

OCH-FC
Q. Ambiental
C. 355p
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO
VÍTREO MODIFICADOS CON GRAFITO/-ZEOLITA-Mo y/o Co, Y SU
ACTIVIDAD PARA LA DEGRADACIÓN DE 2,4,6-TRICLOROFENOL.”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Jorge Sebastián Castro Rojas

Director de Seminario de Título: Dra. María Soledad Ureta Zañartu.
Profesor Patrocinante: Prof. María Inés Toral Ponce.

Enero 2016
Santiago – Chile

UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato

JORGE SEBASTIÁN CASTRO ROJAS

“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO MODIFICADOS CON GRAFITO/-ZEOLITA-Mo y/o Co, Y SU ACTIVIDAD PARA LA DEGRADACIÓN DE 2,4,6-TRICLOROFENOL.”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

Dra. María Soledad Ureta Zañartu.
Directora Seminario de Título

M. Soledad Ureta Zañartu

Prof. María Inés Toral Ponce.
Profesor Patrocinante

María Inés Toral Ponce

M Cs. Sylvia V. Copaja C.
Presidente

Sylvia V. Copaja C.

Dr. Mauricio Isaacs Casanova.
Corrector

Mauricio Isaacs Casanova



Santiago de Chile, Enero 2016.

Dedicatoria.

“Dedicado a mi familia, a mi madre Marcela, a mi hermano Matías, mi Tía Isabel, mi abuela Carmen... gracias por todo el apoyo brindado y comprender mi pasión por la ciencia y el conocimiento.. Y a mi Padre, que desde donde sea que se encuentre, sé que estaría orgulloso de mis logros y me hubiera apoyado en cada paso dado”

Agradecimientos.

Con mucho cariño, agradezco a la Dra. María Soledad Ureta por sus amplios conocimientos y valores entregados, por su paciencia y apoyo brindado. Fue muy grato ser parte del laboratorio, muchas gracias.

Agradezco a la Dra. Elizabeth Garrido, por haberme abierto las puertas al mundo de la investigación y darme la confianza de que puedo lograrlo. Al Dr. Christian Berrios por ser un apoyo constante y estar siempre con la mejor disposición en todo mi proceso de tesis y unidad de investigación, mil gracias a ambos.

Muchas Gracias Profesora Sylvia Copaja, por haber sido un apoyo en toda el pregrado y siempre tener la mejor disposición hasta el último momento al igual que a la profesora María Inés Toral.

Gracias a Marisol Aravena, por su simpatía y siempre tener buena disposición para ayudar.

A mis amigas, Romina y Tania, por apoyarme, ser partner y hacer más entretenida la estadía en la facultad. A los compañeros de siempre, Pablo, Diego y Tamara y todo el grupo de las Gradadas, por todos los momentos vividos con cada uno de ellos.

A mi familia, mis Primos Johans, Karen y cada integrante de la familia, por el apoyo y comprensión brindada.

A mis compañeros del laboratorio de Electrocatalisis de la USACH, por entregarme la confianza de que a pesar de las dificultades, puedo lograrlo, por haber hecho la estadía en el laboratorio muy grata, por todos los momentos vividos y que quedan por vivir.

Gracias Katherine por no dejarme caer en este proceso y darme fuerzas de seguir, y por ultimo gracias Ana María, por tu amistad sincera y tus locuras en el laboratorio... A todos ustedes, MIL GRACIAS!

El apoyo financiero del Proyecto FONDECYT N° 1140207.

TABLA DE CONTENIDOS.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.1.1. Clorofenoles como contaminantes en cauces naturales.	1
1.1.2. Toxicidad del 2,4,6-triclorofenol.	2
1.1.3. Pesticidas Organoclorados (POC's).....	3
1.2. Métodos de degradación electroquímica de CPs.	4
1.3. Antecedentes Específicos.	5
1.3.1 Mecanismo de oxidación anódica directa de clorofenol.	5
1.3.1.1.Efecto del grado de sustitución del anillo.	6
1.3.2 Electro oxidación indirecta mediada por pares redox presentes en el electrodo.....	8
1.3.3 Zeolitas: su comportamiento en la oxidación de compuestos orgánicos.	9
1.3.3.1.Relación Si/Al en zeolitas con la capacidad intercambiadora.	10
1.3.3.2.Uso de electrodos modificados con zeolitas.	11
1.3.4. Propuesta de Seminario.....	11
1.4. HIPÓTESIS.	13
1.5. Objetivo General.	14
1.6. Objetivos Específicos.	14
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1. Reactivos y soluciones.	15
2.2. Preparación de zeolitas modificadas.	15
2.3. Preparación de electrodos modificados.	16
2.4. Equipamiento experimental.	16
2.5. Electrólisis y técnicas de cuantificación de CP.	17

2.6.	Técnicas utilizadas para la caracterización superficial de zeolitas y electrodos modificados.....	18
2.6.1.	FTIR-ATR.....	18
2.6.2.	Difracción de rayos X (XRD).....	18
2.6.3.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).....	18
2.6.4.	Micrografías de Barrido Electrónico (SEM) Acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).....	18
2.6.5.	Isotermas de Adsorción (BET).....	19
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
3.1	Caracterización física de zeolitas y zeolitas dopadas con molibdeno y cobalto.....	20
3.1.1	Difracción de Rayos X.....	20
3.1.2	FTIR-ATR.....	23
3.1.3	Isotermas Brunauer, Emmett, y Teller (BET).....	27
3.1.1.	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	30
3.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
3.2	Caracterización electroquímica de electrodos modificados con zeolitas y zeolitas dopadas con molibdeno y cobalto.....	37
3.2.1.	Caracterización mediante Voltametría Cíclica de electrodos.....	37
3.3.	Oxidación de 2,4,6-triclorofenol(TCP) con electrodos modificados con grafito-zeolita sin dopar y dopadas con Mo y Co.....	43
3.3.1.	Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito y grafito-zeolita.....	43
3.3.2.	Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Mo.....	48
3.3.3.	Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Co.....	50
3.3.4.	Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Mo-Co.....	52
3.4.	Electro degradación exhaustiva de TCP sobre electrodos modificados con grafito-zeolita y zeolitas modificadas con molibdeno y cobalto.....	54

3.4.1.	Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito y grafito-zeolita.	54
3.4.2.	Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno.	57
3.4.2.	Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con cobalto.	61
3.4.3.	Electrolisis anódica directa (EAD) a solución 2 mM de TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno-cobalto.	62
3.4.4.	Electrolisis anódica directa (EAD) a solución 1,5 mM de 2,6 dicloro-1,4 benzoquinona, con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno.....	64
IV.	CONCLUSIONES.....	68
V.	REFERENCIAS.....	70
ANEXOS		

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de 2,4,6-triclorofenol.....	2
Figura 2 Oxidación de fenol y formación de productos de reacción en medio ácido.....	6
Figura 3. Difractograma de rayos X, en donde: ZA (A), ZY (B) y ZSM-5 (C).	21
Figura 4. Difractograma de rayos X, en donde (—) zeolitas modificadas con Mo y Zeolitas sin modificar: (A) Patrón MoO ₃ , (B) ZSM-5 _{Mo 6%} , (C) ZY _{Mo 6%} , (D) ZA _{Mo 6%}	22
Figura 5. Espectros FTIR-ATR de zeolita A, en donde: ZA _{Mo-Co} (A), ZA _{Mo 6%} (B), ZA _{Mo 3%} (C) y ZA (D).	24
Figura 6. Espectros FTIR-ATR de zeolita Y, en donde: ZY _{Mo-Co} (A), ZY _{Mo 6%} (B), ZY _{Mo 3%} (C) y ZY (D).	25
Figura 7. Espectros FTIR-ATR de zeolita ZSM-5, en donde: ZSM-5 _{Mo-Co} (A), ZSM-5 _{Mo 6%} (B), ZSM-5 _{Mo 3%} (C) y ZSM-5 (D).	26
Figura 8. Isotermas BET, en donde: (A) zeolitas sin dopar, (B) zeolitas modificadas con Mo _{3%} , (C) Mo _{6%} , (D) Co _{6%} , y (E) Mo-Co, (■) A1 (ZA), A2 (ZA _{Mo3%}), A3 (ZA _{Mo6%}), A4 (ZA _{Co6%}), y A5 (ZA _{Mo-Co}), (●) B1 (ZY), B2 (ZY _{Mo3%}), B3 (ZY _{Mo6%}), B4 (ZY _{Co6%}), y B5 (ZY _{Mo-Co}), (▲) C1 (ZSM-5), C2 (ZSM-5 _{Mo3%}), C3 (ZSM-5 _{Mo6%}), y C4 (ZSM-5 _{Mo-Co}).	29
Figura 9. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las tres zeolitas sin modificar	30
Figura 10. Espectros O 1s de las zeolitas sin dopar.....	31
Figura 11. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las zeolitas dopadas con Co _{6%}	31
Figura 12. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las tres zeolitas dopadas con Mo-Co.	32
Figura 13. Espectro Mo 3d de ZA _{Mo3%-Co6%}	32
Figura 14. Espectro Co 2p de ZA _{Mo3%-Co6%}	33
Figura 15. Micrografías SEM de chapas de carbono vítreo modificados con grafito-zeolitas sin dopar y dopadas con Mo y Co, en donde: ZA (A), ZY (B), ZSM-5 (C), ZA _{Mo 3%} (D), ZY _{Mo 3%} (E), ZSM-5 _{Mo 3%} (F), ZA _{Mo-Co} (G), ZY _{Mo-Co} (H) y ZSM-5 _{Mo-Co}	34
Figura 16. VC a 0,05 V s ⁻¹ sobre electrodo de carbono vítreo en solución 1mM de heptamolibdato de amonio en electrolito pH 3	38

Figura 17. VC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ con GCCG/ZA (3), GCCG/ZSM-5 (2) y GCCG/ZY (1) en electrolito pH 3	39
Figura 18. VC a $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ en electrolito soporte a pH 3, con electrodo de: GCCG/ $Z_{\text{Mo}3\%}$ (curvas rojas), GCCG/ $Z_{\text{Mo}6\%}$ (Curvas verdes) y zeolitas sin modificar (curvas negras); (A) y (B) ZA, (C) y (D) ZSM-5, (E) y (F) ZY	40
Figura 19. VC a $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ en electrolito soporte a pH 3, con electrodos de: GCCG/ $Z_{\text{Co}6\%}$ (curvas rojas), GCCG/ $Z_{\text{Mo-Co}}$ (Curvas verdes) y zeolitas sin modificar (curvas negras); (A) y (B) ZA, (C) y (D) ZSM-5, (E) y (F) ZY	42
Figura 20. VC a electrodos modificados GCCG (línea negra), ZA (línea roja), ZSM-5 (línea verde) y ZY (línea azul) en electrolito pH 3 a $0,05 \text{ Vs}^{-1} + 2\text{mM TCP}$	44
Figura 21. Reacción de formación de quinonas e hidroquinonas a partir de TCP.....	45
Figura 22. VCs a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $ZY_{\text{Mo}3\%}$ (línea roja) ZY(línea punteada), (B) $ZA_{\text{Mo}3\%}$ (línea roja) ZA(línea punteada) y (C) $ZSM-5_{\text{Mo}3\%}$ (línea roja) ZSM-5(línea punteada).....	49
Figura 23. VC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $ZY_{\text{Co}6\%}$ (línea roja) ZY(línea punteada), (B) $ZA_{\text{Co}6\%}$ (línea roja) ZA(línea punteada) y (C) $ZSM-5_{\text{Co}6\%}$ (línea roja) ZSM-5(línea punteada).....	51
Figura 24. VCs a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $ZY_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZY(línea punteada), (B) $ZA_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZA(línea punteada) y (C) $ZSM-5_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZSM-5(línea punteada).....	53
Figura 25. Evolución de los cromatogramas respecto al tiempo de electrolisis de TCP	55
Figura 26. Degradación de 2mM TCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por EAD a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) grafito, (B) ZY, (C) ZA y (D) ZSM-5.....	56
Figura 27. Degradación de 2 mM TCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) $ZY_{\text{Mo}3\%}$, (B) $ZA_{\text{Mo}3\%}$, (C) $ZSM-5_{\text{Mo}3\%}$	58
Figura 28. Degradación de 2 mM TCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) $ZY_{\text{Mo}6\%}$, (B) $ZA_{\text{Mo}6\%}$, (C) $ZSM-5_{\text{Mo}6\%}$	58
Figura 29. Degradación de 2mMTCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) $ZY_{\text{Co}6\%}$, (B) $ZA_{\text{Co}6\%}$, (C) $ZSM-5_{\text{Co}6\%}$	61

Figura 30. Degradación de 2 mM TCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolysis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) ZY_{Mo-Co}, (B) ZA_{Mo-Co} (C) ZSM-5_{Mo-Co}..... 62

Figura 31. Degradación de 1,5 mM 2,6 DCL- 1,4 BQ (-■-) por Electrolysis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-ZY_{Mo3}..... 64

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Parámetros característicos de fenoles clorados	7
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro	10
Tabla 3 Características de las zeolitas a utilizar.....	12
Tabla 4: Valores de superficie específica (Área BET), volumen de poro, microporo y mesoporo calculados a partir de las isotermas BET de la Figura 5.4.	28
Tabla 5: Relaciones atómicas para las tres zeolitas modificadas con molibdeno y cobalto obtenidas del análisis de datos de XPS.	33
Tabla 6. Parámetros característicos de las zeolitas obtenidos por medidas de SEM-EDS.	35
Tabla 7. Razones Si/Al y Mo/Si de las distintas zeolitas sin dopar y dopadas con molibdeno y cobalto.	36
Tabla 8. Potenciales de pico obtenidos de voltamogramas en solución de heptamolibdato de amonio, y de las zeolitas dopadas con molibdeno sobre electrodos de carbono vítreo.	41
Tabla 9. Potenciales de pico obtenidos de voltamogramas utilizando electrodos de grafito- zeolitas dopadas con molibdeno-cobalto.	43
Tabla 10. Efectos del tipo de zeolita en la oxidación de 2 mM TCP mediante VC a 0,05 V s ⁻¹ . Datos obtenidos de la Figura 5.18.	47
Tabla 11: Efectos del tipo de zeolita modificada con molibdeno en la oxidación de 2mMTCP. Datos obtenidos de la Figura 5.20.....	50
Tabla 12: Efectos del tipo de zeolita modificada con cobalto en la oxidación de 2mMTCP. Datos obtenidos de la Figuras 521 A, B y C.....	52
Tabla 13: Efectos del tipo de zeolita modificada con cobalto en la oxidación de 2mMTCP. Datos obtenidos de la Figura 5.23.....	54
Tabla 14. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de electrolisis con distintos electrodos.	57
Tabla 15. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita	57
Tabla 16. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo.	59
Tabla 17. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo	59

Tabla 18. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo. Concentración inicial 2mM TCP	61
Tabla 19. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo	62
Tabla 20. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo-Co	63
Tabla 21. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo-Co	63
Tabla 22. Porcentajes de degradación de 2,6 DCL- 1,4 BQy TCP transcurrido 4 horas de EAD con electrodo modificado con grafito-ZY-Mo 3%.	65
Tabla 23. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de 2,6 DCL- 1,4 BQ y TCP transcurrido 4 horas de EAD con electrodo modificado con grafito-ZY-Mo 3%.	65

RESUMEN.

En este Seminario de Título, se estudió la degradación de clorofenol (CP) considerando que estos compuestos sirven como modelo de reacciones de moléculas más complejas, generalmente utilizadas como plaguicidas.

Para ello se realizó la degradación de clorofenol mediante oxidación electroquímica, preparando y caracterizando electrodos de carbono vítreo modificados con zeolitas, y éstas a su vez dopadas con especies de molibdeno y/o cobalto.

La hipótesis del trabajo es que la hidrofobicidad de la superficie del electrodo jugará un rol importante en el proceso de degradación, así como la presencia de metales de transición, los cuales se comportarán como mediadores redox, oxidando a la molécula de CP.

Se realizó la degradación de 2,4,6-triclorofenol (TCP), mediante electrólisis anódicas directas (EAD), sobre electrodos preparados con tres zeolitas distintas, ZSM-5, ZA y ZY, con una relación Si/Al de 50, 1 y 2,5 respectivamente, la cual les confiere distinta hidrofobicidad. Como principal producto de reacción se obtuvo las benzoquinonas correspondientes

Los resultados indican que la oxidación de TCP está determinada por la salida de un átomo de cloro para poder formar la respectiva quinona. El carácter hidrofóbico de la zeolita favorece el proceso anódico, especialmente las reacciones de transferencia de carga posteriores a la formación del radical fenoxi, con lo cual disminuye la formación de especies poliméricas, logrando una mayor degradación.

Los resultados obtenidos con zeolitas dopadas con molibdeno y/o cobalto sugieren que los metales se comportan como mediadores redox, favoreciendo la segunda transferencia de carga, logrando una mayor eficiencia en el proceso de degradación en comparación a las zeolitas sin dopar.

ABSTRACT.

In this thesis is considered relevant to study the degradation of chlorophenol (CP) due to the importance of to solve the problems of water pollution, resulting from different industrial and domestic processes.

Degradation reactions of these compounds serve as a model of reactions of more complex molecules, usually used in pesticides. The emphasis is about studying the degradation of chlorophenol by electrochemical oxidation, the preparation and characterization of glassy carbon electrodes modified with zeolites, and these in turn doped with molybdenum species and / or cobalt. The hypothesis is that the hydrophobicity of the electrode surface plays an important role in the degradation process, and the presence of transition metals which behave as redox mediators, oxidizing the CP molecule. For this reason the degradation of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) was studied on electrodes prepared with three different zeolites, ZSM-5, ZA and ZY, which have a Si / Al ratio of 50, 1 and 2.5, which gives them different hydrophobicity.

The results indicate that TCP oxidation is determined by the output of a chlorine atom to form the corresponding quinone. The hydrophobic character of the zeolite favors the anodic process, especially transference reactions subsequent charge phenoxy radical formation, thereby decreasing the formation of polymeric species, leading to more degradation. The results obtained with zeolites doped with molybdenum and / or cobalt metals indicate that these metals act as redox mediators, promoting the second charge transfer, achieving a higher efficiency in the process of degradation compared to undoped zeolites.

TCP degradation was performed by direct anodic electrolysis (DAE), obtaining as a main reaction product the corresponding benzoquinone

I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Antecedentes Generales.

La contaminación del medio ambiente en general y de las aguas en particular, es al día de hoy uno de los problemas más importantes a nivel global como consecuencia del crecimiento de la población, el consumo de recursos naturales y el desarrollo industrial. Esta última área es una de las que más afecta a los ecosistemas, vertiendo sus aguas residuales a cauces naturales, alterando de sobremanera la vida que existe en ellos (Wu y col, 2013). Entre los contaminantes habituales en cauces naturales, se encuentra desechos industriales provenientes de industrias tales como: papelera, farmacéutica, agrícola, minera, energética, entre otros (Sahoo y col, 2010; Czaplicka, 2004; Buonicore y Davis, 1992).

1.1.1. Clorofenoles como contaminantes en cauces naturales.

Entre los contaminantes habitualmente detectados se ha prestado especial atención a los fenoles clorados (CP), en particular al 2,4,6-triclorofenol (TCP) (Figura 1), ya que han sido ampliamente utilizados durante décadas como fungicida en la agricultura, la conservación de la madera, y blanqueo de pasta de celulosa (Makinen y col, 1993; Sunti y col, 1988; Yoshida y col, 1987).

Debido a la gran diversidad en sus orígenes, pueden ser encontrados tanto en distintas matrices medioambientales, como en aguas residuales, industriales, también en los suelos y las aguas superficiales y subterráneas.

Su amplio uso se debe a:

- Son muy fáciles de sintetizar para las industrias químicas.
- Son baratos.
- Son liposolubles (solubles en grasas) por lo que atraviesan la membrana de los seres vivos con facilidad.

- Son recalcitrantes y persistentes, permanecen activos largo tiempo sin degradarse.

1.1.2. Toxicidad del 2,4,6-triclorofenol.

El TCP es considerado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EE.UU (E.P.A) como contaminante primario (Keith y col, 1979), debido a su amplia presencia en distintas matrices ambientales, su persistencia en el medio ambiente y su alta toxicidad. Esta se debe a su capacidad para reaccionar y destruir las proteínas y el material genético o ADN de los seres vivos, por lo que incluso en baja concentración es nocivo para la salud humana (Kishino y col, 1995; Niimi y col, 1985).

El empleo de CPs está actualmente prohibido en Europa por ser agentes cancerígenos. Sin embargo, continúan siendo ampliamente utilizados en países en desarrollo (Asia y África, principalmente). Es por estos motivos que los CPs son considerados como un contaminante ambiental relevante. Por lo tanto, se hace necesario desarrollar nuevas estrategias para la remediación de éstos, ya sea degradarlos a productos menos nocivos o para alcanzar su mineralización completa.

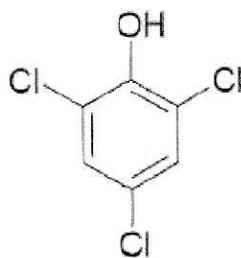


Figura 1. Estructura de 2,4,6-triclorofenol.

Además los CPs son de interés debido a que son compuestos recalcitrantes generados como un producto de desecho de otros procesos químicos, y sus procesos se consideran modelos para la degradación de otros contaminantes, que se utilizan generalmente como pesticidas o fungicidas, como se mencionó anteriormente.

1.1.3. Pesticidas Organoclorados (POC's).

A partir del año 1972, la mayoría de los países desarrollados comenzaron a evidenciar las consecuencias de la utilización de los pesticidas órgano clorados (POCs), entre ellos incluidos el TCP, y se empieza a estudiar y a comprender el comportamiento de ellos en los ecosistemas (Scheider y col, 1998).

Por sus características, como se mencionó previamente, los POCs son actualmente considerados sustancias químicas peligrosas y contaminantes ambientales importantes, es por esto que se encuentran prohibidos en los países donde el Convenio de Estocolmo se ha ratificado (FAO/ OMS, 2004; UNEP, 2012).

La situación en Chile no es diferente a la de otros países en desarrollo, en donde la caracterización de los POCs en el ambiente, así como su monitoreo ambiental, son aún incipientes y necesitan de la realización de importantes esfuerzos en la materia (OMS y FAO, 2004; OCDE, 2011).

Actualmente no existe una norma chilena que especifique un límite máximo de TCP en el agua potable o en cursos de aguas, como si existe para otros POCs, como pentaclorofenol (NCh 409-1Of, 2005), pero se siguen recomendaciones de la organización mundial de la salud (OMS), la cual recomienda un límite máximo de TCP en agua potable de $0,2 \text{ mgrL}^{-1}$, sobre esta concentración, provoca intoxicaciones agudas y crónicas en la salud (OMS, 2001).

En donde existe una regulación de TCP, es cuando el agua para consumo humano es sometida a un proceso de desinfección, como lo dice el artículo 10 del decreto 131.

“Artículo 10.- El agua destinada a consumo humano distribuida por redes debe ser sometida a un proceso de desinfección, debiendo existir una concentración residual de desinfectante activo en la red en forma permanente.” (Dto 131/06, 2007)

En este caso, el TCP es un producto secundario formado de los desinfectantes, y se establece un límite máximo de TCP en agua de 0,2 ppm. (Dto 131/06, 2007), que como se mencionó anteriormente, es el límite máximo recomendado por la OMS.

