

# Electrodo de carbón vítreo modificado con Ni-trietilendiamina:

## Aplicación en la detección de clorofenoles

Leonor M. Blanco Jerez, Leonardo Jiménez Medina

División de Estudios Superiores, FCQ-UANL

leonyjerez@gmail.com, jljm\_korn@hotmail.com

### RESUMEN

*En este trabajo se realizó la modificación de un electrodo de carbón vítreo con el complejo Ni-trietilendiamina, empleando la técnica de voltamperometría cíclica bajo la influencia de ultrasonido (US). Se aplicó la técnica de cronocoulombimetría para determinar la capacidad del electrodo modificado para detectar el 2,4-diclorofenol en disolución acuosa. Los resultados muestran que el límite de detección del electrodo modificado es de 0.86 ppm para el 2,4-DCF y de 50 ppm para el 4-CF. Para comparación se aplicó el tratamiento anódico Fenton asistido por US, para degradar el 2,4-diclorofenol y se cuantificó la degradación utilizando el electrodo químicamente modificado y la técnica de HPLC. Los análisis muestran que no hay diferencias significativas por ambas técnicas, por lo que es posible considerar la aplicación del electrodo químicamente modificado, reportado en este trabajo, como sustituto del detector de UV de un HPLC, para evaluar la degradación de clorofenoles en disoluciones acuosas.*



### PALABRAS CLAVE

Electrodos modificados, clorofenoles, voltamperometría cíclica, tratamiento anódico Fenton.

### ABSTRACT

*In this work a vitreous carbon electrode was modified by applying the Ni-triethylendiamine complex using the cyclic voltammetry technique under the influence of ultrasound. This electrode was used to detect 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol using the chronocoulometry technique. Experimental results show that the detection limit of the modified electrode is 0,86 ppm for 2,4-dichlorophenol, and 50 ppm for 4-chlorophenol. Also was used the Fenton anodic treatment assisted by ultrasound to degrade the 2,4-dichlorophenol. The degradation percentage was determined by chronocoulometry using the modified electrode and also by HPLC, in order to compare the results of both techniques. From the experimental results it is concluded that the electrode developed in this project could be used as a sensor of chlorophenols in aqueous dissolutions, replacing the UV detector used in HPLC.*

### KEYWORDS

Modified electrode, chlorophenol, cyclic voltammetry, anodic Fenton treatment.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos fenólicos clorados tienen propiedades antimicrobianas, por lo que se les ha utilizado para preservación de la madera, pinturas, fibras vegetales, cuero, y como desinfectantes. Tienen aplicación, además, como herbicidas, fungicidas e insecticidas y como agentes intermediarios en la fabricación de productos farmacéuticos y tinturas, sin embargo, estos compuestos son considerados peligrosos debido a su elevada toxicidad y sus propiedades refractarias.<sup>1</sup>

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización y permanganato de potasio, entre otros).

Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley.

Las técnicas que se utilizan para el tratamiento de contaminantes fenólicos clorados incluyen los procesos de oxidación avanzada. Entre estas técnicas se encuentra el tratamiento anódico Fenton (AFT), el cual consiste en el uso de  $H_2O_2$  con disoluciones de sales de hierro, principalmente Fe (II), y la aplicación simultánea de un campo eléctrico. Dicho tratamiento ha demostrado ser un método eficaz para la degradación anódica de contaminantes orgánicos poco biodegradables.<sup>2</sup>

Por otra parte, Gómez Pinto y col.,<sup>3</sup> en una investigación realizada en el 2000, reportan los resultados sobre la degradación del fenol en el cual hacen una comparación entre dos diferentes técnicas: la electroquímica y la sonoelectroquímica. Sus resultados muestran que con la técnica electroquímica se alcanza un porcentaje de degradación del fenol del 22%, mientras que para la técnica sonoelectroquímica ésta fue de 71%.

Blanco y col.,<sup>4</sup> reportaron en el 2004 elevadas eficiencias de degradación del 2,4-diclorofenol por la vía sonoelectroquímica.

La combinación de la técnica de ultrasonido con el proceso Fenton, ha sido reportada por Jih-Gaw Lin et al.,<sup>5</sup> en este trabajo se reporta el incremento de la efectividad del reactivo de Fenton al combinarlo

con el ultrasonido, en el proceso de degradación del 2-clorofenol.

