de barrido de 20mV/s y a temperatura ambiente. Como electrolito soporte se utilizó una solución 0.5M de ácido sulfúrico (Suprapure Merck, 96%). Lo anterior se compara con la carga teórica para lograr la deposición de la monocapa de hidrógeno, en donde se debe conocer el número de átomos presentes en 1cm² del electrodo y la cantidad de corriente necesaria para electrodepositar una monocapa de hidrógeno, suponiendo que cada átomo de platino adsorbe un átomo de hidrógeno.

Se halló el área de los electrodos de titanio platinizados y los de titanio platinizados dopados con plomo, integrando la corriente de desorción de hidrógeno; suponiendo que la capacidad de la doble capa eléctrica no varía con el potencial y que se adsorbe un átomo de hidrógeno por cada átomo de platino en un rango de potencial de 0.09 a 0.4V; ya que el área es proporcional a la carga Coulombica intercambiada para la adsorción de hidrógeno. [17, 32]

El área superficial se calculó partiendo de la ecuación de la carga requerida para la desorción de hidrogeno, la cual se muestra a continuación:

$$Q = \frac{1}{v} \int I dE \quad (3)$$

Dónde Q representa la cantidad de carga requerida para la desorción de hidrógeno, v hace referencia a la velocidad de barrido del potencial en mV/s, IdE es el cambio de potencial en el intervalo de 0.09 a 0.4 voltios a una determinada corriente de celda [33].

Para calcular la cantidad de hidrógeno adsorbido (eq-g) en la superficie de platino, se tiene que teóricamente un cm^2 de platino contiene un valor aproximado de $1.3 \cdot 10^{15}$ átomos de platino y por lo tanto adsorbe la misma cantidad de átomos de hidrógeno.

Además según la ley de Coulomb, se necesita 96500C/eq para romper los enlaces de 1 eq-g de hidrógeno. [34] Por lo anterior se tiene que la cantidad de hidrógeno adsorbido es:

$$X = \left(\frac{1 \text{ eq-g}}{6.022 \cdot 10^{23}} \right) 1.3 * 10^{15} \frac{\text{atomos}}{\text{cm}^2} \quad (4)$$

$$X = 0.22 * 10^{-8} \frac{\text{eq-g}}{\text{cm}^2}$$

El valor obtenido anteriormente se reemplaza en la primera ecuación, por lo tanto la carga necesaria para formar una monocapa de hidrógeno sobre un cm^2 de platino:

$$Q = \left(0.22 * 10^{-8} \frac{\text{eq-g}}{\text{cm}^2} \right) \left(96500 \frac{\text{C}}{\text{eq-g}} \right)$$

$$Q = 0.0021 \frac{\text{eq-g}}{\text{cm}^2}$$

Con los valores anteriores, se determina el área electroactiva del electrodo (S), relacionando la carga obtenida con la voltamperometría cíclica y la carga teórica hallada anteriormente (0.0021 C/cm^2). [12] Por lo tanto se tiene la siguiente ecuación:

$$S_{\text{electrodo}} = \frac{Q}{0.0021 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}} \quad (5)$$

6.2.2 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se determinaron tomando curvas voltamperométricas en un rango de potenciales de 0 a 0.4V, a una velocidad de barrido de 20 mV/s; a temperatura ambiente y utilizando diferentes soluciones de 2,4-diclorofenol variando en un rango de concentración de $1 \cdot 10^{-2}$ a $1 \cdot 10^{-5}$ M.

Teniendo en cuenta los voltamperogramas, se puede calcular la fracción del electrodo recubierta con el compuesto orgánico, basándose en la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{Q_H^0 - Q_H}{Q_H^0} \quad (6)$$

Donde Q_H^0 y Q_H son las cargas integradas de los datos obtenidos del voltamperograma en la zona de desorción de hidrógeno, en ausencia y presencia del compuesto [8].

6.2.3 Potencial Estacionario.

El potencial de estado estacionario de una celda electroquímica está definido como un estado de reposo, en donde el flujo de sustancias desde y hacia el electrodo es cero. Se puede calcular mediante la ecuación de Nernst. [35]

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{C_0}{C_\infty} \right) \quad (7)$$

Donde R corresponde a la constante universal de los gases, Z al número de cargas intercambiadas, F a la constante de Faraday, T a la temperatura absoluta, C_0 a la concentración del compuesto orgánico en la superficie del electrodo y C_∞ a la concentración del compuesto orgánico en el seno de la solución.

El potencial de estado estacionario se determinó utilizando un voltímetro amperímetro multifuncional (EL-02.06 de fabricación Rusa, fabricado por ELNITEX) el cual se conecta

al sistema electroquímico por dos horas; el sistema se deja en reposo hasta que el potencial se estabilice y no tenga un cambio significativo a través del tiempo.

6.2.4 Energía aparente de activación.

La energía aparente de activación se determinó variando la temperatura del sistema de 5.6°C a 26°C y tomando curvas voltamperométricas en un rango de potenciales de 0 a 1.5V, a una velocidad de barrido de 20mV/s, a temperatura ambiente y utilizando una solución de $1 \cdot 10^{-3}$ M de 2,4-diclorofenol.

Para la medición de esta, se debe tener en cuenta que la constante de velocidad en una reacción electroquímica depende del potencial aplicado, por lo que se deja a un potencial constante y se varía solo la temperatura. La ecuación utilizada para hallar la energía aparente de activación se relaciona directamente con la temperatura, ya que $\ln k$ es el inverso de la temperatura ($1/T$). [36] Por lo tanto se tiene la siguiente ecuación:

$$j_p = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (8)$$

Donde T es la temperatura absoluta dada en Kelvin, R es la constante universal de los gases (8.3143 J/Kmol) y E_a está dada en unidades de energía. El termino A está relacionado con la frecuencia de intentos por superar la barrera y se conoce como el factor de frecuencia. Aplicando las propiedades de los logaritmos encontramos que J_p es proporcional a la constante cinética y se muestra a continuación:

$$\ln(j_p) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (9)$$

6.3 Difracción de rayos X.

La técnica de espectroscopia de rayos X se utilizó para la identificación de los elementos presentes en la superficie de los electrocatalizadores, además se puede determinar los estados de oxidación y las especies a las que están unidos. [28]

6.4 Electrooxidación del 2,4-diclorofenol.

Se realizó la electrolisis o electrodegradación de 20mL de soluciones estándar del compuesto orgánico 2,4-diclorofenol con una concentración de $1 \cdot 10^{-4}M$, utilizando una celda de dos compartimentos uno anódico y otro catódico, los cuales están separados por una membrana perfluorada (0.43mm de Nafion 417), a temperatura ambiente y con agitación constante. Como ánodo se utilizó los electrocatalizadores sintetizados y caracterizados anteriormente, y como cátodo una lámina de grafito.

Estos fueron conectados a una fuente de poder a una corriente de 30mA, los cuales se monitorearon con un multímetro. Para la posterior cuantificación e identificación de los productos obtenidos en la reacción de oxidación, se recogieron alícuotas de 2mL cada hora de electrolisis.

6.5 Cuantificación de la degradación del 2,4-diclorofenol.

Las alícuotas tomadas anteriormente se analizaron por medio de espectroscopia ultravioleta-visible y cromatografía líquida de alta resolución. Para poder obtener el análisis, se realizaron dos extracciones líquido-líquido a cada alícuota, primero con hexano y posteriormente a la fase orgánica se le realizó una extracción con acetonitrilo.

6.5.1 Análisis por espectroscopia de ultravioleta-visible.

En la espectrofotometría ultravioleta-visible, el compuesto es irradiado en un rango de 200nm a 800nm. En esta región del espectro electromagnético se presenta la transición del estado fundamental de la banda de orbital molecular, por lo que permite conocer con exactitud la absorbancia específica para cada compuesto. Por lo tanto se realizaron

barridos de las alícuotas tomadas cada hora durante las diferentes electrolisis en el equipo thermo electron corporation genesys 6, en un rango de longitud de onda de 200nm a 800nm; y posteriormente se comparó con los barridos obtenidos de una curva de calibración de patrones de 2,4 diclorofenol a diferentes concentraciones, $1 \cdot 10^{-5}M$, $6 \cdot 10^{-6}M$, $2 \cdot 10^{-6}M$, $8 \cdot 10^{-7}M$, $4 \cdot 10^{-7}M$ y $1 \cdot 10^{-8}M$.

6.5.2 Análisis por cromatografía líquida de alta resolución.

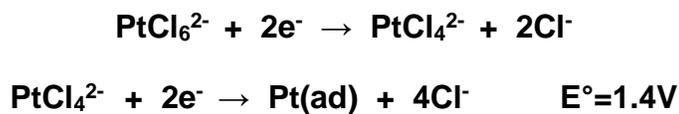
Se obtuvieron cromatogramas de las alícuotas tomadas en la electrolisis para conocer con exactitud los intermediarios formados durante el proceso de oxidación, en un equipo HP serie 1100, a un flujo de 0.5mL/min y se utilizó el detector de ultravioleta-visible.[16] Se utilizaron patrones de 2,4 diclorofenol, Hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, Acido Oxálico y Acido Succínico ($5 \cdot 10^{-4}M$), ya que se presume la presencia de estos compuestos partiendo de la posible reacción de oxidación parcial o total del compuesto inicial. Como fase móvil se utilizó una mezcla de acetonitrilo-agua (80:20) con el fin de obtener una buena separación de picos y como fase estacionaria se utilizó una columna C18.

7 RESULTADOS Y ANÁLISIS

7.1 Síntesis de electrocatalizadores.

Generalmente los electrodos se preparan a través de métodos de electrodeposición, ya que se puede controlar la velocidad de deposición de los diferentes compuestos sobre la lámina de titanio y la formación de irregularidades superficiales en el electrodo; esto se logra aplicando corrientes bajas y controlando el tiempo.

Por lo anterior en la metodología planteada se utilizan valores de corriente sustancialmente bajos para la electrodeposición del platino, el cual es reducido en la lámina de titanio depositándose en capas. A continuación se muestra la reacción de óxido-reducción del platino: [37]



Además, a una densidad de corriente de 0.4mA/cm^2 se da la mejor reacción de reducción del platino, su deposición en la lámina de titanio y la mínima pérdida de platino, ya que si se utiliza una corriente mayor tiende a precipitar, presentando pérdidas del compuesto y por tanto un aumento en los costos del método. [38]

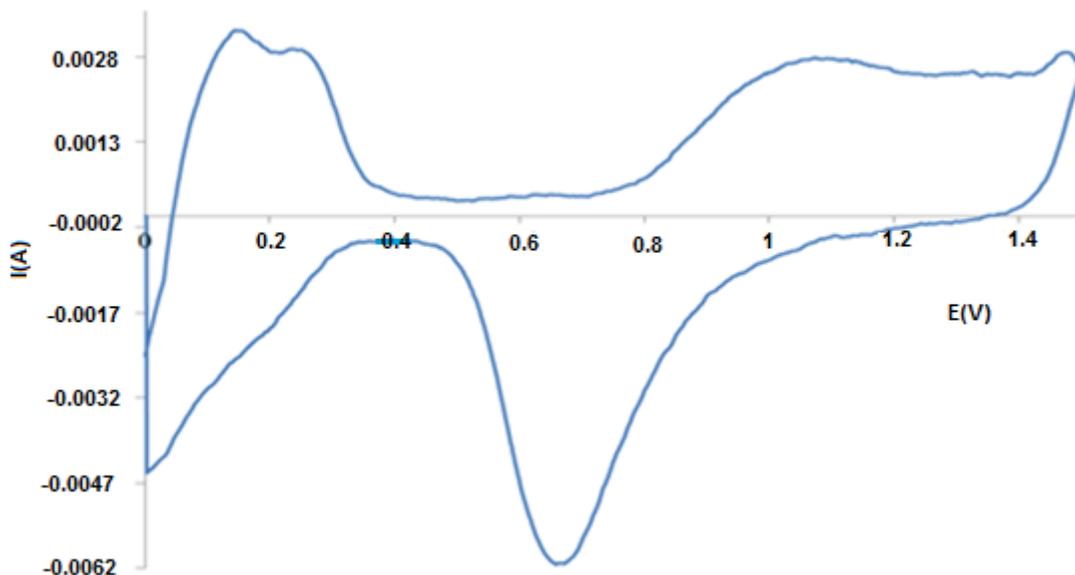
Esta metodología se eligió a través de un tratamiento experimental realizado en el laboratorio de catálisis de la universidad del Cauca; en donde se variaron los tiempos y corrientes empleados para la electrodeposición de los elementos en los electrodos, encontrando excelentes resultados con valores muy bajos comparados con los reportados en la literatura.

Los métodos electroquímicos utilizados para la descontaminación de efluentes acuosos, involucran fenómenos asociados a la transferencia de carga. Estos sistemas se pueden

evaluar a través de mediciones potenciodinámicas, en donde se obtiene como respuesta una corriente originada al variar el potencial en diferentes intervalos en función del tiempo. [30]

Se utilizó la voltamperometría cíclica para comparar la capacidad oxidativa que pueda tener el electrodo, realizando curvas voltamperométricas en soluciones 0.5M de H_2SO_4 , en donde se evalúa el desprendimiento electrolítico de hidrógeno en medio ácido. Estos pueden ser comparados con la capacidad de oxidación del compuesto, ya que es proporcional a la producción de radicales hidroxilos que pueden atacar a los contaminantes orgánicos y formar compuestos más pequeños, reduciendo así la toxicidad del compuesto.

