

DEGRADACIÓN OXIDATIVA DEL 2,4-DICLOROFENOL POR VÍA SONOELECTROQUÍMICA

KARLA ROCÍO PADILLA A.*, LEONOR MA. BLANCO J.*, SYLVIA OROZCO N.*, FLAVIO JAUREGUI A.*

La eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales es un gran problema cuya solución es urgente. Entre los compuestos con más alta toxicidad en las corrientes de agua se encuentran el fenol y sus derivados fenólicos clorados. Estos compuestos son precursores en la producción de plaguicidas, los cuales son ampliamente utilizados en la agricultura. El crecimiento de la población y, en consecuencia, la demanda de alimentos, conlleva al uso desmedido de estos plaguicidas para la preservación del cultivo.

De los contaminantes más comunes son el fenol y los fenoles sustituidos, uno de los más pobremente biodegradables. Tienen un tiempo de vida media entre 2 y 72 días, son extremadamente tóxicos a la vida acuática, presentan un fuerte y desagradable olor, irritan los ojos, las membranas mucosas y la piel; por simple absorción causan convulsiones, afectan el hígado y los riñones. La absorción por la piel de estos compuestos puede, en algunos casos, conducir a la muerte. El 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) se encuentra entre las 275 sustancias más peligrosas en lo que a toxicidad se refiere.

En la literatura se reportan trabajos como los de los grupos de Terashima,¹ Ezerskis,² Comninellis,^{3,4} Ureta-Zañartu,^{5,6} Gattrell⁷ y el de Bunce,⁸ entre otros muchos, en los que se muestran los resultados de la aplicación de las técnicas electroquímicas para la degradación de compuestos fenólicos clorados.

Por otra parte, en la actualidad la técnica de ultrasonido se utiliza como una herramienta para efec-

tuar reacciones químicas con mejores rendimientos o para acelerar la velocidad de reacción. Los efectos químicos del ultrasonido incrementan las posibilidades de reacción debido a la formación de especies radicales altamente reactivas durante la cavitación.

La cavitación en un líquido ocurre debido al estrés inducido en éste por el paso de una onda sonora. Una onda sonora consiste en ciclos de compresión y descompresión. Si la presión durante el ciclo de descompresión es demasiado baja, el líquido puede separarse y producir pequeñas burbujas. Estas burbujas surgidas debido a la cavitación son el corazón de los sistemas sonoquímicos y están sujetas al estrés inducido por las ondas sonoras; esto causa que las burbujas crezcan durante la fase de descompresión y se contraigan o provoquen una implosión durante la fase de compresión. Cada una de estas burbujas contiene vapor y gas que pueden producir radicales durante la implosión, por lo tanto, pueden ser vistas como un microrreactor que alcanza temperaturas de aproximadamente 5000 °C y presiones de varios miles de atmósferas.

Diferentes grupos científicos han aprovechado esta propiedad del ultrasonido para diversos fines, entre los cuales se encuentra la degradación de compuestos orgánicos clorados.

Petrier⁹ y su equipo, en 1998, realizaron estudios

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N. L., A. P. 18-F, C. P. 66450, México.

de degradación de los compuestos clorobenceno y 4-clorofenol y aplicaron la técnica sonoquímica para la destrucción de estos derivados fenólicos. Sus resultados reportan la degradación del clorobenceno en un 44%, recuperando el carbono como CO y CO₂. Asimismo, Colakusso y Jensen^{10,12} reportan los resultados de la destrucción de varios contaminantes orgánicos presentes en aguas y del escalado de la tecnología correspondiente.

La potencia del ultrasonido y su aplicación simultánea con el campo eléctrico condujo al desarrollo de la *sonoelectroquímica*. Los mecanismos y efectos de esta técnica en los procesos redox se han venido reportando en los últimos años.^{13,17}

La aplicación de la sonoelectroquímica a la degradación de contaminantes orgánicos en aguas se ha difundido en los últimos cuatro años. Ejemplo de ello son los reportes de De Lima¹⁸ y Gómez Pinto y colaboradores,¹⁹ los cuales presentan los resultados de la degradación del ácido 2,4-dihidroxibenzoico y fenol, respectivamente. En el caso particular de la degradación del fenol, se hace una comparación entre las técnicas electroquímica y sonoelectroquímica. Sus resultados muestran un porcentaje de degradación del fenol del 22% y 71% para las técnicas electroquímica y sonoelectroquímica, respectivamente.

Por su parte, Trabelsi²⁰ y su grupo estudiaron por vía sonoelectroquímica la degradación del fenol en disoluciones modelos a 20 kHz y 540 kHz; los resultados demostraron la factibilidad de este proceso. No obstante, los subproductos obtenidos de tal degradación (como la p-quinona) son muy tóxicos y se debe emplear más tiempo para el logro de una descontaminación más eficiente.

El trabajo reportado por Saterlay²¹ colaborador del grupo de Compton, resume los resultados de la aplicación de la sonoelectroquímica con electrodo modificado, para el favorecimiento del proceso de degradación oxidativa del 4-clorofenol.

Otros grupos de investigación han utilizado la combinación de la técnica de ultrasonido con el proceso Fenton, el cual consiste en una oxidación que depende de la dosis aplicada de Fe²⁺ y H₂O₂. Este es el caso de Jih-Gaw Lin y colaboradores,²² los cuales incrementan la efectividad de este método al combinarla con el ultrasonido en el proceso de degradación del 2-clorofenol, alcanzando un porcentaje de degradación del 99%.