1.2. Métodos de degradación electroquímica de CPs.

Por las características que se mencionaron del TCP, su permanencia en el ambiente es de larga duración, encontrándose concentraciones mucho más altas a las recomendadas y permitidas. Es por estas razones que es de gran importancia desarrollar distintas rutas y métodos para la degradación de clorofenoles (CPs).

Dentro de los métodos utilizados destacan:

- destrucción biológica (Westerbetg y col, 2000; Elvang y col, 2001)
- oxidación anódica directa e indirecta (Ureta-Zañartu y col, 2001; Ureta-Zañartu y col, 2002; Berríos y col, 2009; Fernández y col, 2014),
- incineración (Comninellis y Chen, 2010)
- hidrodechloración (Molina y col, 2012; Gómez-Quero y col, 2010).

Es en estos tres últimos puntos donde la electroquímica tiene un rol, como una gran alternativa para desarrollar nuevos métodos de degradación e incineración de este tipo de contaminantes, debido a que es aplicable a distintos sistemas, los tiempos que requiere la reacción son generalmente menores comparado con la oxidación biológica y el electrón es la vía de degradación, eliminando el empleo y almacenamiento de reactivos.

Se han reportado trabajos desde el siglo pasado, como los publicados por Chen (Chen y col, 2010) y Duana (Duana y col, 2013), en donde por métodos de oxidación electroquímica utilizando electrodos de carbono vítreo degradan 4-clorofenol.

Al menos existen tres grandes tipos de procesos de oxidación de compuestos orgánicos, que pueden desarrollarse en una superficie electródica, los cuales se pueden agrupar en:

- Empleo de oxidantes fuertes generados electroquímicamente por medio de electrólisis, como son ClO^- y el radical $\text{OH}\bullet$ (Obirai y col, 2010).
 - Electro oxidación indirecta mediada por pares redox presentes en el electrodo (Berríos y col, 2009).
 - Oxidación anódica directa sobre el electrodo (Ureta-Zañartu, 2002).
- Usar viñetas, los números se están usando para los títulos

1.3. Antecedentes Específicos.

1.3.1 Mecanismo de oxidación anódica directa de clorofenol.

La oxidación de CP se inicia con la formación de un radical clorofenoxi, el que tiene distintas posibilidades de reaccionar, formar oligómeros y depositarse sobre la superficie electródica envenenándola o bien seguir oxidándose hasta idealmente, mineralizarse. (López-Ojeda y col, 2011).

Ezerskis y col (Ezerskis y col, 2002; Ezerskis y Jusys, 2002), oxidaron fenol y distintos CPs sobre un electrodo de Pt y lograron detectar distintos productos de reacción, proponiendo el mecanismo descrito en la Figura 2 donde se observan dos caminos principales para el radical fenoxi.

Mediante una transferencia de carga sucesiva para llegar a la correspondiente quinona, o mediante reacción con otro radical u otra molécula de clorofenol formando oligómeros (polimerización en la Figura 2.A), los que se depositan en la superficie electródica, pasivándola.

Es por ello que es de interés desarrollar nuevas superficies electródicas donde se favorezca la oxidación del radical fenoxi, y/o se inhiba el acoplamiento de dos radicales o un radical fenoxi y otra molécula de fenol.

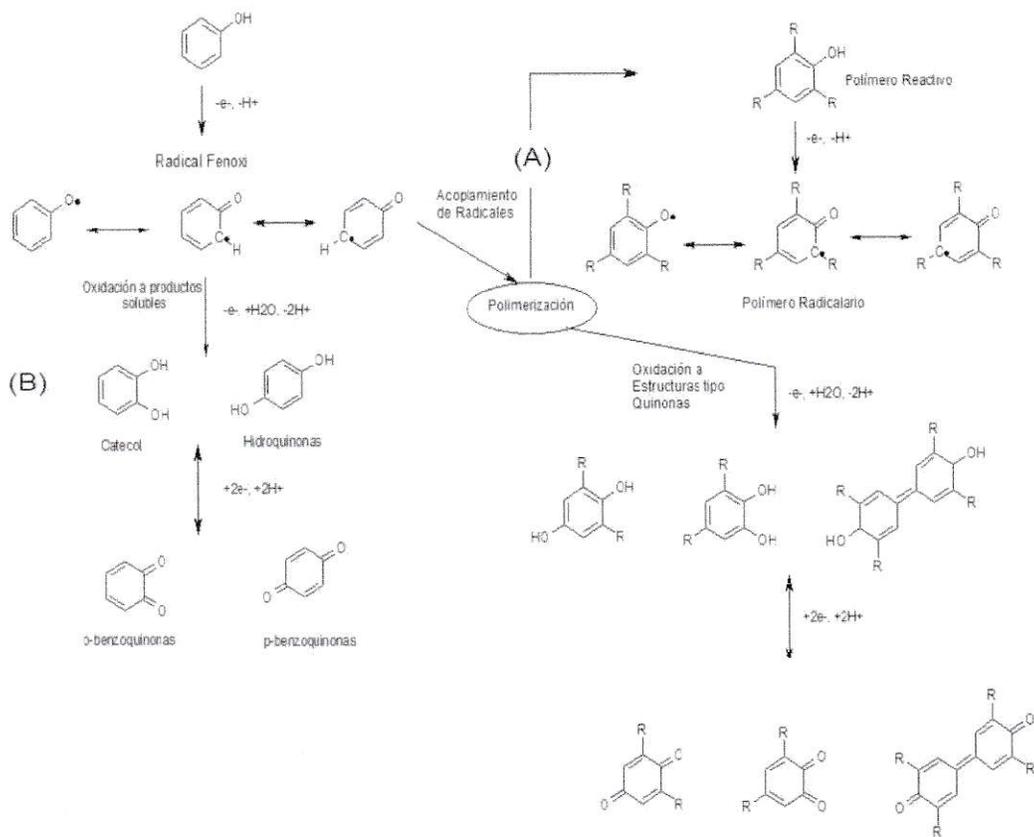


Figura 2. Oxidación de fenol y formación de productos de reacción en medio ácido. (Ezerskis y col, 2002).

1.3.1.1. Efecto del grado de sustitución del anillo.

Diferentes estudios realizados tanto por voltametría cíclica (VC) o en conjunto con microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM), muestran que el grado de bloqueo de la superficie electrodo depende de la porosidad y permeabilidad de la película polimérica formada. Además, se encuentra que estos parámetros están directamente relacionados con el grado de sustitución y la ubicación de los átomos de Cl en la molécula de fenol.

Al comparar CPs con distinto grado de sustitución, se observa que la velocidad de polimerización es mayor cuando disminuye la sustitución (Yang y col, 2008), ya que

los poli-sustituídos para reaccionar requieren la eliminación previa de un átomo de Cl.

Además, la reactividad de los CPs es dependiente de la cantidad de átomos de Cl que presente el fenol, y de su posición en el anillo aromático, siendo menos reactivos los fenoles sustituidos en posición *para*. En esta posición es más difícil romper un enlace C-Cl que uno C-H, por lo cual pasa a ser la etapa determinante de la reacción de fenoles más sustituidos.

En la Tabla 1 se presenta algunas características físicas y químicas de fenol y clorofenoles (M. Czaplicka, 2004). De ella se observa que tanto su temperatura de cambio de fase como su pKa son función de la cantidad de átomos de cloro, como de su posición en el anillo aromático. A mayor sustitución los fenoles se vuelven más ácidos (disminuye su pKa) y aumenta su temperatura de fusión y ebullición.

Tabla 1. Parámetros característicos de fenoles clorados (M. Czaplicka, 2004).

Compuesto	pK _a	T° _{fusión} / °C	T° _{ebullición} / °C	Solubilidad en agua /
Fenol	10	43	181,7	9,3
2-clorofenol	9,43	8	174,9	28
4-clorofenol	8,53	43	219,7	27
2,4-diclorofenol	7,85	45	210,1	4,5
2,6-diclorofenol	6,78	68	219	--
2,4,6-triclorofenol	6,23	69,5	246	0,434
Pentaclorofenol	4,75	174	309	0,014

Importante también destacar que los fenoles presentan un equilibrio ácido-base del tipo:



Por lo que un menor pKa indica que es más fácil que salga el protón de la molécula, lo que se favorece al aumentar el pH. Trabajos previos realizados en nuestro

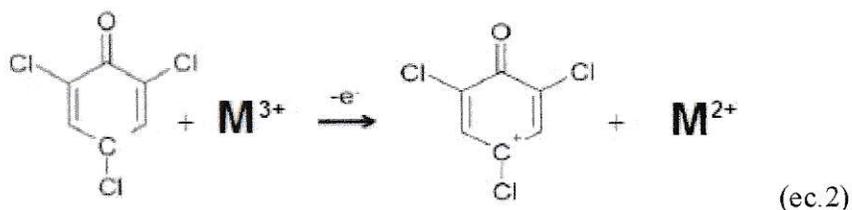
laboratorio (C. Berrios, 2007) indican que el potencial de oxidación y la dependencia con el número de átomos de cloro en la molécula es dependiente del pH.

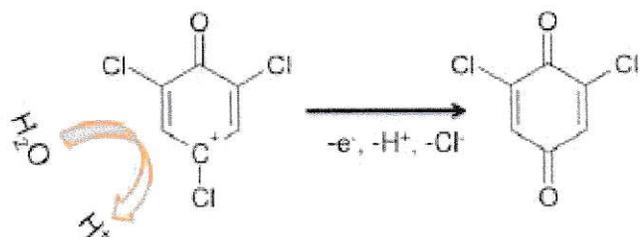
1.3.2 Electro oxidación indirecta mediada por pares redox presentes en el electrodo.

Ante la pregunta ¿qué tipo de electrodos sería conveniente preparar para estudiar la oxidación de clorofenol? La respuesta va focalizada al interés para desarrollar electrodos con especies activas soportados sobre material inorgánico. Las razones aquí pueden ser varias.

Basado en las propiedades estructurales de los materiales inorgánicos, existiría la posibilidad de modificar el entorno del sitio activo, con vistas a lograr un aumento en la velocidad de reacción del clorofenol y una disminución en la tasa de formación de oligómeros.

En trabajos previos se ha visto que por sí sola, la presencia de zeolitas sobre electrodos de carbono vítreo-grafito pasta facilita la degradación de CP vía electrólisis, aumentando aún más la velocidad de oxidación de fenoles clorados si las zeolitas están dopadas con hierro (Ureta-Zañartu y col, 2003; Berrios y col, 2008). Los autores postulan que el centro metálico actúa como un promotor redox de la oxidación de CP, favoreciendo la formación de quinonas y reduciendo la oligomerización, como se muestra en las siguientes ecuaciones, cuya reacción es en medio básico.





(ec. 3)

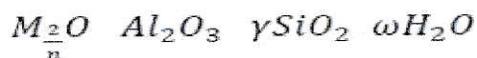
1.3.3 Zeolitas: su comportamiento en la oxidación de compuestos orgánicos.

Las zeolitas son un tipo de material inorgánico que pueden ser naturales o sintéticos, corresponde a un material microporoso conformado por una extensa red tridimensional de tetraedros de TO_4 (con T= Si, Al u otro elemento que los sustituya). Estas estructuras pueden adoptar variadas configuraciones de las que se conocen más de 200 tipos (Deka y col, 2013).

Esta característica particular de las zeolitas les confiere propiedades como intercambiadores iónicos y adsorbentes (Deka y Bhattacharyya, 2015), los que las hacen ideales para ser utilizadas como soporte de catalizadores. Por esto es que están involucradas en muchos métodos para la descontaminación de aguas, aire y suelo, refinación de petróleo, entre otros usos (Molina y col, 2009).

Las zeolitas tiene una carga neta negativa, esto debido a la sustitución isomórfica de Al por Si, la cual es compensada por un catión externo, generalmente pertenecientes a los grupos IA y IIA de la Tabla Periódica. Estos elementos se desplazan por las cavidades de las zeolitas y pueden ser intercambiados por otros cationes (Giannetto y col, 2000).

Como se mencionó anteriormente existe una gran variedad de zeolitas, caracterizada por su relación Si/Al, cuya fórmula general es:



Dónde:

n = Estado de oxidación del catión externo.

Ω = Número de moléculas de agua al interior de la zeolita.

Γ = número de moléculas de SiO_2 (2 a 200).

De acuerdo a la literatura, las zeolitas pueden clasificarse por el tamaño de poro según se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro (Nagy y col, 1998)

Zeolita	Átomos que forman la cobertura	Diámetro de poro θ (Å)	Ejemplo de zeolita
Poro extra grande	18	$\theta > 9$	Cloverita, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	tipo Y, X, FAU
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5 ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Zeolita tipo A SAPO-11

1.3.3.1. Relación Si/Al en zeolitas con la capacidad intercambiadora

Uno de los parámetros importantes de las zeolitas es la relación Si/Al. Un aumento en la razón Si/Al, indica que la zeolita ha sufrido un bajo grado de sustitución isomórfica, y como consecuencia la concentración de cationes y la capacidad intercambiadora disminuye, teniendo carácter hidrofóbico.

Si la relación Si/Al disminuye, la zeolita ha sufrido un alto grado de sustitución, por lo cual presenta un carácter hidrofílico (Meier y col, 1996). Es por esta razón que es importante la elección del tipo de zeolita para un dado proceso. En aplicaciones como absorbente de compuestos orgánicos se debe utilizar zeolitas con razón Si/Al elevada, en cambio para su uso como intercambiador iónico se deben utilizar las que presentan una baja razón Al/Si.

1.3.3.2. Uso de electrodos modificados con zeolitas.

Un ejemplo de uso de electrodos modificados con zeolitas es el desarrollado por Ureta-Zañartu (Ureta-Zañartu y col ,2014), quienes estudiaron la oxidación de 2-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol sobre electrodos de carbono vítreo modificados con grafito-zeolita en medio ácido, concluyendo que la presencia de zeolitas en la interfase favorece la oxidación de los clorofenoles, en especial 2-CP en presencia de zeolita ZSM-5, la cual es hidrofóbica.

Los autores informan cambios en la corriente de oxidación de los CPs. Además señalan que la presencia de zeolitas favorece la formación de las especies que forman un par iónico reversible, quinona/hidroquinona. Probablemente este tipo de zeolita al ser hidrofóbica impulsa el agua lejos de la interfase, facilitando el acceso a ésta del clorofenol, que también lo es.

1.3.4. Propuesta de Seminario.

Todos los antecedentes expuestos nos llevan a formular una propuesta de trabajo en la cual se propone estudiar la degradación de 2,4,6-TCP (Figura 1), utilizando electrodos de carbono vítreo/grafito-zeolita dopada con metales de transición como Mo, Co.

La elección de estos metales se basa en que se han reportado variados trabajos en donde se utiliza Mo y Co como catalizadores tanto para oxidar compuestos orgánicos, como para la producción de derivados del petróleo (Orozco y col, 2013), Es por esta razón que se decide utilizar ambos metales, para poder replicar su efecto catalizador, tanto por separado como su efecto sinérgico.

Se eligieron tres zeolitas, que difieren en su carácter hidrofóbico-hidrofílico. Estas zeolitas son Linder Tipo A (ZA), Faujasita (ZY) y MFI (ZSM-5), con una relación Si/Al de 1, 2,5 y 50, respectivamente. En la Tabla 3 se muestran algunas propiedades físico-químicas de las zeolitas que se utilizan en este trabajo.

Tabla 3. Características de las zeolitas a utilizar (Arcoya y col, 1996).

Zeolita	Tamaño de partícula / μm	Relación Si/Al	Características	Estructura
ZA	7,5	1	Altamente hidrofílica.	8 anillos T, sistema de canales internos 0,41 x 0,41 nm.
ZY	1,5	2,5	Hidrofílica.	12 anillos T, sistema de canales internos 0,74 x 0,74 nm.
ZSM-5	0,4	50	Altamente hidrofóbica.	10 anillos T, sistema de canales internos 0,51 x 0,55 nm y 0,53 x 0,56 nm.

1.4. HIPÓTESIS.

Tal como se describió en la introducción, las zeolitas han sido ampliamente usadas como especies eliminadoras de contaminantes orgánicos. Considerando que:

- La estructura de las zeolitas permite la entrada del contaminante, aumentando su concentración al interior y/o exterior de ésta.
- Los electrodos modificados con zeolitas actúan como una membrana concentradora de TCP aumentando la velocidad de reacción.
- Que la eficiencia de esta membrana depende de la hidrofobicidad de la zeolita y de la estructura del clorofenol.
- Que los metales de transición incluidos en la superficie electródica, pueden actuar como mediadores redox en la oxidación de distintas especies orgánicas.

La hipótesis planteada es la siguiente:

Es posible “cargar” en la zeolita metales de transición, como Mo y Co, los cuales se comportarán como mediadores redox, los que mediante una reacción redox oxidarán a la molécula de CP, logrando la degradación de este contaminante y la disminución del envenenamiento superficial producto de la formación del polímero. La eficiencia del proceso será mayor cuanto más hidrofóbica sea la zeolita utilizada.



1.5. Objetivo General.

Electro-degradar compuestos orgánicos persistentes utilizando electrodos de grafito-zeolita dopadas con metales de transición (Mo, Co), soportados sobre carbono vítreo.

1.6. Objetivos Específicos.

- Preparar y Caracterizar mediante métodos fisico-químicos zeolitas sustituidas con molibdeno, cobalto y ambos metales.
- Determinar el comportamiento voltamétrico de soluciones de molibdato de amonio utilizando un electrodo de carbono vítreo a distintos pH. Seleccionar pH óptimo para trabajar con especies de molibdeno.
- Preparar y caracterizar electrodos de grafito con zeolitas dopadas con Mo y/o Co Determinar la actividad de estos electrodos para la oxidación de 2,4,6-TCP utilizando distintas técnicas electroquímicas de medida.

II. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Reactivos y soluciones.

Los compuestos químicos 2,4,6-triclorofenol (TCP) (>98%), 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona fueron provistos por Aldrich y se usaron tal cual se reciben. Se trabajó con soluciones frescas, generalmente 2 mM del compuesto orgánico en electrolito soporte. Como electrolito se utilizó Na_2SO_4 0,1 M (Merck p.a) preparado en agua destilada previamente desionizada con una conductividad cercana a 0,5 μS . El pH de estas soluciones se ajustó a pH 3 con H_2SO_4 0,5 M (Merck, 95-97%).

Para la modificación de las zeolitas se utilizó $\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >98%) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, >99%). Los electrodos se modificaron con una suspensión de grafito Riedel de Haën, con tamaño de partícula entre 2,12 y 6,10 μm y nafion® (resina de intercambio iónico perfluorinada, 5% p/p) como aglomerante (Aldrich).

Para determinar la cantidad de CP que ha reaccionado en procesos de electrólisis exhaustiva se utilizó un HPLC Merck-Hitachi Lachron, equipado con un detector de fotodiodos y una lámpara de deuterio-tungsteno. Se empleó una columna RP-18 (5 μm) PorospherR STAR a una temperatura constante de 25 ± 1 °C, se utilizó una mezcla de agua y acetonitrilo (Merck, grado HPLC) como fase móvil a un flujo de 0,75 mL min^{-1} .

Las zeolitas utilizadas son: Linder tipo A (ZA) (Analytical North Harrison Road, Bellefonte, USA.), Faujasita (ZY) (Aldrich, St Louis, USA) y MFI (ZSM-5) (Zeolyst International, Kansas, USA) y se utilizaron tal cual se recibieron.

2.2. Preparación de zeolitas modificadas.

La modificación de las zeolitas se realizó por impregnación húmeda tal cual se describe en literatura (Babaei y col, 2010; Mojovi y col, 2011), en presencia de una sal del metal correspondiente.

Para esto se agregó 2,5 g de la zeolita en un balón de vidrio, se calcula el porcentaje en peso de la sal del metal a ocupar (3% y 6%), molibdato de amonio o

nitrate de cobalto. Luego se agregó 60 mL de agua bidestilada y se agitó durante una hora, posterior a esto se lleva a sequedad en un rota vapor, se lavó con KCl 1M y se centrifugó en una centrífuga Eppendorf 5810/5810 R durante 10 minutos a 7000 rpm eliminando el sobrenadante, luego se lavó dos veces sucesivamente con KCl 0,1 M, y se vuelve a centrifugar para eliminar los iones metálicos no adsorbidos, por último se lleva a una estufa Trade RAIPAR® a 105 °C durante toda la noche para secar.

2.3. Preparación de electrodos modificados.

Como electrodo de trabajo se utilizaron tres tipos de carbono vítreo (GC): electrodo de disco no desmontable (CHI Instruments, $r=0,15$ cm) para estudios cinéticos, electrodo GC desmontable (Carbone Lorraine, Francia, $r= 0,58$ cm) para electrólisis exhaustivas, y GC serigrafiado (DropSens, $r= 0,15$ cm) para medidas de SEM .

Se preparó un dispersión de grafito-zeolita, mezclando 50 mg de grafito, 0,5 mL de nafion®, 4mL de agua bidestilada y 19 mg de zeolita, como se describe en trabajos previos (Fernández y col, 2014).

La suspensión se llevó a baño de ultra sonido durante dos horas. Una alícuota de 50 μ L (para electrodo CHI) se depositó sobre la superficie del electrodo, luego se evapora el solvente en una estufa a 60 °C por un tiempo de 30 min.

Los electrodos modificados se estabilizaron por voltametría cíclica repetitiva (VCR), en electrolito soporte y posteriormente se caracterizan mediante el mismo método a $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

2.4. Equipamiento experimental.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con una estación de trabajo CHI Instruments modelo CHI660C, Texas, o una estación Autolab PGSTAT128N Eco Chemie, Holanda.

Ambas estaciones de trabajo funcionan con un programa computacional adecuado para la realización de los experimentos, la adquisición digital de datos y su evaluación.

Las medidas se realizaron en una celda de vidrio convencional de un compartimiento. Como electrodo de trabajo se utiliza GC/grafito-zeolita, como contra-electrodo se usó un espiral de platino de gran área. Los potenciales fueron medidos y están reportados frente a un electrodo de Ag/AgCl 3 M en KCl, cuyo $E_0 = 0,220$ V vs. ENH. Se trabajó a temperatura ambiente con soluciones purgadas con N_2 provisto por Indura S.A de calidad ultra puro.

2.5. Electrólisis y técnicas de cuantificación de CP.

El proceso de degradación de CP se realizó mediante electrólisis a potencial controlado, con agitación constante en solución de pH 3, la cual previamente es purgada con nitrógeno al menos durante 20 min, manteniéndose el flujo de gas por todo el experimento. Periódicamente se tomó alícuotas de la solución para evaluar el decaimiento de la señal de clorofenol mediante HPLC.

El cambio en la concentración de TCP es monitoreado mediante un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), Merck-Hitachi Lachron, equipado con un detector de fotodiodos y una lámpara de deuterio-tungsteno. Se empleó una columna RP-18e (5 μ m) PorospherR STAR a una temperatura constante de 25 ± 1 °C. El método empleado ha sido descrito previamente (Fernández y col, 2014), el cual brevemente es:

- **2,4,6-triclorofenol:** la fase móvil es agua/acetonitrilo (20:80 v/v) con un flujo de $0,75$ mL min^{-1} . La señal es detectada a una longitud de onda de 290 nm, con un tiempo de retención (t_R) de 5,2 minutos.
- **2,6-diclorobenzoquinona:** la fase móvil es agua/acetonitrilo (20:80 v/v) con un flujo de $0,75$ mL min^{-1} . La señal es detectada a una longitud de onda de 275 nm, con un tiempo de retención de 3,7 minutos.

