

Sistema electrocatalítico aplicado para la degradación de un herbicida comercial que tiene como componente activo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetilamina

Electrocatalytic system used for the degradation of a commercial herbicide based on dimethylamine 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid as the active compound

Cristian Muñoz Paz^{a*}, Lina García Peña^{a*}, Johnny Gutiérrez Portilla^{a*}, y Juan Casas Zapata^{a*}.

^aUniversidad del Cauca, Calle 5 No. 4 - 70, Popayán, Cauca.

Aceptado Agosto 2016; Publicado en línea Septiembre 2016

ISSN 2256-3830

Resumen

En la actualidad existe la necesidad de tener tecnologías alternas para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias complejas y de alto grado de toxicidad, problemática ambiental a nivel global generada por diversas razones entre las que se tiene la producción y uso intensivo de insumos químicos como los plaguicidas.

se estudió la electrodegradación de un herbicida que tiene como compuesto activo el 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina, mediante la implementación de un sistema electrocatalítico a micro escala con una capacidad de 100 mL en el que se aplicaron cuatro electrocatalizadores de titanio platinizados dopados con cerio; los cuales fueron caracterizados mediante la técnica de voltamperometría cíclica, con lo que se identificó la buena capacidad de oxidación del contaminante de estudio y otras propiedades que reunidas le aportaron a los electrocatalizadores una buena electro actividad, estabilidad y eficiencia energética, además se evidencio que con la aplicación del método electrocatalítico por un tiempo igual a 20 horas y 50 horas se alcanzaron degradaciones del contaminante hasta de 33,8% y 48,9% y remociones de DQO del 44,4% y del 66,6 % respectivamente; con los porcentajes obtenidos se concluyó sobre la pertinencia y eficiencia en la aplicación de este tipo de metodologías para la degradación de compuestos como el abordado en este estudio.

Palabras claves: Electrooxidación, Electrocatalizadores de Ce/Pt/Ti, 2,4-D en forma de sal dimetil amina, Sistema electrocatalítico, degradación.

Abstract

At present time, there is a need for alternative technologies for the treatment of contaminated waters with complex substances and high toxicity; global environmental problems caused by various reasons among which is the production and intensive use of chemical inputs such as pesticides.

The electrodegradation of a herbicide with an active compound the 2,4-dichlorophenoxyacetic in its form of dimethyl amine salt was studied, by implementing an electrocatalytic micro-scale system with a capacity of 100 mL in which were applied four electrocatalysts platinized titanium doped with cerium; which were characterized by the technique of voltammetry cyclic. It allowed identifying good

* revistafacien@udenar.edu.co

cristianmotta@unicauca.edu.co, linag@unicauca.edu.co, vilard@unicauca.edu.co, jccasas@unicauca.edu.co.

oxidation capacity of pollutant studied and other integrated properties that together brought to the electrocatalysts a good electro activity, stability and energy efficiency. In addition, the application of electrocatalytic method for a time equal to 20 and 50 hours reached to 33.8% of pollutant degradation and 48.9% COD removal of 44.4% and 66.6% respectively. Finally, with those obtained percentages, was concluded on the relevance and efficiency in the application of such methodologies for degradation of compounds such as addressed in this study.

Keywords: Electro oxidation, Ce/Pt/Ti electrocatalysts, 2,4-D dimethylamine salt, electrocatalytic systems, degradation.

1. Introducción

Debido a un aumento exponencial de la población a nivel global, el sector agrícola se ha visto en la necesidad de aumentar el uso de agroquímicos para aumentar la eficiencia de producción, combatir las plagas y enfermedades transmitidas por vectores; entre estas sustancias están los fertilizantes y plaguicidas [1].

Situación que debe ser analizada a fondo, si se tiene en cuenta que muchas de estas sustancias son consideradas como tóxicas, un ejemplo de ello es el herbicida conocido como ácido 2,4-diclorofenoxiacético, la cual de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), la agencia de protección ambiental (EPA) y el Programa Nacional de Toxicología de los Estados Unidos, es considerada como una sustancia con un grado de toxicidad aguda y un potencial carcinógeno [2] [3] [4] [5].

El municipio de Popayán, departamento del Cauca, se encuentra en una zona de alta influencia agrícola, lo que permite inferir el uso frecuente de plaguicidas, entre los que se tiene el 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina, este es usado como método de control de arvenses que están presentes en varios de los cultivos representativos de la región, facilitando así la distribución comercial de esta sustancia en la región.

Exponiendo a la población a compuestos tóxicos y de baja biodegradabilidad, debido a la capacidad que algunos de estos compuestos tienen de solubilizarse en el agua y contaminar, tanto los cuerpos de agua superficial, como las aguas subterráneas [6].

Como a mediano y corto plazo es inevitable la presencia de este tipo de compuestos químicos, debido a la gran dependencia por parte del sector agrícola, se hace necesario implementar sistemas que permitan la degradación de este tipo de moléculas. Como respuesta se presenta un método alternativo que degrada las sustancias a través de procesos de oxidación avanzada, llevados a cabo mediante varios electrodos y un medio conductor, tratamientos en los que se transforman los contaminantes organoclorados en moléculas inorgánicas tales como el dióxido de carbono y el agua; a este método se le conoce como electrocatálisis [7], proceso en el que se desarrolla una reacción química promovida por el flujo de energía eléctrica a través de 2 o más electrocatalizadores, permitiendo la formación de procesos de óxido/reducción.

Al ser evidente que el electrocatalizador representa el componente más importante de la celda electroquímica, es el área en la que más se han realizado avances, como la selección de materiales a usar, teniendo en cuenta algunas consideraciones, entre estas: la conductividad, la resistencia a la corrosión, la dureza, la corriente de carga, la forma, el tamaño, la compatibilidad con el electrolito y la toxicidad generada por este [8].

El material más usado comúnmente como electrodo de trabajo es el platino, debido a su alta conductividad, actividad catalítica y resistencia a la corrosión; sin embargo, presenta algunas desventajas como su alto costo y su baja disponibilidad para ser usado a escala industrial.

Es así como los estudios se han enfocado en el desarrollo de electrocatalizadores platinizados, mediante la utilización de diferentes aditivos que promuevan la reacción de oxidación a un costo menor, a través del estu-

dio de diferentes soportes que facilitan la dispersión del material activo (Pt), aumentando así el área superficial catalítica [9], [10],[11].

A partir de entonces la elaboración de los electrocatalizadores se realiza mediante la electrodeposición de sus componentes, conformando un electrocatalizador basado en 3 partes; la primera es la lámina metálica que cumple la función de soporte, la segunda es el recubrimiento que al igual que el soporte debe ser buen conductor eléctrico y por último un dopante [12].