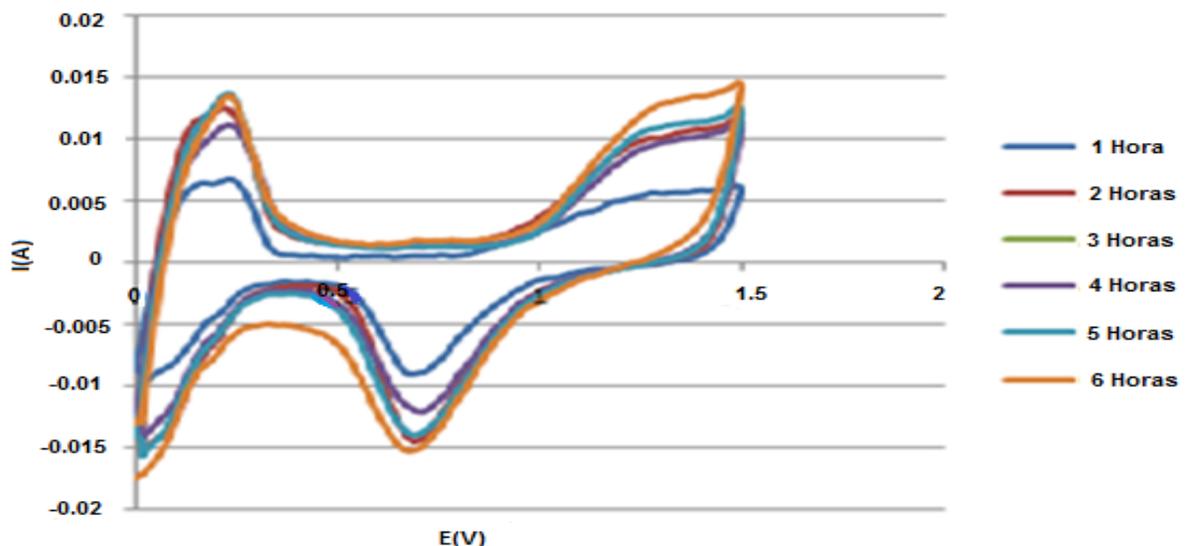
La velocidad de reacción depende de la energía del nivel de Fermi que tenga el conductor y algunos parámetros más, como los defectos superficiales y la condición de la superficie. [16, 36] La grafica 1 representa la curva voltamperométrica teórica del electrodo de titanio platinizado.



Grafica 1. Curva voltamperométrica según la literatura del electrodo de titanio platinizado a una velocidad de 20mV/s en 0.5 M de H_2SO_4 . [18]

La gráfica 1 representa la curva voltamperométrica teórica del electrodo de titanio platinizado, en donde se observa el área de desorción de hidrógeno a un potencial de 0V a 0.4V y a una corriente positiva (picos anódicos), en esta área también se encuentran los picos característicos de las caras cristalográficas del platino. A este mismo rango de potencial de 0 a 0.4V a corriente negativa (picos catódicos), se observa el área de adsorción de hidrógeno. En un rango de 0.4V a 0.8V se presenta la doble capa eléctrica en donde no se encuentra ninguna especie adsorbida. En un rango de 0.8V a 1.5V se encuentra a una corriente positiva el área de adsorción de oxígeno en donde se da la formación de la monocapa de radicales hidroxilo y de PtO_2 , y a corrientes negativas se da la liberación de oxígeno representando su desorción.

Se tomaron curvas voltamperométricas después de cada hora de electrodeposición del platino, para demostrar un aumento del material que recubre la superficie. Las curvas voltamperométricas obtenidas se muestran en la grafica 2:

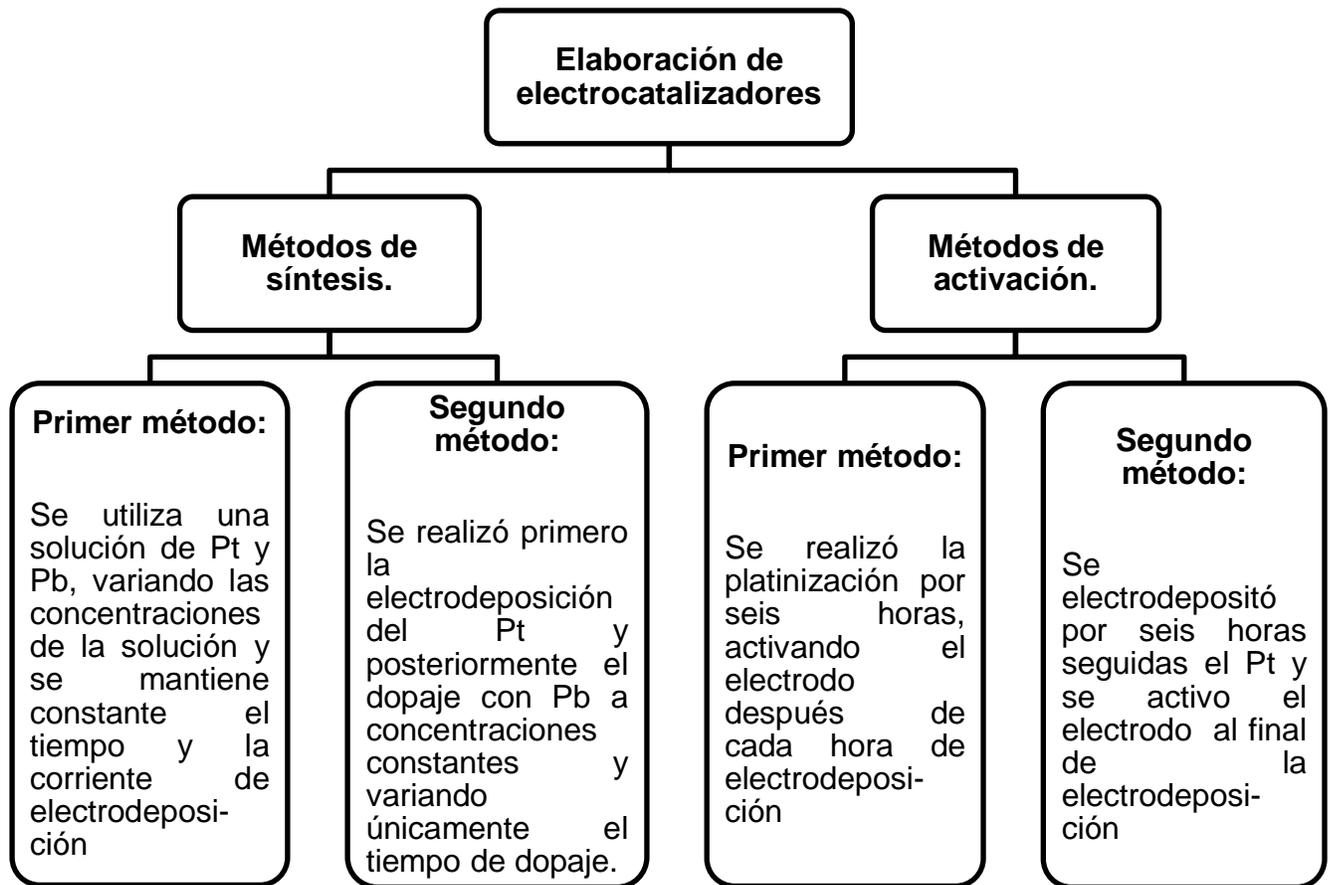


Gráfica 2. Curvas voltamperométricas tomadas cada hora después de la electrodeposición a una velocidad de barrido de 20mV/s del electrodo de Pb/Pt/Ti.

Como se muestra en la gráfica 2, existe un aumento progresivo hasta la sexta hora de electrodeposición y por lo tanto un incremento en la capacidad de oxidación, pero pasada

esta hora las curvas voltamperométricas del electrodo se estabilizan y no se evidencia un aumento significativo; por lo que se establece seis horas como el tiempo máximo y eficiente para la electrodeposición de los elementos.

En el esquema 3 se resume la metodología planteada para la elaboración de los electrocatalizadores de Pb/Pt/Ti:

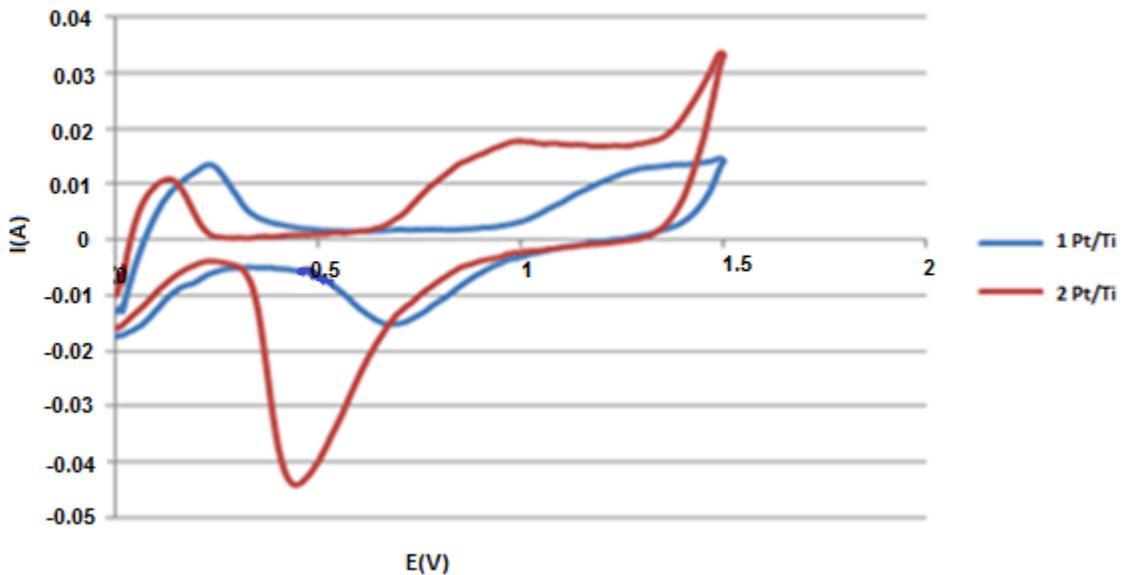


Esquema 3. Resumen de la metodología planteada para la elaboración de los electrocatalizadores.

Basándose en lo anteriormente descrito se sintetizaron como base dos electrodos de titanio platinizado, siguiendo dos métodos diferentes de activación. Se utilizó una solución de hexacloroplatinato de potasio a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}M$ para la electrodeposición

del platino sobre la lámina de titanio. En el primer método (1 Pt/Ti) se activa el electrodo por una hora al finalizar cada hora de electrodeposición del platino; el segundo método (2 Pt/Ti) se basa en activar el electrodo por una hora después de finalizadas las seis horas de platinización continua.

En la gráfica 3 se compararon las curvas voltamperométricas de los dos electrodos a una velocidad de 50mV/s:



Grafica 3. Voltamperogramas de los electrodos de Pt/Ti sintetizados siguiendo los métodos de activación a una velocidad de barrido de 50mV/s en 0.5M de H₂SO₄

En la gráfica 3 se evidencia claramente que el mejor método para la activación de los electrocatalizadores, es la electrodeposición de las seis horas continuas sin realizar las curvas voltamperométricas; el primer método muestra una baja actividad ya que al tomar curvas se estabilizan las capas de platino siendo más difícil su posterior electrodeposición, disminuyendo los sitios activos para la posterior descomposición del contaminante orgánico.

El porcentaje de degradación del compuesto organoclorado también difiere de forma significativa dependiendo de los elementos utilizados en la fabricación de los

electrocatalizadores, ya que proporcionan una variación en la electroactividad, la cual depende de sus características superficiales como el área específica, la cristalinidad, la distribución de centros activos y su distribución electrónica. Generalmente son utilizados ánodos de carbono pero sus porcentajes de degradación son bajos, debido a que la distribución electrónica presenta electrones en los orbitales s y p, provocando que la transferencia de carga sea menor en las bandas de conducción, disminuyendo la velocidad de reacción. Actualmente se plantea el uso de metales como el platino, el cual tiene orbitales d en su configuración electrónica, aumentando significativamente el porcentaje de degradación. [16]

Se debe tener en cuenta para la elaboración de los electrocatalizadores la escogencia del dopante, los cuales son impurezas depositadas de manera controlada en la superficie del electrodo; el plomo se utiliza como promotor debido a su acción sobre el electrodo aumentando su estabilidad, además ayuda a que no exista la aglomeración del platino incrementando las irregularidades, por lo tanto ayuda a eliminar el exceso de este y la posible pérdida del platino.