En años recientes, se ha reportado el uso de electrodos químicamente modificados para sensar y electrocatalizar la degradación de estos compuestos orgánicos; algunos de los agentes modificadores son ftalocianinas, porfirinas y complejos de hierro, níquel y cobalto con macrociclos como ligantes.<sup>6-16</sup>

Un Electrodo Químicamente Modificado (EQM) se define como aquél que presenta un diseño intencional de la estructura molecular de su superficie, para mejorar su desempeño en la búsqueda de nuevas aplicaciones analíticas.

Estas superficies modificadas pueden lograrse mediante la aplicación de varios métodos de inmovilización de modificadores, que pueden ser:

- a. Adsorción directa.
- b. Inmovilización covalente.
- c. Modificación de la matriz del electrodo.
- d. Inmovilización de polímeros.

La modificación de electrodos por electropolimerización presenta una atractiva ventaja sobre cualquiera de las otras técnicas de preparación de electrodos modificados, dado que permite el seguimiento y control del proceso monitorizando los picos redox característicos de la película que se va formando y depositando. Manríquez J. y col.<sup>6</sup> en el 2001, estudiaron compuestos de cobalto como la meso-tetrakis-(4-hidroxifenil)-porfirina y el complejo Co-Salen para sensar y degradar compuestos fenólicos clorados, sobre electrodos de carbón vítreo. En el caso de los compuestos clorados derivados del fenol (2-, 3- y 4-clorofenol) establecieron un intervalo de detección de 25-46 ppm para el 3-clorofenol y 25-67 ppm para el 2-clorofenol y el 4-clorofenol, respectivamente.

El presente trabajo reporta la obtención de electrodos de carbón vítreo químicamente modificados con Ni-trietilendiamina y su aplicación a la detección de compuestos fenólicos clorados presentes en muestras acuosas pre-tratadas con el Tratamiento Anódico Fenton asistido por Ultrasonido (AFT-US).

## METODOLOGÍA

La modificación de la superficie del electrodo se efectuó por medio de voltamperometría cíclica, con un Potenciostato BAS CV-50W; el proceso tuvo

lugar en una celda convencional de tres electrodos, con carbón vítreo de 7.069 mm<sup>2</sup> de área como electrodo de trabajo, Ag, AgCl/Cl<sup>-</sup> como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar, todos de la marca BAS. La modificación química de la superficie se realizó en presencia de una onda ultrasónica empleando un Ultrasonido Fisher FS20H de 44 kHz. Para encontrar las condiciones más apropiadas para la modificación del electrodo se aplicó un diseño de experimentos, las variables que se consideraron fueron número de ciclos y velocidad de barrido de potencial. Al final de cada modificación se realizó la comprobación de ésta, la cual consistió en realizar la voltamperometría cíclica bajo las mismas condiciones de modificación, pero en ausencia del agente modificante.

Se obtuvo la curva de calibración para el 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) y 4-clorofenol (4-CF), utilizando el electrodo modificado como sensor, como electrodo de trabajo, Ag, AgCl/Cl<sup>-</sup> como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar. Para la determinación de la curva de calibración se aplicó la técnica de cronocoulometría, con un pulso de potencial de 600mV y tiempo de pulso de 250ms (para 2,4-DCF), y pulso de potencial de 870mV con tiempo de pulso de 250ms (para 4-CF), empleando como electrolito soporte el NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, y un pH de 8.1 ajustado con NaOH 0.1M. La variable función de la concentración de cada clorofenol en la curva de calibración, fue la corriente de pico (ip) de oxidación correspondiente a los pulsos de potencial aplicados en cada caso.

Para la aplicación del AFT-US, en la degradación de 2,4-DCF, se utilizó una celda dividida compuesta



Potenciostato BAS CV-50W y generador ultrasónico Fisher FS20H de 44 kHz utilizados para realizar la voltamperometría cíclica bajo influencia de ultrasonido.

por un ánodo de platino, un cátodo de platino, y NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.05 M, como electrolito soporte, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50%, FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, y se ajustó a pH ≈ 3.3 con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Se utilizó un diseño factorial, con las siguientes variables y niveles: densidad de corriente 10 y 20 mA/cm<sup>2</sup>, tiempo de tratamiento 60 y 120 min., y relación molar Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:5 y 1:25. La determinación de la concentración final se realizó utilizando dos técnicas de cuantificación; primero por la técnica de cronocoulombimetría antes mencionada y, segundo, por la técnica de HPLC, usando un cromatógrafo Varian 9012, con columna Spheri-5 ODS, no polar, 5 micras, 250 X 4.6 mm con detector UV Varian 9065.