La deposición del platino sobre una lámina de titanio, tiene ventajas ya que la aleación Ti-Pt reduce los costos de elaboración y además genera un efecto sinérgico que potencializa las características del platino y conserva las propiedades de este, tales como la de ser un metal inerte y su alta conductividad eléctrica, usando menores cantidades de este metal [13]; no obstante suele tener también problemas de pasivación en el proceso de oxidación, debido a la formación de compuestos poliméricos en su superficie; la pasivación del electrodo puede ser reducida a través del uso de electrodos que tengan grandes sobrepotenciales para el desprendimiento de oxígeno, aumentando así la concentración de radicales hidroxilo en su superficie, facilitando la degradación de la molécula a través de mecanismos de hidroxilación o deshidrogenación [14], [15].

Para incrementar el sobrepotencial de desprendimiento de oxígeno se suele modificar la superficie del electrocatalizador, a través de la inserción de un dopante, lo que se logra a través de la aplicación de densidades de corriente bajas, tiempos regulados y soluciones que contienen bajas concentraciones del dopante a electrodepositar [16].

El cerio como agente dopante tiene varias propiedades, esto debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno y la interacción sustancial entre el platino y el cerio; además, las irregularidades generadas por la electrodeposición también tienen un efecto desestabilizante de las sustancias cercanas, haciéndolo más electroactivo, debido a que su último orbital se encuentra desapareado, proporcionándole un doble efecto como agente promotor y modificador, características consideradas en trabajos anteriores [8].

2. METODOLOGÍA

El electrocatalizador representa el componente más importante del sistema electrocatalítico a micro escala, dado que es trascendental una correcta elección de los materiales a usar como electrocatalizador de trabajo y tener en cuenta algunas consideraciones como: la conductividad, la resistencia a la corrosión, la forma, el tamaño y la compatibilidad con el electrolito [8].

2.1.Elaboración de los electrocatalizadores platinados dopados con cerio

Para la elaboración de los electrodos platinados dopados con cerio, se realizó un tratamiento previo a la lámina de titanio (Goodfellow, diámetro: 0,5 mm, 99,6%) que sirve como soporte para el platino en el momento de la electrodeposición, para lo cual se limpió mediante abrasión física con una lija número 360 y química con ácido oxálico (Carlo Erba, 98,5%) el cual se calentó a una temperatura aproximada de 90 °C durante 2 horas con la finalidad de tener una lámina de titanio en estado metálico sin la presencia de óxidos de titanio.

Finalizado el proceso de limpieza, se procedió a recubrir la lámina de titanio por medio de una electrodeposición de platino usando una solución 0.01M de hexacloroplatinato de potasio K_2PtCl_6 (Acrosorganics, 40% Pt) por un tiempo igual a 10 horas a una corriente de 1,2 mA y posteriormente se realizó el proceso de dopaje con una sal de nitrato de cerio hexahidratado $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) por un tiempo de 30 segundos a una corriente de 3,1 mA, lo anterior bajo régimen galvanostático [17].

2.2. Caracterización electrocatalítica del electrodo

La caracterización se realizó por medio de la voltamperometría cíclica, usando un Potenciostato-Galvanostato (EL-02,06 Ressiskogo) y una celda electroquímica la cual tiene un electrodo de referencia (plata cloruro de plata), un electrodo auxiliar (carbón vítreo) y el electrodo de trabajo (electrodo previamente elaborado); con lo que se obtuvieron curvas voltamperométricas, a través de las cuales se estimaron las propiedades de los electrocatalizadores preparados, tales como el área superficial y coeficiente de rugosidad, la energía de activación y el potencial de estado estacionario [18].

2.2.1. ÁREA SUPERFICIAL Y COEFICIENTE DE RUGOSIDAD

Para hallar el área específica y el coeficiente de rugosidad se tomaron curvas potenciodinámicas en una celda de 40 mL, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s, a temperatura ambiente y en un intervalo de potenciales de 0 a 1,5V, como electrolito soporte se usó una solución 0,5M de ácido sulfúrico (Suprapure Merck, 96%).

Realizando la consideración del número de átomos que se encuentran en 1 cm² de una lámina de platino y la cantidad de corriente que se requiere para la electrodeposición de una monocapa de hidrógeno, fue posible calcular la carga teórica para generar una monocapa de hidrógeno en la superficie.

2.2.2. ENERGÍA APARENTE DE ACTIVACIÓN

La energía aparente de activación se determinó variando la temperatura del sistema entre 5 y 28 °C y registrando la variación de la corriente en una solución de concentración fija de 0,001M de 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina en el electrolito soporte que en este caso fue una solución 2 M de NaOH. Para lo cual se tomaron curvas potenciodinámicas en una celda de 40 mL, a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s y en un intervalo de potenciales de 0 a 1,5V.

2.2.3. POTENCIAL DE ESTADO ESTACIONARIO

Para este cálculo, se utilizó una celda convencional la cual contenía 40 mL de una solución 0,5M de H₂SO₄ (Suprapure Merck, 96%), además se tenía como electrodo de referencia el electrodo de Plata cloruro de plata (ESR-10101, de fabricación Rusa), como electrodo auxiliar una lámina de platino y como electrodo de trabajo el electrocatalizador previamente elaborado.

El sistema electroquímico se conectó al potenciostato galvanostato multifuncional (EL-02,06 de fabricación Rusa, fabricado por ELNITEX), el sistema se deja en reposo por un periodo de dos horas en donde se toman minuto a minuto los valores de potencial, a partir de los cuales se determina el valor de potencial estacionario.

2.3. Seguimiento a las electrodegradaciones a través de la técnica de espectroscopia uv-visible y determinación química de oxígeno (DQO)

Para hacer uso de la de espectroscopia uv-visible lo primero que se hizo fue un barrido en la región de 200 a 400 nm, en un espectrofotómetro (Merck Genesys 6) para una solución de $1 \cdot 10^{-3}$ M del 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina en 2 M NaOH encontrada de forma comercial como

FEDEAMINA 4 S.L., de lo cual se encontró que el valor máximo de absorbancia corresponde a una longitud de onda de 232 nm, siendo esta la longitud de onda correspondiente a este compuesto.

Posteriormente se realizó la curva de calibración para lo cual se tomaron los espectros de varias soluciones del 2,4-diclorofenoxiacético en su forma sal dimetil amina en 2 M NaOH, de estos espectros se tomaron los valores de absorbancia para la longitud de onda igual 232 versus la concentración molar del compuesto, con lo que finalmente se obtuvo la ecuación de la recta con la que se determina la concentración final y posteriormente los porcentajes de degradación.

La metodología de seguimiento de la degradación se complementó con la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), esta determinación se realizó con el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition 1985. Method 5220 C [19]. Para lo cual se realizaron tres replicas por cada determinación.