Así mismo cuando la superficie se modifica adicionando dopantes como es el caso del plomo, se incrementa el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno, es decir aumenta el potencial para que se de dicha reacción; por lo que se podría dar una mayor producción de radicales hidroxilo, las cuales son grupos con alta capacidad oxidante. [23]

Algunos electrocatalizadores platinizados suelen envenenarse o inactivarse durante el proceso de oxidación debido a la formación de algunos intermediarios que pueden adsorberse en la superficie del electrodo disminuyendo la cantidad de sitios activos desocupados para la posterior oxidación de los compuestos orgánicos.

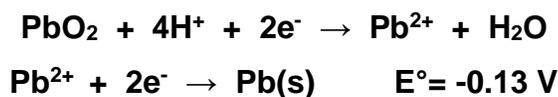
El monóxido de carbono es uno de estos compuestos que se adsorben fuertemente y se necesitaría de potenciales muy altos para oxidarlos hasta CO_2 . [46]. La adsorción del monóxido de carbono en metales de transición como el platino ocurre por medio de la transferencia electrónica del orbital 5σ del monóxido de carbono hacia el metal y de una

donación inversa de electrones del orbital d del platino hacia el anti-enlace $2\pi^*$ del monóxido de carbono. [39]

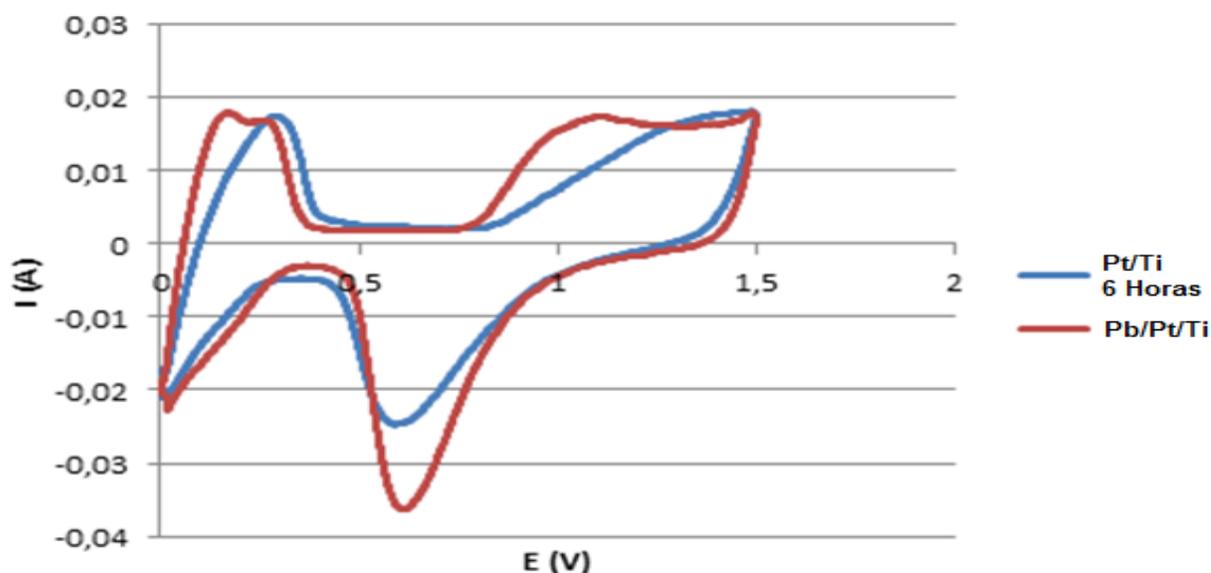
También puede darse la formación de compuestos poliméricos en su superficie, debido a la lenta difusión de algunos intermediarios como los aniones fenóxidos, formando una capa de alquitranes poliméricos.

Una solución al envenenamiento es la utilización de dopajes que ayuden a la desorción de los intermediarios y que no tengan afinidad hacia ellos, como es el caso del plomo, el cual evita su inactivación por la baja afinidad a los intermediarios que pueden llegar a envenenar el electrodo y aumentar a su vez la concentración de radicales hidroxilo en la superficie del electrodo, facilitando la degradación del compuesto orgánico a través de mecanismos de hidroxilación o deshidrogenación. [20, 17]

En la síntesis de los electrodos de Pb/Pt/Ti se utilizó una corriente de 1mA para la electrodeposición del plomo como dopante, ya que este valor permite la deposición en estado metálico, basándose en su reacción de óxido-reducción, la cual se muestra a continuación: [27]



En la siguiente gráfica se muestra el aumento de la curva voltamperométrica al utilizar el plomo como dopante, y por tanto el incremento de la oxidación del compuesto. Además se muestran claramente los picos representativos del platino, los cuales se pueden comparar con los mostrados en la literatura. [18]



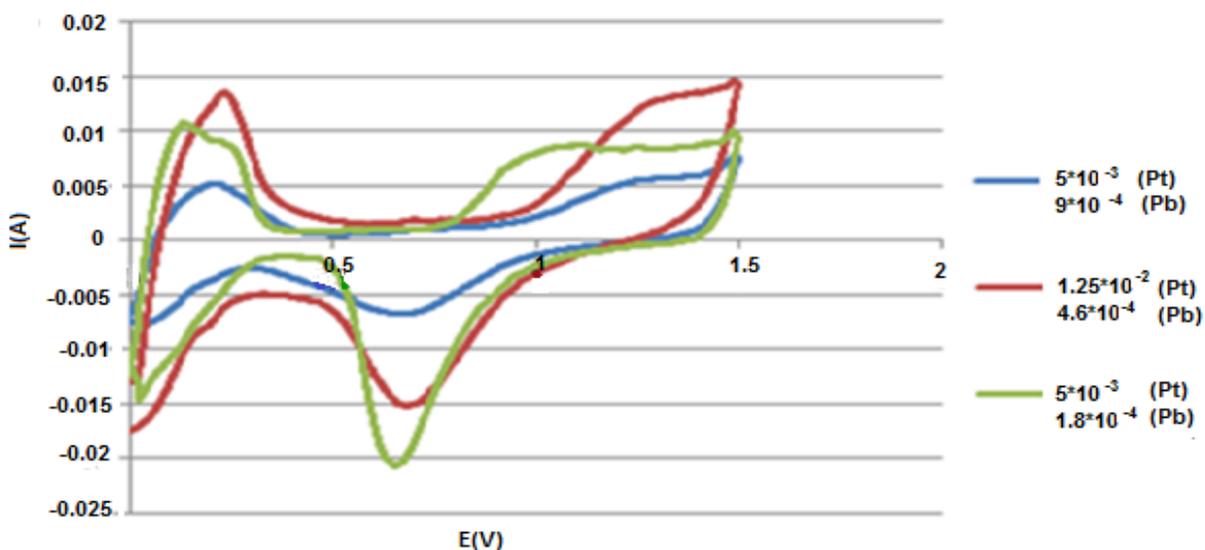
Gráfica 4. Curvas voltamperométricas a una velocidad de 50mV/s de la sexta hora de electrodeposición del platino y su posterior dopaje con plomo por un segundo del electrodo de Pb/Pt/Ti.

Por lo anterior se puede decir que la utilización del plomo como dopante en los electrodos de titanio platinizados, aumenta la electroactividad del electrodo, favoreciendo las reacciones de oxidación del 2,4-diclorofenol. El plomo es inerte a la mayoría de los agentes oxidantes y ácidos fuertes, por lo que le brinda al electrodo una gran resistencia a la corrosión tanto química como electroquímica; además tiene una alta conductividad eléctrica y actividad catalítica, lo que aumenta la capacidad de producir radicales hidroxilo los cuales actúan en los diferentes procesos oxidativos y eleva el sobrepotencial de producción de oxígeno. [19, 40]

7.2 Comparación de métodos de síntesis de electrodos.

Al obtener resultados positivos utilizando el plomo como dopante, se plantearon dos métodos diferentes para elaborar los electrocatalizadores; estos se diferencian en las concentraciones de las soluciones y el tiempo en la electrodeposición del platino y el plomo.

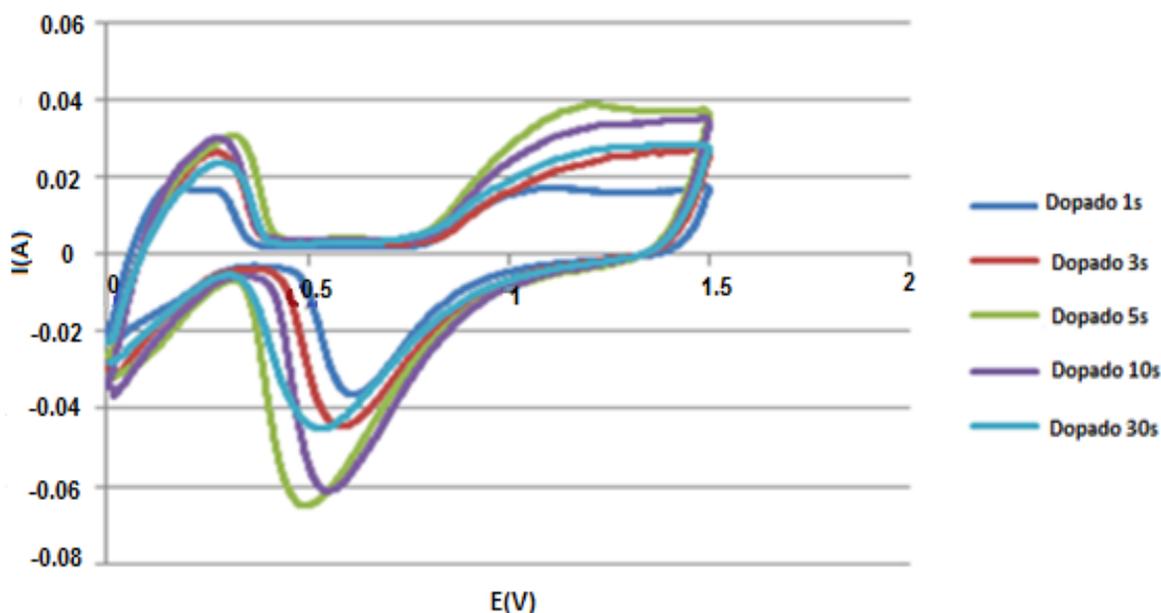
Para el primer método se utilizó una mezcla de hexacloroplatinato de potasio y acetato de plomo, variando las concentraciones de la solución y teniendo constante el tiempo y la corriente de electrodeposición. Las curvas obtenidas siguiendo la tabla 2 se muestran en la grafica 5:



Grafica 5. Curvas voltamperométricas a una velocidad de 50mV/s en H₂SO₄ 0.5M de los electros de Pb/Pt/Ti siguiendo el primer método de síntesis.

Teniendo en cuenta la gráfica 5, las concentraciones con mejor resultado en este primer método de síntesis fueron de $1.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de hexacloroplatinato de potasio y $4.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de acetato de plomo. Aunque la diferencia entre las curvas voltamperométricas y por lo tanto de la actividad electrocatalítica es muy poca. $5 \cdot 10^{-3} \text{(Pt)}$

Para el segundo método se realizó primero la electrodeposición del platino y posteriormente el dopaje, utilizando soluciones de hexacloroplatinato de potasio y acetato de plomo de concentraciones constantes y variando únicamente el tiempo de dopaje. Las curvas obtenidas siguiendo la tabla 3 se muestran en la grafica 6:

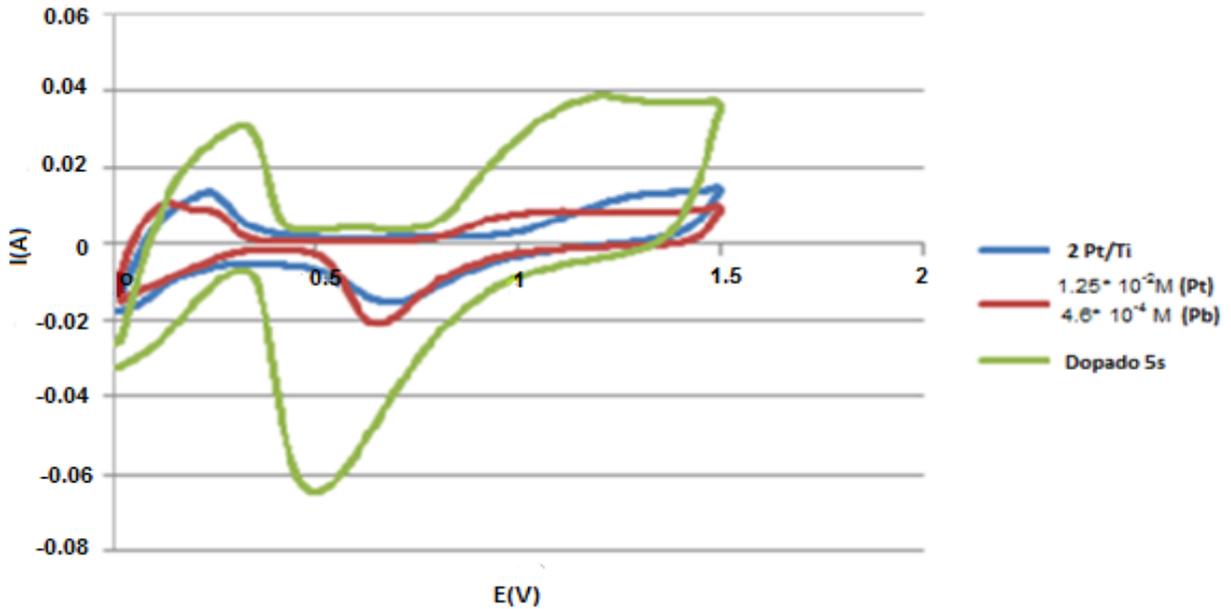


Grafica 6. Curvas voltamperométricas a una velocidad de 50mV/s en H_2SO_4 0.5M de los electrodos de Pb/Pt/Ti siguiendo el segundo método de síntesis.