La cantidad de complejo inmovilizado sobre el electrodo se determinó por medio de una electrólisis exhaustiva y haciendo uso de las leyes de Faraday.

## RESULTADOS

Se encontró que las condiciones más apropiadas para la modificación del electrodo fueron las siguientes: velocidad de barrido de 250 mV/s, 50 ciclos, manteniendo constantes la concentración del complejo modificante (0.35 mM Ni-trietilendiamina), la frecuencia del ultrasonido durante todo el tiempo de la modificación (44 kHz), pH de 13, y 0.1 M de NaOH como electrolito soporte. En la figura 1 se muestra el voltamperograma resultante de la modificación bajo estas condiciones.

En la tabla I se presentan los valores de corriente de pico (ip), los potenciales de oxidación y reducción

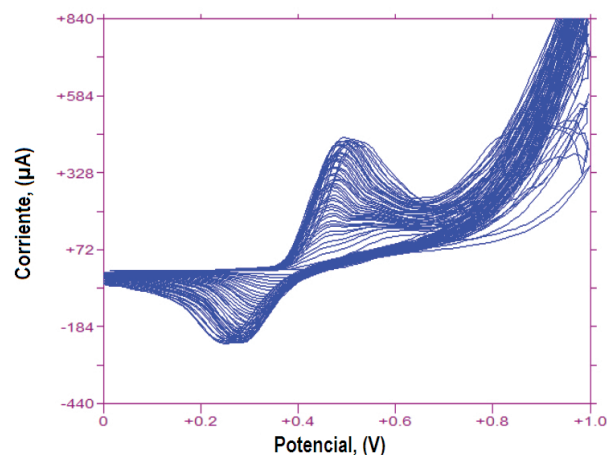


Fig. 1. Voltamperograma de modificación (250mV/s, 50 ciclos, pH=13 y 0.35mM Ni(en)<sub>3</sub><sup>2+</sup>).

Tabla I. Resultados de la modificación del electrodo y su comprobación a una velocidad de barrido de 250mV/s.

	Mod. 25 ciclos	Comp.	Mod. 50 ciclos	Comp.	Mod. 75 ciclos	Comp.
Ep Oxidación (mV)	410	509	527	517	475	532
Ip Oxidación (A)	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$
Ep Reducción (mV)	303	329	251	291	342	307
Ip Reducción (A)	$-9.7 \times 10^{-5}$	$-9.4 \times 10^{-5}$	$-2.0 \times 10^{-4}$	$-2.7 \times 10^{-4}$	$-1.3 \times 10^{-4}$	$-1.1 \times 10^{-4}$
$\Delta E$ (mV)	107	180	276	226	133	225
lpc/lpa	0.47	0.44	0.458	0.67	0.327	0.28

del sistema (Ep), para la velocidad de 250mV/s aplicada a diferentes ciclos. Además de los datos de modificación (Mod.), se presentan los de la comprobación (Comp.) de la modificación.

En la figura 2 se presentan los resultados de la aplicación de la técnica de cronocoulometría para valorar la capacidad de detección del 2,4-DCF por el electrodo químicamente modificado.

Con el valor de la carga correspondiente a la oxidación anódica del clorofenol, la cual es función de su concentración, se obtuvo una curva de calibración para el 2,4-DCF de 0 a 50 ppm, con Factor de Correlación de 0.9946 y un límite de detección de 0.86 ppm. De igual manera se procedió

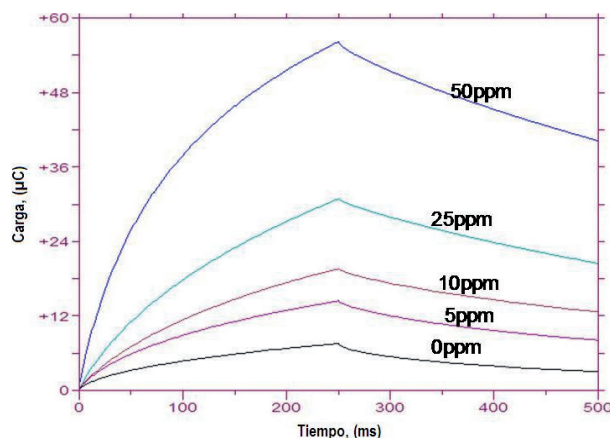


Fig.2. Cronocoulometría con el EQM como sensor del 2,4-DCF.

para el 4-CF; en este caso la concentración varió de 0 a 150 ppm, con Factor de Correlación de 0.9805 y un límite de detección no menor de 50 ppm; los resultados se presentan en la figura 3.