2.4. Determinación de las condiciones de electrodegradación

Antes de realizar las reacciones de electrodegradación en el sistema a escala fue necesario establecer algunas condiciones para lo cual se realizaron electrodegradaciones mediante una celda electrocatalítica de dos compartimentos como se muestra en la figura 1, donde se separó la fase anódica de la catódica mediante una membrana semipermeable para poder caracterizar de forma separada el ánodo o conocido en este caso como electrodo de titanio platinizado dopado con cerio (Ce/Pt/Ti), sin que se generen errores externos, así como la identificación de condiciones óptimas de degradación para algunas variables como la concentración del electrolito soporte, la corriente óptima y los tiempos de reacción.

Para la determinación del electrolito soporte se realizaron pruebas de solubilidad en medio ácido y básico para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina; posteriormente se definió la concentración molar del electrolito elegido variándolo entre 0,1 hasta 2 M y manteniendo las demás condiciones constantes, como la corriente de 30 mA y volumen de 10 mL.

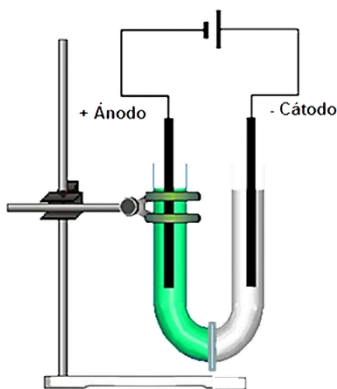


Figura 1. Celda electrocatalítica de dos compartimentos usada para la determinación de las condiciones de electrodegradación.

Para poder asimilar el cambio del sistema de electrólisis y teniendo en cuenta que la finalidad del trabajo investigativo es usar un sistema a escala, se decide después de identificar algunas propiedades intensivas como la concentración del electrolito soporte (NaOH) y de la sustancia a degradar (ácido 2,4-D en forma de sal dimetil amina); valores que no se ven afectados por trabajar con dos compartimentos, se decide cambiar el sistema de 2 celdas de electrodegradación a una sola celda, teniendo en cuenta que la mayoría de tratamientos

a escala real se realizan en un solo compartimento; particularmente porque se haría mas complejo la construcción del sistema al ser necesaria una membrana para separar las celdas de electrodegradación.

Para determinar la corriente óptima se hicieron las electrodegradaciones en un solo compartimento variando la corriente en un rango de 10 a 60 mA a un tiempo de 10 horas cada una, comparando cada espectro generado entre sí y con el espectro correspondiente a la hora cero, para determinar posteriormente cual es la corriente optima de trabajo.

Finalmente se estudió el desarrollo de las reacciones electrocatalíticas realizadas en el reactor a micro escala con un volumen igual a 100 mL y la aplicación de los cuatro electrocatalizadores en serie, esto por un tiempo hasta de 50 horas tomando muestras cada 10 horas y analizándolas a través de espectroscopia UV- visible y DQO.

2.5. Diseño del reactor a micro escala

Inicialmente se hizo la elección del material del reactor esto teniendo en cuenta las condiciones previamente determinadas tal como la basicidad de la solución de estudio, por lo anterior se eligió una resina epóxica de tipo comercial, sustancia que no reacciona en medio básico y además de gran maleabilidad; lo que facilitó la elaboración del reactor al servir como recubrimiento de una base estructural en forma rectangular dividido en varios compartimentos por medio de tabiques esto con la finalidad de que el flujo dentro del sistema fuese lento y así los electrocatalizadores tuviesen un mayor tiempo de contacto con la solución, además se decidió simular una velocidad de flujo conocida y para ello se utilizó un motor funcionando a 6V permitiendo un movimiento del fluido permitiendo la circulación del fluido dentro del reactor de forma continua y de esta manera evitar también la formación de zonas muertas.

De acuerdo a la figura 2, se tuvo un compartimento de entrada o aquietamiento del flujo y un compartimento de salida donde se permite la recirculación del fluido sin que afecte el proceso de electrolisis debido a las variaciones de flujo, y finalmente se contó con 4 compartimentos de reacción, conectados en serie; aunque la concentración es uniforme en cada reacción, existe una variación de la concentración del contaminante de la entrada a la salida, lo que sugiere que cuanto mayor sea el número de compartimentos de reacción, el sistema en conjunto se asemeja a un flujo pistón, ya que de acuerdo a la teoría, puede decirse en forma general que para el tratamiento químico de grandes cantidades de material orgánico (aguas residuales), el proceso continuo en la mayoría de casos es de menor costo, ya que un tanque agitado tendrá la tendencia a requerir de mayor volumen que en un tanque donde se simule el flujo a pistón.

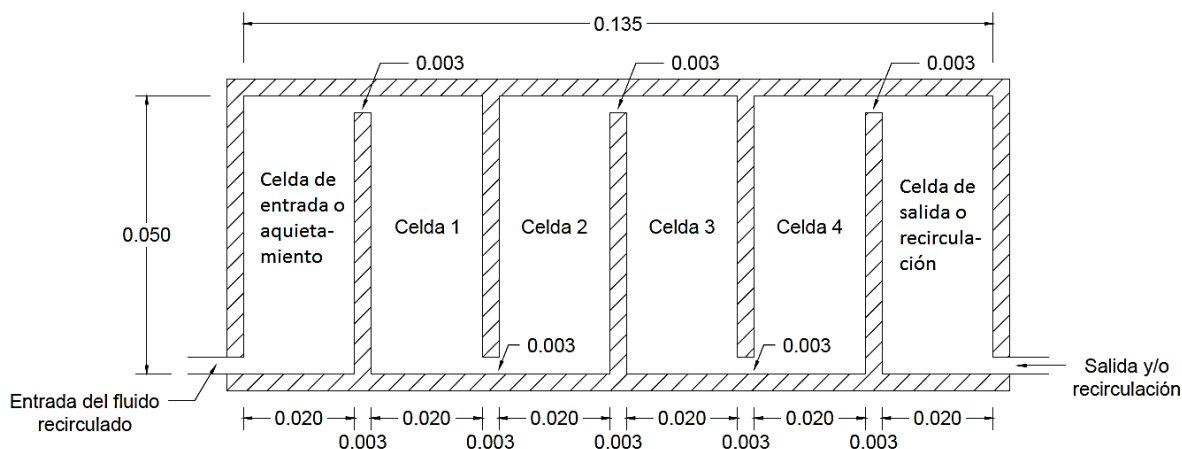


Figura 2. Estructura a escala del reactor electrocatalítico a escala con sus dimensiones en metros.

Finalmente se realizó una configuración eléctrica del sistema como se observa en la figura 2, mediante un circuito en paralelo de los cuatro electrodos y cuatro contra electrodos, con la finalidad que la corriente sea igual en cada uno de los electrocatalizadores sin que la magnitud de la misma se vea reducida.