Se puede observar de la gráfica 6, que el tiempo máximo de dopaje es de cinco segundos, ya que superado este tiempo de electrodeposición del dopaje se ve una disminución en la capacidad oxidativa del compuesto; esto puede deberse a la aparición de grietas y poros por la tensión mecánica presente, provocando la superposición de capas y microfracturas que desestabilizan la morfología del electrodo. Todo esto impide la adsorción de los reactivos, ya que plomo se encuentra en proporciones muy pequeñas comparadas con el platino, y un aumento en la concentración conlleva al envenenamiento de la superficie del catalizador y por tanto a la disminución de la actividad catalítica del electrodo. [17]

Se tomó en cuenta el comportamiento electrocatalítico por medio de la voltamperometría cíclica anteriormente descrita, para la escogencia del electrodo de Pb/Pt/Ti que se utilizó en la electrolisis del compuesto orgánico. Lo anterior se registra en las curvas voltamperométricas del electrodo Pt/Ti con los electrodos Pb/Pt/Ti obtenidos siguiendo los métodos de síntesis. Se escogió el electrodo de Pb/Pt/Ti utilizando una concentración de $1.25 \cdot 10^{-2}M$ de hexacloroplatinato de potasio y $4.6 \cdot 10^{-4}M$ de acetato de plomo del primer

método de síntesis y el electrodo de Pb/Pt/Ti dopado por cinco segundos del segundo método.



Gráfica 7. Curvas voltamperométricas a una velocidad de 50mV/s en H₂SO₄ 0.5M de los electrodos de Pt/Ti y Pb/Pt/Ti siguiendo los métodos de síntesis.

En la gráfica 7 se puede confirmar que con la presencia del plomo como dopante en la superficie del electrodo, se obtienen picos de desorción y adsorción de hidrógeno más altos, favoreciendo la electroactividad del electrodo. Además el método con mejores resultados para la síntesis de los electrocatalizadores es el segundo, en donde inicialmente se lleva a cabo la electrodeposición del platino por seis horas seguidas y posteriormente el dopaje de plomo por cinco segundos, el cual tiene un porcentaje de plomo en su superficie del 0.9%.

La diferencia en las curvas voltamperométricas de los electrodos siguiendo los dos métodos de síntesis, se debe a que en el primer método al no tener control en el tiempo de electrodeposición del plomo, este puede envenenar al electrodo al estar en exceso por lo tanto se disminuyen los sitios activos y la actividad electrocatalítica.

7.3 Caracterización de electrodos

7.3.1 Área Superficial.

Basándose en las curvas voltamperométricas tomadas para los mejores electrodos y las ecuaciones planteadas en la metodología, se halló el área superficial y los valores obtenidos experimentalmente se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Cálculos obtenidos de área superficial.

Electrodo	Área bajo la curva	Carga experimental	Área específica calculada cm ²	Coefficiente de rugosidad
2 Pt/Ti	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$6.62 \cdot 10^{-2}$	$3.15 \cdot 10^{-2}$	$9.72 \cdot 10^1$
Pb/Pt/Ti	$2.74 \cdot 10^{-3}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$	$6.52 \cdot 10^{-2}$	$2.01 \cdot 10^2$
1er. Método				
Pb/Pt/Ti	$5.38 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-1}$	$1.28 \cdot 10^3$	$3.95 \cdot 10^2$
2do. Método				

La tabla 4 muestra una mayor área superficial para el electrodo de Pb/Pt/Ti sintetizado siguiendo el segundo método con un tiempo de dopaje de cinco segundos y con 0.9% de Pb; este aumento se debe a que las curvas voltamperométricas de este electrodo, presentan mayor área de desorción del hidrogeno, y se relacionan con los procesos de formación de partículas superficiales estables y un alto grado de irregularidades superficiales.

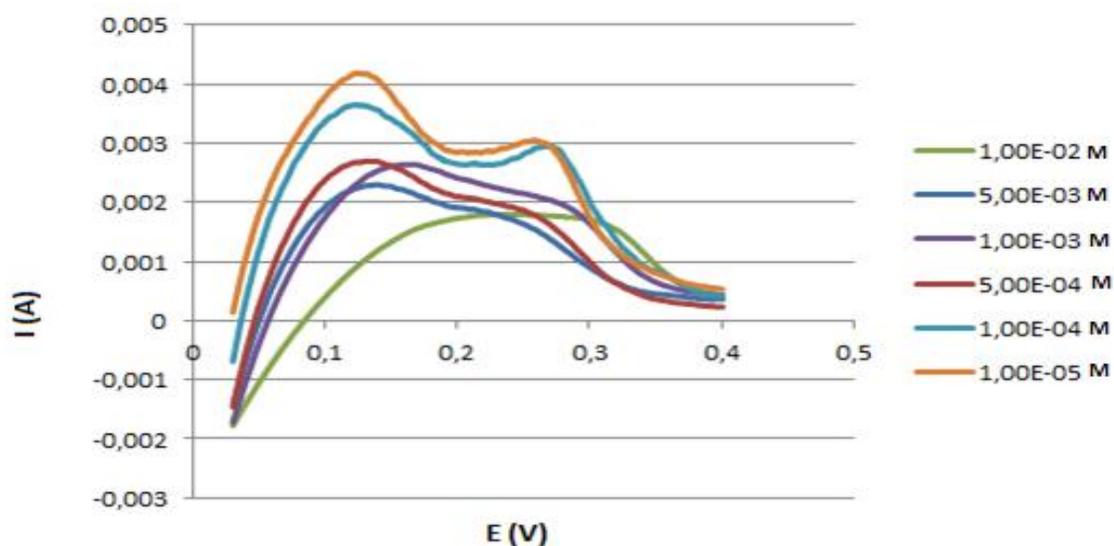
7.3.2 Isotermas de adsorción.

Existen dos fenómenos de adsorción, los cuales son la adsorción física y adsorción química. La adsorción física es reversible y la desorción ocurre sin cambio de composición química de los compuestos. La adsorción química o quimisorción se distingue por la formación de enlaces químicos, además el proceso de desorción puede provocar cambios en la estructura de los compuestos.

En los sistemas electroquímicos, las isothermas de adsorción se conforman tanto del electrodo como de la solución reaccionante, por lo tanto, la adsorción de iones en la superficie del electrodo depende de la carga presente y se rige por el potencial aplicado a la interfase. Por lo que se espera que los fenómenos de adsorción dependan del campo eléctrico formado, ya que daría una energía adicional, aumentando o disminuyendo la adsorción de los compuestos presentes en la solución. [16,41]

La concentración del compuesto orgánico influye en la actividad de los electrocatalizadores, por lo que es necesario saber el rango de concentraciones para un óptimo trabajo. Las altas concentraciones del 2,4-diclorofenol disminuyen la difusión del compuesto hacia la superficie del electrodo, por lo tanto se reduce la velocidad de oxidación de nuevas moléculas, formando capas poliméricas en la superficie del electrodo durante la electrólisis. [20]

Las isothermas de adsorción se calculan mediante los voltamperogramas en un rango de potencial de 0.03 a 0.4V. A continuación en la grafica 8 se muestra las curvas voltamperométricas obtenidas del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.



Gráfica 8. Isothermas de adsorción del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb a una velocidad de barrido de 20mV/s.

Teniendo en cuenta los voltamperogramas obtenidos para las diferentes concentraciones del compuesto, se puede decir que a medida que aumenta la concentración, la corriente de desorción de hidrógeno tiende a disminuir, debido a la competencia de los sitios activos en la superficie del electrodo, reduciendo así la adsorción del hidrógeno.

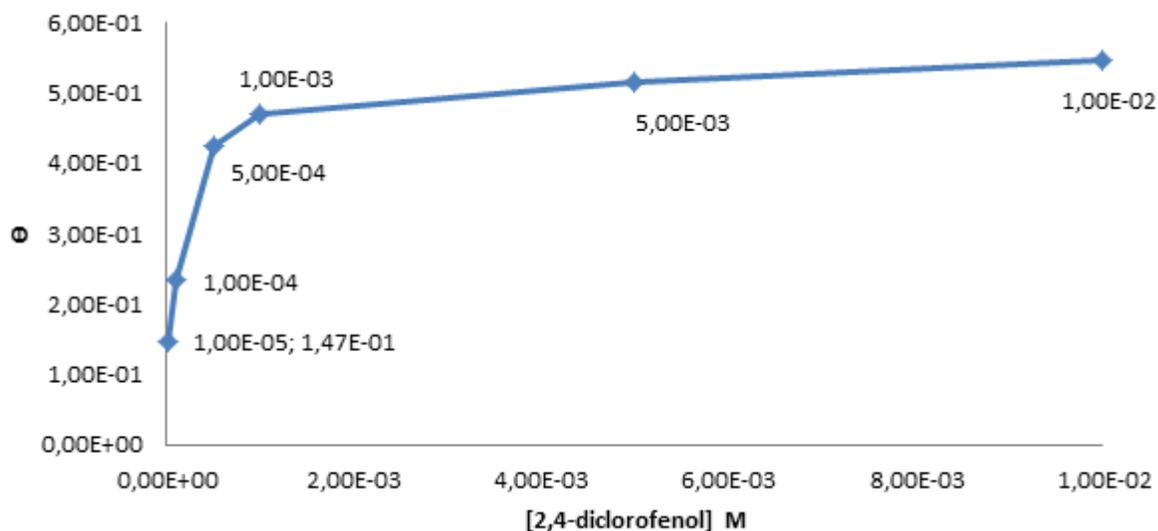
La fracción del electrodo recubierta con la sustancia orgánica se halla relacionando las curvas de la solución electrolítica soporte (0.5M de H₂SO₄) y las obtenidas variando la concentración del 2,4-diclorofenol.

La tabla 5 resume los valores obtenidos de la fracción del electrodo recubierta con el compuesto orgánico a diferentes concentraciones y a una temperatura constante para el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

Tabla 5. Valores obtenidos de la fracción del electrodo recubierta con el compuesto orgánico (Θ) para el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

Concentración del 2,4-diclorofenol (M)	Θ
$1 \cdot 10^{-2}$	$5.48 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$5.17 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$4.69 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$4.24 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-1}$

Teniendo en cuenta los valores anteriores de θ para diferentes concentraciones del 2,4-diclorofenol a temperatura constante, se construyeron las isotermas que se muestran en la grafica 9:



Gráfica 9. Fracción del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb recubierta con el compuesto orgánico a diferentes concentraciones del 2,4-diclorofenol.

Basándose en la tabla 5 se calculó la pendiente con un valor de 6.195, dando como resultado que a una concentración de $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ la pendiente disminuye, por lo que se esperaría que la velocidad de la reacción este influenciada por la difusión y la transferencia de carga. La velocidad de reacción a concentraciones menores de $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, están determinada por parámetros electroquímicos que ocurren en la superficie del catalizador. Por lo tanto se puede decir que la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la concentración del analito en la solución; además a mayor Θ , mayor es la eficiencia cinética del catalizador. [42]

7.3.3 Potencial Estacionario.

El potencial de estado estacionario es un estado de reposo, en donde el flujo de sustancias desde y hacia el electrodo es cero. Se utilizó la voltamperometría cíclica para calcular la eficiencia del potencial, teniendo en cuenta el potencial de estado estacionario y el potencial del pico anódico de máxima densidad de corriente. El valor promedio del potencial es 0.682V.

La disminución del potencial de estado estacionario es proporcional al aumento de la eficiencia del potencial para la oxidación del compuesto orgánico y por lo tanto mayor es la actividad electrocatalítica. Además a mayor eficiencia del potencial, menor sobrepotencial de las reacciones de producción de oxígeno y oxidación de las sustancias orgánicas. [43]

7.3.4 Energía aparente de activación.

La energía aparente de activación se define como la energía necesaria para superar la barrera energética del sistema; para obtener su valor se tomaron curvas voltamperométricas variando la temperatura en un rango de 5.6°C a 26°C para el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

Basándose en las ecuaciones 8 y 9, los valores de la energía aparente de activación para el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb es 11.15 KJ/mol en un potencial de 1.3V, y de 14.5KJ/mol para el electrodo de Pt/Ti.