2.6. Técnicas utilizadas para la caracterización superficial de zeolitas y electrodos modificados.

2.6.1. FTIR-ATR.

Los espectros de infrarrojo- transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR) se realizaron con un equipo BRUKER modelo PLATINUM-ATR (en laboratorio de Electrocatálisis).

2.6.2. Difracción de rayos X (XRD).

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, en el Laboratorio de Cristalografía, y Difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro de polvo cristalino marca Bruker modelo D8 Advance, con una fuente de radiación de cobre $K\alpha_1$ con una potencia de 40 KV – 30 mA, un detector lineal Lynx Eye, una óptica variable V20, con filtro de Ni, sin monocromador.

2.6.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

Las medidas de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS) fueron realizadas en España (Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC-Madrid) por el Dr. José Francisco Marco utilizando un analizador triple channeltron CLAM2, con ultra alto vacío de 10^{-9} Torr, usando la radiación $K\alpha$ de magnesio y un paso de energía de transmisión constante de 200 eV para un espectro general y de 20 eV para un espectro en una zona específica.

2.6.4. Micrografías de Barrido Electrónico (SEM) Acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS).

Las micrografías de barrido electrónico (SEM) de los distintos electrodos preparados, se obtuvieron mediante un microscopio electrónico TESCAN modelo VEGA3 SB (Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, USACH).

La composición porcentual se obtuvo mediante Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) en zonas puntuales de la superficie de las zeolitas, mediante un espectroscopio BRUKER, modelo Quantax, acoplado al equipo anterior.

2.6.5. Isotermas de Adsorción (BET).

Las isotermas de adsorción de las zeolitas modificadas y sin modificar fueron realizadas por el Dr. Néstor Escalona en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción, con un equipo Micromeriticstritstar ii a 77 K. Los resultados fueron interpretados en términos de área equivalente BET, área superficial (sg) y volumen de microporo (vo).

El volumen de meso poro (V_m) se obtuvo por la diferencia de entre el volumen de microporo y el volumen de poro a presión relativa alta ($P/P^\circ = 0,98$). Antes de cada medición las muestras fueron calentadas a 473 K por 4 h para eliminar moléculas de gas que pudiesen estar ocluidas en la estructura de la zeolita.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Esta sección está dividida en cuatro partes, donde se intenta abordar cada uno de los objetivos específicos declarados para este trabajo.

- 3.1. Se detalla los resultados de la caracterización físico-química de las tres zeolitas comerciales utilizadas, también se incluye la caracterización de las zeolitas dopadas con especies de molibdeno y cobalto.
- 3.2. Se caracteriza electroquímicamente los electrodos preparados con los compuestos anteriores en electrolito soporte.
- 3.3. Se describe los estudios electroquímicos que determinan el cambio de comportamiento de la superficie electródica en presencia de las distintas zeolitas sin modificar y modificadas con Mo y Co, frente a la oxidación de 2,4,6-TCP.
- 3.4. En la cuarta sección estos mismos electrodos se utilizan para estudiar la degradación de 2,4,6-TCP mediante electrólisis exhaustiva.

3.1 Caracterización física de zeolitas y zeolitas dopadas con molibdeno y cobalto.

3.1.1 Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X permite determinar si las zeolitas comerciales corresponden con lo informado por el proveedor. La Figura 3 muestra los difractogramas para ZA (A), ZY (B) y ZSM-5 (C).

Se observa para las tres zeolitas las líneas características, así para ZSM-5 con líneas a $2\theta = 7,9^\circ; 8,9^\circ; 13,2^\circ; 13,9^\circ; 14,8^\circ; 15,5^\circ; 15,9^\circ; 20,3^\circ; 20,9^\circ; 23,1^\circ$ y $23,9^\circ$ (Van Koningsveld y col, 1990), para ZY las líneas características que aparecen a $2\theta = 10,2^\circ; 11,9^\circ; 15,7^\circ; 18,8^\circ; 20,3^\circ; 22,8^\circ; 23,8^\circ; 27,0^\circ; 27,8^\circ; 29,6^\circ; 31,3^\circ; 32,4^\circ; 33,9^\circ$ y $37,9^\circ$ (Khan y col, 2010) y por último para ZA $2\theta = 10,2^\circ; 12,4^\circ; 16,1^\circ; 21,7^\circ; 24,0^\circ; 26,3^\circ; 27,1^\circ; 30,1^\circ; 31,0^\circ; 32,8^\circ$; y $34,4^\circ$ (Treacy y Higgins, 2001).

Al compararlos con muestras patrón, se observa que los XRD de las muestras poseen un patrón de difracción análogo, también poseen los mismos planos, con lo cual se confirma la estructura cristalina de las zeolitas.

Las Figuras obtenidas para cada tipo de zeolita se comparan con los valores de sus patrones y a partir de éstas se logra obtener la fórmula química para cada una de ellas, siendo:

- ZSM-5: $\text{Na}_{0.32} [\text{Si}_{95.68} \text{Al}_{3.2} \text{O}_{192}]$.
- ZY: $\text{Na}_{5.12} [\text{Al}_{52.35} \text{Si}_{139} \text{O}_{362.88}]$.
- ZA: $\text{Na}_{96} [\text{Al}_{96} \text{Si}_{96} \text{O}_{384}] \cdot 216 \text{H}_2\text{O}$.

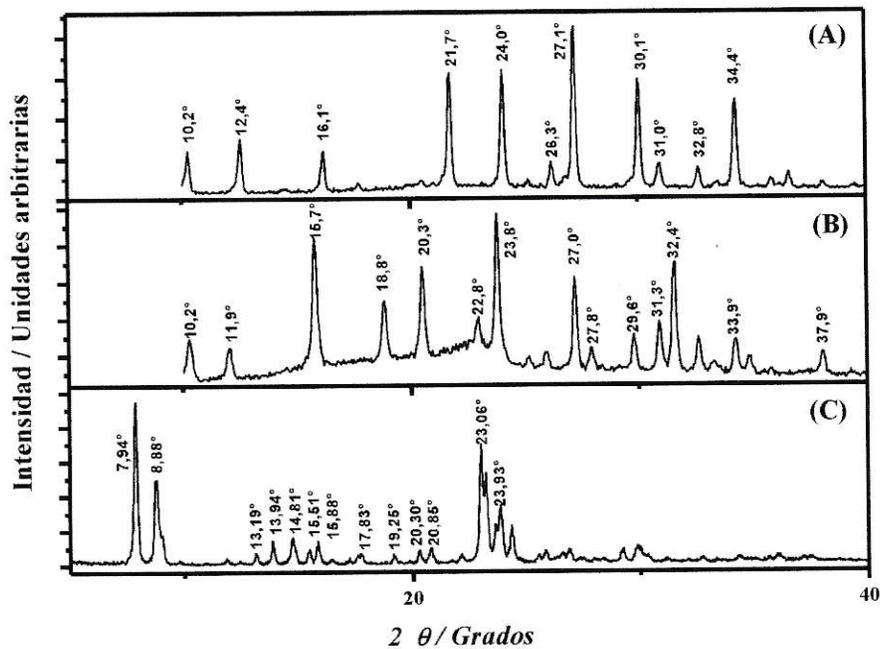


Figura 3. Difractograma de rayos X, en donde: ZA (A), ZY (B) y ZSM-5 (C).

Las zeolitas empleadas tienen diferencias tanto en su estructura como en su grado de sustitución isomórfica. Este último parámetro se observa al determinar la composición de Si/Al, siendo de 1,5 para ZA, 3,4 para ZY y 29,9 para ZSM-5. Esto evidencia la alta hidrofobicidad de ZSM-5 al poseer pocos centros de Al, en cambio ZA

es altamente hidrofílica, al igual que ZY, pero su carácter hidrofílico es menor que ZA y mayor a ZSM-5.

En la Figura 4, se presenta los XRD de las zeolitas dopadas con Mo y el difractograma patrón de MoO_3 .

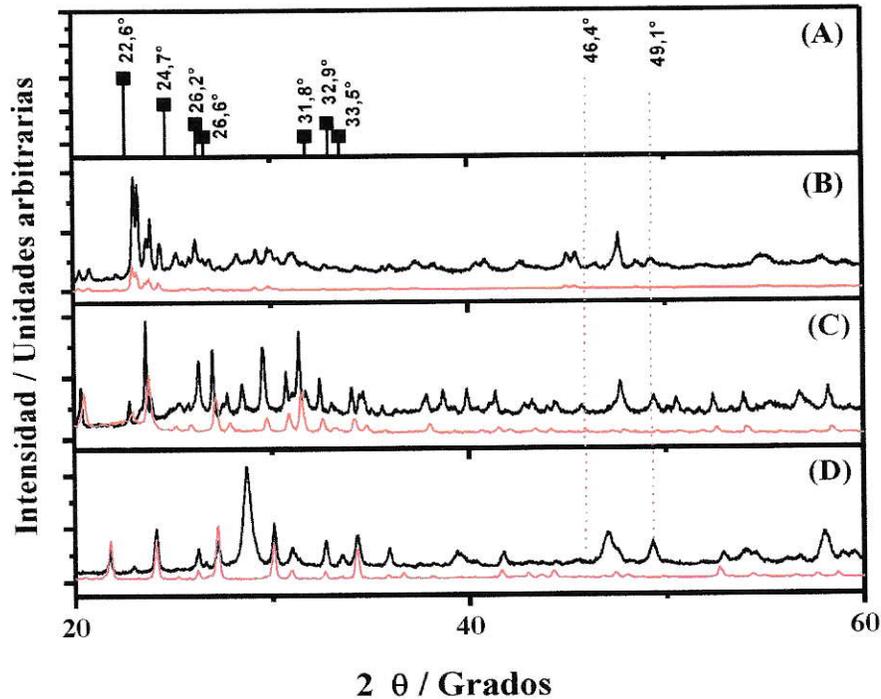


Figura 4. Difractograma de rayos X, en donde (—) zeolitas modificadas con Mo y (---) Zeolitas sin modificar: (A) Patrón MoO_3 , (B) ZSM-5 Mo 6%, (C) ZY Mo 6%, (D) ZA Mo 6%.

Las zeolitas al ser modificadas con Mo, mantienen su estructura policristalina, y al compararlas con el difractograma patrón de MoO_3 , se aprecia que en todas las muestras de zeolitas dopadas con Mo aparece alguna de las señales características de este óxido, pudiendo existir un pequeño desplazamiento en el eje X, como consecuencia de la forma en que esté enlazado el Mo en la zeolita.

Al revisar bases de datos (Koike y col, 2014), se encuentra que la posición angular de los picos más intensos de Mo (MoO_3 ortorrómbica, número de tarjeta ICDD

5-508) y de la fase monoclinica de MoO_3 (número de tarjeta ICDD 47-1329) se encuentran dentro de este rango, $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$. En el rango de $48^\circ < 2\theta < 60^\circ$ también aparece una banda ancha, menos intensa que en el primero. Esto también es una región en la que varios picos de difracción de menor intensidad de las fases ortorrómbicos y monoclinicos de MoO_3 están ubicados de acuerdo a tarjeta ICDD (Jacqueline y Howard, 1990).

En conclusión, encontramos al Mo en la zeolita en dos fases cristalinas, alfa y beta, pero con el mismo estado de oxidación, Mo(VI). Los difractogramas para las zeolitas dopadas con $\text{Mo}_{6\%}$ y Mo-Co, son análogos.

En relación a las zeolitas dopadas solo con Co, no aparecen los picos característicos de este óxido, lo cual se puede deber a que los picos se solapan con la señal de la zeolita, o la cantidad de cobalto es indetectable por el equipo.

3.1.2 FTIR-ATR.

Para determinar los cambios producidos en el espectro de absorción/transmisión de las zeolitas dopadas y sin dopar se realizaron espectros FTIR-ATR. Estos se presentan en las Figuras 5, 6, y 7 en la región del infrarrojo medio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) en orden a comprobar en forma rápida y efectiva la impregnación de las zeolitas con el metal correspondiente. Cabe destacar en las figuras mostradas sólo se presenta la región que abarca entre $400\text{ - }2500\text{ cm}^{-1}$, ya que en ese rango aparecen las bandas de interés.

Para muestras de ZA, $\text{ZAMo}_{3\%}$, $\text{ZAMo}_{6\%}$, $\text{ZAMo-Co}_{(3\%-6\%)}$, (Figura 5) se observa bandas a ~ 532 y $\sim 463\text{ cm}^{-1}$. Según bibliografía estas pueden ser atribuidas al modo vibracional T-O (T = Al o Si), asociadas a la presencia de dobles anillos de tetraedros en la estructura de la zeolita y a una vibración interna de AlO_4 y SiO_4 , respectivamente.

A 995 cm^{-1} aparece una banda asociada a un estiramiento asimétrico interno acoplado a grupos Si-O-Si, mientras que una banda correspondiente a grupos Al-OH se observa a 2362 cm^{-1} (Dukstiene y col, 2012). En cuanto a las zeolitas dopadas con Mo (Figura.5 B, C y D) adicionalmente se observa una banda a 791 cm^{-1} , la cual es atribuida

a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo O-Mo-O (Zhou y col, 2015). Se aprecia que la señal es muy intensa, lo cual indica que se intercambió una gran cantidad de Mo, esto concuerda con la capacidad de intercambio catiónico que posee este tipo de zeolita.

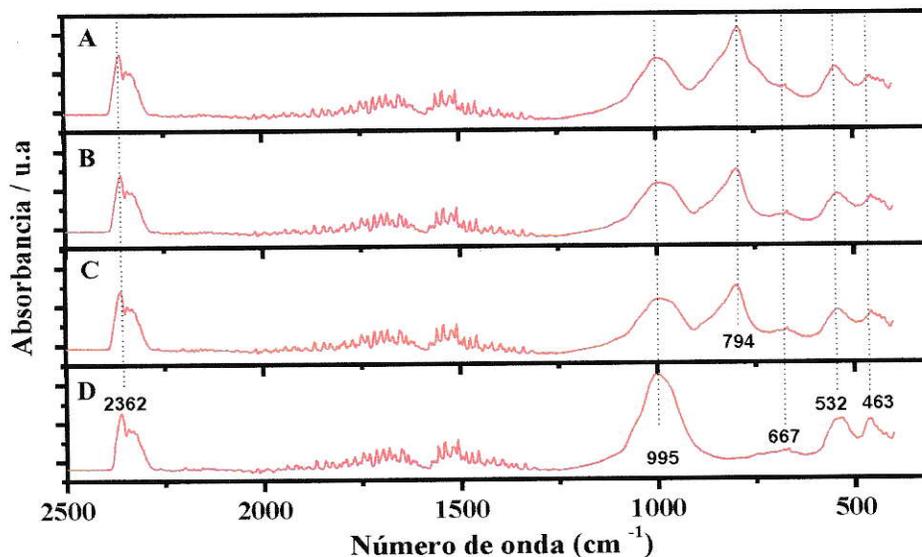


Figura 5. Espectros FTIR-ATR de zeolita A, en donde: ZA_{Mo-Co} (A), ZA_{Mo 6%} (B), ZA_{Mo 3%} (C) y ZA (D).

Cabe señalar que las bandas características para cobalto no aparecen en los espectros FTIR-ATR para ninguna de las zeolitas utilizadas, tanto para las zeolitas dopadas con Co 6% y Mo-Co, lo que indica que la cantidad de Co intercambiada es muy baja respecto a Mo, estando bajo el rango de detección de este equipo.

En la Figura 6 se muestran los espectros FTIR-ATR para zeolita Y sin dopar y dopada con Mo y Co.

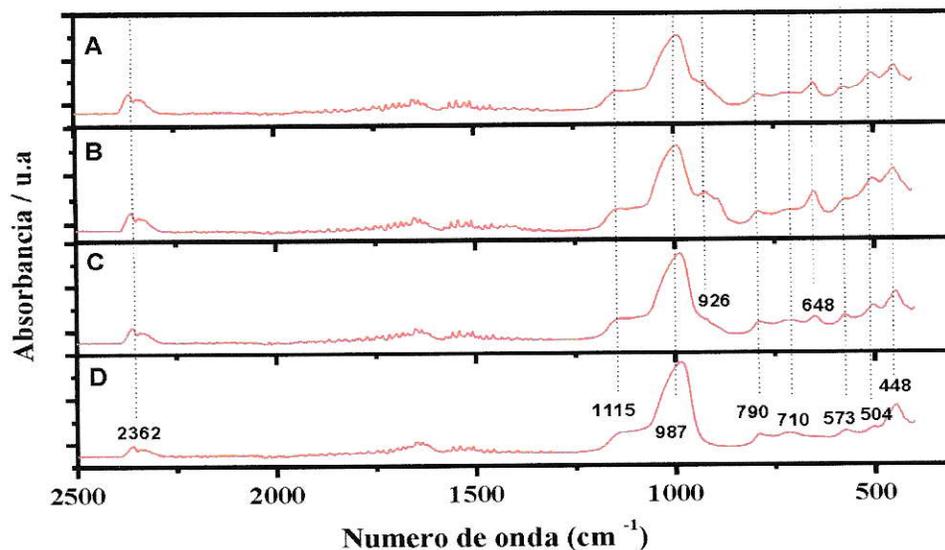


Figura 6. Espectros FTIR-ATR de zeolita Y, en donde: ZY_{Mo-Co} (A), ZY_{Mo 6%} (B), ZY_{Mo 3%} (C) y ZY (D).

El espectro de ZY (Figura.6 D) muestra las bandas de absorción características a 448, 502 y 573 cm^{-1} , las cuales han sido asociadas a vibraciones T-O, mientras que las señales a 710 y 790 cm^{-1} han sido asociadas a enlaces Al-O. La banda a 987 corresponde a un estiramiento asimétrico interno acoplado a grupos Si-O-T y la banda a 2362 al estiramiento interno de grupos Al-OH (Salamanca y col, 2009).

Al analizar los espectros de ZY dopada con Mo y/o Co, se observan varias señales nuevas, en especial es destacable la que se presenta a 648 cm^{-1} , la cual muestra mayor intensidad en la muestra C (con mayor contenido de Mo) que correspondería al estiramiento asimétrico de grupos Mo=O (Zhou y col, 2015).

En el caso de la muestra ZY_{Mo6%} y, en menor medida para ZY_{Mo-Co}, aparece además una banda a 926 cm^{-1} correspondiente al estiramiento simétrico del oxígeno terminal del grupo Mo=O (Salamanca y col, 2009; Ohlin y col, 2013).

En la Figura 7 se muestran los espectros FTIR-ATR para zeolita ZMS-5 sin dopar y dopada con Mo y Co

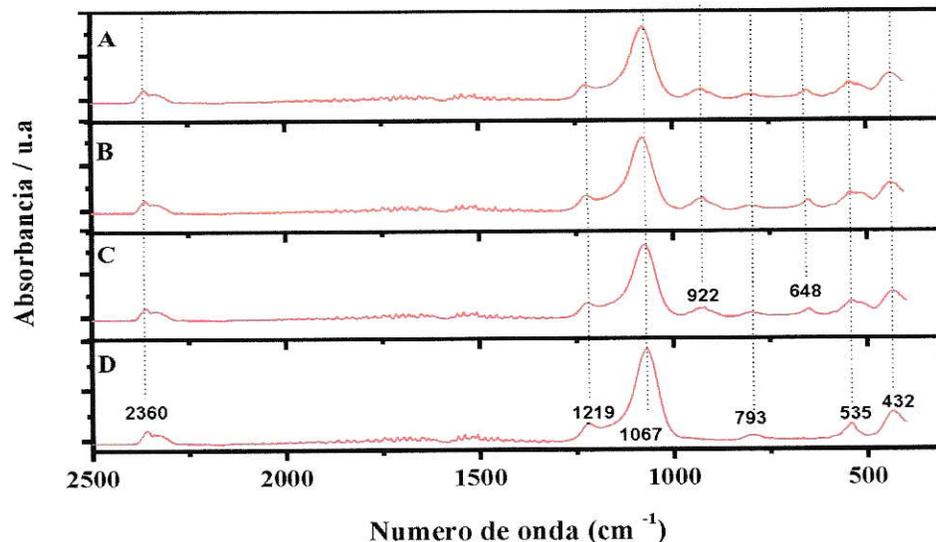


Figura 7. Espectros FTIR-ATR de zeolita ZSM-5, en donde: ZSM-5_{Mo-Co} (A), ZSM-5_{Mo 6%} (B), ZSM-5_{Mo 3%} (C) y ZSM-5 (D).

Para la zeolita ZSM-5 (Figura 7 D) aparecen sus bandas características a 432 cm^{-1} , modo normal de vibración de enlaces T-O, a 535 y 1219 cm^{-1} , asignadas a vibraciones externas de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos de doble anillo de 5 miembros, a 793 cm^{-1} , asociada a un estiramiento simétrico externo de grupos Si-O, a $\sim 1067\text{ cm}^{-1}$ (estiramiento asimétrico interno acoplado a grupos Si-O-T) y por último una banda a 2360 cm^{-1} correspondiente a grupos Al-OH (Sing y col, 1985). Para ZSM-5 dopada con Mo (Figura 5.5 A→C) se observa en los tres espectros la presencia de dos bandas características de Mo a 648 y 922 cm^{-1} .

Al comparar los espectros de las tres zeolitas dopadas con Mo se concluye que ZY y ZSM-5 incorporan de igual manera Mo, mostrando dos bandas características a 648 y 920 cm^{-1} , en cambio para ZA probablemente hay una tercera forma de intercambiar Mo, asociada a la gran banda a 794 cm^{-1} .

Esto puede ser explicado en base a la razón atómica Al/Si en la zeolita. Al tener la zeolita A $\text{Si/Al} = 1,5$, posee una cantidad mayor de unidades tetraédricas constituidas por Al, lo que le permite un mayor intercambio catiónico respecto a ZY y ZSM-5.

De estos espectros se concluye que efectivamente las zeolitas están dopadas con Mo, pero no hay evidencia de la presencia de Co mediante esta técnica.

3.1.3 Isotermas Brunauer, Emmett, y Teller (BET).

La isoterma de absorción BET es una técnica usada para determinar el área real de una superficie (área BET), por medio de adsorbentes como N_2 . El área BET relaciona el área que ocupa la molécula de adsorbato en la zona media de una monocapa, y la capacidad de la monocapa (Manko y col, 2013).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8 para las zeolitas sin dopar (A), dopadas con $Mo_{3\%}$ (B), $Mo_{6\%}$ (C), $Co_{6\%}$ (D) y dopadas con Mo-Co (E). De acuerdo a la clasificación IUPAC todas las zeolitas presentan isotermas de tipo I, típicas de materiales con una superficie externa relativamente pequeña y microporosos (Gracia y col, 2000; López y col, 2011; Manko y col, 2013).