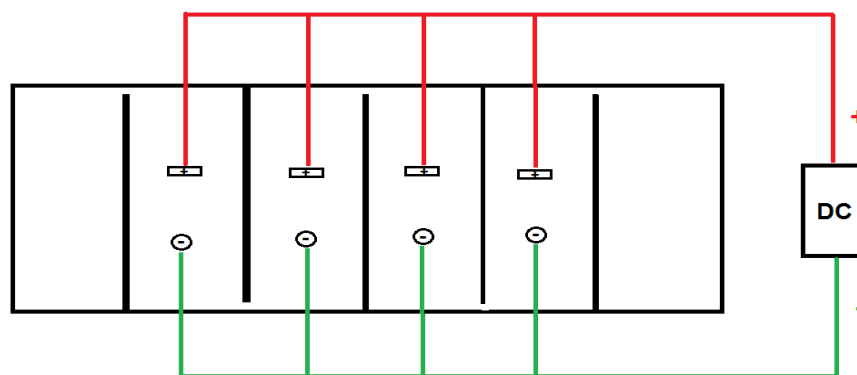


Figura 3. Configuración eléctrica del reactor en paralelo.

2.6. Evaluación de la estabilidad de los electrocatalizadores de titanio platinizado dopados con cerio (ce/pt/ti)

Después de que los electrocatalizadores fueron elaborados se realizaron curvas voltamperométricas con un Potenciostato-Galvanostato a una velocidad de barrido de 20 mV y en un medio ácido de 0,5 M H_2SO_4 (Suprapure Merck, 96%), de igual manera se realizaron curvas voltamperométricas al finalizar todas las electrodegradaciones, cada una de estas curvas se superpusieron usando Excel; lo anterior con el fin de comparar la disminución del poder de oxidación de los electrocatalizadores y con esto revisar su estabilidad.

3. RESULTADOS

3.1. Elaboración de los electrocatalizadores de titanio platinizado dopados con cerio (ce/pt/ti)

Aplicando la metodología descrita previamente se obtuvieron 4 electrocatalizadores, cada uno de estos con un área geométrica igual a $3,4 \text{ cm}^2$ usando para ello un régimen galvanostático; es decir, manteniendo una corriente constante, lo cual permite que las propiedades y la misma electrodeposición de los electrodos sean iguales, hipótesis que se probará mediante la medición de características como el coeficiente de rugosidad, la energía de activación y el potencial de estado estacionario los cuales deberán ser similares entre sí.

Finalizada la electrodeposición del platino se realizó el dopaje, el control en la inserción del cerio como dopante se logró a través de un proceso de electrodeposición y la aplicación de una densidad de corriente relativamente baja igual a 3,1 mA.

En la figura 4 se puede observar como a mayor tiempo de deposición de platino se aumenta el área de la curva, tanto en la parte anódica (curva sobre el eje x), como catódica (curva bajo el eje x), situación que permite identificar el aumento de la capacidad oxidativa del electrodo a través del tiempo de electrodeposición y esto es coherente si se tiene en cuenta que a un potencial de 0,8 a 1,5 V se encuentra el área de oxidación o área de adsorción de oxígeno, el cual permite la oxidación o degradación de la molécula de estudio; además de lo anterior, se observa como el voltamperograma correspondiente al electrocatalizador ya dopado no muestra un aumento en su poder de oxidación comparado con las otras curvas con diferencial de tiempo, resultado que difiere de lo esperado puesto que con el dopaje se esperarí mayor poder de oxidación, además de otras propiedades que se le atribuyen al dopaje, las cuales se hicieron evidentes, tal como la estabilidad de los electrocatalizadores.

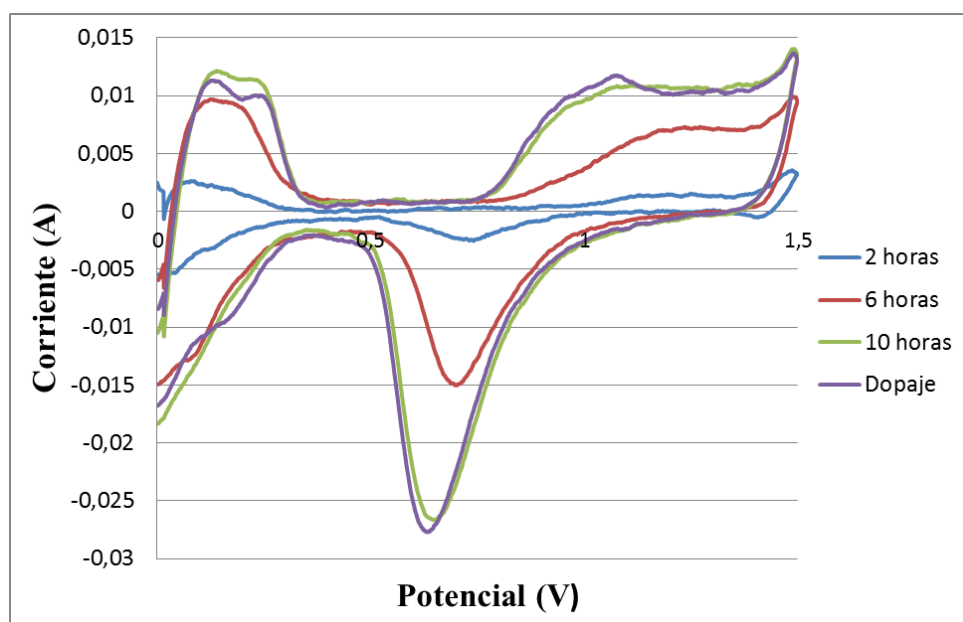


Figura 4. Seguimiento a la electrodeposición del platino y el cerio sobre la superficie del titanio a través de curvas voltamperometricas tomadas en 0,5 M H₂SO₄.

A partir de los voltamperogramas podemos afirmar que la deposición del platino sobre la lámina de titanio, además de reducir los costos de la elaboración de los electrocatalizadores, también genera un efecto sinérgico entre el titanio y el platino que potencializa las características del electrodo y conserva las propiedades del platino al aumentar el poder de oxidación del electrodo, en comparación si solo fuera de titanio.

1.1. Caracterización de los electrocatalizadores

El proceso de caracterización se determinó mediante voltamperometría cíclica, con lo que se obtuvieron los valores de las propiedades que se discuten a continuación.

1.1.1. Área superficial y coeficiente de rugosidad

El cálculo del área superficial de los electrodos platinados dopados con cerio (Ce/Pt/Ti), se realizó a través de la técnica de voltamperometría cíclica aprovechando que estos electrocatalizadores sufren procesos de adsorción/desorción de hidrógeno en medio ácido.