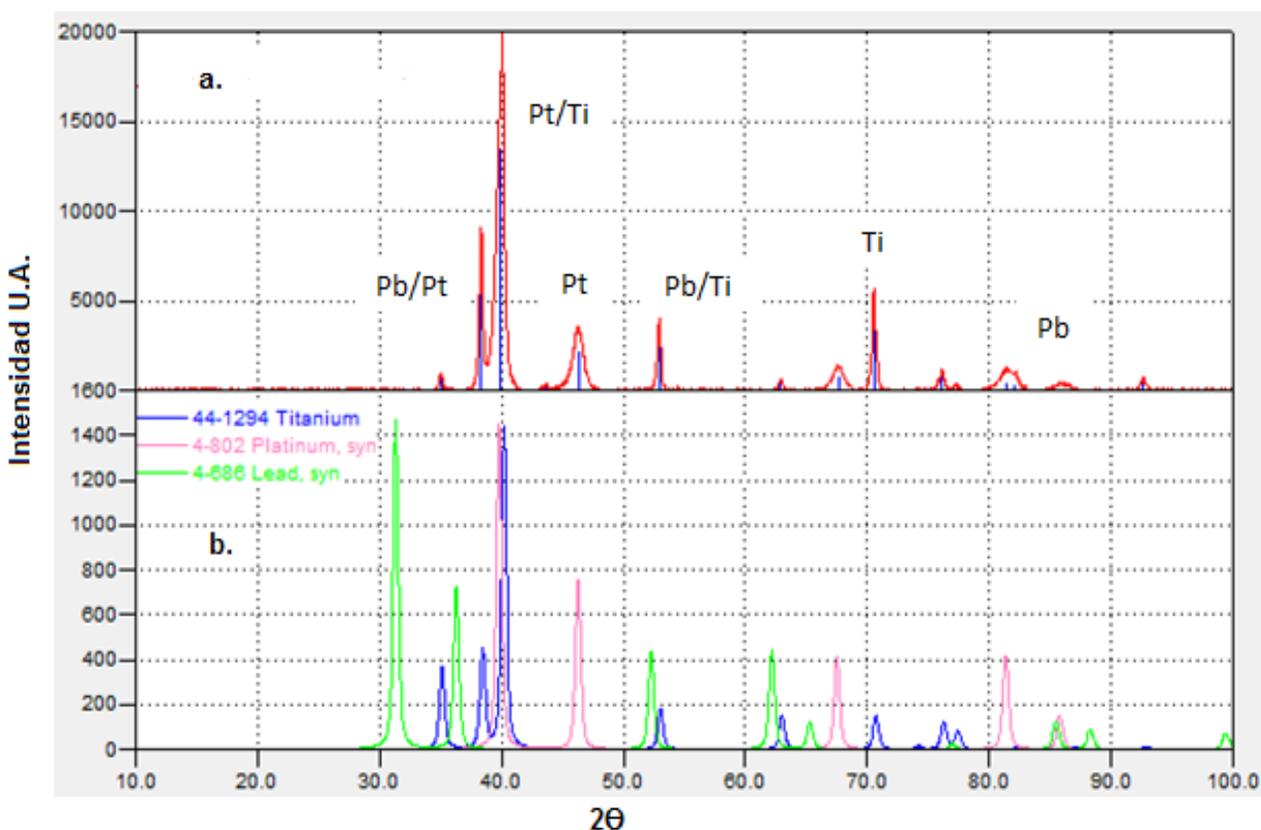
Esto demuestra que la utilización de dopantes en la síntesis de los electrocatalizadores es positivo, ya que la disminución en el valor de la energía aparente de activación significa que la barrera energética a superar cuando se utiliza el electrodo dopado es menor que cuando se utiliza uno sin dopaje.

7.4 Difracción de rayos X.

La técnica de espectroscopia de rayos X permite la identificación de todos los elementos químicos presentes en la superficie de los electrocatalizadores, además se puede determinar los estados de oxidación y las especies a las que están unidos. Esta técnica se basa en el análisis de los electrones emitidos producidos por un haz incidente y se determina la potencia de este haz en función de la energía (hU) de los electrones característicos para cada elemento. [28].

Por lo anterior se tomaron los difractogramas de los electrodos obtenidos siguiendo los dos métodos de síntesis anteriormente planteados, con el fin de confirmar el proceso de electrodeposición y determinar con seguridad la presencia del titanio, platino y plomo en la superficie de los electrocatalizadores.

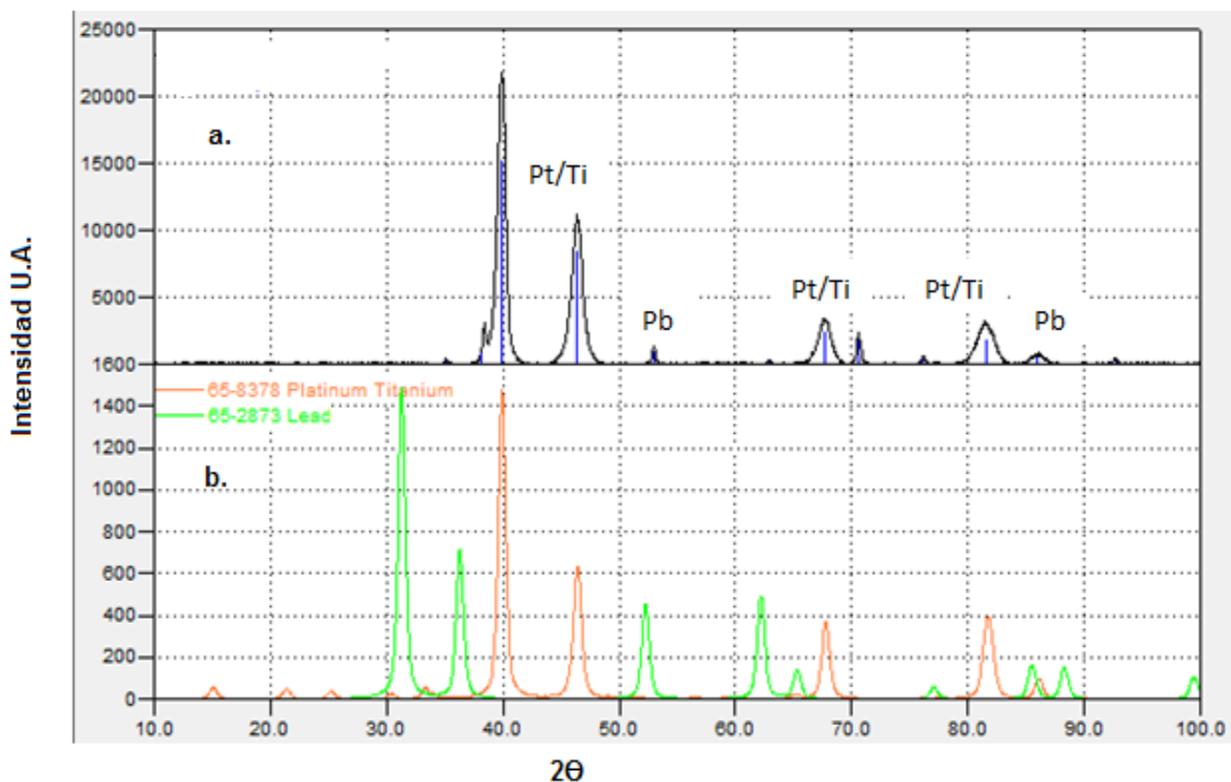
A continuación se muestra el difractograma del electrodo de Pb/Pt/Ti utilizando una concentración de $1.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de hexacloroplatinato de potasio y $4.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de acetato de plomo, el cual se sintetizó basándose en el primer método de electrodeposición.



Gráfica 10. a. Difractograma del electrodo de Pb/Pt/Ti utilizando una concentración de $1.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de hexacloroplatinato de potasio y $4.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de acetato de plomo del primer método. **b.** Difractograma reportado por el programa computacional DRX Search Match.

El difractograma del electrodo de Pb/Pt/Ti utilizando una concentración de $1.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de hexacloroplatinato de potasio y $4.6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de acetato de plomo, se comparó con el reportado en el programa computacional DRX Search Match. Basándose en el difractograma b, se confirma la presencia de titanio, platino y plomo en la superficie del electrocatalizador, ya que los picos característicos para estos elementos coinciden de manera significativa con las reportadas en el difractograma del programa computacional DRX Search Match. En la gráfica 10.a se obtuvo un pico característico del titanio, por lo que se presume que este electrodo no se encuentra completa y uniformemente recubierto con platino. A esto se le atribuye la baja actividad electrocatalítica del electrodo, ya que se reducen la cantidad de sitios activos presentes en la superficie.

También se compararon los difractogramas obtenidos del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb, que se sintetizó basándose en el segundo método de electrodeposición; como se muestra en la siguiente gráfica.



Gráfica 11. a. Difractograma del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb. b. Difractograma reportado por el programa computacional DRX Search Match.

El difractograma del electrodo también fue comparado con los reportados en el programa computacional DRX Search Match, confirmando los picos característicos para los elementos titanio, platino y plomo en la superficie. En el difractograma no se obtuvo el pico representativo del titanio, por lo que se presume que el electrocatalizador se encuentra completamente recubierto por platino.

7.5 Electrooxidación del 2,4-diclorofenol.

La reacción de oxidación de los compuestos orgánicos se relaciona directamente con las características específicas de los electrocatalizadores como el potencial de equilibrio, el coeficiente de transferencia de carga y la capacidad de adsorción de los contaminantes en la superficie del electrodo. Como anteriormente se discutió, estas características influyen en la disminución o incremento de la barrera energética que debe superar para que se dé la reacción (energía aparente de activación). [14]

Por lo tanto basándose en los resultados obtenidos en las curvas voltamperométricas se escogió el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb, el cual fue sintetizado siguiendo el segundo método; con este electrodo se realizaron diferentes electrolisis del compuesto 2,4-diclorofenol para hacer un seguimiento de la posible descomposición de este contaminante toxico.

La electrolisis se llevó a cabo en una celda de dos compartimentos anódico y catódico, separados por una membrana semipermeable a temperatura ambiente; en el compartimiento anódico está el patrón del 2,4-diclorofenol a una concentración de $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, con el fin de efectuar la reacción de oxidación en el electrocatalizador sintetizado; y en el compartimiento catódico se encuentra una solución de ácido sulfúrico 0.5M que actúa como electrolito soporte y al cual se le sumergió una lámina de grafito que cumple la función de cátodo. Esta electrolisis se realizó a una corriente de 30mA, considerándose que esta es la corriente óptima para la descomposición del contaminante, ya que a una corriente mayor se evidencia la rápida formación de una capa oscura alrededor del electrodo (capa polimérica), disminuyendo así la actividad catalítica del electrodo y llegando a un posible envenenamiento. Además a esta corriente se confirma la

descomposición del compuesto orgánico y se evita el gasto energético en reacciones competitivas como lo es la producción y desprendimiento de oxígeno. En la superficie de los electrodos se encuentran los agentes de transferencia que cumplen la función de auxiliares intermediarios de las reacciones de óxido-reducción de los reactivos. Estos agentes se consumen durante el proceso pero son regenerados inmediatamente en la superficie del electrodo.

La oxidación del compuesto orgánico adsorbido en la superficie del electrocatalizadores dopados con plomo, está mediada por el par redox del plomo Pb^{2+}/Pb^{4+} , dando como resultado la formación de iones Pb^{4+} en la superficie del electrodo, los cuales se forman a partir de la interacción del compuesto orgánico con iones Pb^{2+} ; estos son re-oxidados a Pb^{4+} posteriormente. Estos iones se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo por lo que no participan en posibles reacciones en la solución. [14, 15].