La Figura 8A indica que hay un aumento de $V_{ads/des}$ a presiones relativas altas para ZA y ZSM-5, sugiriendo mesoporosidad (Gracia y col, 2000; López y col, 2011; Manko y col, 2013), no así para ZY lo que significa que en ZY no hay cambio en el tipo de poro al aumentar la presión relativa, y se corresponde con la zeolita con mayor área BET, de las tres estudiadas. En el caso de la zeolita ZSM-5 (curva C1), ésta muestra a presiones relativas sobre 0,5 una histéresis, lo que se puede atribuir a una condensación de N_2 en los mesoporos.

A partir de las isotermas mostradas en la Figura 8 se determinaron los valores de superficie específica, volumen de mesoporo, microporo y el volumen total, valores que se resumen en la Tabla 4 (Zug, 2002).

Tabla 4: Valores de superficie específica (Área BET), volumen de poro, microporo y mesoporo calculados a partir de las isotermas BET de la Figura 5.4.

Zeolita	Área B.E.T (m² g⁻¹)	V. Poro (cm³ g⁻¹)	V. Microporo (cm³ g⁻¹)	V. Mesoporo (cm³ g⁻¹)
ZA	415	0,28	0,18	0,10
ZAMo 3%	15	0,03	0,01	0,02
ZAMo 6%	16	0,02	0,01	0,01
ZACo 6%	361	0,23	0,16	0,07
ZAMo-Co	24	0,06	0,01	0,05
ZY	764	0,34	0,34	0,00
ZYMo 3%	563	0,24	0,24	0,00
ZYMo 6%	348	0,15	0,15	0,00
ZYCo 6%	733	0,33	0,32	0,01
ZYMo-Co	342	0,18	0,18	0,00
ZSM-5	364	0,22	0,16	0,06
ZSM-5Mo 3%	266	0,14	0,12	0,02
ZSM-5Mo 6%	203	0,10	0,09	0,01
ZSM5Mo-Co	266	0,16	0,14	0,02

Al comparar las curvas BET para zeolitas dopadas y sin dopar (Figura 8, Tabla 4) se observa una disminución del área específica en el caso de las zeolitas dopadas, indicando que parte del metal intercambiado se encuentra ocluyendo los poros. Este efecto es claro al comparar las muestras con distinto contenido teórico de Mo (Curvas B y C en Figura 8) las cuales corresponden a zeolitas dopadas con Mo 3% y 6% (valor nominal), respectivamente.

El análisis de los datos indica que para ZAMo6% solo queda activa cerca de un 5% del área original. En cambio en la Figura 8D, la cual corresponde a zeolitas dopadas con Co 6%, el área BET y el volumen adsorbido de N₂ solo disminuye en ZA mientras que para ZY los parámetros en la Tabla 4 son similares a los de la zeolita sin dopar, indicando que ZA intercambia una mayor cantidad de Co en comparación a ZY. Hecho que no se detecta por medidas de FTIR-ATR, como se dijo anteriormente.

Por último, de la Figura 8E se desprende que las zeolitas modificadas con Mo-Co se comportan de igual forma que las zeolitas dopadas solo con Mo.

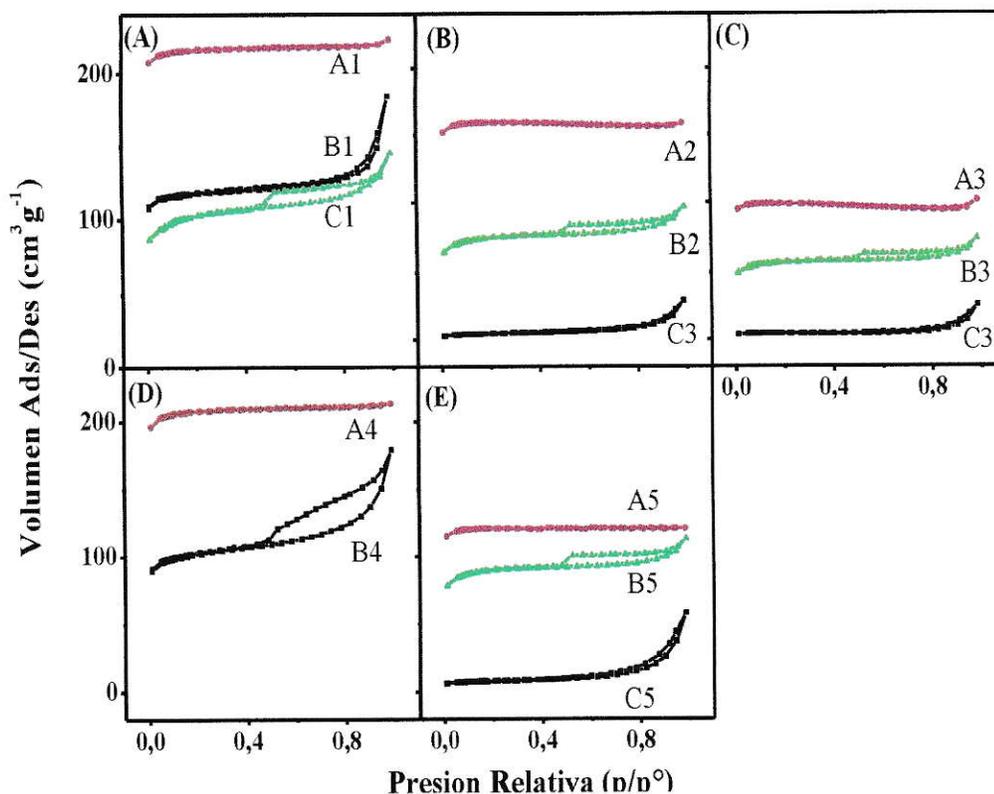


Figura 8. Isothermas BET, en donde: (A) zeolitas sin dopar, (B) zeolitas modificadas con Mo₃%, (C) Mo₆%, (D) Co₆%, y (E) Mo-Co, (■) A1 (ZA), A2 (ZA_{Mo3%}), A3 (ZA_{Mo6%}), A4 (ZA_{Co6%}), y A5 (ZA_{Mo-Co}), (●) B1 (ZY), B2 (ZY_{Mo3%}), B3 (ZY_{Mo6%}), B4 (ZY_{Co6%}), y B5 (ZY_{Mo-Co}), (▲) C1 (ZSM-5), C2 (ZSM-5_{Mo3%}), C3 (ZSM-5_{Mo6%}), y C4 (ZSM-5_{Mo-Co}).

Las variaciones observadas en la superficie de las distintas zeolitas se pueden explicar basándose en el grado de sustitución isomórfica de cada una. Para la zeolita ZSM-5 la razón atómica Si/Al = 50 por lo que sólo posee unos pocos centros de aluminio, es por esta razón que necesita una menor cantidad de cationes para mantener su electro-neutralidad. Caso contrario es para ZY y ZA, en donde prácticamente la mitad de los tetraedros de silicio han sido reemplazados por átomos de aluminio, esto genera sitios con carga negativa localizados en los átomos de Al.

Cuando se incorpora cationes a la estructura de la zeolita ésta se mantiene eléctricamente neutra, y es debido a esto que ZA y ZY son muy susceptibles a sufrir intercambio iónico, pudiendo acumular una gran cantidad de cationes en ellas. Esta acumulación podría generar un bloqueo de los poros de la zeolita, traduciéndose en una disminución de la superficie específica.

3.1.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El análisis cuantitativo de los espectros de XP obtenido a partir de zeolitas sin dopar está en total acuerdo, en términos generales, con lo esperado a partir de la composición nominal de los compuestos (Figura 9). Los espectros O 1s son muy complejos y muestran variadas contribuciones centradas en 529,6 eV, 530,8 eV, 531,8 eV, 532,7 eV y 533,9 eV (Figura 10). Estas señales pueden estar asociadas con distintos tipos de enlace, como: metal-O, -OH, Al-O, Si-O y oxígeno orgánico, respectivamente (Marco y col, 2000, 2004). Las contribuciones de agua (fisi- y quími-sorbida) también pueden superponerse completamente con las señales asociadas a Al-O y enlaces Si-O y su presencia no puede ser descartada. Las fuertes contribuciones metal-oxígeno pueden estar asociados con los cationes de sodio y calcio presentes dentro de su estructura.

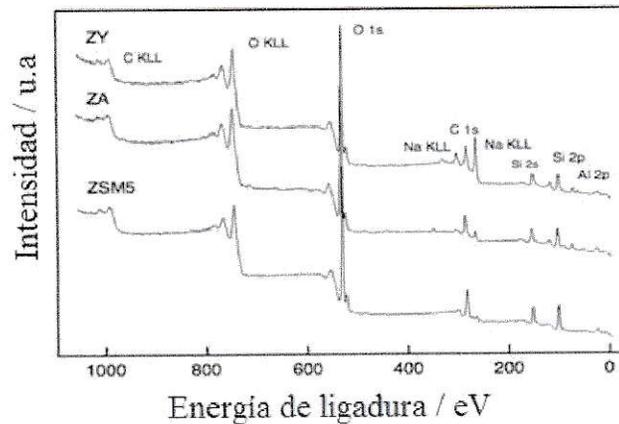


Figura 9. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las tres zeolitas sin modificar.

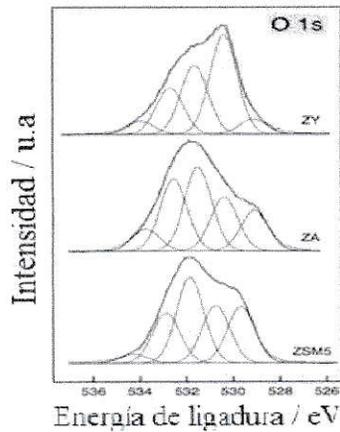


Figura 10. Espectros O 1s de las zeolitas sin dopar.

Los espectros generales de las zeolitas dopadas con cobalto (Figura 11), sugieren que la concentración de especies de oxígeno relativas al agua son más importantes que en el caso de los materiales iniciales.

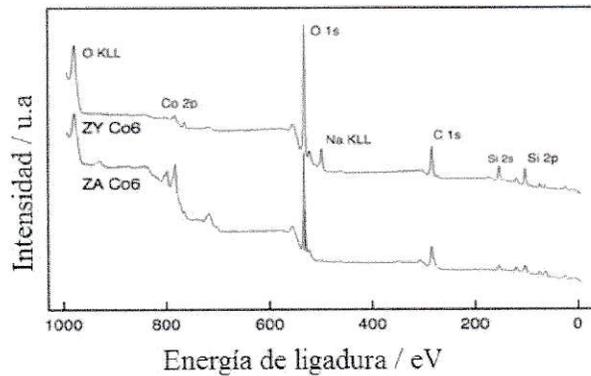


Figura 11. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las zeolitas dopadas con Co6%.

En las Figuras 12 y 13 se muestra los espectros generales de las zeolitas dopadas con Mo-Co y el espectro para Mo 3d, respectivamente. Los espectros generales de muestras con Mo₃% y Mo₆% no difieren de los espectros mostrados en la Figura 12, así como los espectros Mo 3d mostrados en la Figura 13.

Las energías de ligadura son Mo $3d_{5/2}$ = 232,0 eV; Mo $3d_{3/2}$ = 235,1 eV y se asignan a Mo(VI) (Kuzmin y Purans, 2000; Barbosa y col, 2006). Área: 88% y Mo $3d_{5/2}$ = 230,2 eV; Mo $3d_{3/2}$ = 233,3 eV asignada a Mo(IV) metálicos intercambiados estos están presentes como hidratos (Kanthasamy y Larsen, 2007, Fibikar y col, 2010), y que la zeolita A es capaz de acomodar una mayor concentración de metales que zeolita Y y SM-5.

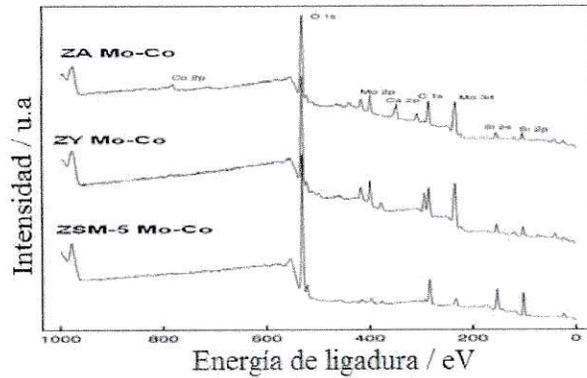


Figura 12. Espectro general de fotoemisión de rayos X para las tres zeolitas dopadas con Mo-Co.

Como se ve, el Co apenas se discierne en los espectros generales de Mo-Co; solo se observa ligeramente en ZA y en forma poco significativa en las restantes.

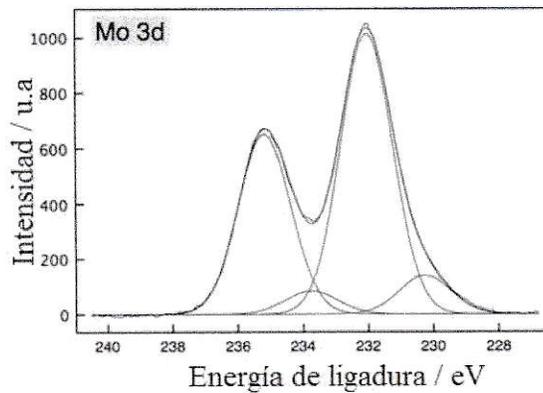


Figura 13. Espectro Mo 3d de ZA $Mo_3\%-Co_6\%$.

Existe Co en las muestras Mo-Co, pero las concentraciones son muy bajas; entre 5 y 20 veces más bajas que las de Mo dependiendo, de la muestra. La razón Mo/Si

también varía mucho de muestra a muestra, siendo remarcablemente baja en la zeolita ZSM5 con Co, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Relaciones atómicas para las tres zeolitas modificadas con molibdeno y cobalto obtenidas del análisis de datos de XPS.

Zeolita	Mo/Si	Al/Si	O/Si	Co/Si
ZA _{Mo3%}	0,54	0,39	4,17	--
ZA _{Mo-Co}	0,63	0,25	5,69	0,13
ZA _{Co6%}	--	--	--	0,69
ZY _{Mo3%}	0,30	0,28	3,87	--
ZY _{Mo-Co}	0,57	0,29	4,79	0,02
ZY _{Co6%}	--	--	--	0,06
ZSM-5 _{Mo3%}	0,36	--	3,66	--
ZSM-5 _{Mo-Co}	0,05	--	2,44	0,01

Los espectros de Co 2p (Figura 14) son prácticamente idénticos en las muestras de zeolita modificadas con Co y Mo-Co. El espectro muestra un doblete spin-órbita caracterizado por energías de enlace de 781,3 eV y 797,1 eV para los niveles centrales de Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$, respectivamente. El espectro también muestra una fuerte energía de reorganización a 786,4 eV y 802,8 eV.

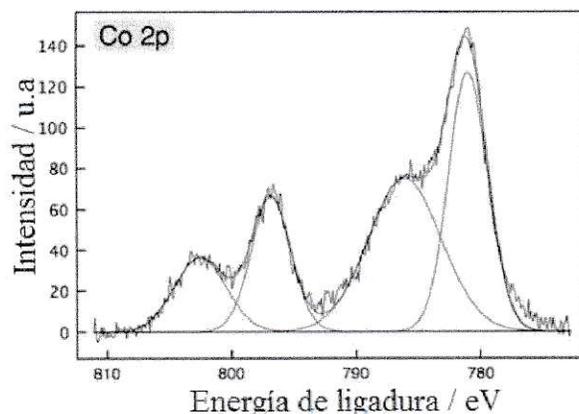


Figura 14. Espectro Co 2p de ZA_{Mo3%-Co6%}.

La forma del espectro es característica de una especie de Co(II). Las energías de ligadura de los niveles básicos correspondientes son ligeramente superiores a las esperadas para especies de Co(II) tales como las observadas en CoO o Co(OH)₂, por ejemplo, y son similares a los mostrados por Co en compuestos tales como Co(OH)₂ (Hayashi y col, 1993).

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La topografía de la superficie de GC (serigrafiado) recubierto con una mezcla grafito-zeolita fue determinada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para las zeolitas sin modificar y modificadas con Mo y Co, los resultados se muestran en la Figura 15.

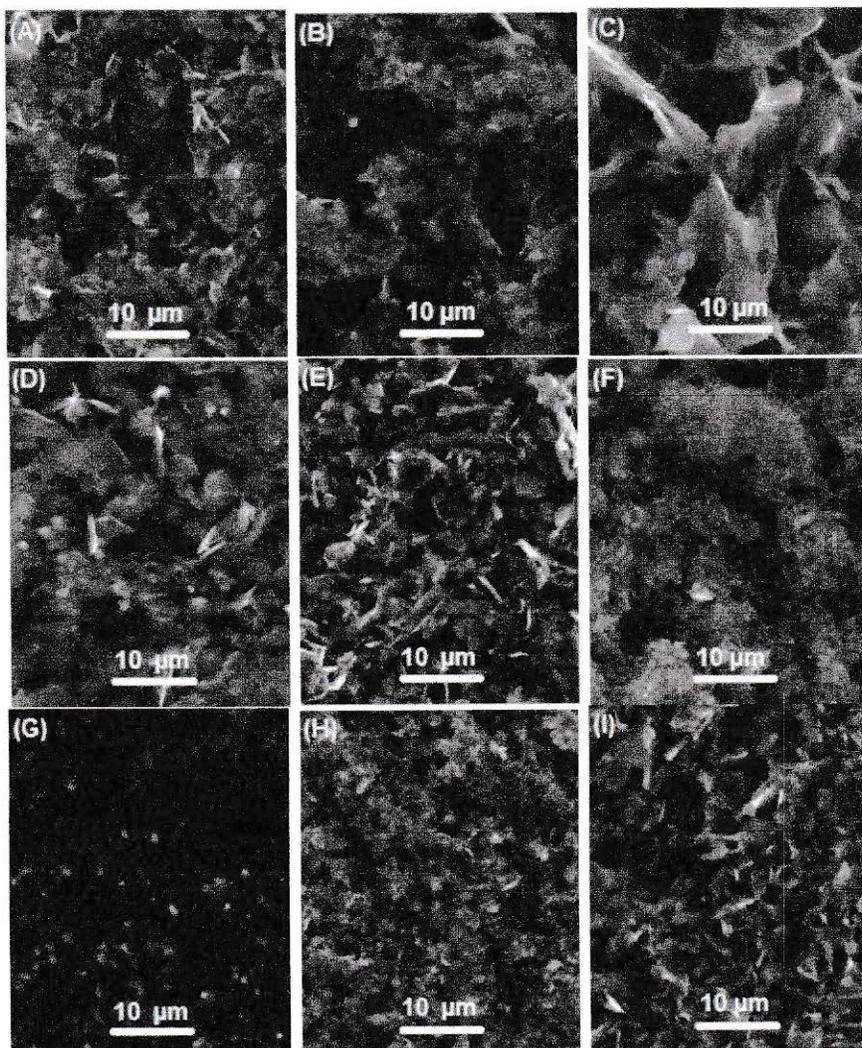


Figura 15. Micrografías SEM de chapas de carbono vítreo modificados con grafito-zeolitas sin dopar y dopadas con Mo y Co, en donde: ZA (A), ZY (B), ZSM-5 (C), $ZA_{Mo\ 3\%}$ (D), $ZY_{Mo\ 3\%}$ (E), $ZSM-5_{Mo\ 3\%}$ (F), ZA_{Mo-Co} (G), ZY_{Mo-Co} (H) y $ZSM-5_{Mo-Co}$ (I).

La micrografía de GC/grafito-ZA (Figura 15.A) muestra una textura no homogénea conformada por hojuelas de tamaños que van desde 8 a 16 μm . Cuando las zeolitas están dopadas con Mo y Mo-Co (Figuras 15.D y G), se aprecian aglomeraciones de color claro asociadas a la presencia de especies solo de Mo, según análisis EDS.

De las Figuras 15 B y C, se aprecia que las zeolitas ZY y ZSM-5 presentan una morfología homogénea con una estructura de tipo granular, con tamaños de partículas uniformes de 1 μm y 2 μm , respectivamente. De las zeolitas ZY y ZSM-5 dopadas con Mo y Co, se observa agregados de color claro, los cuales, al igual que con ZA; estarían asociados a la presencia de Mo, según los análisis EDS. Por lo tanto, el tamaño de partícula relativo de las tres zeolitas utilizadas es $\text{ZA} > \text{ZY} \approx \text{ZSM-5}$.

Mediante los espectros EDS se realizaron análisis de zonas puntuales de la superficie, determinándose la composición porcentual de los elementos que componen cada una de las zeolitas estudiadas así como la cantidad porcentual de Mo y Co presentes. En la Tabla 6 se presentan los porcentajes de los elementos determinados por SEM-EDS así como otros parámetros característicos de las zeolitas.

Tabla 6. Parámetros característicos de las zeolitas obtenidos por medidas de SEM-EDS.

Zeolita	% C	% Si	% Al	% Na	% Mo	% Ca	% Co
ZA	85,66	2,03	2,00	0,18	--	0,36	--
ZA_{Mo 3%}	90,18	0,56	0,44	0,08	0,22	0,18	--
ZA_{Mo-Co}	82,57	0,84	0,87	0,08	0,16	0,15	0,08
ZY	85,86	2,04	0,95	0,95	--	--	--
ZY_{Mo 3%}	89,67	0,92	0,39	0,06	0,58	--	--
ZY_{Mo-Co}	86,29	1,76	0,76	0,10	0,19	--	0
ZSM-5	76,23	2,66	0,14	0,12	--	--	--
ZSM-5_{Mo 3%}	76,43	2,51	0,14	0,12	0,30	--	--
ZSM-5_{Mo-Co}	70,41	2,40	0,12	0,12	0,16	--	0

El principal catión presente en las tres zeolitas originales es Na^+ , con una mayor presencia en ZY, lo que significa que a este material debiera ser más fácil introducir otro

tipo de catión, como Mo o Co. Cabe destacar que en ZA se observa una importante contribución de Ca^{2+} , justificando el bajo contenido de sodio presentado por esta zeolita. Los porcentajes de Mo y Co presentados en la Tabla 6 indican que hay un menor % de metal respecto a lo esperado. Como se mencionó, las zeolitas poseen una matriz compleja (Kanthasamy y Larsen, 2007; Fibikar y col, 2010).

Cabe destacar que el análisis EDS se realizó en 3 zonas puntuales para cada zeolita, observándose variaciones de Mo que fluctúan entre 0,16% -0,25% para ZA, 0,25%-0,59% para ZY, y 0,21%-0,30% para ZSM-5. Al dopar las zeolitas con Mo-Co, el porcentaje de Mo disminuye, este fenómeno también es reportado por XPS, además de la baja cantidad de Co intercambiado, que por esta técnica solo se aprecia una mínima cantidad en ZA.

Estos resultados terminan de comprobar que la cantidad de cobalto en las zeolitas es mínima en comparación al molibdeno, esto se puede deber a que el molibdeno es más afin a los sitios de intercambio, compitiendo con el cobalto y desplazando a éste de la zeolita.

Se determinó la razón atómica Si/Al en las zeolitas intercambiadas con Mo y/o Co y la razón Mo/Si, las que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Razones Si/Al y Mo/Si de las distintas zeolitas sin dopar y dopadas con molibdeno y cobalto.