Se aplicó el AFT-US a muestras ideales de 2,4-DCF y se evaluó la concentración final del mismo utilizando dos vías para su cuantificación (tabla II); la primera empleando el electrodo modificado como sensor y la segunda por medio de la técnica de HPLC; los análisis efectuados permiten plantear que no existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos por ambas técnicas.

Se realizó una prueba de *t* para la comparación de medias de dos muestras, y así con esto poder concluir acerca de la similitud de los resultados. En la tabla III se presentan los resultados obtenidos con esta prueba.

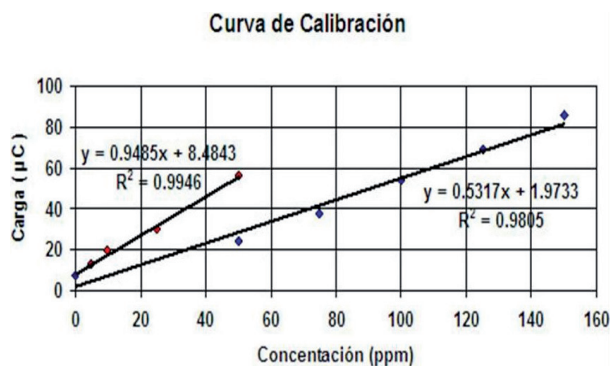


Fig.3. Curva de Calibración para el 2,4-DCF y para el 4-CF.

Tabla II. Porcentaje de degradación del 2,4-DCF obtenido con el EQM y por HPLC.

Experimento	2,4-DCF (ppm) EQM	DSR	% Degradación	2,4-DCF (ppm) HPLC	DSR	% Degradación
7 (j = 20, t = 1h, 1:25)	8.07	2.97 %	83.86	9.82	9.82 %	80.36
5 (j = 20, T = 1h, 1:5 )	4.03	2.63%	91.94	5.11	5.11%	89.78
3 (j = 10, t = 1h,1:25 )	3.42	0.62%	93.16	3.51	3.51%	92.98
4 (j = 10, t = 2h,1:25 )	3.27	1.76%	93.46	3.27	2.36%	93.1
1 (j = 10, T = 1h, 1:5)	5.87	1.65%	88.26	5.48	2.10%	89.04
8 (j = 20, t = 2h, 1:25 )	6.43	2.42%	87.14	7.08	2.63%	85.84
2 (j = 10, T = 2h,1:5 )	5.16	1.89%	89.68	4.87	1.74%	90.26
6 (j = 20, T = 2h,1:5 )	3.87	1.58%	92.26	4.14	3.56%	91.72

Los resultados muestran, comparando la  $t$  calculada (1.53248521) contra la  $t$  de la tabla o  $t$  crítica (1.89457751), que no existe diferencia significativa entre ambos valores con un 95% de confianza.

Para poder determinar la cantidad de material inmovilizada sobre la superficie del electrodo, se realizó una electrólisis exhaustiva con el electrodo modificado como electrodo de trabajo y se supervisó durante el proceso, la corriente asociada a la oxidación del Ni(II) presente en el complejo inmovilizado en la superficie del electrodo de carbón

Tabla III. Resultados de la prueba  $t$  para comparación de medias.

Prueba $t$ para medias de dos muestras emparejadas		
	Variable 1	Variable 2
Media	5.41	5.015
Varianza	4.63228571	2.85108571
Observaciones	8	8
Coefficiente de Pearson	0.95646663	
Grados de libertad	7	
Estadístico $t$	1.53248521	
P(T<=t) una cola	0.0846331	
Valor crítico de $t$ (una cola)	1.89457751	

vítreo, ver tabla IV. Los restantes electrodos de la celda electrolítica fueron los electrodos auxiliar y de referencia mencionados en la sección experimental. La electrólisis se detuvo hasta que la corriente detectada representó el 1% de la corriente inicial.