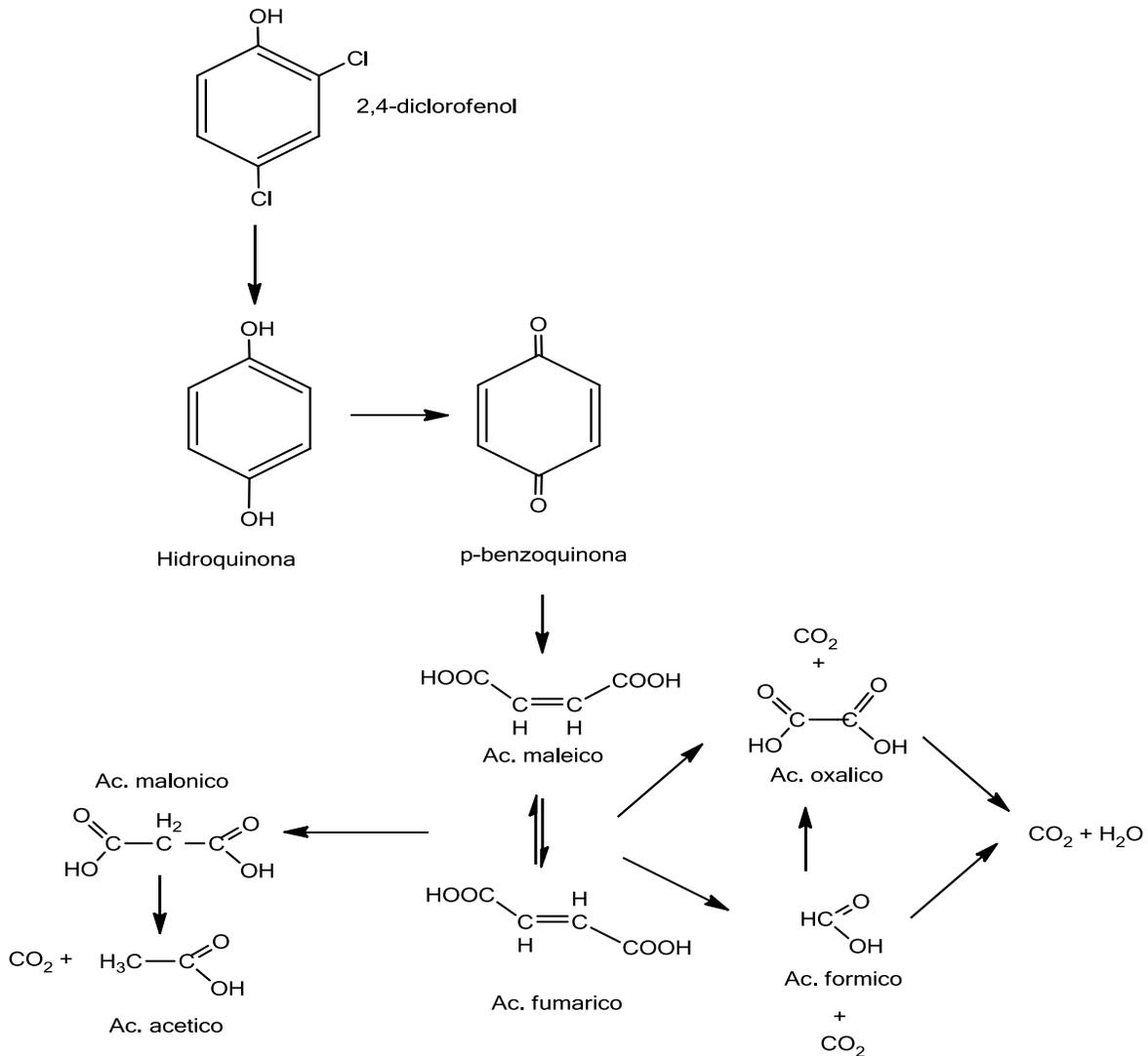
Teniendo en cuenta la literatura, en la electrolisis que se realizó se puede destacar las diferentes etapas de la reacción de oxidación del compuesto orgánico. La degradación electroquímica utilizando catalizadores es un método que permite la remoción selectiva de los átomos de cloro de estos compuestos orgánicos a través de un proceso catódico (reducción), y posteriormente un proceso anódico (oxidación), obteniéndose compuestos como el ácido clorhídrico, dióxido de carbono y agua. [2, 19]

En primer lugar los reactivos se desplazan por difusión desde la solución de 2,4-diclorofenol a una concentración de $1 \cdot 10^{-4}M$ hasta la superficie del electrodo de titanio platinizado dopado con plomo (ánodo), donde estas moléculas entran en contacto con este adsorbiéndose sobre los centros activos dándose la reacción de oxidación parcial del compuesto. Los productos obtenidos pueden seguirse oxidando (oxidación sucesiva), hasta compuestos de menor toxicidad que el 2,4-diclorofenol.

- **Oxidación Parcial:** Los intermediarios de la primera oxidación, son adsorbidos en los centros activos del electrocatalizador, dando como resultados la descomposición de estos a hidroquinona, benzoquinona, ácido maleico, ácido succínico y ácido oxálico.

- **Oxidación Total:** Como resultado de las oxidación del 2,4-diclorofenol, se puede llegar a formar dióxido de carbono y agua; que son los productos deseados en este tipo de procesos.

Por lo expuesto anteriormente se tienen dos reacciones competitivas en la celda de reacción, la oxidación del 2,4-diclorofenol y la producción de oxígeno. A continuación se plantea la posible reacción de oxidación del compuesto orgánico.



Esquema 4. Reacción de oxidación del 2,4-diclorofenol. [44]

En el esquema 4 no se tiene en cuenta los iones cloro, ya que estos al estar en una solución acuosa forman ácido clorhídrico, sin participar en reacciones con los intermediarios formados en la oxidación del 2,4-diclorofenol.

7.6 Cuantificación de la degradación del 2,4-diclorofenol.

Durante las electrólisis realizada por ocho horas de una solución patrón de $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$ del 2,4-diclorofenol con el electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb, se tomaron alícuotas de 2mL cada hora de reacción. Para analizarlas por la espectrometría de ultravioleta-visible y cromatografía líquida de alta resolución se realizaron dos extracciones líquido-líquido a las alícuotas tomadas; primero se realizaron extracciones sucesivas con hexano y agitación constante, finalmente se hicieron extracciones con acetonitrilo utilizando las mismas condiciones de la primera extracción.

7.6.1 Análisis por espectrometría de ultravioleta-visible.

La espectroscopia de ultravioleta-visible se basa en la región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones de los electrones de la capa de valencia en un rango de longitudes de onda de 100 a 1000nm. La región entre 200 y 400nm, es llamada Ultravioleta cercana, en donde se puede determinar insaturaciones conjugada, aromaticidad o ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres. La región visible comprende longitudes de onda de 400 hasta cerca de 800nm. Las transiciones detectables en este rango de longitudes de onda son las de muy baja energía, de compuestos fuertemente conjugados y ciertos complejos de metales de transición.

Esta técnica se utiliza para la determinación cuantitativa de los componentes de las soluciones. Los máximos de absorción obtenidos en los espectros se deben a la presencia de cromóforos en la molécula. Los cromóforos absorben la radiación que incide sobre la sustancia, también existen átomos que no absorben radiación, pero pueden modificar algunas características de la absorción del cromóforo, a estos se les denominan auxocromos. La luz es absorbida por los electrones de valencia los cuales son excitados y promovidos a estados de mayor energía. El haz de radiación incide sobre la solución con

una intensidad I_0 , la cual es absorbida por los cromóforos atenuándola hasta I . La fracción de radiación que traspasa la muestra se denomina transmitancia.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (10)$$

Pero según la ley de Lambert-Beer, la transmitancia se puede transformar en términos de absorbancia, ya que este término está relacionado linealmente con la concentración del compuesto. [40]

$$A = -\log T \quad (11)$$

$$A = \epsilon lc \quad (12)$$

Donde ϵ es el coeficiente de absortividad molar, l es el camino óptico y c es la concentración de la especie absorbente. [27]

Teniendo en cuenta lo anterior, a las alícuotas tomadas se le realizó un barrido en un rango de longitud de onda de 190nm a 400nm en el espectrofotómetro de ultravioleta-visible. Este rango se escogió basándose en la literatura, en donde se reporta que el 2,4-diclorofenol absorbe en aproximadamente 210nm; además se realizaron diferentes barridos del compuesto por todo el espectro, y así poder confirmar la presencia de este compuesto y la disminución que pueda tener durante el transcurso de las electrolisis.

Para saber con exactitud el porcentaje de degradación del 2,4-diclorofenol, se realizó una curva de calibración empleando patrones de concentraciones de $8 \cdot 10^{-7}$ M, $4 \cdot 10^{-7}$ M, $6 \cdot 10^{-6}$ M, $2 \cdot 10^{-6}$ M, $1 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-4}$ M. Los resultados de las absorbancias a una longitud de onda de 210nm de las soluciones patrón se muestra a continuación:

Tabla 6. Absorbancias de la curva de calibración de soluciones del 2,4-diclorofenol a una longitud de onda de 210nm.

Concentración (M)	Absorbancia
$8 \cdot 10^{-7}$	0.015
$4 \cdot 10^{-7}$	0.056
$6 \cdot 10^{-6}$	0.089
$2 \cdot 10^{-6}$	0.067
$1 \cdot 10^{-5}$	0.209
$1 \cdot 10^{-4}$	2.184

Con los valores anteriores se realizó una gráfica de concentración versus tiempo, con el fin de obtener la ecuación de recta y posteriormente hallar la concentración basándose en la absorbancia de las alícuotas tomadas durante la electrolisis del 2,4-diclorofenol. La ecuación de la gráfica obtenida es $Y = 21761X + 0.0043$ con un R^2 de 0.9998.

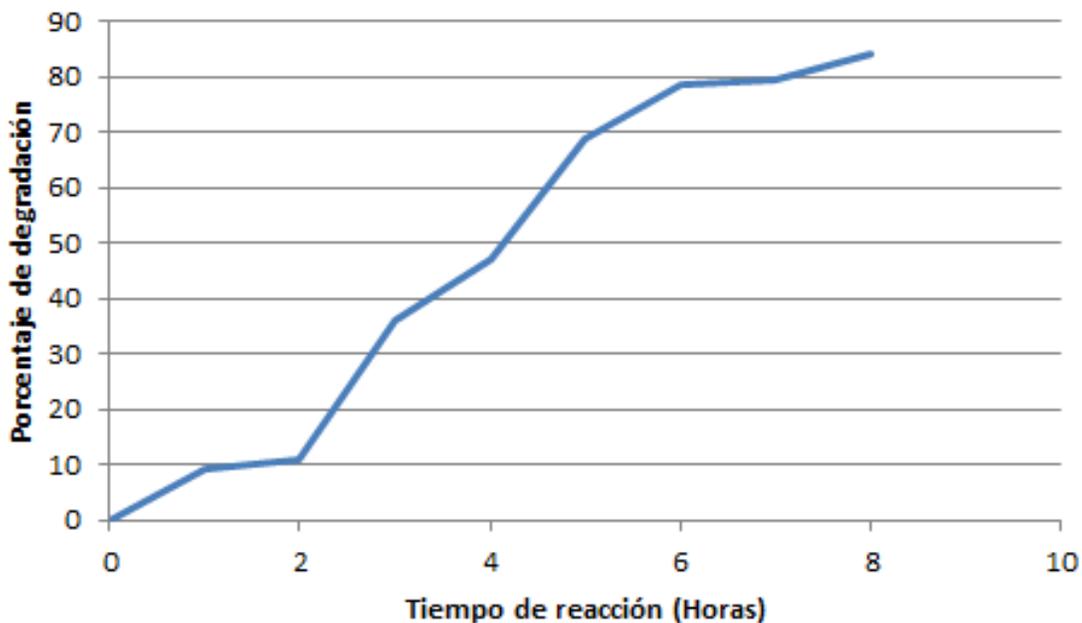
Teniendo en cuenta que las extracciones liquido-liquido no permiten obtener el 100% de separación de los compuestos, se calculó la absorbancia de una muestra de 2,4-diclorofenol a la hora cero (sin reacción), para obtener con exactitud la concentración del compuesto después de las extracciones con hexano y acetonitrilo; la concentración se obtuvo con la ecuación de la recta de la curva de calibración anteriormente citada. La concentración obtenida fue de $8.7 \cdot 10^{-5}M$, por lo tanto el porcentaje de 2,4-diclorofenol en la fase orgánica es de 87% y el porcentaje en la fase acuosa es de 13%.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto en cuanto al tratamiento previo a la cuantificación de las alícuotas tomadas en la electrolisis y a la concentración inicial de $8.7 \cdot 10^{-5}M$, se calculó el porcentaje aproximado de degradación del compuesto orgánico cada hora de reacción.

Tabla 7. Porcentaje de degradación del 2,4-diclorofenol cada hora de electrolisis.

Hora de reacción	Porcentaje de degradación (%)
1	9.32
2	10.80
3	36.26
4	47.35
5	68.90
6	78.62
7	79.68
8	84.06

Con los valores de la tabla 7 se construyó la siguiente grafica donde se muestra el aumento progresivo de la degradación del 2,4-diclorofenol a medida que pasa las horas de electrolisis.



Grafica 12. Porcentaje de degradación del 2,4-diclorofenol cada hora de electrolisis.

Según los resultados de la tabla 7 y la gráfica 12 se confirma la degradación progresiva del 2,4-diclorofenol a medida que pasa el tiempo de la electrolisis, obteniéndose un porcentaje de descomposición del 2,4-diclorofenol del 84.06% en la octava hora.

Se siguió el mismo procedimiento para calcular los porcentajes de degradación para las otras electrolisis realizadas, encontrando un rango de descomposición entre el 70% y el 85% para el 2,4-diclorofenol. Además, en el rango de 1 a 2 horas se mantiene constante el porcentaje de degradación debido a que los intermediarios de la primera oxidación del compuesto orgánico, la hidroquinona y p-benzoquinona, absorben a la misma longitud de onda, solapándose las bandas y por lo tanto manteniendo constante el valor de la absorbancia.

Por todo lo anterior se puede confirmar que en los electrocatalizadores dopados con plomo utilizados en las diferentes electrolisis, se tiende a dar la reacción de mineralización del compuesto orgánico con excelentes resultados y no la producción de oxígeno.

7.6.2 Análisis por cromatografía líquida de alta resolución.

En la cromatografía líquida de alta resolución se utiliza una fase móvil, la cual es un líquido que arrastra la muestra a través de una columna que se denomina fase estacionaria. Los compuestos de la muestra interaccionan con las fases y el tiempo que tarda el compuesto en ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención. Este es específico para cada compuesto y depende de la naturaleza (polaridad) de los analitos.

Esta técnica permite separar macromoléculas, especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y compuestos con grupos polifuncionales de alto peso molecular. Por lo tanto permite identificar y cuantificar con precisión los componentes de la muestra.