Zeolita	Si/Al	Mo/Si
ZA	1,02	--
ZA_{Mo 3%}	1,25	0,39
ZA_{Mo-Co}	0,97	0,19
ZY	2,15	--
ZY_{Mo 3%}	2,36	0,63
ZY_{Mo-Co}	2,31	0,11
ZSM-5	19	--
ZSM-_{Mo3%}	18	0,12
ZSM-5_{Mo-Co}	20	0,07

Se observa que la razón Si/Al no varía significativamente al dopar la zeolita, lo cual indica que no cambia la estructura de la zeolita al dopar con Mo y Co. Por otra parte la razón Mo/Si al compararla con los resultados entregados por XPS (Tabla 5), se observa una diferencia pequeña, esto se puede deber a que la técnica XPS analiza de forma superficial las muestras, en cambio por EDS es un análisis a mayor profundidad.

Otro factor que puede interferir es que el análisis por XPS se realizan a las zeolitas en polvo, en cambio por EDS se encuentra una suspensión de grafito-zeolita, lo que hace estén en menor proporción, y por lo tanto mayor error en su determinación. Pero ambos análisis están en concordancia con el resultado que indica que al dopar con Mo-Co la cantidad de Mo en la zeolita es menor que en ausencia de Co y por ende, la razón Mo/Si disminuye.

3.2 Caracterización electroquímica de electrodos modificados con zeolitas y zeolitas dopadas con molibdeno y cobalto.

3.2.1. Caracterización mediante Voltametría Cíclica de electrodos.

La elección del pH de trabajo se determinó mediante un estudio voltamétrico en solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1mM, donde se determinó que el mejor pH de trabajo corresponde a pH 3.

Se evidencia que a pH ácidos los picos de oxidación y reducción de molibdeno aparecen resueltos e intensos, y que al realizar voltametrías cíclicas repetitivas, éstos no disminuyen su intensidad, cosa que si ocurre a pH's básicos. Esto también ocurre al realizar VC a las zeolitas dopadas con molibdeno lo que probablemente esté asociado a que la especie de molibdeno es Mo_{VI} (MoO_3) y a este pH, según el diagrama de Pourbaix (Burriel y col, 1985), estas especies son insolubles. El voltamograma de la solución de heptamolibdato de amonio se muestra en la Figura 16.



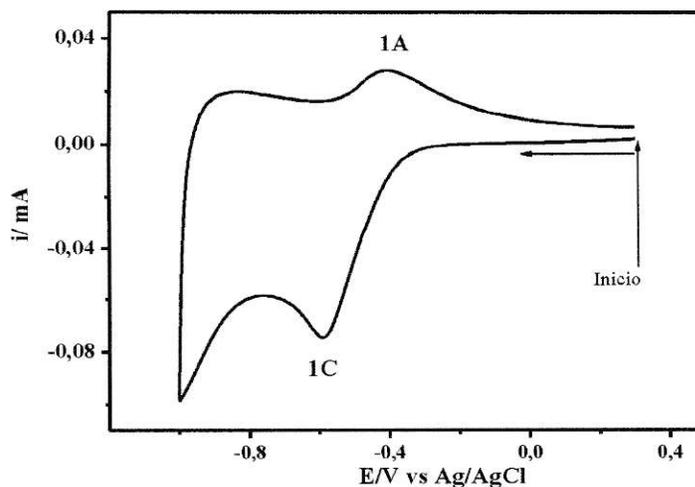
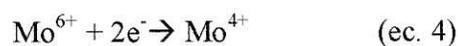


Figura 16. VC a 0,05 V s-1 sobre electrodo de carbono vítreo en solución 1mM de heptamolibdato de amonio en electrolito pH 3.

El proceso asociado a los picos 1C/1A, es asignado al par redox mostrado en la Ecuación 4. El cual ha sido reportado en literatura (Ghen y col, 2004).



El proceso 1A tiene un potencial de pico de -0,408 V, y el pico 1C un potencial de pico de -0,590 V.

En la Figura 17 se muestra los perfiles voltamétricos de los electrodos de GC modificados con suspensión de grafito zeolita, los cuales inician un barrido en sentido positivo de potencial desde el potencial de circuito abierto.

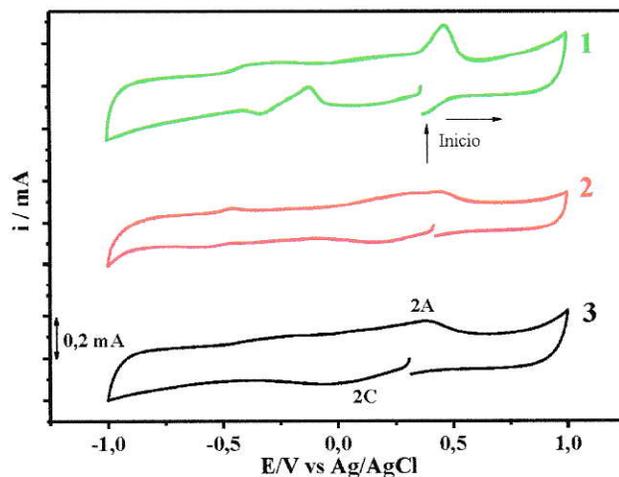


Figura 17. VC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ con GCCG/ZA (3), GCCG/ZSM-5 (2) y GCCG/ZY (1) en electrolito pH 3.

Las curvas de los electrodos modificados poseen una buena reproducibilidad, con valores casi idénticos de la densidad de corriente en la zona de doble capa, esto indica que existe rugosidad similar. Se observa un proceso farádico cuasi-reversible (picos 2C-2A) entre $0 - 0,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Este proceso es asociado a una /reducción/oxidación de grupos carbonilos s superficiales a grupos alcohólico y viceversa provenientes del grafito presente (Vaik y col, 2004; Fernández y col, 2014).

Respecto a las zeolitas modificadas tanto con molibdeno como con cobalto, se caracterizaron bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. En la Figura 18 se presentan los voltamogramas de las zeolitas dopadas con molibdeno 3% y 6%.

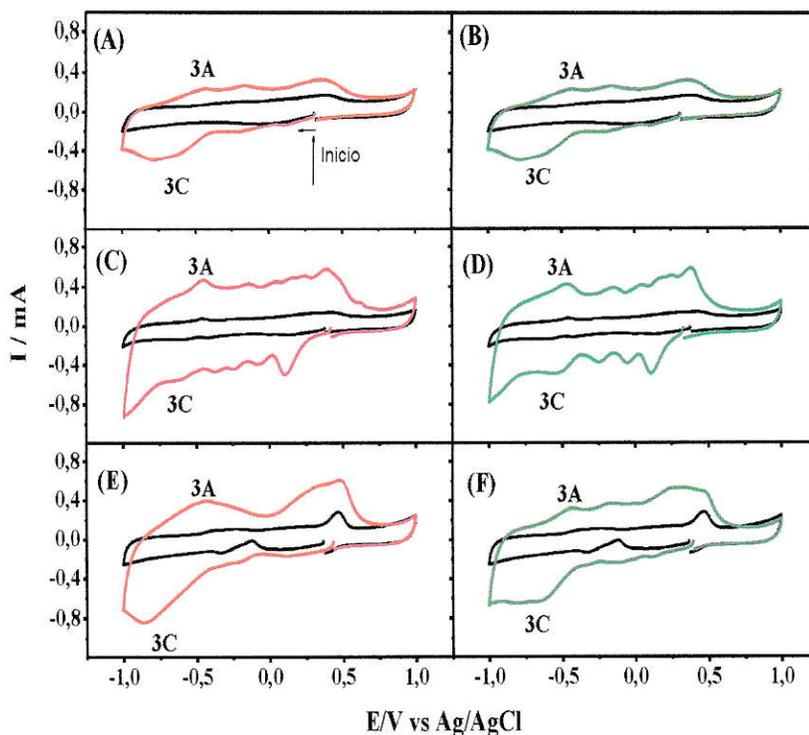


Figura 18. VC a $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ en electrolito soporte a pH 3, con electrodo de: GCCG/ $Z_{\text{Mo}3\%}$ (curvas rojas), GCCG/ $Z_{\text{Mo}6\%}$ (Curvas verdes) y zeolitas sin modificar (curvas negras); (A) y (B) ZA, (C) y (D) ZSM-5, (E) y (F) ZY.

Según los datos entregados por XPS, molibdeno se encuentra mayoritariamente como Mo(VI) en la superficie de las zeolitas, por lo cual se realiza un barrido iniciando desde el potencial de circuito abierto hacia potenciales negativos (procesos catódicos). Como se comprobó al realizar voltametría cíclica a una solución de heptamolibdato de amonio existe un proceso (1C/1A) asociado a la reducción de Mo(VI) a Mo(IV). Este proceso también aparece en las voltametrías realizadas a las zeolitas dopadas con molibdeno, por lo tanto los picos 3C/3A, corresponden al proceso previamente descrito; sus intensidades de corriente varían dependiendo el tipo de zeolita, ya que como se describió en la Sección 3.1, el molibdeno se encuentra intercambiado de distinta formas en los distintos tipos de zeolita.

Como se aprecia en la Figura 18, los voltamogramas para las zeolitas ZY y ZA, tienen picos muy similares, ya que ambos tipo de zeolita presentan una misma forma intercambiada de molibdeno según datos entregados por ATR-FTIR, mientras que la zeolita ZSM-5, tiene una estructura distinta de molibdeno intercambiada, lo cual se evidencia en la intensidad de los picos, como en la cantidad y forma de éstos.

Además se puede observar que no existe mayor diferencia en las intensidades de los picos, así como en la forma de las curvas voltamétricas, entre las zeolitas dopadas con 3% y 6% de molibdeno, lo que indica que el porcentaje de Mo en la muestra no se afecta estos parámetros.

En la Tabla 8 se resumen los potenciales de pico obtenidos de las Figuras 16 y 18.

Tabla 8. Potenciales de pico obtenidos de voltamogramas en solución de heptamolibdato de amonio, y de las zeolitas dopadas con molibdeno sobre electrodos de carbono vítreo.

Electrodo	Potencial de pico anódico/ V	Potencial de pico catódico / V
Heptamolibdato de amonio	-0,408	-0,590
ZA_{Mo 3%}	-0,442	-0,625
ZA_{Mo 6%}	-0,437	-0,615
ZSM-5_{Mo 3%}	-0,449	.0,594
ZSM-5_{Mo 6%}	-0,466	-0,521
ZY_{Mo 3%}	-0,431	-0,863
ZY_{Mo 6%}	-0,443	-0,639

Se observa que existe un pequeño desplazamiento del potencial de pico de los procesos 3A – 3C (Figura 18) al compararlos con los picos 1A – 1C (Figura 16), esto es lógico, ya que el molibdeno se encuentra en solución para el caso del heptamolibdato de amonio, en cambio en las zeolitas, el molibdeno se encuentra en la superficie del electrodo, con lo cual requiere una energía de activación distinta. Los otros picos presentes en los voltamogramas de la Figura 18, no se han asignado a ningún proceso en particular, debido a las variadas posibilidades a que éstos pueden atribuirse.

Una de las posibilidades es que estos picos correspondan a un proceso de óxido-reducción de un estado de oxidación a otro menor (ejemplo Mo(VI) – Mo(V)), esto no ha podido ser verificado por medio de voltametría cíclica. Otra posibilidad es que, el molibdeno al encontrarse enlazado de distintas formas, como se comprueba por ATR-FTIR, los procesos asociados sean todos correspondiente a una oxido-reducción de Mo(VI) a Mo(IV), pero requieren una energía de activación distinta y la cantidad también varía, por esto se aprecia variados picos con potenciales de pico distinto.

En la Figura 19, se presentan los voltamogramas obtenidos de los electrodos modificados con cobalto y molibdeno-cobalto.

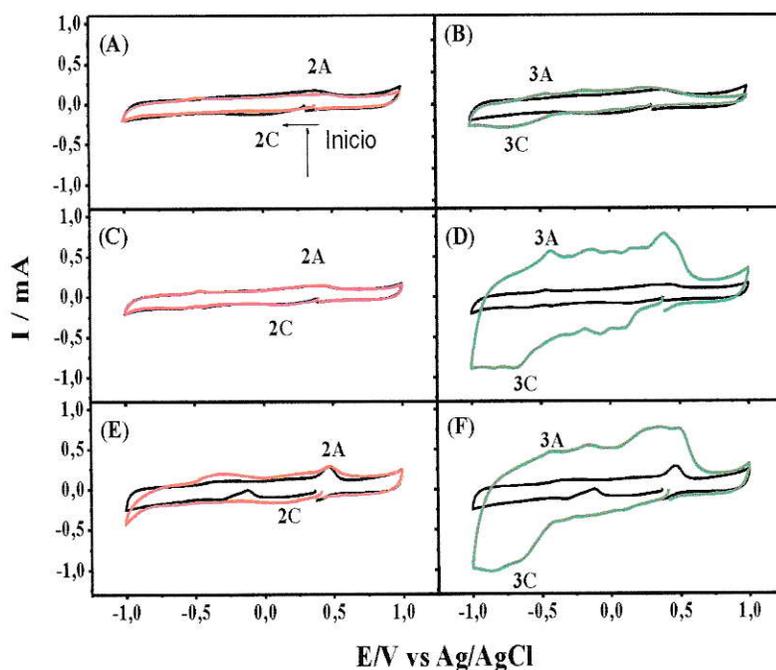


Figura 19. VC a $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ en electrolito soporte a pH 3, con electrodos de: GCCG/ Z_{Co} 6% (curvas rojas), GCCG/ $Z_{\text{Mo-Co}}$ (Curvas verdes) y zeolitas sin modificar (curvas negras); (A) y (B) ZA, (C) y (D) ZSM-5, (E) y (F) ZY.

Se observa que los perfiles de las muestras con molibdeno-cobalto son idénticos a los perfiles de las zeolitas dopadas solo con molibdeno, corroborando lo informado por la caracterización fisico-química, en donde las muestras modificadas con molibdeno-cobalto, tienen una cantidad muy pequeña de cobalto, por lo tanto los picos de

oxidación/reducción presentes corresponden al proceso de óxido-reducción informado en la Ecuación 4.

En las zeolitas modificadas con cobalto, no se aprecia ningún proceso de óxido-reducción atribuido al cobalto, solo se aprecia el proceso correspondiente a la oxidoreducción de grupos carbonilos a grupos alcohólicos, informados en la Figura 17. El no observar procesos de óxido-reducción asociados a cobalto se debe a que a este pH no es posible alcanzar los potenciales de reacción en soluciones acuosas, según se desprende del diagrama de Pourbaix (Burriel y col, 1985), otra posibilidad es que no se alcanza a detectar estas señales son tan bajas que son inferiores al límite de detección del equipo. En la Tabla 9, se muestra los potenciales de pico obtenidos de la Figura 19.

Tabla 9. Potenciales de pico obtenidos de voltamogramas utilizando electrodos de grafito- zeolitas dopadas con molibdeno-cobalto.

Electrodo	Potencial de pico anódico / V	Potencial de pico catódico / V
ZA_{Mo-Co}	-0,457	-0,634
ZSM-5_{Mo-Co}	-0,431	-0,655
ZY_{Mo-Co}	-0,451	-0,604

3.3. Oxidación de 2,4,6-triclorofenol(TCP) con electrodos modificados con grafito-zeolita sin dopar y dopadas con Mo y Co.

3.3.1. Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito y grafito-zeolita.

La oxidación de TCP se estudió mediante voltametría cíclica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ a pH 3 en concentración 2mM del compuesto orgánico. Todas las medidas se realizan con electrodos recién preparados, de forma de no re-utilizar electrodos que puedan tener sitios bloqueados por residuos de clorofenol.

El barrido de potencial se inicia alrededor de $0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (potencial de circuito abierto) y dentro de la llamada zona de carga de la doble capa, donde no se

observan procesos faradaicos, hacia potenciales positivos. En la Figura 20 se muestran los perfiles de oxidación de TCP con GCCG y con GCCG-Z.

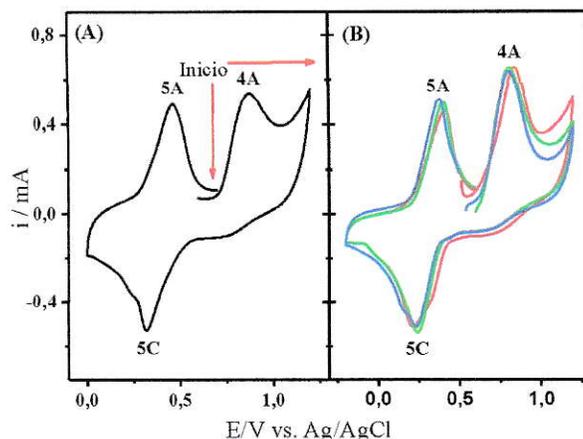


Figura 20. VC a electrodos modificados GCCG (línea negra), ZA (línea roja), ZSM-5 (línea verde) y ZY (línea azul) en electrolito pH 3 a $0,05 \text{ Vs}^{-1} + 2\text{mM TCP}$.

En el barrido hacia potenciales positivos se observa, para todos los electrodos, un proceso anódico irreversible (pico 4A), cuya densidad de corriente no es función del tipo de zeolita. Según estudios previos de oxidación de CPs sobre electrodos de carbono vítreo a un pH similar (Berrios, 2007; Fernández y col, 2014), el potencial de reacción asociado a la transferencia del primer electrón está relacionado con la facilidad de pérdida del protón fenólico, que se da en forma simultánea.

Para moléculas menos complejas, la etapa lenta después haber formado el radical fenoxi por la transferencia de carga de un electrón es el proceso en donde se incorpora una molécula de agua en el anillo para formar benzoquinona, en cambio el TCP posee las tres posiciones susceptibles a la sustitución ocupadas por átomos de cloro. Por lo tanto, la etapa lenta es la ruptura de un enlace C-Cl, siendo éste un proceso más lento que la incorporación de una molécula de agua (Fernández y col, 2014).

El pico 4A entonces está asociado a la formación del radical clorofenoxi, cual se muestra en la Figura 21A.

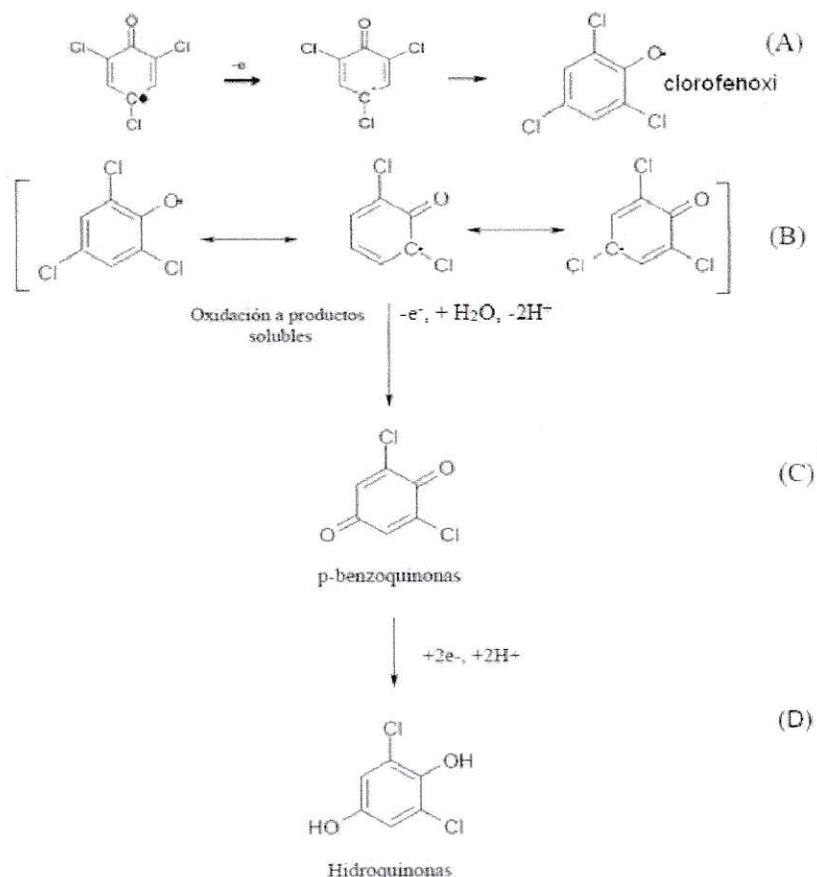


Figura 21. Reacción de formación de quinonas e hidroquinonas a partir de TCP.

El radical formado tiene la posibilidad de reaccionar por dos vías, como fue explicado previamente en la Figura 1. Una de ellas es el acoplamiento con otros radicales formando una película oligomérica sobre el electrodo. Cuando así ocurre se debe observar una drástica disminución de la intensidad de corriente en los barridos consecutivos, lo que impide posteriores reacciones de transferencia de carga, quedando el electrodo inutilizado. La segunda vía de reacción es posible mediante una segunda transferencia de carga, con la incorporación de un átomo de oxígeno en la estructura del TCP, formar benzoquinonas, como se muestra en la Figura 21 B \rightarrow C.

Lo expuesto, más datos de bibliografía, llevan a concluir que el proceso 4A es un proceso de dos electrones, en donde la transferencia del primer electrón es la etapa determinante (Fernández y col, 2014). Las benzoquinonas además pueden reducirse

reversiblemente, ganando dos electrones y dos protones, (Figura. 21 C→D) formando las respectivas hidroquinonas. Para que se forme la hidroquinona- benzoquinona a partir de TCP es necesario que se rompa al menos uno de los enlaces carbono-cloro para liberar una posición *orto* o *para*. No es fácil que esto ocurra en la posición meta, debido a que esta posición es energéticamente desfavorable por tener un alto impedimento estérico y un enlace Cl-C muy rígido.

Por otro lado, el átomo de cloro en la posición *para* está estéricamente menos impedido, siendo más favorable romper el enlace C-Cl y la posterior introducción de un grupo OH. Es por esto que el par redox 5A-5C observado en la Figura 20 correspondería a 2,6-dicloro-1,4-hidroquinona (Fernández y col, 2014). Esto se comprobó trabajando con la quinona comercial. La aparición de estos procesos es una clara evidencia de que los electrodos modificados favorecen la ruta de formación de productos quinónicos,

En la Tabla 10 se muestran los distintos parámetros que se desprenden de los voltamogramas, así la carga del proceso 4A (Q_{4A}) representa la totalidad de la especie oxidada, la razón Q_{4A}/Q_{04A} , en donde Q_{04A} corresponde a la oxidación de CP con electrodo modificado solo con grafito, es el número de veces que aumenta la cantidad de reacción en presencia de la zeolita.

Los valores de Q_{5C} dan cuenta de la cantidad de especie reducida en el proceso 5C, y la razón Q_{5C}/Q_{5A} corresponde a la fracción de especie que es oxidada en el proceso 4A que luego es reducida en el barrido catódico. Se reportan también los potenciales de pie de onda del proceso 4A.

Tabla 10. Efectos del tipo de zeolita en la oxidación de 2 mM TCP mediante VC a 0,05 $V s^{-1}$. Datos obtenidos de la Figura 20.

Electrodo: Grafito/Zeolita	Q_{4A} / C ($\times 10^{-4}$)	Q_{4A} / Q_{04A}	Q_{5C} / C ($\times 10^{-4}$)	Q_{5C}/Q_{4A}	$E_{i=0.124\text{ mA}} / V$
Grafito	1,36	1	1,10	0,809	0,724
ZSM-5	1,74	1,27	1,47	0,845	0,657
ZY	1,48	1,08	1,29	0,871	0,641
ZA	1,38	1,01	1,23	0,848	0,640

Para la oxidación de TCP sobre electrodos de grafito-Z con las distintas zeolitas, se concluye que no hay un efecto marcado de los distintos tipos de zeolitas, ya que las curvas voltamétricas prácticamente se superponen.