Los cálculos se realizaron mediante una estimación a través de la integración de la corriente de desorción de hidrógeno en soluciones de 0,5 M H₂SO₄, obteniendo un valor de área superficial de 529 cm², mediante la siguiente ecuación.

$$Q = \frac{1}{v} \int I dE$$

Reemplazando en la anterior ecuación.

$$Q = \frac{1}{0,02 \text{ V/s}} * 0,0022 \text{ J} = 0,11 \text{ C}$$

Dónde Q es igual a la cantidad de carga requerida para la desorción de una monocapa de hidrógeno, v equivale a la velocidad de barrido de potencial en milivoltios por segundo, I representa el amperaje y dE finalmente representa el cambio de potencial en el intervalo de 0,05 a 0,35 voltios.

Posteriormente y de acuerdo a la ley de Coulomb, se dispone a calcular el área específica dividiendo la carga teórica entre el valor de la cantidad de carga teórica necesaria para recubrir un cm² de pt con átomos de H equivalente a 0,00021 obteniendo.

$$\text{Area específica} = \frac{Q}{0,00021 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}}$$

Remplazando en la anterior ecuación.

$$\text{Area específica} = \frac{0,11 \text{ C}}{0,00021 \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}} = 529 \text{ cm}^2$$

El anterior valor se relaciono con el área geométrica de cada uno de los electrocatalizadores, esto debido a que cada uno de estos tiene un área geométrica diferente por lo que se hace necesario el cálculo del coeficiente de rugosidad, valor que si es comparable entre electrocatalizadores independientemente de su tamaño.

El coeficiente de rugosidad se obtuvo de la división entre el área específica y el área geométrica, dando como resultado un valor adimensional de 155, valor que se considera alto teniendo en cuenta un estudio previo en el que se determinó el coeficiente de rugosidad para un electrocatalizador de titanio platinizado, el cual corresponde a un valor de 78 [18]; debido a lo anterior se hace evidente la incidencia que tiene la inserción del cerio sobre la superficie, en cuanto a la generación de irregularidades superficiales, generando de esta manera una mayor área electroactiva en el electrocatalizador.

1.1.2. Energía aparente de activación.

Esta energía es la barrera energética que debe ser superada para que la reacción se de, por lo que un alto valor de energía aparente de activación equivale a una baja actividad catalítica [20].

La energía aparente de activación se determinó tomando curvas potenciodinámicas de 20 mV/s y en un intervalo de potenciales de 0 a 1,5V variando la temperatura del sistema entre 5 y 28 °C en una solución de con-

concentración fija de 0,001M de 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina en el electrolito soporte que en este caso fue una solución 2 M de NaOH; se observó que al aumentar la temperatura también aumenta el pico de densidad de corriente máxima para la oxidación, valor que está muy cercano al valor de potencial de 1,5V.

Los cálculos de la energía aparente de activación se realizaron a partir de las consideraciones de Arrhenius, quien fue el primero en reconocer que experimentalmente la mayoría de las constantes de velocidad de reacciones en fase líquida se relacionan con la temperatura, además teniendo en cuenta que existe una proporcionalidad directa entre la medida de la corriente de la celda y la constante de velocidad de la reacción [21].

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

Donde T es la temperatura absoluta dada en Kelvin, R la constante universal de los gases cuyo valor es de 8.3143 J/Kmol, A el factor de frecuencia, J_p es la densidad de corriente máxima y E_a energía aparente de activación del sistema y está dada en KJ/mol.

Remplazando en la ecuación anterior los valores determinados según las consideraciones de Arrhenius se tiene.

$$\ln(j_p) = 0,27 - 939,14 * \frac{1}{T}$$

A partir de lo anterior se obtiene que el valor de es igual 7,81 KJ/mol, lo que permite que decir los electrocatalizadores tienen una alta eficiencia energética, puesto que la cantidad de energía necesaria para superar la barrera energética es baja, lo anterior teniendo en cuenta valores de energía de activación de esta molécula determinados mediante la aplicación de otros tratamientos.

1.1.3. Potencial de estado estacionario

El potencial de estado estacionario se determinó como el promedio de los valores de potencial arrojados por el potencióstato galvanostato, tomados cada minuto por un tiempo de dos horas teniendo el sistema electrocatalítico en reposo; este valor fue igual a 0,733 V, teniendo como resultado un valor considerable, comparado con el valor de potencial de estado estacionario de un electrocatalizador de titanio platinizado (Pt/Ti), el cual tiene un valor de 0,807 V[22]; de acuerdo a lo anterior, el electrocatalizador de titanio platinizado dopado con cerio (Ce/Pt/Ti) tiene una mayor actividad catalítica, dado que el potencial de inicio de la reacción es más bajo.

$$\varepsilon_E = \frac{E_{(j)}}{E_{\text{estacionario}}}$$

Donde ε_E es la eficiencia de potencial, $E_{(j)}$ potencial coincidente con el pico de máxima densidad de corriente y $E_{\text{estacionario}}$ el potencial de estado estacionario, dado en voltios.

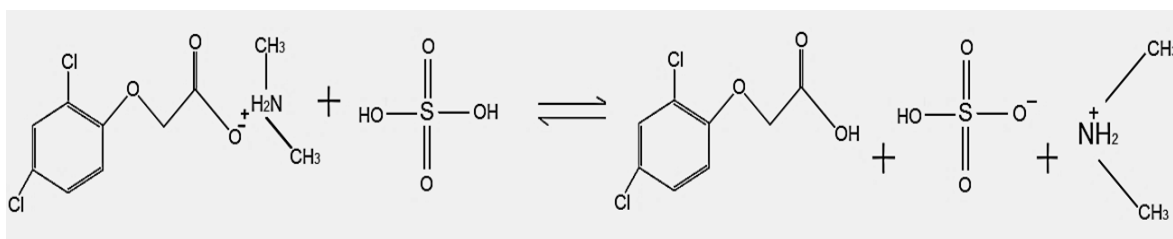
Remplazando los valores en la anterior formula:

$$\varepsilon_E = \frac{1,12 \text{ V}}{0,733 \text{ V}} = 1,53$$

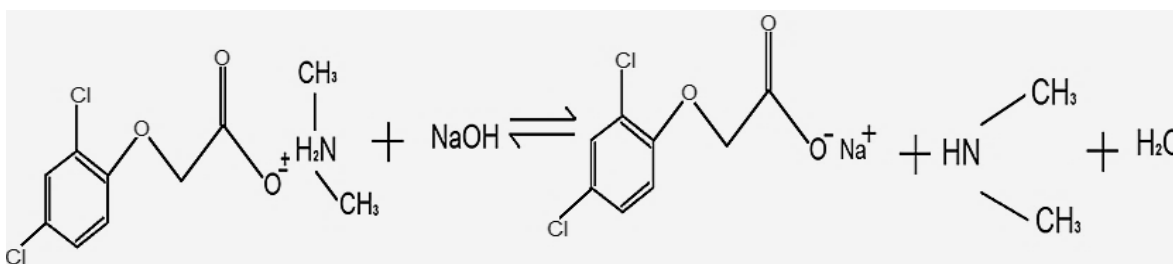
La eficiencia de potencial se calculó teniendo en cuenta el potencial de estado estacionario y el potencial coincidente con el pico de máxima densidad de corriente para el proceso anódico determinado a través de la voltamperometría cíclica, el cual correspondió a 1,12 V; la eficiencia de potencial de 1,53 obtenida es considerable por lo que estos electrocatalizadores pueden actuar a potenciales más bajos y por ende ser más eficientes [17], [18].