Para conocer qué productos se obtuvieron de la reacción de oxidación del 2,4-diclorofenol, y teniendo como base las reacciones anteriormente descritas en donde se da la oxidación

sucesiva de los intermediarios, se realizó el análisis por cromatografía líquida de alta resolución a la fase orgánica obtenida de las diferentes extracciones realizadas a las alícuotas tomadas en la electrolisis.

Se realizaron barridos en el cromatografo de líquidos de alta resolución utilizando el detector de ultravioleta-visible a una longitud de onda de 220nm a los patrones de los compuestos que se esperaban obtener. Se utilizó esta longitud de onda para el análisis de todos los patrones, ya que se tomó como base el pico característico del 2,4-diclorofenol. Los patrones fueron el 2,4 diclorofenol, benzoquinona, hidroquinona, ácido maleico, acido oxálico y acido succínico. [45]

Los tiempos de retención obtenidos para estos patrones se resumen en la tabla 9.

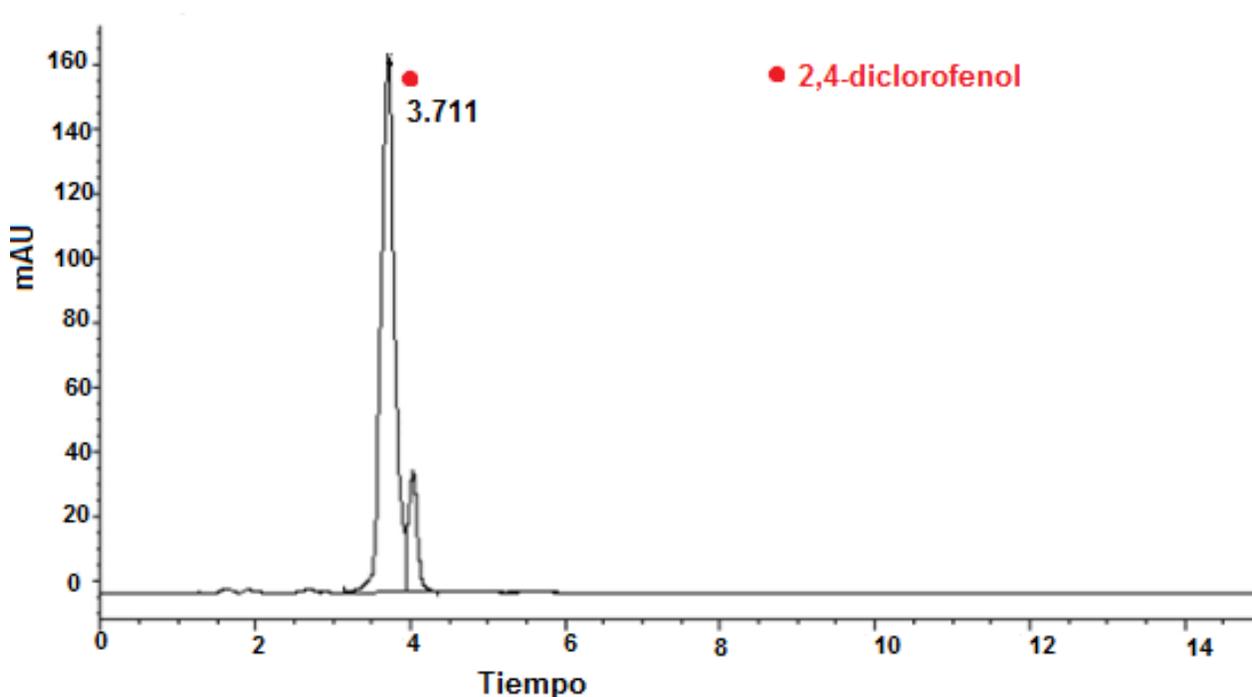
Tabla 8. Tiempos de retención de los diferentes patrones.

Nombre del compuesto	Tiempo de retención (min)
2,4-diclorofenol	3.724
Hidroquinona	2.944
<i>p</i> -benzoquinona	3.258
Ácido oxálico	1.680
Ácido succínico	2.158
Ácido maleico	1.871

Teniendo en cuenta la gran cantidad de intermediarios formados en la reacción de electrooxidación del 2,4-diclorofenol, es necesario las extracciones liquido-liquido (agua-

hexano) para obtener cromatogramas con picos bien definidos; esta extracción permitió la separación de los compuestos aromáticos (4-clorofenol, hidroquinona y p-benzoquinona) de los ácidos carboxílicos (ácido maleico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, etc); posteriormente se realizó una extracción con acetonitrilo basándose en la polaridad de la columna y los compuestos.

Los valores encontrados de los tiempos de retención de los anteriores patrones se utilizaron para identificar los picos representativos de los cromatogramas obtenidos para cada alícuota. Estos cromatogramas se muestran en las graficas 13 - 16:

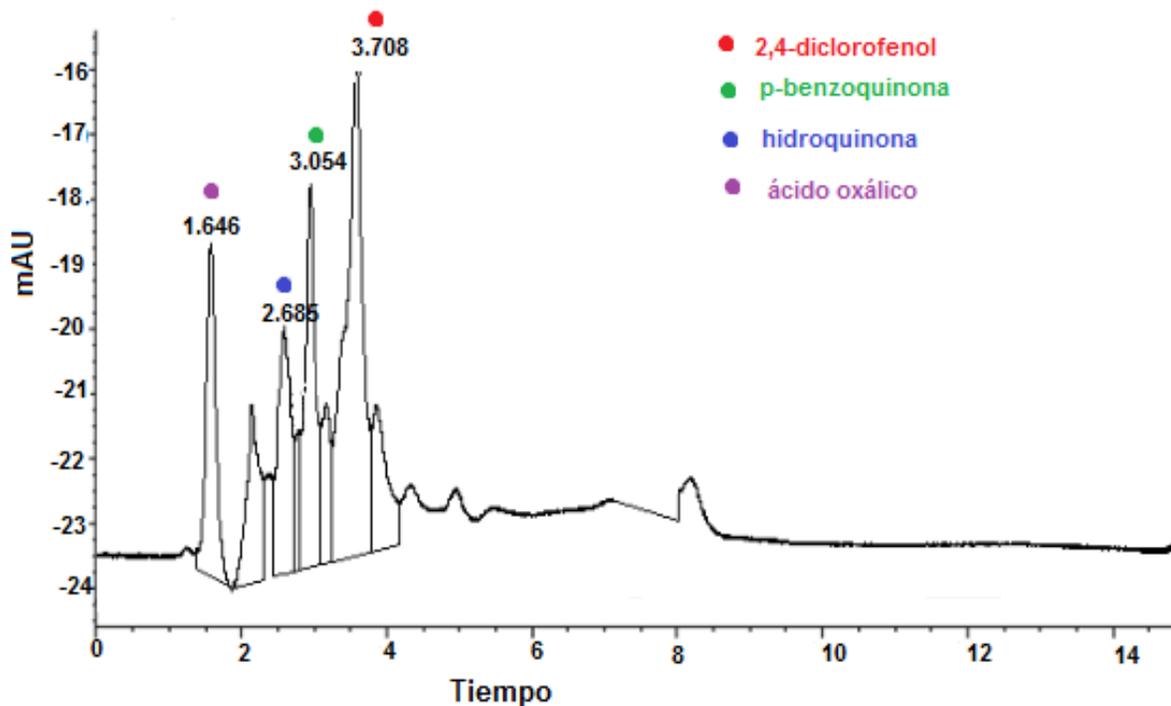


Gráfica 13. Cromatograma obtenido en la primera hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

En la gráfica 13 se muestra el cromatograma obtenido para la primera hora de reacción, en donde se observa un pico característico que corresponde al 2,4-diclorofenol basándose en el tiempo de retención encontrado del patrón el cual es de 3.724. En este

El cromatograma se observa otro pico que no es característico de los compuestos analizados, por lo que se presume que la muestra contiene impurezas que son detectables en este método.

A continuación se muestra el cromatograma obtenido de la alícuota tomada a la cuarta hora de reacción:



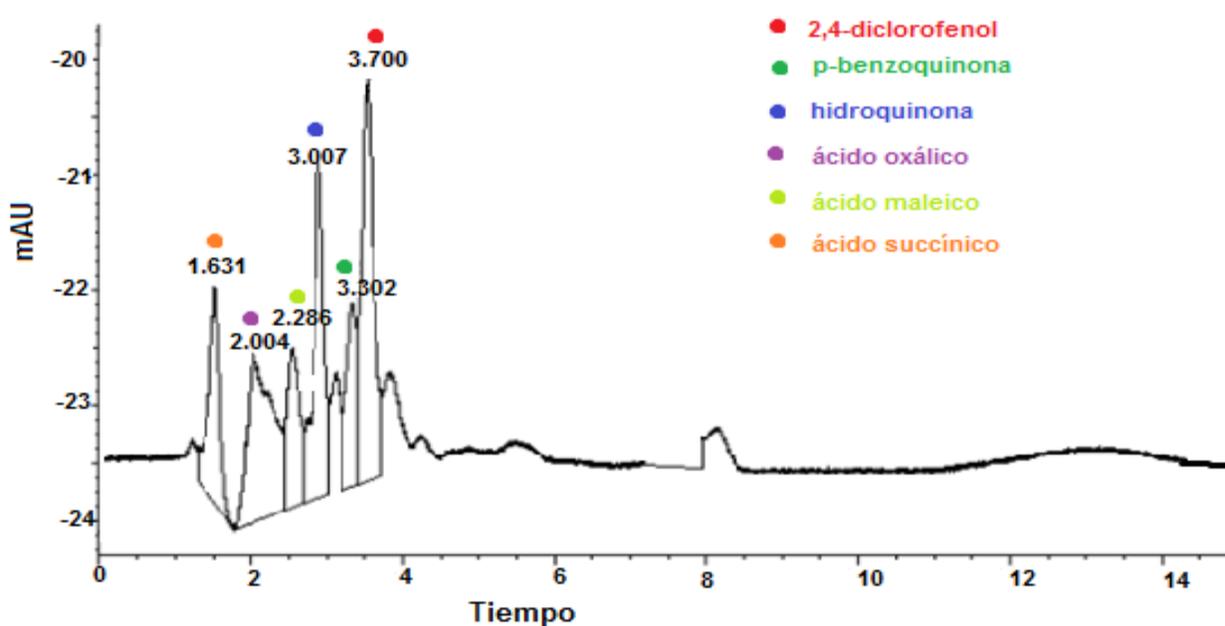
Gráfica 14. Cromatograma obtenido en la cuarta hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

En la gráfica 14 se puede observar que pasadas las cuatro horas de reacción se observa una disminución significativa en el área del pico relacionado con el 2,4-diclorofenol el cual tiene un tiempo de retención de 3.708 min.

Además se evidencia la presencia de tres picos adicionales que según el tiempo de retención y comparados con los tiempos de los patrones, corresponden a la hidroquinona,

p-benzoquinona y el ácido oxálico, con un tiempo de retención de 3.053 min, 2.685 min y 1.646 min respectivamente.

A continuación se muestra el cromatograma obtenido de la alícuota tomada a la última hora de reacción:

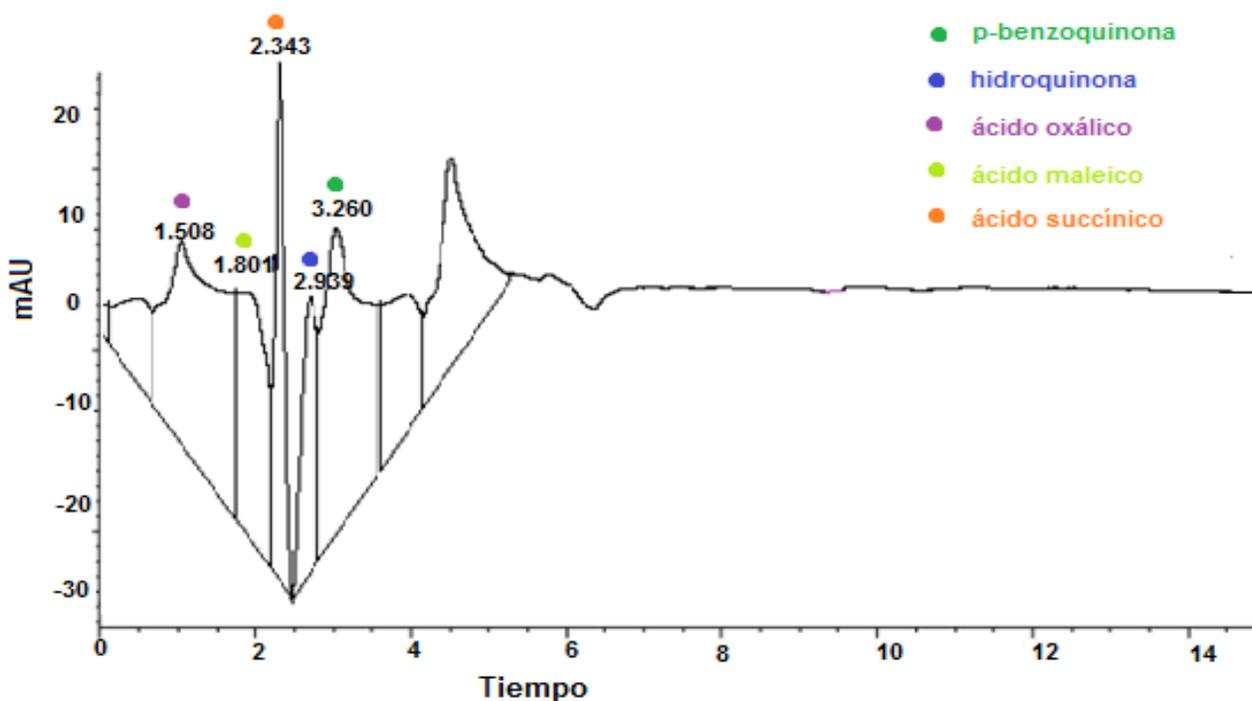


Gráfica 15. Cromatograma obtenido en la octava hora de electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

Finalmente en la última hora de reacción, los picos que relacionan la concentración de los compuestos aromáticos (2,4-diclorofenol, p-benzoquinona e hidroquinona) disminuye progresivamente y se empieza a evidenciar la presencia de picos que coinciden con los tiempos de retención de los ácidos carboxílicos como es el caso del ácido maleico, ácido oxálico y ácido succínico, con un tiempo de retención de 2.004min, 1.631 min y 2.286min respectivamente, los cuales se identificaron basándose en los cromatogramas obtenidos de los patrones.