De los resultados obtenidos se observa que independiente del tipo de electrodo estudiado, el envenenamiento superficial es bajo, evidenciado por la razón Q_{5C}/Q_{4A} , la cual es cercana a 1 en todas las zeolitas, esto indica que el TCP que reacciona en el proceso 4A genera una gran cantidad de quinonas solubles.

Los valores de la razón Q_{4A}/Q_{04A} , indican que solo la zeolita ZSM-5 favorece la cantidad de TCP que reacciona en la superficie del electrodo, lo concuerda con lo esperado, ya que la zeolita ZSM-5, como se explicó, es hidrofóbica y favorece la interacción entre la superficie electródica y el compuesto orgánico, permitiendo un aumento de la concentración local de CP en la superficie del electrodo.

De lo explicado anteriormente, se esperaría que el potencial de pie de onda se desplace hacia potenciales menos positivo para la zeolita ZSM-5 en comparación al grafito, pero los resultados obtenidos indican, que si bien existe un desplazamiento de -67 mV para ZSM-5, las zeolitas ZA y ZY tienen un corrimiento mayor (84 y 83 mV respectivamente), lo más probable es que en este aspecto existan varios factores. Uno de ellos puede ser que las zeolitas ZA y ZY poseen moléculas de agua en su estructura, estas pueden activarse para facilitar la reacción, pero al ser hidrofílicas concentran una menor cantidad de CP en su superficie activa disminuyendo la posible formación de polímeros.

En contraste ZSM-5 favorece una mayor interacción entre ambas especies hidrofóbicas, aumentando la concentración local de CP en la interface, pero disminuye la posibilidad de moléculas de agua activadas para iniciar la reacción (Arcoya y col, 1996). Estos procesos se ven pobremente afectados con la agitación vigorosa del electrolito, lo que indica que se trata de especies fuertemente adheridas a la superficie del electrodo. Cabe destacar que estas medidas fueron realizadas por triplicado, cada vez con electrodos recién preparados.

3.3.2. Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Mo.

El comportamiento electroquímico del TCP sobre electrodos modificados con grafito-zeolitas dopadas con molibdeno 3% se observa en la Figura 22 (línea roja), además se reporta la oxidación de TCP con zeolitas sin dopar (línea punteada) con el fin de tener un punto de comparación. Cabe señalar que no se reportan los voltamogramas de la oxidación de TCP con zeolitas dopadas con Mo 6%, ya que no existe gran diferencia con la cantidad de Mo. El barrido de potencial se inicia alrededor de 0,4 V vs Ag/AgCl (potencial de circuito abierto), en la Figura 22 se observa el proceso de oxidación característico de TCP (pico 4A). A simple vista se puede observar que el molibdeno presente en la zeolita influye solamente en la zeolita ZSM-5, aumentada la carga eléctrica de dicho proceso, lo cual en una primera instancia indicaría que está modificando la superficie electródica.

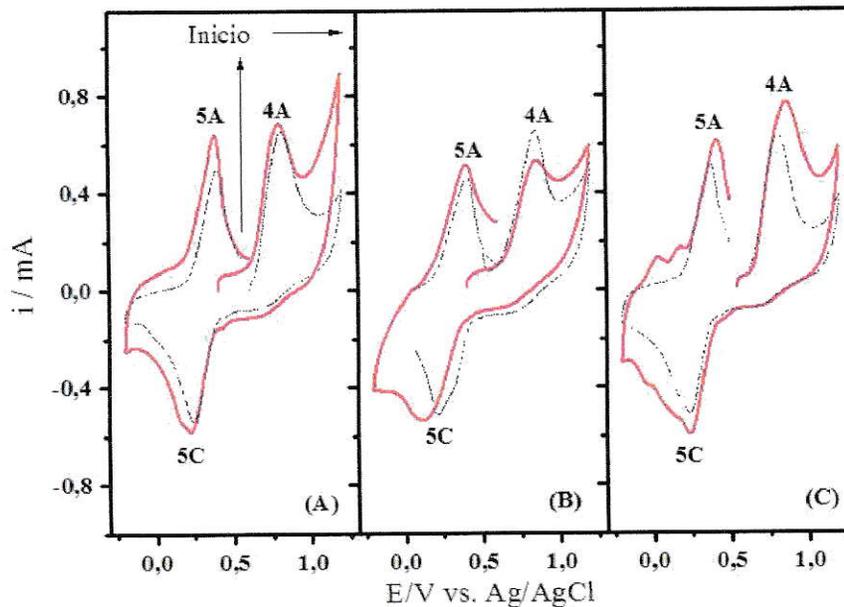


Figura 22. VCs a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $\text{ZY}_{\text{Mo } 3\%}$ (línea roja) ZY (línea punteada), (B) $\text{ZA}_{\text{Mo } 3\%}$ (línea roja) ZA (línea punteada) y (C) $\text{ZSM-5}_{\text{Mo } 3\%}$ (línea roja) ZSM-5 (línea punteada).

Para poder determinar si la presencia de molibdeno en la zeolita afecta la oxidación de TCP, se obtiene el potencial de pie de onda a una corriente dada en la zona de control cinético (0,124 mA) y se compara con el pie de onda obtenido de la electrooxidación de TCP con zeolitas sin dopar. Se observa que existe un desplazamiento de potencial hacia potenciales menos positivos de 29 mV para $ZY_{Mo\ 3\%}$, 7 mV para $Za_{Mo\ 3\%}$ y 5 mV para $ZSM-5_{Mo\ 3\%}$ (estos dos últimos están dentro del error experimental). Los resultados obtenidos con zeolitas modificadas con molibdeno 6%, no muestran mayores diferencias, así se observa un corrimiento del potencial de pie de onda de 5 mV tanto para $ZY_{Mo\ 6\%}$ como para $ZA_{Mo\ 6\%}$ y de tan solo 1 mV para $ZSM-5_{Mo\ 6\%}$. Esto demuestra que no influye la cantidad de metal presente en la zeolita, o que la cantidad de Mo intercambiada es la máximo posible en ambos casos. Además como se expuso en los resultados de análisis SEM-EDS, la cantidad de molibdeno en la superficie del electrodo, no varía entre la cantidad de molibdeno que se intentó dopar, por lo tanto estos resultados concuerdan con los obtenidos de oxidación de TCP mediante VC.

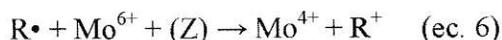
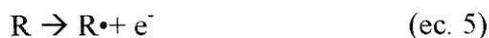
La influencia de las zeolitas modificadas con óxido de molibdeno en los parámetros voltamétricos de TCP, se resume en la Tabla 11.

En la oxidación de TCP la razón Q_{2C}/Q_{1A} es cercana a la unidad, indicando que casi todo el TCP que se oxidó en el proceso 4A forma especies quinónicas, lo que se traduce en un incremento entre el 10 a 20% en la conversión a quinonas, por sobre los electrodos modificados con las mismas zeolitas sin molibdeno. Además la relación de cargas Q_{4A}/Q_{04A} , aumenta casi al doble, incluso el triple, sobre todo con zeolita A, lo cual está en concordancia con los resultados de caracterización físico-química, los cuales indican que ZA intercambia una mayor cantidad de Mo.

Tabla 11. Efectos del tipo de zeolita modificada con molibdeno en la oxidación de 2mMTCP. Datos obtenidos de la Figura 22.

Electrodo: Grafito/Zeolita	Q_{4A} / C (X 10⁻⁴)	Q_{4A} / Q_{04A}	Q_{5C} / C (X 10⁻⁴)	Q_{5C} / Q_{4A}	E_{i=0.124 mA} /V
ZSM 5 _{Mo 3%}	2,26	1,66	1,87	0,828	0,652
ZY _{Mo 3%}	1,63	1,19	1,54	0,946	0,612
ZA _{Mo 3%}	2,84	2,08	2,64	0,932	0,633
ZSM-5 _{Mo 6%}	1,84	1,35	1,74	0,944	0,656
ZY _{Mo 6%}	2,71	1,99	2,64	0,976	0,636
ZA _{Mo 6%}	4,70	3,45	4,18	0,890	0,635

Este aumento en la generación de quinonas podría deberse a diversas razones, una es que exista una reacción directa de los centros de molibdeno con el radical fenoxi. El Mo(VI) comportándose como un mediador redox, reaccionaría con un radical fenoxi oxidándolo a un carbocatión inestable (Ecuación 5), el cual, rápidamente reacciona con una molécula de agua mediante una adición nucleofílica para introducir un grupo OH (Ecuación 6), unido al anillo aromático, permitiendo una mayor generación de hidroquinonas, por sobre la formación de polímero. Esta vía es posible, ya que el potencial de oxidación del Mo está por debajo del potencial de oxidación del TCP, con lo cual al reducirse a Mo (IV), rápidamente se oxida a Mo (VI), entrando a un ciclo catalítico. Otra posibilidad es que el molibdeno no se comporte como mediador redox, pero si modifique la superficie del electrodo, de tal manera que se adsorban aniones OH⁻ activados en la superficie del electrodo, favoreciendo la salida del protón del OH fenólico, desplazando el equilibrio ácido base, con esto favorece la formación de quinonas.



3.3.3. Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Co.

El comportamiento electroquímico del TCP sobre electrodos modificados con grafito-zeolitas dopadas con cobalto 6% nominal, se observa en la Figura 23 (línea roja), además se reporta la oxidación de TCP con zeolitas sin dopar (línea punteada) con el fin de tener un punto de comparación. El barrido de potencial se inicia alrededor de 0,4 V vs Ag/AgCl (potencial de circuito abierto).

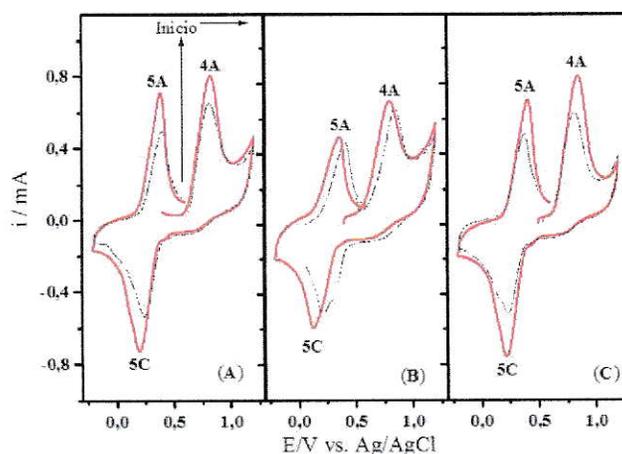


Figura 23. VC a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $\text{ZY}_{\text{Co } 6\%}$ (línea roja) ZY (línea punteada), (B) $\text{ZA}_{\text{Co } 6\%}$ (línea roja) ZA (línea punteada) y (C) $\text{ZSM-5}_{\text{Co } 6\%}$ (línea roja) ZSM-5 (línea punteada).

De los resultados mostrados en la Tabla 12, se observa que no existe diferencia entre la razón Q_{4A}/Q_{04A} , así como en la relación Q_{5C}/Q_{4A} , excepto con electrodos modificados con $\text{ZY}_{\text{Co } 6\%}$, en donde se acerca mucho a la unidad.

Tabla 12. Efectos del tipo de zeolita modificada con cobalto en la oxidación de 2mMTCP. Datos obtenidos de la Figuras 23 A, B y C.

Electrodo: Grafito/Zeolita	Q_{4A}/C $\times 10^{-4}$	Q_{4A}/Q_{04A}	Q_{5C}/C $\times 10^{-4}$	Q_{5C}/Q_{4A}	$E_{i=0.124 \text{ mA}}/V$
$\text{ZSM5}_{\text{Co } 6\%}$	2,08	1,52	1,84	0,89	0,66
$\text{ZY}_{\text{Co } 6\%}$	1,90	1,39	1,83	0,97	0,63
$\text{ZA}_{\text{Co } 6\%}$	1,86	1,36	1,60	0,86	0,58

Como se mencionó en la caracterización físico-química, la zeolita ZA es la que mayor cantidad de cobalto intercambiado posee, la ZY mucha menor cantidad y ZSM-5

casi nada. Esto se ve demostrado en los desplazamientos de potencial de pie de onda, en donde $ZA_{Co6\%}$ se desplaza 60 mV hacia potenciales más negativos, para $ZY_{Co6\%}$ 12 mV y para ZSM-5 no existe un desplazamiento de potencial.

En resumen, al comparar los resultados obtenidos para la oxidación de TCP con electrodos modificados con Mo y Co, se observa que la presencia de cobalto, aunque está en muy baja concentración, genera un sinergismo con Mo, siendo la mezcla Co-Mo mucho mejor electrocatalizador que sus partes por separado.

Esto se evidencia en el desplazamiento de potencial de pie de onda, ya que al comparar todas las zeolitas, $ZA_{Co6\%}$ es la que mayor desplazamiento tiene hacia potenciales menos positivos, y a la vez es la zeolita que mayor cantidad de cobalto intercambiado posee, lo cual indica que la presencia de cobalto, sobre molibdeno, tiene un mayor efecto catalítico sobre la oxidación de TCP. Sin embargo la presencia de molibdeno favorece la formación de quinonas, así mismo, se ve favorecido el proceso 4A, en donde la carga aumenta casi al triple en algunos electrodos.

3.3.4. Oxidación mediante VC de TCP sobre electrodos de carbono vítreo modificado con grafito-zeolita dopadas con Mo-Co.

El comportamiento electroquímico del TCP sobre electrodos modificados con grafito-zeolitas dopadas con Mo 3%- Co 6% se observa en la Figura 24 (línea roja), además se informa la oxidación de TCP con zeolitas sin dopar (línea punteada). El barrido de potencial se inicia alrededor de 0,4 V vs Ag/AgCl (potencial de circuito abierto). De los resultados mostrados en la Tabla 13, se observa que no hay una diferencia importante en la razón Q_{4A}/Q_{04A} , en cambio la razón Q_{5C}/Q_{4A} es muy cercana a la unidad, lo cual indica una gran conversión a productos quinónicos.

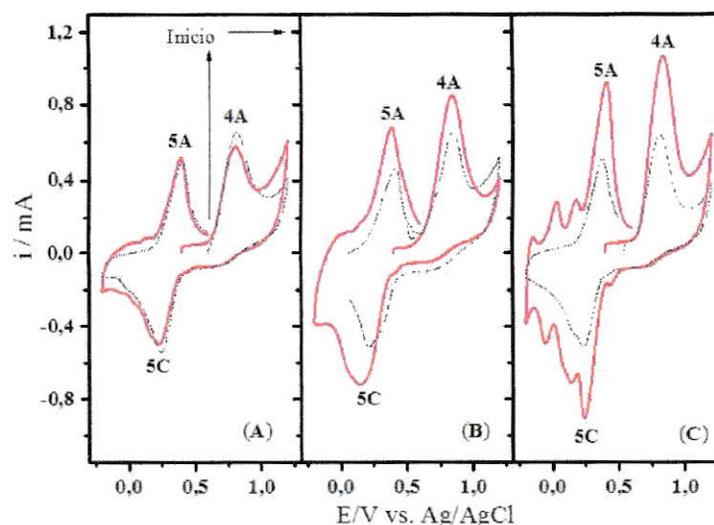


Figura 24. VCs a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de 2mM de CP a pH 3 sobre electrodos modificados con: (A) $\text{ZY}_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZY (línea punteada), (B) $\text{ZA}_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZA (línea punteada) y (C) $\text{ZSM-5}_{\text{Mo-Co}}$ (línea roja) ZSM-5 (línea punteada).

Según los resultados de la caracterización físico-química, existe una pequeña cantidad de cobalto, y a su vez el molibdeno presenta disminuye en presencia de Co, dependiendo de la zeolita. Lo que se ve reflejado en los resultados mostrados en la Tabla 13, en donde el potencial de pie de onda no sufre mayor desplazamiento hacia potenciales menos positivos, efecto que produce en mayor medida la presencia de cobalto, en cambio la carga del proceso 4A aumente como también la generación de productos quinónicos (razón Q_{5C}/Q_{4A}), lo cual refleja que solo molibdeno, al estar en mayor cantidad en la zeolita, tiene influencia en la oxidación de CP. En resumen no se logró el objetivo inicial, el cual era generar un efecto sinérgico al modificar las zeolitas con ambos metales.

Tabla 13. Efectos del tipo de zeolita modificada con cobalto en la oxidación de 2mM MTCP. Datos obtenidos de la Figura 24.

Electrodo: Grafito/Zeolita	Q_{4A} / C $\times 10^{-4}$	Q_{4A} / Q_{04A}	Q_{5C} / C $\times 10^{-4}$	Q_{5C} / Q_{4A}	$E_{i=0.124 \text{ mA}} /$ V
$\text{ZSM 5}_{\text{Mo-Co}}$	2,51	1,84	2,30	0,919	0,656
$\text{ZY}_{\text{Mo-Co}}$	1,42	1,04	1,35	0,951	0,641
$\text{ZA}_{\text{Mo-Co}}$	2,37	1,74	2,31	0,976	0,631

3.4. Electro degradación exhaustiva de TCP sobre electrodos modificados con grafito-zeolita y zeolitas modificadas con molibdeno y cobalto.

Para poder verificar la eficiencia de los electrodos preparados en la degradación de TCP, y a su vez, comprobar si este método es aplicable en la descontaminación de matrices acuáticas, se realizaron electrólisis exhaustivas, monitoreando los cambios de concentración de reactivos y productos durante el proceso. Se realizó un tipo de proceso: electrólisis de oxidación directa del CP sobre la superficie electródica, proceso anódico directo a potencial controlado.

3.4.1. Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito y grafito-zeolita.

Las electrolisis a potencial controlado (0,83 V), con una duración de 4 horas a una solución 2 mM de TCP originalmente a pH 3, se realizaron en una celda de un compartimento como se describe en el procedimiento experimental. Se observa un decaimiento de la corriente con el tiempo de electrolisis, esto se debe a una disminución de la concentración de la especie activa o a un envenenamiento de la superficie electródica.

Los cromatogramas de HPLC obtenidos al realizar EAD durante 4 horas se muestran en la Figura 25 para TCP (λ_{Max} TCP= 280 nm). El tiempo de retención (t_R) es de 5,2 minutos para TCP.

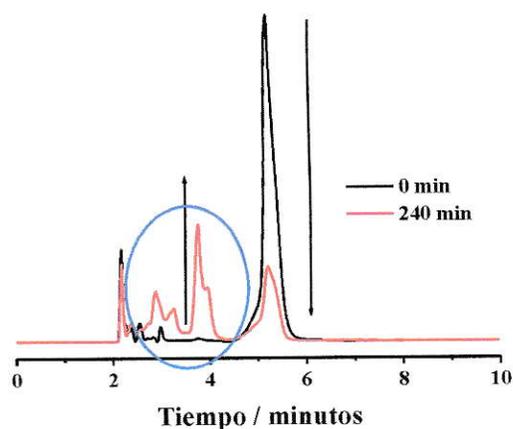


Figura 25. Evolución de los cromatogramas respecto al tiempo de electrólisis de TCP.

Se observa una disminución paulatina del pico correspondiente a TCP con el tiempo de electrólisis y la aparición de bandas asociadas a productos de reacción. Así, transcurridos 5 minutos de electrólisis, ya se visualiza la formación de un producto de reacción con t_R de 3,7 minutos. La especie generada corresponde a 2,6-DCI-1,4-benzoquinona (2,6-DCIBQ) lo que se determinó mediante el uso de muestras patrón a 275 nm.

En La Figura 26 se observan los porcentajes de degradación de TCP y la formación de 2,6-DCIBQ mediante EAD sobre electrodos modificados con grafito (26.A), y con las distintas zeolitas utilizadas. Para TCP la degradación alcanza un máximo de un 59,64% con ZY al cabo de 4 horas, y para grafito se alcanza un 57,53% de degradación, como se muestra en la Tabla 14.

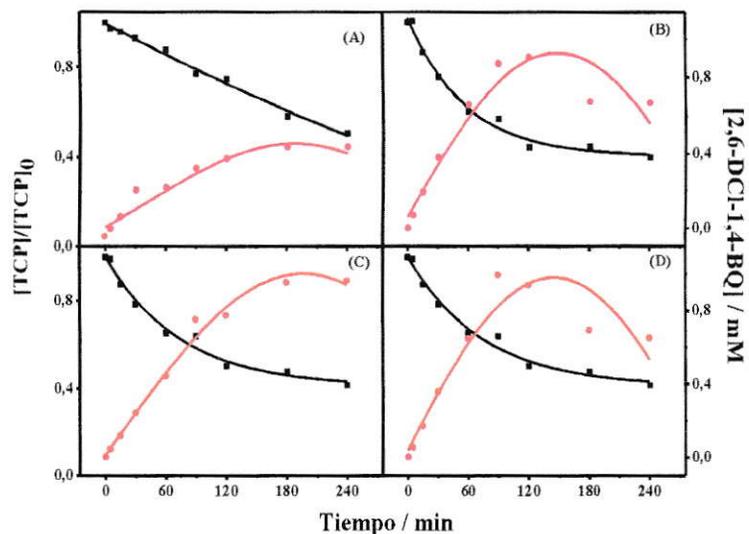


Figura 26. Degradación de 2mM TCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por EAD a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) grafito, (B) ZY, (C) ZA y (D) ZSM-5.

De la figura 26 se observa que decaimientos de TCP son muy similares e independientes de la zeolita utilizada en la preparación de los electrodos. En donde existe un efecto de las zeolitas, es en la generación de benzoquinonas, ya que estos electrodos tienen una mayor generación de quinonas en comparación al grafito. Además se observa que la generación de quinonas llega a un máximo, aproximadamente a las 2 horas de electrolisis, mismo instante en que se empieza a estabilizar el decaimiento de TCP.

Probablemente lo que ocurre en este punto, es que comienza a reaccionar el producto de degradación, oxidándose y degradándose a otros productos. Esto es muy importante, ya que significa que los electrodos son capaces, no tan solos de oxidar TCP, sino que siguen oxidando los productos resultantes de la degradación, lo cual evidencia un grado pequeño de envenenamiento de la superficie electródica. No se alcanzó a hacer los análisis para detectar compuestos no aromáticos, productos de la rotura del anillo bencénico, porque es necesario otra columna u otro detector en el HPLC.

Tabla 14. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de electrolisis con distintos electrodos.

Electrodo: Grafito/Zeolita	% Degradación	[TCP] en solución / mM
Grafito	57,53	0,84
ZSM-5	58,55	0,83
ZY	59,64	0,80
ZA	55,06	0,90

Se puede determinar la velocidad inicial de reacción de la pendiente a tiempos cortos de electrolisis. En la Tabla 15 se muestran estas constantes.

Tabla 15. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita.

Electrodo: grafito/zeolita	k x 10³ / min⁻¹
grafito	7,52
ZSM-5	7,68
ZY	8,86
ZA	6,65

Como se observa de las constantes determinadas, no se aprecia un efecto del tipo de zeolita en la velocidad inicial de reacción.

3.4.2. Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno.