En la figura 4 se presenta la curva cronoamperométrica resultante de dicha electrólisis.

Con esta información y aplicando las leyes de Faraday es posible calcular la cantidad de materia depositada sobre el electrodo modificado.

$$m = Qe$$

donde:

$$Q = I t, C$$

$$e = \text{Equivalente electroquímico} = E/F, g/C$$

$$E = \text{Equivalente químico, g/mol}$$

$$F = \text{Constante de Faraday, C/mol}$$

$$m = \frac{(Q) (PM)}{(\#e) (F)}$$

Tabla IV. Resultados de la electrólisis exhaustiva.

$i_{\text{inicial}}$	$9.44 \times 10^{-7}$ A
$i_{\text{final}}$	$1 \times 10^{-8}$ A
Relación en % de la Corriente	1.06%
Tiempo	1228s
Carga Total	$2.22 \times 10^{-5}$ C

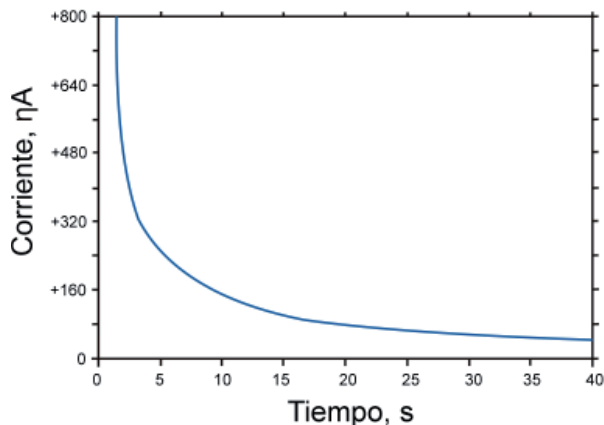


Fig. 4. Electrólisis exhaustiva del Ni(II) inmovilizado en el electrodo de carbón vítreo modificado.

$$m = \frac{(2.221 \times 10^{-5}) (334.76)}{(1) (96500)}$$

$$m = 7.70 \times 10^{-8} \text{ g}$$

Conociendo la cantidad de materia depositada sobre la superficie del electrodo y el área del electrodo, es posible determinar la cantidad de moles de material inmovilizados por unidad de área del electrodo,  $\Gamma$ . Efectuando los cálculos correspondientes se obtiene para  $\Gamma$  un valor de  $2.17 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ .

Mediante este resultado es posible plantear que sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo se inmovilizó un polímero del complejo adicionado como monómero en el electrolito, dado que, de acuerdo con la literatura, para el caso de inmovilización polimérica el recubrimiento se encuentra entre  $10^{-6}$  y  $10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .

## CONCLUSIONES

Se modificó satisfactoriamente la superficie de un electrodo de carbón vítreo con Ni-trietilendiamina, y se encontraron las mejores condiciones de modificación dentro de los parámetros establecidos en el estudio.

Se obtuvo un recubrimiento polimérico sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo por la técnica de electropolimerización empleada. La superficie modificada detecta a los clorofenoles, 2-4DCF y 4-CF, con un límite de detección de 0.86 ppm y 50 ppm, respectivamente.

Se empleó el EQM para el sensado del 2,4-DCF presente en muestras pre-tratadas con el AFT. Se compararon las mediciones realizadas para el sensado del 2,4-DCF por el electrodo modificado con los obtenidos por la técnica de HPLC, y se encontró que no hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos por ambas técnicas. Este resultado permite considerar la aplicación del EQM reportado en este trabajo como sustituto del detector de UV de un HPLC, para monitorizar la degradación de clorofenoles en disoluciones acuosas.