1.2.Determinación de las condiciones de electrodegradación

la primer condición que se estableció fue la concentración del electrolito soporte de 2M NaOH, esto tras realizar pruebas de solubilidad del 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina en medio ácido y básico; encontrando que en 0,5 M H₂SO₄ solución con un pH menor a 3 no fue soluble, tal como se muestra en la siguiente reacción entre el 2,4-diclorofenoxiacético y el ácido sulfúrico, la disociación del enlace electrostático presente en la molécula de trabajo, genera cambios en sus características, debido a la posible formación de nuevas sustancias que afectan la solubilidad de la sustancia, en este caso en particular la formación del sulfito de 2,4-diclorofenoxiacético, sustancia que tiene baja solubilidad en medio ácido.



Por lo anterior se realizó la prueba de solubilidad en una base, en 0,1 M NaOH solución con un pH mayor a 10, con la cual se obtuvo respuesta positiva frente a la solubilidad de la molécula de trabajo; en la siguiente reacción se muestra la formación de una sal sódica generada entre la reacción del electrolito soporte el hidróxido de sodio y el herbicida 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina.



Después de elegido el hidróxido de sodio como electrolito soporte, se procede a determinar la concentración en la que estaría, por lo que se realizaron varias electrolisis manteniendo todas las condiciones constantes, entre ellas la corriente (30 mA), el volumen (10 mL) y la configuración del sistema mediante la celda electrocatalítica de dos compartimentos y la única variable fue la concentración del electrolito soporte, valor que vario de 0,1 hasta 2 M NaOH, con lo que se determinó que la concentración optima era de 2 M NaOH dado que se garantiza buena conductividad durante las electrodegradaciones.

Determinado el electrolito soporte y su concentración se realizan electrodegradaciones con esta condición ya establecida, y se prosigue con la determinación de la corriente óptima a través los espectros contenidos en la

figura 5 los cuales corresponden a cada electrólisis realizada con su respectiva corriente, estos comparados con la hora cero el cual corresponde a la solución 1×10^{-3} M de 2,4-diclorofenoxiacético en su forma de sal dimetil amina en 2 M NaOH sin ser sometida a reacción electrocatalítica; se determina que la corriente óptima de trabajo es de 20 mA, debido a que su espectro presenta los valores más bajos de absorbancia lo que es equivalente a una mayor degradación además representa uno de los valores de corriente de menor costo energético.

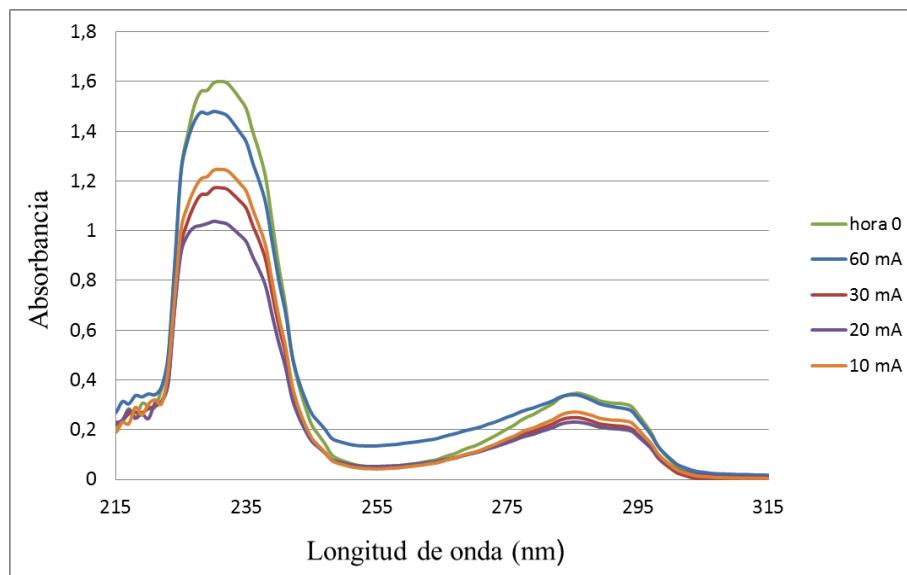


Figura 5. Determinación de la corriente óptima de reacción, llevada a cabo en un compartimento, Solución 1×10^{-3} M de 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina en solución de 2 M NaOH; tiempo de reacción 10 horas (H).

El seguimiento a la variación del tiempo se realizó tomando espectros partiendo de 10 horas de reacción llegando hasta 50 horas, permitiendo evaluar el comportamiento de la reacción cada 10 horas.

1.3. Electrólisis generadas en el reactor electrocatalítico a escala.

Debido a que uno de los limitantes dentro de los procesos electrocatalíticos son los volúmenes a tratar, por los costos de los materiales usados y a que muchas de estas tecnologías son aún experimentales, se decidió trabajar en un sistema diferente al usado en el laboratorio, para verificar cual sería el comportamiento de los electrodos frente a los cambios en el sistema, es decir; sin separar el ánodo del cátodo mediante una membrana semipermeable (ver figura 1).

En el reactor a escala se aumentaron los volúmenes para observar si este cambio de variable podría afectar la eficiencia de degradación de los electrodos de titanio platinizado dopados con cerio (Ce/Pt/Ti), ya que las electrólisis previas se realizaron con un volumen de 10 mL; teniendo en cuenta lo anterior y a que no se tiene ningún antecedente para este tipo de electrocatalizador ni para el ácido 2,4-D en forma de sal dimetil amina, se decide realizar las reacciones de electrodegradación a un volumen aumentado en 10 veces, es decir 100 mL usando 4 electrodos de trabajo (Ce/Pt/Ti) y 4 contraelectrodos de grafito situación que permitió generar un porcentaje de degradación igual a 34% en un tiempo de 20 horas, valor similar a los obtenidas en las reacciones a escala de laboratorio, lo anterior permite deducir que el aumento de volumen se puede compensar aumentando el número de electrocatalizadores y con esto manteniendo los porcentajes de degradación alcanzados inicialmente, lo que permite intuir que aumentando el número de electrocatalizadores y/o el área electroactiva se obtendría una mayor eficiencia.