Se realizaron EAD en las mismas condiciones descritas en la Sección 3.4.1, usando electrodos modificados con zeolitas dopadas con molibdeno 3% y 6%. En la Figura 27 es posible observar el decaimiento en la concentración de TCP sobre cada electrodo modificado con Mo 3%. En la Figura 28 se muestra la influencia de los electrodos modificados con Mo 6% en los porcentajes de degradación para TCP.

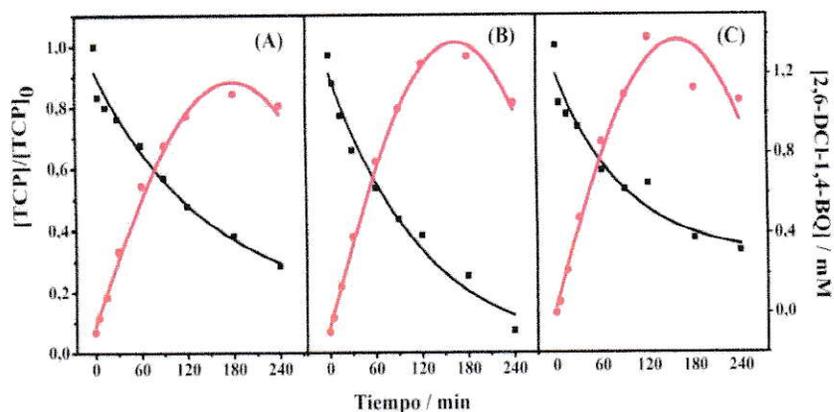


Figura 27. Degradación de 2mMTCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) ZY_{Mo 3%}, (B) ZA_{Mo 3%}, (C) ZSM-5_{Mo 3%}.

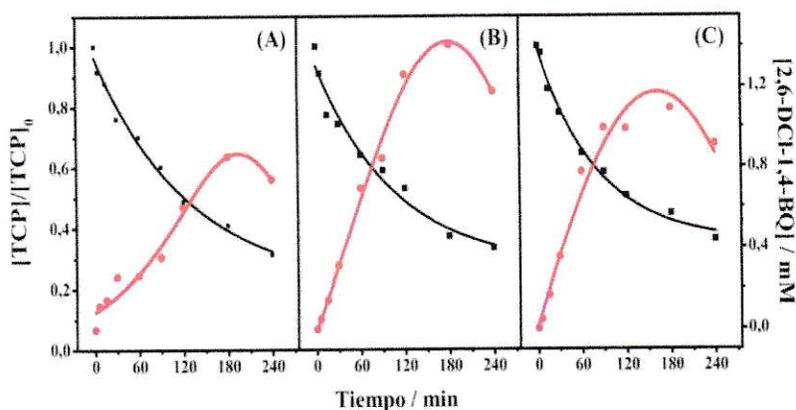


Figura 28. Degradación de 2mMTCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) ZY_{Mo 6%}, (B) ZA_{Mo 6%}, (C) ZSM-5_{Mo 6%}.

De ambas figuras y de la Tabla 16, se observa un incremento en los porcentajes de degradación alcanzados, de alrededor de 10% pasada 4 horas de electrolisis, alcanzando con ZY_{Mo3%} una mayor porcentaje de degradación, indicando que este electrodo disminuye su envenenamiento con residuos de TCP, al compararlo con la oxidación de TCP sobre ZY. Como se mencionó previamente, se pueden obtener las constantes de velocidad a tiempos cortos de electrolisis, en la Tabla 17 se informan las constantes de velocidad inicial para cada sistema. Como se mencionó en los resultados de oxidación de TCP, el molibdeno no tiene un efecto significativo en la primera

transferencia de carga, dicho efecto también es apreciado al efectuar EAD con electrodos modificados con especies de molibdeno, en donde la presencia del metal no repercute en la velocidad inicial de la reacción.

Tabla 16. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo.

Electrodo: Grafito/Zeolita	% Degradación	[TCP] en solución / mM
ZSM 5 – Mo 3%	66,69	0,68
ZY Mo 3%	71,34	0,57
ZA Mo 3%	69,44	0,61
ZSM-5 Mo 6%	64,13	0,72
ZY Mo 6%	68,77	0,62
ZA Mo 6%	66,69	0,66

Tabla 17. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo.

Electrodo: Grafito/Zeolita	k x 10³ / min⁻¹
ZSM 5 – Mo 3%	7,27
ZY Mo 3%	7,49
ZA Mo 3%	7,74
ZSM-5 Mo 6%	7,71
ZY Mo 6%	7,36
ZA Mo 6%	7,86

En cambio, según datos de oxidación del compuesto orgánico, el molibdeno repercute de manera positiva en la generación de benzoquinonas por sobre el envenenamiento por polímeros, y tal como el efecto anteriormente descrito, éste también se observa al degradar TCP mediante EAD, en donde existe un aumento sobre el 10% de degradación final de TCP, y más importante aún, un aumento significativo de

generación de benzoquinonas, lo cual corrobora el pobre envenenamiento de la superficie electródica, favorecida por la presencia de molibdeno.

De la Figura 29 se observa la gran cantidad de benzoquinonas formadas, que en todos los electrodos utilizados para EAD, llega a un máximo pasada 180 minutos de electrolisis, este máximo se encuentra alrededor de 50 minutos más tarde que con las zeolitas sin dopar, y a su vez, la concentración es cerca de 30% más alta que para las mismas zeolitas sin dopar, lo cual demuestra la efectividad del molibdeno presente en las zeolitas.

Pasadas 3 horas de electrolisis, la cantidad de benzoquinona formada empieza a decaer, lo cual indica que ésta empieza a reaccionar sobre el electrodo, oxidándose a sub-productos de degradación, lo cual, una vez más, demuestra que el electrodo no se envenena al oxidar TCP, sino más bien, este tiene la capacidad de seguir reaccionando con los productos de reacción. Este efecto se ve empíricamente, en donde transcurrido 2 horas de electrolisis, la solución adquiere un tono rosado, mismo color que se obtiene al preparar solución comercial de la benzoquinona, y al finalizar la electrolisis, el color es visiblemente menos intenso, lo cual a primera vista hace pensar que la concentración de quinona disminuye.

Los resultados obtenidos hacen pensar que estos tipos de electrodos con presencia de metales, son una alternativa para poder implementarlo en el proceso de descontaminación de aguas contaminadas con pesticidas órgano-clorados, ya que es un proceso relativamente rápido y de bajo costo (a 4 horas de electrolisis hay en promedio 70% de degradación), además de existir una baja contaminación del electrodo, con esto se logra seguir degradando los productos de degradación.

A estudios futuros se espera poder determinar si a tiempos más largos de electrolisis hay una mineralización del compuesto o formación de otros subproductos de degradación, empleando otros métodos de cuantificación, como la determinación de carbono orgánico total (TOC), demanda bioquímica de oxígeno (DQO) o empleando otro tipo de columna y fase móvil en HPLC. Por último, se observa claramente de las Figuras 27 y 28, que la cantidad de molibdeno con el cual se dopa, no tiene mayor

relevancia al momento de degradar TCP mediante EAD, ya que con ambas cantidad de molibdeno se logra porcentajes similares de degradación.

3.4.2. Electrolisis anódica directa (EAD) a TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con cobalto.

Se realizaron EAD en las mismas condiciones descritas en la Sección 3.4.1, usando electrodos modificados con zeolitas dopadas con cobalto. En la Figura 29 es posible observar el decaimiento en la concentración de TCP sobre cada electrodo modificado con cobalto.

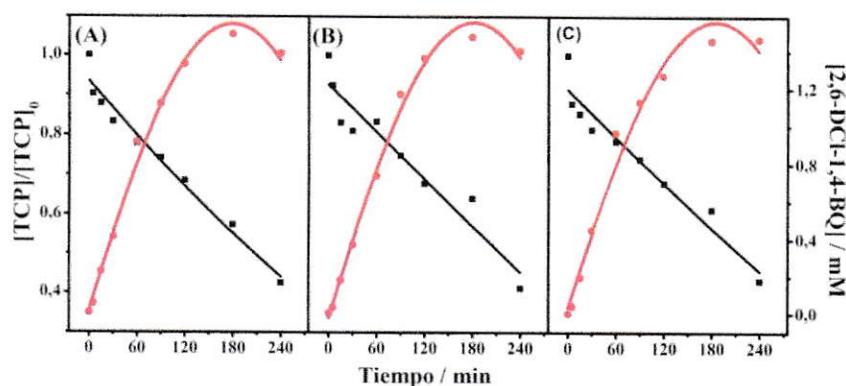


Figura 29. Degradación de 2mMTCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) ZY Co 6%, (B) ZA Co 6%, (C) ZSM-5 Co 6%.

De la Figura 29 y de la Tabla 18, se observa que no existe un efecto del cobalto en los porcentajes de degradación de TCP, la cual alcanza relativamente la misma cantidad alcanzada con las zeolitas sin dopar, del mismo modo de la Tabla 18 se observa que las velocidades iniciales tampoco se ven afectadas de manera positiva por la presencia de cobalto.



Tabla 18. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo. Concentración inicial 2mM TCP.

Electrodo: Grafito/Zeolita	% Degradación	[TCP] en solución / mM
ZSM-5 _{Co 6%}	56,85	0,86
ZY _{Co 6%}	57,47	0,85
ZA _{Co 6%}	58,88	0,82

Como se mencionó en la oxidación por medio de VC de TCP en presencia de especie de cobalto, éste se comporta como un buen catalizador, favoreciendo la segunda transferencia de carga, y con esto la formación de productos solubles, efecto que si se aprecia, con lo que se alcanza un porcentaje mayor de quinonas en comparación con los electrodos anteriormente preparados.

Tabla 19. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo.

Electrodo: Grafito/Zeolita	k x 10³ / min⁻¹
ZSM-5 _{Co 6%}	5,52
ZY _{Co 6%}	3,29
ZA _{Co 6%}	3,95

3.4.3. Electrolisis anódica directa (EAD) a solución 2 mM de TCP con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno-cobalto.

Se realizaron EAD en las mismas condiciones descritas en la sección 3.4.1, usando electrodos modificados con zeolitas dopadas con molibdeno-cobalto. En la Figura 30 es posible observar el decaimiento en la concentración de TCP sobre cada electrodo modificado con molibdeno-cobalto.

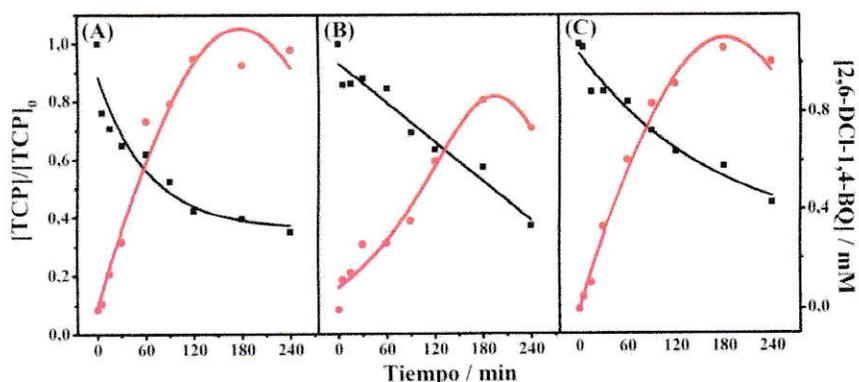


Figura 30. Degradación de 2mMTCP (-■-) y formación de 2,6-DCIBQ (-●-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-Zeolita donde: (A) ZY_{Mo-Co}, (B) ZA_{Mo-Co}, (C) ZSM-5_{Mo-Co}.

El cobalto por sí solo presenta un bajo rendimiento electro-catalítico, tal cual lo han reportado trabajos previos (Orozco y col, 2013), en donde el cobalto por sí solo no es un buen catalizador para degradar distintos compuestos, pero al tener molibdeno y cobalto en conjunto, presentan un efecto sinérgico positivo, con lo cual se alcanza una mayor eficiencia en la degradación (Orozco y col, 2013).

Al modificar electrodos con ambos metales, se espera que exista un sinergismo sobre la degradación de TCP, lo cual sería una alternativa aun más eficiente en la descontaminación de aguas, sin embargo, como se aprecia en la figura 30, no se logra alcanzar este efecto esperado, con lo cual, deja de ser una alternativa atractiva para dicho proceso, pero si es un precedente para futuros estudios.

Este efecto no se logra principalmente por lo que se explicó previamente, ya que no se logró modificar exitosamente las zeolitas con ambos metales, y la cantidad de cobalto intercambiada es muy pequeña comparada con el molibdeno, como se aprecia en los porcentajes de degradación de TCP mostrados en la Tabla 20, así como las velocidades iniciales que se ilustran en la Tabla 21, en donde solo se aprecia un efecto significativo solo del molibdeno, tanto en la oxidación por medio de VC como en la degradación mediante EAD del compuesto orgánico.

Tabla 20. Porcentajes de degradación y concentración de TCP en solución transcurrido 4 horas de EAD con distintos electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo-Co.

Electrodo: Grafito/Zeolita	% Degradación	[TCP] en solución / mM
ZSM 5 _{Mo/Co}	63,04	0,74
ZY _{Mo/Co}	64,92	0,70
ZA _{Mo/Co}	55,05	0,90

Tabla 21. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de TCP mediante EAD con diferentes electrodos modificados con grafito-zeolita-Mo-Co.

Electrodo: Grafito/Zeolita	k x 10³ / min⁻¹
ZSM 5 _{Mo/Co}	5,85
ZY _{Mo/Co}	7,45
ZA _{Mo/Co}	6,09

3.4.4. Electrolisis anódica directa (EAD) a solución 1,5 mM de 2,6 dicloro-1,4 benzoquinona, con electrodos modificados con grafito-zeolita dopadas con molibdeno.

Con el fin de comprobar la eficiencia de los electrodos modificados sobre la degradación posterior de benzoquinona, y así mismo poder establecer si estos electrodos pueden o no ser una alternativa real para la descontaminación de aguas, se procedió a realizar electrolisis en las mismas condiciones descritas previamente a una solución comercial de 2,6 dicloro-1,4benzoquinona, lo cual intenta simular la cantidad de quinona que se obtiene al realizar electrolisis a solución de TCP, y se eligió el electrodo con mayor eficiencia en la degradación del compuesto, que en este caso corresponde al electrodo modificado con Grafito-Zeolita Mo_{3%}.

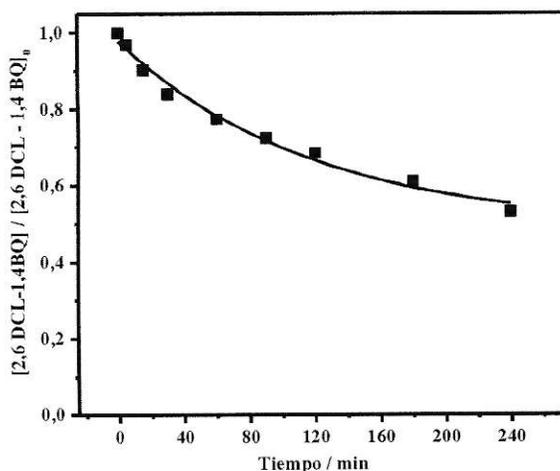


Figura 31. Degradación de 1,5 mM 2,6 DCL- 1,4 BQ (-■-) por Electrolisis exhaustiva a pH 3 utilizando electrodos modificados con grafito-ZY_{Mo 3%}.

De la Figura 31 se obtuvo la constante de velocidad a tiempos cortos de electrolisis, la cual es comparada con la obtenida con el mismo electrodo para la degradación de TCP, comparación mostrada en la Tabla 23. También se compara el porcentaje final de degradación del compuesto alcanzado tanto para TCP como para la quinona, presentado en la Tabla 22.

Tabla 22. Porcentajes de degradación de 2,6 DCL- 1,4 BQ y TCP transcurrido 4 horas de EAD con electrodo modificado con grafito-ZY-Mo_{3%}.

Compuesto	% Degradación
2,6 DCL- 1,4 BQ	47,09
TCP	71,34

Tabla 23. Velocidades iniciales (primero 30 minutos de electrolisis) para la degradación de 2,6 DCL- 1,4 BQ y TCP transcurrido 4 horas de EAD con electrodo modificado con grafito-ZY-Mo_{3%}.

Compuesto	$k \times 10^3 / \text{min}^{-1}$
2,6 DCL- 1,4 BQ	5,36
TCP	7,49

De la Tabla 22 se observa que la constante de velocidad para la degradación de la quinona es menor que la de CP, lo cual da cuenta de por qué hay una acumulación de BQ cuando se hace la electrólisis de CP.

Los resultados indican que la eficiencia del electrodo sobre la oxidación de la quinonas es tan alta como uno esperaría, probablemente por la presencia de los átomos de Cl en el anillo aromático. El proceso sigue una cinética inicial muy similar a la del compuesto inicial lo cual nuevamente refleja que el electrodo es capaz de oxidar TCP y posteriormente seguir degradando benzoquinona, estos resultados confirman, una vez más, lo atractivo que puede ser este método en la descontaminación de aguas contaminadas por pesticidas órgano-clorados, con lo cual podría ser probado a gran escala.

Cabe destacar que la solución de quinona sufre un decaimiento del color rosado característico al transcurrir una hora de electrólisis, mismo efecto que ocurre al realizar electrólisis a solución de TCP, pero al pasar las dos horas de electrólisis la solución se torna de un color rosado mucho más intenso, hasta llegar a las 4 horas de electrólisis en donde el color es más intenso aun, indicando la permanencia de compuestos con estructuras resonantes.

Estos productos no se logran detectar mediante las condiciones experimentales utilizadas en HPLC. Es un aspecto de este trabajo que sería necesario estudiar a futuro.

Por último, de los resultados obtenidos en este seminario de título, se puede establecer que se abre una alternativa distinta a las convencionales para la descontaminación de aguas por el pesticida en estudio, que si bien como se describió en la introducción, su uso está prohibido hace años en Chile, aun existen remanentes de este pesticida por sus características descritas en la sección 1.1, con lo cual es de importancia seguir estudios futuros para darle una solución viable, que sea económica pero eficiente, y este estudio calza en este marco, quizás no se logre una mineralización del compuesto, pero si se logra una eficiencia alta de degradación, además se logra fabricar un electrodo que no sufra una gran contaminación por residuos de TCP, con esto se asegura un buen

funcionamiento durante el proceso de degradación, lo cual llevado a gran escala se espera funcione de igual manera.

IV. CONCLUSIONES.

- Mediante caracterización físico-química de las zeolitas dopadas con Mo y Co, se determina que Mo se deposita en mayor proporción en comparación a Co, estando Co a concentración entre 5 y 20 veces más baja., En presencia de ambos metales, la cantidad de Mo disminuye al aumentar Co. La cantidad de Mo y Co sustituida en las zeolitas sigue el siguiente orden: ZA > ZY >>> ZSM-5.
- Por medio de FTIR-ATR y XRD, se concluye que Mo se encuentra en estado de oxidación VI. a lo menos formando parte de dos estructuras distintas, lo cual es dependiente del tipo de zeolita.
- Dada la respuesta voltamétrica a pH 3 de las zeolitas intercambiadas con Mo, se concluye que esta especie cambia su estado de oxidación en el rango de potencial aplicado, el que se ha asociado a procesos Mo(VI)/Mo(IV). Distinto es el caso de las zeolitas intercambiadas con Co, puesto que no hay pares redox visibles a pH 3 en la ventana de potencial aplicado. Tanto los potenciales de oxidación como la razón de corrientes entre procesos catódicos y anódicos depende de la zeolita, lo que hace pensar que las especies de Mo se ubican en distinto tipo de sitio dentro de la zeolita.
- TCP se oxida sobre electrodo de grafito en forma irreversible, mostrando un menor grado de envenenamiento que sobre carbono vítreo, aumentando la generación de especies hidroquinona/quinona La cantidad de benzoquinona generadas al oxidar TCP sobre grafito es cercana al 80%, la que aumenta levemente en presencia de zeolita, especialmente con ZY.
- Mediante VC se determina que la presencia de Mo en la zeolita facilita el proceso anódico de TCP, especialmente con ZY (más hidrofílica) así como la formación de productos solubles. El Mo estaría actuando como mediador redox, mediante reacción química tanto con CP como con el radical clorofenoxi,

dependiendo del tipo de zeolita. Además la presencia de Mo y/o Co disminuye el envenenamiento superficial, generando una cantidad mayor de productos solubles en electrolito.

- Mediante EAD con zeolitas sin dopar no se observa diferencia en el abatimiento de la concentración de CP en comparación con grafito, pero si hay una mayor cantidad de quinonas formadas, lo cual indica un menor envenenamiento superficial de estos electrodos. Electrodos modificados con ZY_{Mo 3%} presentan la mejor eficiencia en la degradación de TCP.
- Los electrodos modificados con zeolitas dopadas con Mo y Co permiten degradar eficientemente TCP por medio de EAD, teniendo como principal producto de reacción 2,6 dicloro – 1,4 benzoquinona, la cual continúa su degradación al prolongar la electrólisis.
- Mediante electrolisis anódica exhaustiva, se alcanzan niveles de degradación altos de TCP transcurrido 4 horas de electrolisis, esto hace que el método propuesto en este seminario sea considerado una alternativa interesante para ser utilizado a mayor escala, y así poder cumplir con lo establecido por la norma para este compuesto en aguas.

V. REFERENCIAS.

- Arcoya, A., Gonzalez, J.A., Llabre, G., Travieso, N. y Seoane, X.L., (1996).** Role of the counteraction on the molecular sieve properties of a clinoptilolite, *Microporous Materials*, 7, 1.
- Babaei, B. Khalilzadeh, M. Afrasiabi, (2010).** A new sensor for the simultaneous determination of paracetamol and mefenamic acid in a pharmaceutical preparation and biological samples using copper(II) doped zeolite modified carbon paste electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1537–1543
- Babaei, M. Zendejdel, B. Khalilzadeh, A. Taheri, (2008).** Simultaneous determination of tryptophan, uric acid and ascorbic acid at iron (III) doped zeolite modified carbon paste electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66, 226–232.
- Barbosa, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, F. Vaz, S. Carvalho, E. Alves, E. Le Bourhis, Ph. Goudeau, J. P. Rivière, (2006).** Properties of MoN_xO_y thin films as function of N/O ratio. *Thin Solid Films* 494, 201 – 206
- Berrios, C (2007).** Estudio teórico-experimental de la electrooxidación de clorofenoles sobre electrodos modificados con complejos de níquel, tesis doctoral, Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología.
- Berrios, C., Marco, J.F., Gutiérrez, C., Ureta-Zañartu, M.S. (2008).** Study by XPS and UV-visible and DRIFT spectroscopies of electropolymerized films of substituted Ni(II)-p-phenylporphyrins and -phthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 112(40), 12644–9
- Berrios, C., Marco, J.F., Gutiérrez, C., Ureta-Zañartu, M.S. (2009).** Electro-oxidation of chlorophenols at glassy carbon electrodes modified with poly Ni (II) complexes. *Electrochimica Acta*, 54, 6417–6425.
- Buonicore, W. Davis (Eds.), (1992).** Air Pollution Engineering Manual, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA.
- Burriel, S. Arribas, F. Lucena, J. Hernández, (1985).** Química Analítica Cualitativa. International Thomson. Capítulo X. Propiedades analíticas y reactivos de los elementos metálicos y de sus cationes. Madrid, España. Editorial Thomson.
- Chen, Z. Wang, D. Xia, (2004).** Electrochemically reductive dechlorination of micro amounts of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous medium on molybdenum oxide containing supported palladium, *Electrochimica Acta* 50, 933–937
- Cominellis C, (Eds.), G, Chen, (2010)** *Electrochemistry for the Environment*, Springer, pag. 1-21.
- Czaplicka M. (2004),** Sources and Transformations of Chlorophenols in the natural environment, *Science of the Total Environment*, 322, 21-39.