Al relacionar los datos encontrados por el espectrofotómetro ultravioleta-visible con los cromatogramas obtenidos con el cromatografo de líquidos de alta resolución, es posible

afirmar que a medida que el tiempo de reacción aumenta en la electrolisis, la banda correspondiente al 2,4-diclorofenol disminuye progresivamente, evidenciando la formación de otros intermediarios de menor toxicidad en el proceso. Para confirmar la descomposición total del compuesto 2,4-diclorofenol se realizó una electrolisis durante 24 horas con las condiciones planteadas anteriormente, tomando alícuotas cada 4 horas de reacción. A continuación se muestra el cromatograma obtenido de la última alícuota tomada.



Gráfica 16. Cromatograma obtenido a la hora 24 de la electrólisis del electrodo de Pb/Pt/Ti con 0.9% de Pb.

Como se evidencia en el cromatograma de la gráfica 16, en la última hora de reacción no se observa el pico característico del 2,4-diclorofenol con un tiempo de retención de 3.724. Se encuentran picos que relacionan la p-benzoquinona e hidroquinona, y los cuales se encuentran en baja proporción comparados con los cromatogramas de las primeras horas. Por el contrario se obtuvieron picos que coinciden con los tiempos de retención del ácido maleico, ácido oxálico y ácido succínico, con un tiempo de retención de 2.004 min, 1.631 min y 2.286 min respectivamente.

8 CONCLUSIONES

La descontaminación de efluentes acuosos es un tema muy relevante en actualidad, debido a la cantidad de residuos tóxicos vertidos sin control de las diferentes actividades industriales. El estudio de los tratamientos para la purificación de aguas, evidencia las múltiples desventajas en cuanto a costos, tiempos, método y porcentajes de reducción de los contaminantes. Por lo anterior se planteó el uso de la electrocatálisis como método para la degradación del 2,4-diclorofenol, siendo este compuesto orgánico uno de los contaminantes más comunes, ya que es el compuesto activo de algunos productos utilizados en la agricultura.

Basándose en la metodología planteada, se pudo confirmar que el mejor método para la síntesis de los electrocatalizadores utilizados para la oxidación del 2,4-diclorofenol, es la electrodeposición continua por seis horas del platino, utilizando una solución de hexacloroplatinato de potasio a una concentración de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y una corriente de 1.5mA; y posteriormente el dopaje por cinco segundos con una solución de acetato de plomo $9 \cdot 10^{-4} \text{M}$ a una corriente de 1mA. Estas condiciones permiten incrementar la formación de irregularidades superficiales que aumentan la actividad del electrodo y evita la homogenización y estabilidad superficial.

Se utilizó la voltamperometría cíclica para el seguimiento de la actividad catalítica y la caracterización del electrodo, ya que con este método se puede estimar con exactitud las propiedades físicas y químicas del electrodo.

Finalmente se evidenció un aumento en la actividad del electrodo utilizando el plomo como dopante, ya que este tiene un efecto estabilizador y promotor del electrodo, aumentando la capacidad oxidativa del compuesto orgánico donde se obtuvo una descomposición aproximada del 2,4-diclorofenol en un rango del 70 al 85%.

Se confirmó esta degradación por medio de la cromatografía líquida de alta resolución y la espectroscopia de ultravioleta-visible, donde se obtuvieron en los diferentes cromatogramas tomados cada hora de la electrolisis, una disminución de los picos específicos para el 2,4-diclorofenol y la aparición de picos característicos de los productos intermediarios de la oxidación parcial de este compuesto, como la hidroquinona, p-benzoquinona, ácido oxálico, ácido maleico y ácido succínico. Permitiendo proponer un esquema de las posibles etapas de reacción que coinciden con los reportados en la literatura.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Wang; J. Wang. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a novel Pd/C gas-diffusion electrode. *Applied Catalysis, Environmental*. 2007, vol. 77, No. 1-2; 58-65
- [2] H. Wang; J. Wang. Comparative study on electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol by different Pd/C gas-diffusion cathodes. *Applied Catalysis*, 2009, vol. 89, No. 1-2; 111-117.
- [3] J. Boudenne; O. Cerclier. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. *Water Research*. 1999, vol. 33, No. 2; 494-504.
- [4] J. Del Real; R. Cortés; R. Bravo; L. Viveros. Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda. *Revista de tecnología ciencia y educación (IMIQ)*. 2008, vol. 23, No.2; 62-68.
- [5] L. R. Hernandez, Oxidación en fase húmeda de 2 clorofenol con catalizadores CuO/TiO₂ - Al₂O₃ para disminuir clorofenoles en aguas residuales, Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, 2008.
- [6] Y. Castilla; L. Alvis; N. Alvis. Exposición a organoclorados por ingesta de leche pasteurizada comercializada en Cartagena. *Salud pública*. 2010, vol. 12, 14-26.
- [7] Ministerio de agricultura y desarrollo sostenible, Normas sobre vertimientos. Bogotá, Colombia, 2010. http://www.anla.gov.co/documentos/PDF/Dec_1594-84_Usos_del_Agua_y_Residuos_Liquidos.pdf
- [8] R. Torres; L. Calva. Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos. *ContactoS*. 2002, vol. 44; 31-43.
- [9] X. Domenech, W. Jardim, Proceso avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Conicet. 2000.
- [10] F. Núñez, Electroincineración del p y o-cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (bdd) en una celda electroquímica. Universidad Autónoma Metropolitana, Mexico, 2006, pp. 89.
- [11] A. Toro, Evaluación de electrodos de espinela de cobalto y de dióxido de plomo en la oxidación electroquímica de colorante azo., *Rev Soc Quím Perú*. 2007. 183-196.
- [12] Y. Zheng, S. Chena, X. Wub, X. Chena, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂/a-PbO₂/b-PbO₂ electrodes for pollutants degradation, *Chemical Engineering*. 2011. Pp. 304- 309.

- [13] C. Comninellis, G. Chen. *Electrochemistry for the environment*. Londres. 2010.
- [14] C. Bagotsky. *Fundamentals of electrochemistry*. Second Edition, John Wiley & Sons editions, Russia, 2006.
- [15] K. Schierbaum. Ordered ultra-thin cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS. *Surface Science*. 1998, Vol. 399, 29.
- [16] A. Arvia; M. Giordano. *Introducción a la electrocatálisis* Chesneau. Secretaría general de la organización de los estados americanos, Washington, 1983
- [17] J. Gutiérrez; E. Kolosov. Intermediarios electrooxidación de 2,4-D y Na 2,4-D en los ánodos de platinado de Pt/Ti, Pt (Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt. *Izvestia Universidad Estatal del Suroeste*. 2011, vol. 32; 55-65.
- [18] F. Peña, A. Ramirez, E. Kolosov; Síntesis y Caracterización Voltamperométrica de Electrodo Platinao Dopado con Cerio Empleados para la Degradación de 4-Clorofenol. *Revista Ciencia en Desarrollo-UPTC* . 2013, vol 22-38.
- [19] Y. Wang; Z. Shen; Y. Li.; J. Niu. Electrochemical properties of the erbium–chitosan–fluorine–modified PbO₂ electrode for the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution. *Chemosphere*. 2010, vol. 79, No. 10, pp. 987-996.
- [20] Z. Ezerskis; Z. Jusys. 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. No. 12; pp. 1929–1940.
- [21] A. Tsyganok; K. Otsuka. Selective dechlorination of chlorinated phenoxy herbicides in aqueous medium by electrocatalytic reduction over palladium-loaded carbon felt. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999, vol. 22, No. 1. Pp. 15-26.
- [22] A. Özcan; Y. Sahin; A. Koparal; A. Oturan. Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Research*. 2008, vol. 42, No. 12, pp. 2889-2898.
- [23] J. Kong; S. Shi; X. Zhu; J. Ni. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, vol. 19, No.11; pp. 1380-1386.

- [24] Y. Wang; K. Chan; X. Li; S. So; S. K. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel–antimony doped tin oxide electrode. *Chemosphere*. 2006, vol. 65 , No. 7; pp. 1087-1093.
- [25] C. Flox; P. Cabot; F. Centellas; J. Garrido; R. Rodriguez; C. Arias; E. Brillas. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 2006, vol. 64, No.6, pp. 892-902.
- [26] R. Nicholson, I. Shain. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.* 1964, Vol. 36, pp. 706–723.
- [27] D. Sckoog; T. Nieman; F. Holler. *Principios de analisis instrumental*. McGraw Hill, 2001, quinta edición.
- [28] XPS international. *handbook of monochromatic XPS spectra: elementos and oxides natives*. XPS international, LLC, Vol. 1, pp. 1999, 388.
- [29] P. Cerezo; C. Aguzzi; C. Viseras; A. Cerezo. *Caracterización de complejos farmacarcilla (timolol-sepiolita)*. Termogravimetría. España. 2007.
- [30] N. Vante. *Electroquímica y electrocatálisis*. In *Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*, primera edición.e-libro.net, Buenos aires. 2003.
- [31] F. Zaggout, N. Ghalwa. Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode. *Journal of Environmental Management*. 2008; pp. 291–296.
- [32] A. Pozio; M. De Francesco; A. Cemmi; F. Cardellini; L. Giorgi. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *journal of powder sources*. 2002, Vol. 105, pp. 13-19.
- [33] B. Hoyos; C. Sanchez; J. Gonzalez. *Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electro-desorción de hidrógeno*. *Red Alyc*. 2004, Vol. 71, pp. 29-34.
- [34] N. Kolosov; J. Gutiérrez. Electrooxidation of herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and the sodium salt of 2,4 - dichlorophenoxyacetic acid on platinized electrodes of different composition. *Ciencias Naturales y Técnicas*. 2010, Vol. 4,pp. 46-53.

- [35] J. Bockris; A. Reddy; M. Gamboa. Modern electrochemistry. Fundamentals of Electrochemistry [Online] second edition; Kluwer academic Publishers. New York, 2002.
- [36] A. Bard; L. Faulkner. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Wiley and sons, New York, 2001
- [37] A. Hill, R. Patterson, J. Sefton, M. Columbian. Effect of Pb(II) on the Morphology of Platinum Electrodeposited on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Indiana. 1999. Langmuir. 15, pp. 4005-4010.
- [38] M. Saitou. Electrochemical characterization of platinum black electrodeposited from electrolyte including lead acetate trihydrate, Japan, 2005, pp. 903-0213
- [39] B. Hoyos, N. Munera, F. Chejne. Tolerancia al CO en celdas de combustible. Dyna rev.fac.nac.minas. Medellín. 2008. vol.75 no.154
- [40] A. Velichenko, R. Amadelli, V. Rnysh, T. Luk'yanenko, F. Danilov. Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO₂. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2009, pp. 192–196.
- [41] J. Bockris; A. Reddy; M. Gamboa. Modern electrochemistry In Fundamentals of Electrochemistry, second edition. Kluwer academic publishers, New York, 2002.
- [42] Y. Gerasimov. Curso de física química. Tomo II [Online] Cuarta edición; editorial Mir Moscú, 1977.
- [43] C. Coutanceau; S. Brimaud; C. Lamy; J. Léger; L. Dubau; S. Rousseau; F. Vigier. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. Electrochimica Acta. 2008, Vol. 53, pp. 6865-6880.
- [44] L. Rey. Oxidación en fase húmeda del 2-clorofenol con catalizadores de CuO/ Ti₂O₃-Al₂O₃ para disminuir clorofenoles en aguas residuales, Hidalgo, 2008.
- [45] X. Yin, J. Shi, 4-chlorophenol degradation by pulsed high voltage discharge coupling internal electrolysis, Journal of Hazardous Materials, 166. 2009; pp. 1474–1479.
- [46] B. Hoyos, C. Sanchez, J. Gonzales. Catalizadores anódicos basados en platino para celdas de combustible de etanol. Scielo. Medellín. 2007.