Como se observó en la figura 2, el reactor tiene forma rectangular y está dividida mediante el uso de tabiques en 4 celdas electrocatalíticas, con la finalidad de distribuir por cada celda un electrodo y un contra electrodo, de esta manera la oxidación se dará progresivamente al fluir a través del sistema, asumiendo por tal motivo para el diseño del mismo un flujo de tipo pistón.

Teniendo en cuenta que no se tiene ningún tipo de antecedente se decide verificar la interacción de los electrodos Ce/Pt/Ti con la resina epóxica de uso comercial con el que se realizó el recubrimiento del reactor, pues hasta el momento previo al trabajo experimental no se sabía a ciencia cierta si dicha sustancia podría envenenar o inactivar los electrodos, situación que se verificó mediante los voltamperogramas, donde se pudo comprobar que los electrodos se mantuvieron estables durante todo el proceso experimental.

En la figura 6, se observa el desarrollo de la degradación del ácido 2,4- diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina cada 10 horas, en las electrolisis realizadas en el reactor a micro escala por un tiempo hasta de 50 horas; a partir de estos espectros y con los porcentajes de degradación calculados, se obtuvieron porcentajes de degradación hasta del 48,9% y de remoción de DQO hasta del 66,6%.

Se puede evidenciar que el reactor a microescala a una de corriente de 20 mA, con un volumen de 100 mL, con cuatro electrocatalizadores y funcionando bajo recirculación es una alternativa prometedora para la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina; sin embargo, se buscará en trabajos posteriores disminuir el tiempo de degradación, para que dicha metodología sea eficiente en una escala piloto.

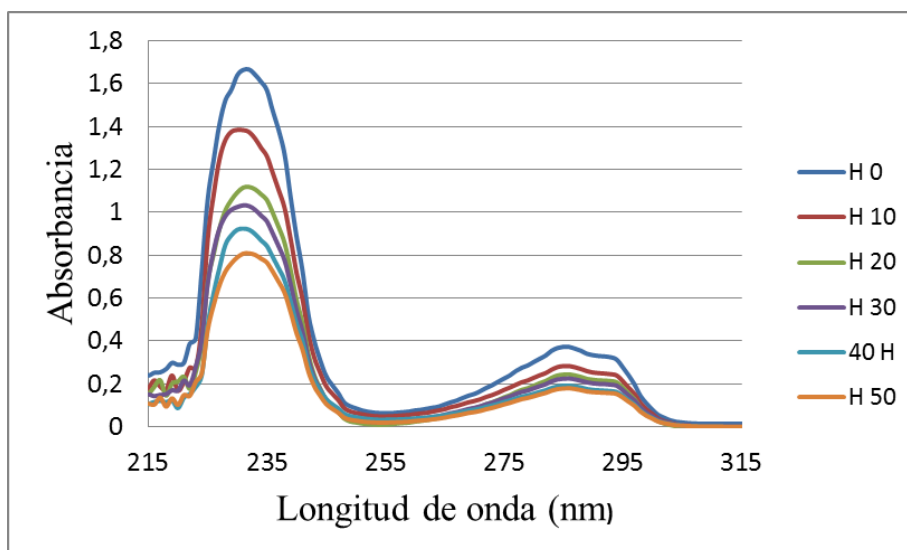


Figura 6. Seguimiento de la degradación de la solución 1×10^{-3} M de 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina en solución de 2 M NaOH, en el reactor a escala; tiempo de reacción hasta 50 horas (H).

1.4. Evaluación de la estabilidad de los electrocatalizadores de titanio platinizado dopados con cerio (Ce/Pt/Ti)

Al finalizar el estudio de la degradación del contaminante 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina presente en herbicidas se prosigue con la evaluación de estabilidad de los electrocatalizadores; en la figura 7 se observan dos voltamperogramas superpuestos que corresponden uno a el barrido del electrocatalizador con cero horas de reacciones llevadas a cabo en su superficie y la otra a después de 360 horas de reacciones de oxidación del contaminante, lo que permite confirmar la propiedad de estabilidad al observar que la disminución entre una área y la otra no es amplia, lo anterior se debe a la inserción del cerio como dopante; esto debido a que la presencia de estas impurezas de cerio sobre la superficie del electrocatalizador impide la aglomeración del platino depositado sobre la lámina de titanio, generando que el electrocatalizador sea reusable ventaja que no se ve generalizada en la catálisis.

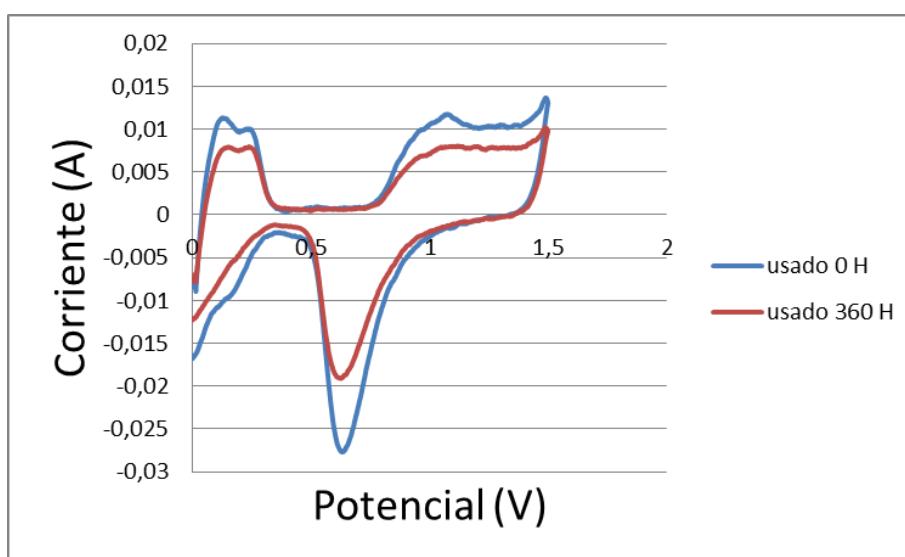


Figura 7. Comparación de la electroactividad del electrocatalizador después de 360 horas (H) de uso, curvas a 20 mV en 0,5 M H_2SO_4 .

2. Conclusiones

Como una de las principales conclusiones de esta investigación se tiene que los electrocatalizadores elaborados tienen características que permiten la oxidación del 2,4-diclorofenoxiacético en forma de sal dimetil amina, algunas de estas son el coeficiente de rugosidad que es igual a 155, una energía aparente de activación de 7,81 KJ/mol y una eficiencia de potencial de 1,53; propiedades que reunidas dan a los electrocatalizadores una buena electro actividad y eficiencia energética.