- Deka, B. , Bhattacharyya , KG (2015).** Using coal flyash as a support for Mn(II), Co(II) and Ni(II) and utilizing the materials as novel oxidation catalysts for 4-chlorophenol mineralization, 150, 479-488.
- Deka, B., Lezcano-Gonzalez, I., Weckhuysen, B.M., Beale, A.M. (2013).** Local Environment and Nature of Cu Active Sites in Zeolite-Based Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x. ACS Catalysis, 3(3), 413–427.
- Doocey, Sharratt, C. S. Cundy, R. J. Plaisted, (2004).** Zeolite-Mediated Advanced Oxidation of Model Chlorinated Phenolic Aqueous Waste: Part 2: Solid Phase Catalysis, Institution of Chemical Engineers (Trans. IChemE) part B, 82, 359-364.
- Doocey, Sharratt, C. S. Cundy, R. J. Plaisted, (2004).** Zeolite-Mediated Advanced Oxidation of Model Chlorinated Phenolic Aqueous Waste: Part 1: Aqueous Phase Fenton Catalysis, Institution of Chemical Engineers (Trans. I Chem E), part B, 82 352-358.
- Duana X, L. Tianb,W.Liua, L. Chang, (2013).** Study on electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol on a vitreous carbon electrode using cyclic voltammetry Electrochimica, 94,192–197
- Dukstiene, Sinkeviciute, Guobiene. (2012).** “Morphological, structural and optical properties of MoO₂ films electro deposited on SnO₂ glass plate”. Cent. Eur. J. Chem.10 (2012),1106-1118.
- Elvang,K. Westerberg, C. Jernberg, J.t K. Jansson, (2001),** Use of green fluorescent protein and luciferase biomarkers to monitor survival and activity of Arthro bacter chlorophenolicus A6 cells during degradation of 4-chlorophenol in soil, Environmental Microbiology, 3, 32-42.
- Ezerskis Z, Jusys Z, (2002).** Electropolymerization of Chlorinates Phenols on a Pt Electrode in Alkaline Solution. Part A Gas Chromatoraphy Mass Spectrometry Study, Journal of Applied Electrochemistry, 32 543-550.
- Ezerskis Z, Stalnionis G, Z. Jusys, (2002).** Electropolymerization of Chlorinates Phenolson a Pt Electrode in Alkaline Solution. Part II: An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study, Journal of Applied Electrochemistry, 32, 49-55.
- Fernández, C. Berríos, E. Garrido. N. Escalona, C. Gutiérrez. M-S. Ureta-Zañartu (2014).** Electrooxidation of 2-chlorophenol and 2,4,6-chlorophenol on glassy carbon electrodes modified with graphite–zeolite mixtures, 44, 1295–1306
- Fernández, F., Berríos, C. Escalona, N., Marco J.F., Ureta-Zañartu M.S.(2013).** Oxidation of chlorophenols at zeolites-graphite-glassy carbon modified electrodes, submitted to J. Applied Electrochem.

- Fibikar, M. T. Rinke, A. Schäfer, L. De Cola, (2010)** Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 132, 296–299.
- Fibikar, M. T. Rinke, A. Schäfer, L. De Cola, (2010).** Quantification of cation-exchanged zeolites by XPS and EDS: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 132, 296–299.
- Giannetto Pace G., Montes Rendón A., Rodriguez Fuentes G., (2000).** *ZEOLITAS Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Innovación Tecnológica* (eds).
- Gómez-Quero S, F. Cárdenas-Lizana, M. Keane, (2010)** Solvent Effects in the Hydro dechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al₂O₃, *American Institute of Chemical Engineers*, 56, 756-767.
- Hayashi, N. Shigemoto, S. Sugiyama, N. Masaoka, K. Saitoh a. (1993).** X-ray photoelectron spectra for the oxidations of TeO₂-MoO₃ catalyst in the vapor-phase selective oxidation of ethyl acetoacrylate. *Catalysis Letters* 19 273-277.
- Jacqueline M, J. Howard, (1990).** Adsorption and Reaction of Ethyne on partially Zinc Exchanged Type A Zeolite: A FTIR. Study. *J. Phys. Chem*, 94, 2053-2057
- Instituto Nacional de Normalización, 2005.** Norma chilena oficial NCh 409/1. Agua potable- Parte 1: Requisitos. Santiago de Chile.
- Jiann-Long Chen, Guan-Chang Chiou, Chih-Chao Wu, (2010)** Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes, *Desalination*, 264, 92–96.
- Kanthasamy and Larsen, S.C. (2007).** Visible light photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution using iron-containing zeolite tubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 340-349.
- Kanthasamy and Larsen, S.C., (2007)** Visible light photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution using iron-containing zeolite tubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 340-349.
- Keith, L. H.; Telliard, W. A (1979).** Priority Pollutants: A Prospective View. *Environ. Sci. Technol.*, 13 (4), 416-424.
- Khan. Arafat Razzaque, Md S. Alam. (2010),** Linde Type-A zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity. *Indian J. Chem. Theor.* 17 303-308.
- Kuzmin and Purans. (2000).** Dehydration of the molybdenum trioxide hydrates MoO₃·nH₂O: in situ x-ray absorption spectroscopy study at the Mo K edge. *Condens. Matter* 12 1959–1970.

- López-Ojeda G, Vargas-Zavala, Ma. Gutiérrez-Lara, R. Ramírez-Zamora, A. Durán-Moreno (2011).** Oxidación fotoeléctrica de fenol y 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. 150, 479-488.
- Makinen, P. M.; Theno, T. J.; Ferguson, J. F.; Ongerth, J. E.; Puhakka, P. M. (1993).** Environ. Sci. Technol. , 27, 1434-1439.
- Manko, R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gérardin, W. Makowski, (2013).** Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudo morphic transformation of zeolite Y crystals: A combined isothermal sorption and thermo desorption investigation, Microporous and Mesoporous Materials, 170, 243-250.
- Marco, J.R. Gancedo, J. Ortiz, J.L. Gautier,(2004).** Appl. Surf. Sci. 227 175-186
- Meier W. M., Olson D. H., Baerlocher Ch., (1996).** Atlas of Zeolites Structure Types, Fourth Revised Edition, Elsevier Sc. Pub., Amsterdam.
- Mojovi, P. Bankovi, N. Jovi-Jovicic, A. Milutinovi-Nikolic, A. Abu Rabi-Stankovi, D. Jovanovic, (2011).** Electrocatalytic behavior of nickel impregnated zeolite electrode, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 13343-13351
- Molina, C.B., Pizarro, A.H., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., (2012).** Enhanced Pd pillared clays by Rh inclusion for the catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in water. Water Science and Technology 65, 653-660.
- Molina,A., Villavicencio,C., L. Fernández (2009).** Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo “A” en la adsorción de 2-clorofenol, 4(2), 63-72
- Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi (1998).** “Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials”; Decagen, Szeged.
- Obirai J, F. Bedioui, T. Nyokong, (2005).** Electro-oxidation of Phenol and its Derivatives on poly-Ni(OH)TPhPyPc Modified Vitreous Carbon Electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 576, 323-332
- Ohlin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. Hedlund, M. Grahn, (2013).** Adsorption of CO₂, CH₄, and H₂O in Zeolite ZSM-5 Studied Using In Situ ATR-FTIR Spectroscopy, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 16972-16982
- Organización Mundial de la Salud, (2011).** Agua, saneamiento y salud. http://www.who.int/water_sanitation_health/es/index.html.
- Organización de las Naciones Unidas Para la Agricultura y Alimentación (FAO), y Organización Mundial de la Salud (OMS), (2004).** Manual Sobre la Elaboración y Empleo de las Especificaciones de la FAO y de la OMS para Plaguicidas. Roma, Italia. FAO/ OMS. 242 p
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), (2011).** Informe del Seminario OCDE Sobre la Reducción del Riesgo Mediante la Prevención, Detección y Control del Comercio Ilícito Internacional de los Pesticidas Agrícolas. Serie Sobre Plaguicidas N° 59. París, Francia. OCDE. 145 p.

- Orozco, L.M. Blanco, M. A. Garza, V. A. González, C. Borrás, B. Sharifker (2013).** Phenol Degradation Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Particles of Co-Mo Alloy. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5698-5709.
- Programa de las Naciones Unidas Para el Medio Ambiente (UNEP), (2011).** Informe de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo Sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes Acerca de la Labor Realizada en su Quinta Reunión. Ginebra, Suiza. UNEP. 144 p.
- Sahoo N.K, K. Pakshirajan, P.K. Ghosh, (2010),** Enhancing the biodegradation of 4-chlorophenol by *Arthrobacter chlorophenolicus* A6 via médium development, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64 474-480.
- Salamanca, Y. Licea, A. Echavarría, A. Faro, L. Palacio, (2009).** Uso de materiales laminares tipo cobalto-molibdato como potenciales catalizadores en la transformación de limoneno, *avances en química*, 4, 93-100
- SCHEIDER, W.; COX, C.; HAYTON, A.; HITCHIN, G. and VAILLANCOURT, A. (1998).** Current Status and Temporal Trends in Concentrations of Persistent Toxic Substances in Sport Fish and Juvenile Forage Fish in the Canadian Waters of the Great Lakes. *Environmental Monitoring and Assessment* 53: 57-76, 1998.
- Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, (1985).** Reporting Physisirtin data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619.
- Suntio, L. R.; Shiu, W. Y.; Mackay, D (1988).** *Chemosphere* , 17, 1249-1290.
- Treacy and Higgins, (2001).** Editors Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, Fourth Revised Edition, Elsevier.
- Ureta-Zañartu, M.S., Bustos, P., Berríos, C., Diez, M. C., Mora, M. L., Gutiérrez, C. (2002).** Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 47, 2399–2406.
- Ureta-Zañartu, M.S.; Bustos, P., Diez, M. C., Mora, M.L., Gutiérrez, C. (2001).** Electro-oxidation of chlorophenols at a gold electrode. *Electrochimica Acta*, 46, 2545–2551.
- Ureta-Zañartu, MS., Berríos, C., Pavez, J., Zagal, J., Gutiérrez, C., Marco, J.F (2003).** Electrooxidation of 2-chlorophenol on poly NiTSPc-modified glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 553, 147–156.
- Ureta-Zañartu, P. Bustos, C. Berrios, M. C. Diez, M. L. Mora, C. Gutierrez, (2002).** Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other Polychlorinated Phenols at Glassy Carbon Electrode, *Electrochimica Acta*, 47, 2399–2406.
- Vaik, F.J. Schiffrin, K. Tammeveski, (2004).** Electrochemical reduction of oxygen on anodically pre-treated and chemically grafted glassy carbon electrodes in alkaline solutions, *Electrochemistry Communications*, 6, 1-5.

- van Koningsveld, J.C Jansen, and van H. Bekkum. (1990)**, The mono clinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5. *Zeolites*. 10 235-242.
- Westerberg, K., Elvang, A.M., Stackebrandt, E., Jansson, J.K., (2000)**. *Arthrobacter chlorophenicussp. nov.*, a new species capable of degrading high concentrations of 4-chlorophenol, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50, 2083-2092.
- Wu, X. Tang, Q. Li, W. Yang, F. Jin, M. Tang, M. Scholz, (2013)**, Review of Ecological Engineering Solutions for Rura Non-Point Source Water Pollution Control in Hubei Province, China, *Water Air Soil Pollutt*, 224 1561.
- Yang, S., Zhu, W., Wang, J., Chen, Z., (2008)**. Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO₂-TiO₂ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor. *J. Hazard. Mater.* 153, 1248-1253.
- Zhou, Q. Liu, D. Liu, H Xie, G. Wu, W. Huang, Y. Tian, Q. Hw, A. Khalil, Y. Haleem, T. Xiang, W. Chu, C. Zou, L. Song (2015)**. Carbon-coated MoO₂ dispersed in three-dimensional graphene aerogel forlithium-ion battery, *Electrochimica*, 174, 8–14.
- Zug. JP. (2002)**. Isoterma de Sorción de Tres Etapas y Modelos de Sorción Restringida. Monografía de Fisicoquímica, Fac. Ing (UBA).

ANEXOS

.

Anexo 1.

Diagramas de Pourbaix.

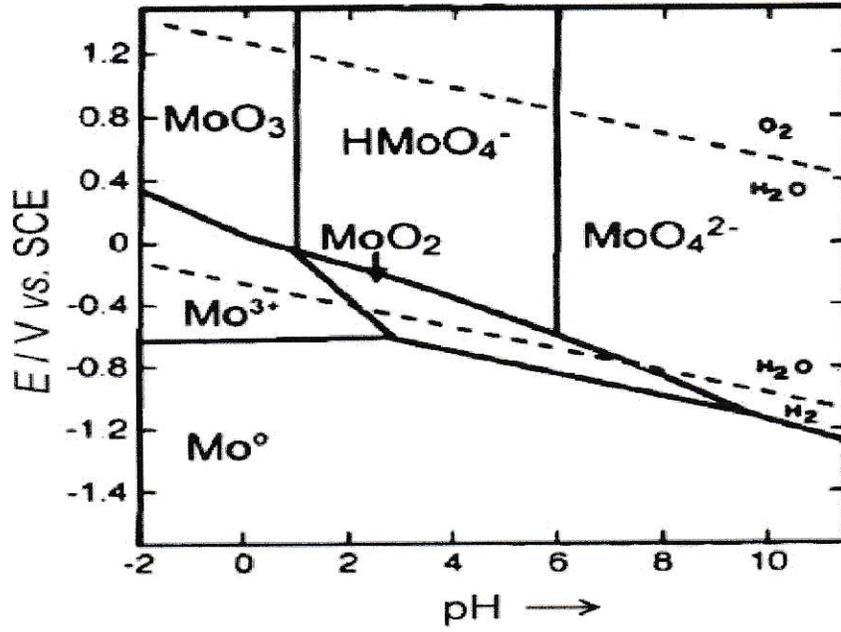


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para sistema Mo-H₂O

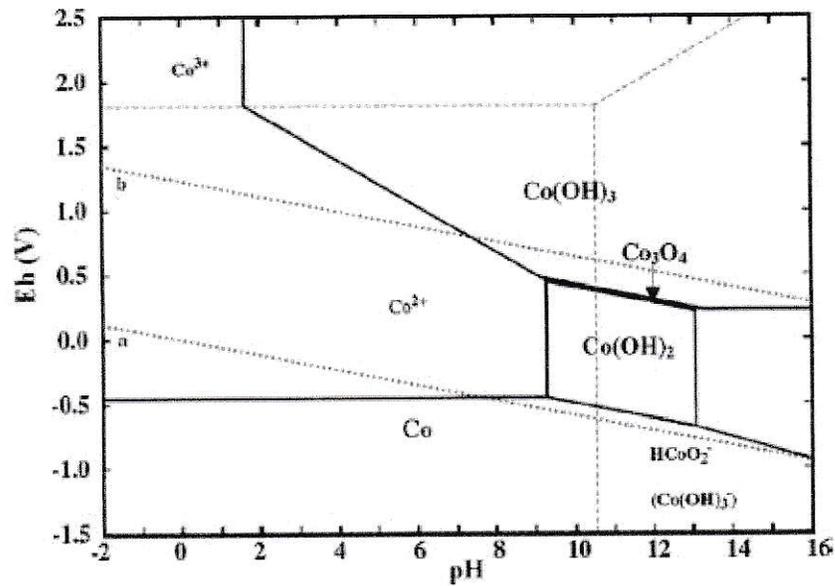


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para sistema Co-H₂O

Anexo 2.

Análisis EDS de zeolitas sin dopar y dopadas con Mo.

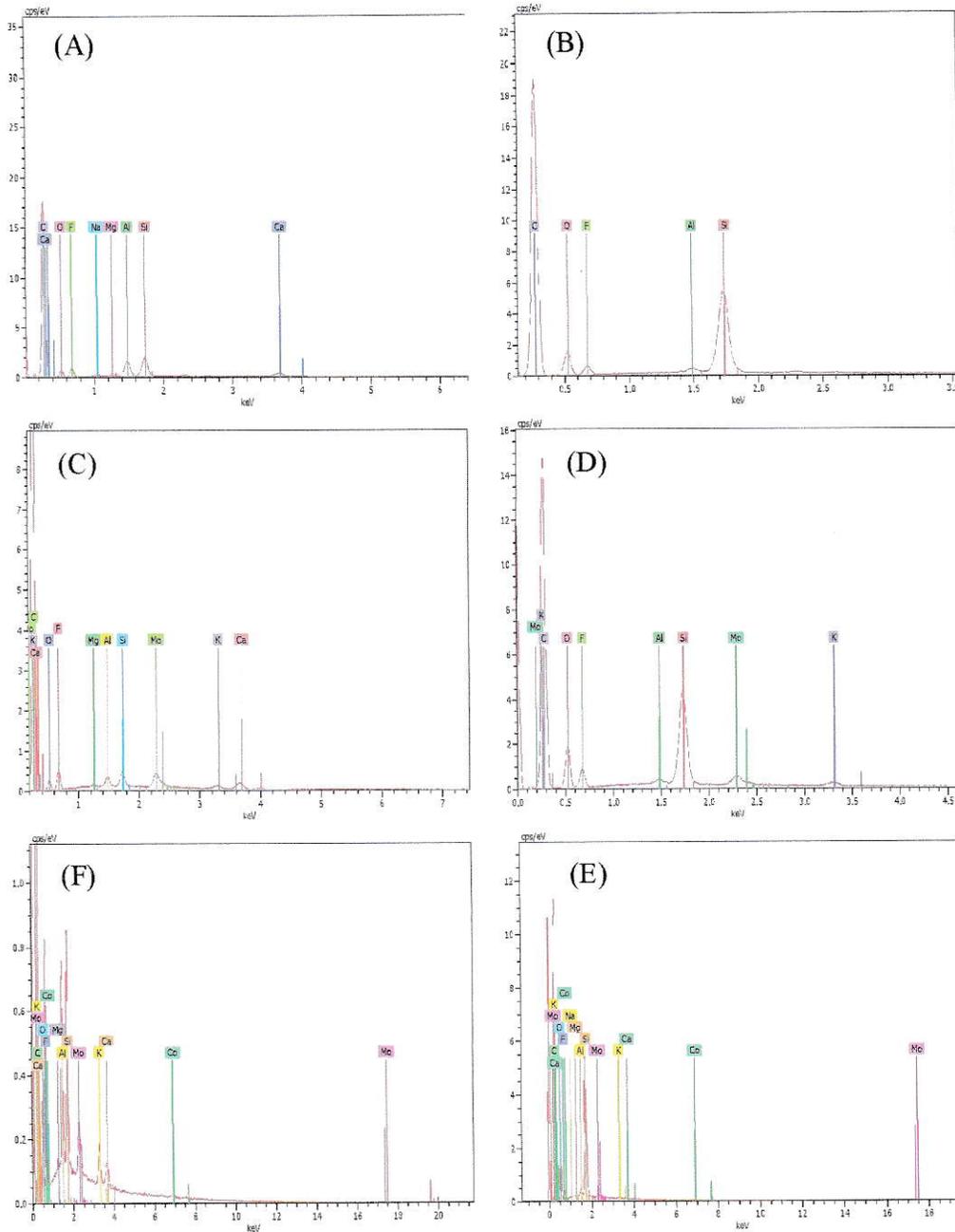


Figura 3. Analisis EDS (cuentas vs Energia KeV) donde: (A) GC/graf- ZA, (B) GC/graf- ZAMo3% (C) GC/graf- ZAMo-Co (D) GC/graf- ZSM-5, (E) GC/graf- ZSM-5Mo3% (F) GC/graf- ZAMo-Co.

Anexo 3.

Norma chilena y valores referenciales de OMS sobre POC's.

Tabla 1. Valores de referencia de la OMS de parámetros no incluidos en la Norma Chilena Oficial de Agua Potable (NCh 409/1)

Sustancias químicas y plaguicidas	Unidad	Valor
Bario	mg/l	0,7
Boro	mg/l	0,5
Molibdeno	mg/l	0,07
Uranio	mg/l	0,015
Tetracloruro de carbono	µg/l	4
Di(2-etilhexil)ftalato	µg/l	8
1,2-Diclorobenceno	µg/l	1.000
1,4-Diclorobenceno	µg/l	300
1,2-Dicloroetano	µg/l	30
1,2-Dicloroetano	µg/l	50
Diclorometano	µg/l	20
1,4-Dioxano	µg/l	50
Ácido edético (EDTA)	µg/l	600
Etilbenceno	µg/l	300
Hexaclorobutadieno	µg/l	0,6
Ácido nitrilotriacético (ANT)	µg/l	200
Estireno	µg/l	20
Tricloroetano	µg/l	20
Alacloro	µg/l	20
Aldicarb	µg/l	10
Aldrín y dieldrín	µg/l	0,03
Atrazina	µg/l	2
Carbofurán	µg/l	7
Clordano	µg/l	0,2
Clorotolurón	µg/l	30
Cianazina	µg/l	0,6
2,4-DB	µg/l	90
1,2-Dibromo-3-cloropropano	µg/l	1
1,2-Dibromoetano	µg/l	0,4
1,2-Dicloropropano (1,2-DCP)	µg/l	40
1,3-Dicloropropeno	µg/l	20
Dicloroprop	µg/l	100

Sustancias químicas y plaguicidas	Unidad	Valor
Dimetoato	µg/l	6
Endrín	µg/l	0,6
Fenoprop	µg/l	9
Isoproturón	µg/l	9
Lindano	µg/l	2
MCPA	µg/l	2
Mecoprop	µg/l	10
Metoxicloro	µg/l	20
Metolacloro	µg/l	10
Molinato	µg/l	6
Pendimetalina	µg/l	20
Simazina	µg/l	2
2,4,5-T	µg/l	9
Terbutilazina	µg/l	7
Trifluralina	µg/l	20
Cloro	mg/l	5
Monocloramina	mg/l	3
Bromato	µg/l	10
Bromoformo	µg/l	100
Clorato	µg/l	700
Clorito	µg/l	700
Cloroformo	µg/l	300
Cloruro de cianógeno	µg/l	70
Dibromoacetoniitrilo	µg/l	70
Dicloroacetato	µg/l	50
Dicloroacetoniitrilo	µg/l	20
Monocloroacetato	µg/l	20
Tricloroacetato	µg/l	200
2,4,6-Triclorofenol	µg/l	200
Acilamida	µg/l	0,5
Epiclorhidrina	µg/l	0,4
Antimonio	µg/l	20
Benzo[a]pireno	µg/l	0,7
Plomo	µg/l	10
Níquel	µg/l	70
Cloruro de vinilo	µg/l	0,3
Clorpirifós	µg/l	30
Permetrina	µg/l	300
Piriproxifeno	µg/l	300
Microcistina-LR	µg/l	1