## REFERENCIAS

- Petrier, C., Jiang, Y., Lamy, M., *Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivates*, Environ. Sci. Technol., 1998, Vol. 32, No. 9., 1316-18.
- Qiquan, W., Lemley A., *Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment*, Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 4509-14.
- Pinto, G.; Herrasti, P.; Da Silva P.; Ocón P., *Degradación de derivados fenólicos mediante sonoelectroquímica*, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España, XIV Congreso Iberoamericano de Electroquímica, Oaxaca, México, 2000.
- Padilla, K., Blanco L. M. *Degradación oxidativa del 2,4-diclorofenol por vía sonoelectroquímica*, Revista Ciencia, UANL, 2004, Vol. VII, No. 1, enero-marzo, 22-29.
- Lin, Jih-Gaw; Ying-Shih, Ma., *Oxidation of 2-Chlorophenol in Water by Ultrasound/Fenton Method*, Journal of Environmental Engineering, February, 2000, 130-37.
- Pingarrón J M; Sánchez Batanero P; *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*; Ed. Síntesis, Madrid, 1999.
- Manríquez Rocha J; *Electrocatalisis de la óxido-reducción de especies contaminantes por complejos y macrociclos de níquel y cobalto inmovilizados sobre electrodos de carbón vítreo*; Tesis de licenciatura, Universidad. de Guanajuato, México, 1999.
- Espinosa O. I., González M. G., Blanco L. M., *Laboratorio de Electroquímica*, Facultad de

- Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Electrodo químicamente modificado para la detección de compuestos fenólicos clorados; Memorias del XVII Congreso Nacional de la SME, Monterrey, N.L., México, 2002.
9. Cuevas F., Blanco L. M. Tesis de licenciatura, Electrodo químicamente modificado con Ni-Salen para sensar el 3-clorofenol en disolución acuosa. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2003.
  10. García A., Blanco L. M. Uso de un electrodo de carbón vítreo modificado con  $\text{Ni(en)}_3^{2+}$  para sensar 2,4-DCF. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2005.
  11. Mayer I., Marcos N. Eberlin, D. M. Tomazela, "Supramolecular Conformation Effects in the Electrocatalytic Properties of electrostatic Assembled Films of Meso(3-and 4-Pyridyl) Isomers of Tetra-ruthenated Porphyrins", Journal da Sociedade Brasileira de Química (2005).
  13. Chan EW., Yousaf MN., "Immobilization of ligands with precise control of density to electroactive surfaces". J. Am. Chem. Soc., 128 (48), 15542 -15546, 2006.
  14. Pereira-Rodrigues N., Cofre R., Zagal JH., Bedioui F., "Electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanine CoPc adsorbed on a graphite electrode for the oxidation of reduced L-glutathione (GSH) and the reduction of its disulfide (GSSG) at physiological pH". Bioelectrochemistry. 2007 Jan;70(1):147-54. Epub 2006 Apr 5.
  15. Cerda MF, Obal G, Gancheff JS, Kremer C, Castro Luna AM, Braun AM, Woerner M, Mendez E. "Myoglobin modified electrodes as anchors for d metal cationic complexes". Bioelectrochemistry. 2007 May;70(2):394-400.
  16. Sljukic B., Banks CE., Crossley A., Compton RG., "Lead(IV) oxide-graphite composite electrodes: application to sensing of ammonia, nitrite and phenols". Anal Chim Acta. 2007 Mar 28;587(2):240-6.



## EL INSTITUTO MEXICANO DE ACÚSTICA

Invita al

### XIV CONGRESO INTERNACIONAL MEXICANO DE ACÚSTICA

14 - 16 de noviembre de 2007  
LEÓN, GUANAJUATO, MÉXICO

#### CONFERENCIAS, POSTERS, CURSOS, EXPOSICIÓN

**TEMÁTICAS:** Audio, Acústica Arquitectónica, Música, MIDI, Acústica Física, DSP, Ruido, Vibraciones Mecánicas, Bioacústica, Comunicaciones, Normas, Etc.

**INSTITUCIONES PARTICIPANTES:** Acoustical Society of America, Asociación Mexicana de Ingenieros y Técnicos en Radiodifusión, Cámara de la Industria de la Construcción, Del. Oaxaca, Cenidet, Centro Nacional de Metrología, CIIDIR Oaxaca, Colegio de Ingenieros en Comunicaciones y Electrónica, Instituto Politécnico Nacional, Tecnológico de Veracruz, Universidad Autónoma de Nuevo León, Universidad de Guadalajara, Universidad de Guanajuato, Universidad de las Américas en Puebla, Universidad Latina de América, Universidad Tecnológica Vicente Pérez Rosales (Chile).

**SEDE: Centro de Convenciones del Hotel Real de Minas  
en León, Gto., México.**

**Límite para entrega de trabajos en extenso: 15 de julio de 2006**

#### INFORMACIÓN

Coordinación General. M.Sc. Sergio Beristain: sberista@hotmail.com  
TEL. (52-55) 5682-2830, 5682-5525, FAX (52-55) 5523-4742