Se comprobó mediante la técnica de voltamperometría cíclica que la inserción del cerio en el electrocatalizador aumento su estabilidad, debido a que evita la homogenización del platino sobre la superficie, aumentando de esta manera su área superficial y los sitios activos del electrocatalizador en general; además, de aumentar el sobre potencial de liberación de oxígeno con lo que se evita la polimerización en la superficie.

La facilidad de la automatización del sistema es una gran ventaja, debido a que las principales variables manejadas en los reactores electrocatalíticos son la corriente y el tiempo por lo que se podría automatizar un sistema de este tipo fácilmente, además la selectividad del método es una ventaja que se garantiza con la combinación adecuada de condiciones experimentales y de materiales del electrodo, potencial y corriente, esta última ventaja garantiza la oxidación y degradación de los contaminantes.

A partir de este estudio se hace evidente que el método electrocatalítico al hacer parte de la química verde, es pertinente para la degradación de contaminantes con un bajo nivel de biodegradación, debido a que con la aplicación de este método de oxidación avanzada se asegura la degradación de buena parte de la molécula, garantizando que los intermediarios generados por la oxidación electrocatalítica sean de toxicidad y complejidad menor que la molécula inicial.

3. Agradecimientos

Este trabajo de investigación se realizó gracias al apoyo financiero, académico y el uso de equipos por parte de la Universidad del Cauca; el grupo de investigación en Catálisis y al Grupo de Ciencia e Ingeniería en Sistemas Ambientales (GCISA) además a los aportes a nivel académico realizados por profesores y demás compañeros, quienes contribuyeron desde sus áreas de conocimiento para el desarrollo de este proyecto.

4. Referencias

- [1]. Idrovo, A. Vigilancia de las Intoxicaciones con Plaguicidas en Colombia. *Salud Públ.*, 2000, Vol. 2, p.p. 36-46.
- [2]. Organización panamericana de la salud. Plan de acción intersectorial de entornos saludables (PAIES), del municipio de Popayán, Departamento del Cauca con énfasis en los resguardos indígenas de Poblazón y quinтана y territorio campesino de Asocampo y Asoproquintana, Popayán. 2010. p.p. 18, 30.
- [3]. World Health Organization. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, 2010. p.p.26, 68
- [4]. National Toxicology Program of the U.S. Selected toxicity information from Hazardous Substance Database. 2,4-Dimethylamine salt. [Consultado el 2 Jun. 2014].
Disponible en:
< <http://ntp.niehs.nih.gov/testing/status/chemid/hsdb-2008-39-1.html>>
- [5]. U.S. EPA. List of Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential. Office of Pesticide Programs 2000. Washington, DC. p.p. 12. [Consultado el 2 Jun. 2014].
Disponible en:
<<http://www.environmentalhealthnews.org/ehs/news/2013/pdf-links/chemseval.pdf>>
- [6]. García, J. Consecuencias indeseables de los plaguicidas en el ambiente. *Agrono. Mesoame.*, 1997, Vol. 1, N° 8, p.p. 119-135.
- [7]. Del Real, J.; Cortez, R.; Bravo, R.; Viveros, L. Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda. *Tecnol. Cienc. Ed (IMIQ)*, 2008, Vol. 23, N° 2, p.p. 62-68.
- [8]. Masuda, T.; Fukumitsu, H.; Fugane, K.; Togasaki, H.; Matsumura, D.; Tamura, K.; Nishihata, Y.; Yoshikawa, H.; Kobayashi, K.; Mori, T.; Uosaki, K. Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for the Oxygen Reduction Reaction at Pt–CeOx Nanocomposite Electrocatalyst – An in Situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study. *jour. Phys. Chem.*, 2012, p.p.10098–10102.
- [9]. DoITPoMS. Fuel cells: Electrode materials. University of Cambridge. [Consultado el 14 de octubre de 2014]. Disponible en:

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrode_materials.php >

- [10]. Cantillo, N. Estudio cinético de la oxidación de etanol en electrodos de platino-estaño-níquel. Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar al título de magister en ingeniería química. Universidad Nacional de Colombia, 2012. p.p. 1-6.
- [11]. Malinauskas, A. Electrocatalysis at conducting polymers. *Synthetic Metals*, 1999, vol. 107, N° 2, p.p. 75-83.
- [12]. Arvia, A.; Giordano, M. Introducción a la electrocatalisis Chesneau, Secretaría general de la organización de los estados americanos: Washington, 1983.
- [13]. Yunxia, G.; Jianping, H.; Shichao, W.; Wang, T.; Li, G.; Hu, Y.; Xue, H.; Sun, X.; Tang, T.; Liu, M. Effects of platinum on photo-assisted electrocatalytic activity of fringe-shaped highly ordered mesoporous titanium dioxide film. *Jour. of Pow. Sour.*, 2012, vol. 208, p.p. 58-66.
- [14]. Ezerskis, Z.; Jusys, Z. Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography-mass spectrometry. *Pure Appl. Chem.*, 2001, vol. 73, p.p. 1929-1940.
- [15]. Gutiérrez, J.; Kolosov, E. Intermediarios electrooxidación de 2,4-D y Na 2,4-D en los ánodos de platino de Pt/Ti, Pt (Pb)/Ti, Pt(Pb)/Pt. *Izvestia Universidad Estatal del Suroeste*. 2011, vol. 32, p.p. 55-65.
- [16]. Kong, J.-t.; Shi, S.-y.; Zhu, X.-p.; Ni, J.-r. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. *Jour. of Environ. Scie.*, 2007, vol. 19, N° 11, p.p. 1380-1386.
- [17]. Peña, W. Oxidación electrocatalítica de compuestos organoclorados sobre electrocatalizadores platina-dos dopados. Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias Químicas, 2013, Universidad del Cauca.
- [18]. Peña, W.; Gutiérrez, J.; Ramírez, A.; kolosov, E. Synthesis and voltammetric characterization of plated electrodes doped with cerium, used for degradation of 4-chlorophenol. *Revista Cien.en Desa.*, 2013, vol. 4, N° 2, pp. 49-61.
- [19]. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Edition 1985. Method 5220 C.
- [20]. Tutor, J. La energía de activación como marcador de heterogeneidad enzimática: Utilidad en bioquímica clínica. *Real academia nacional de farmacia, España* 2010, vol. 76, n°4, p.p. 493-515.
- [21]. Bard, A.; Faulkner, L. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*. New York, 2001, p.p. 88-89.
- [22]. Hoyos, B.; Gonzalez, J.; Sanchez, C. Evaluación de mezclas Pt-Ru/C como catalizadores de la electrooxidación de etanol. *red de revistas científicas de america latina y el caribe, españa y portugal*, 2004, vol. 24, p.p. 60-66.