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental comparar la efectividad de las técnicas so-

noelectroquímica y electroquímica, por electrólisis a corriente controlada, para degradar por vía oxidativa al 2,4-DCF.

Metodología

a) Estudio voltamperométrico

Se realizaron voltamperometrías lineales a pH 6, empleando diferentes velocidades de barrido para disoluciones modelo de 2,4-DCF 1mM (Sigma), utilizando Na₂SO₄ 0.1 M (Fermont) como electrolito soporte.

Las voltamperometrías se efectuaron en un Potenciostato BAS modelo CV-50W y se utilizó una celda electroquímica modelo MF-1052; como electrodo de trabajo se usó uno de platino modelo MF-2013 de 0.07 cm², y como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino modelo MW-4130, todos de la marca BAS.

Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl(s) de la marca BAS, modelo MF-2052. Este electrodo se colocó en un puente salino BAS modelo MF-2055 el cual se llenó con una disolución de Na₂SO₄ 0.1 M. La celda se sumergió en un baño de ultrasonido Bransonic modelo B-12, con una frecuencia de 44 kHz. La figura 1 muestra el dispositivo empleado.

b) Electrólisis exhaustivas

Se efectuaron electrólisis exhaustivas a diferentes densidades de corriente para una disolución de 2,4-DCF de 600 ppm con Na₂SO₄ 1M como electrolito soporte, utilizando como ánodo y cátodo una espiral de platino de área de 6 cm² de la marca BAS. La

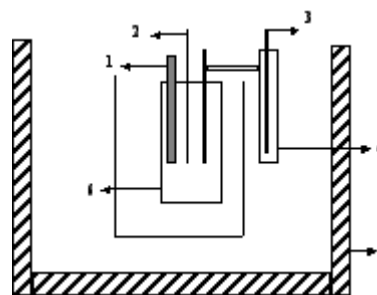


Fig. 1. Equipo utilizado para el estudio voltamperométrico: 1. Electrodo de platino, 2. Electrodo auxiliar, 3. Electrodo de Ag/AgCl(s), 4. Puente salino, 5. Ultrasonido, 6. Celda de trabajo.

corriente fue aplicada utilizando una fuente de poder de la marca BIO-RAD modelo Power Pac 200, con la cual se aplicaron densidades de corriente de 80, 75, 70, 30, 15 y 5 mA/cm². Para realizar las electrólisis se utilizó una celda dividida por una membrana intercambiadora de cationes de la marca Electrosynthesis modelo R-1010. La celda de trabajo empleada se presenta en la figura 2.

Las muestras resultantes de cada experimento fueron analizadas de acuerdo con los siguientes parámetros: el pH, que fue medido mediante un pH metro Beckman modelo 40, la conductividad, la cual fue medida con un conductímetro Orion modelo 145. La medición de cloruros fue realizada por titulación argentométrica, utilizando AgNO₃ 0.05 M (Fermont) como disolución titulante.

La concentración de 2,4-DCF en las muestras fue evaluada mediante cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo Shimadzu modelo GC-15A; asimismo, se aplicó la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) utilizando una fibra de dimetilsiloxano Supelco modelo 57308. Se efectuó, finalmente, la determinación del carbono orgánico total (COT) mediante la técnica espectrofotométrica descrita por la compañía HACH en los manuales de instrumentos, utilizando el reactor COD y el espectrofotómetro DR/2010, COT, alto intervalo (20-700 mg/L de C).

Discusión de los resultados

a) Estudio voltamperométrico

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos al efectuar las voltamperometrías de barrido lineal (LSV) a diferentes velocidades, al electrodo de Pt/

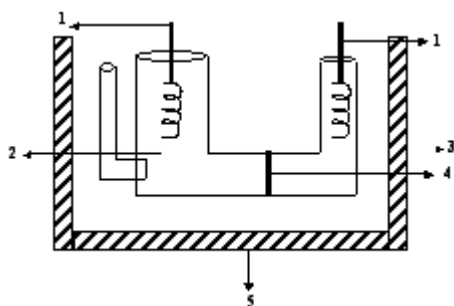


Fig 2. Equipo utilizado para efectuar electrólisis exhaustivas: 1. Espirales de Pt; 2. Ánodo; 3. Cátodo; 4. Membrana intercambiadora de cationes; 5. Ultrasonido.

2,4-DCF. La gráfica indica que el 2,4-DCF sufre un proceso de oxidación en el intervalo de potenciales seleccionado y que a medida que aumenta la velocidad de barrido, la corriente de oxidación correspondiente también se incrementa.

El hecho de que la figura tenga forma sigmoidal es evidencia del efecto del ultrasonido, el cual facilita el transporte de masa y evita que se controle el proceso de transferencia electrónica por la difusión de la especie electroactiva a la superficie electródica.

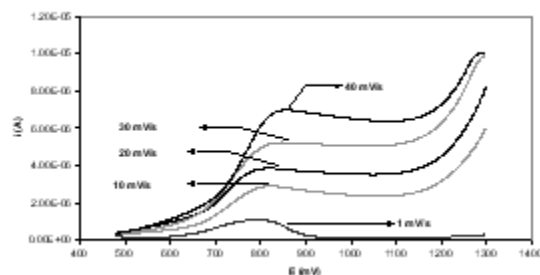


Fig 3. Voltamperogramas lineales para electrodo de Pt/2,4-DCF a diferentes velocidades de barrido; pH = 6 y T = 23°C, promedio de 5 barridos.

La figura 4 presenta las voltamperometrías cíclicas obtenidas a diferentes velocidades de barrido y en presencia de ultrasonido. Como se observa, bajo las condiciones de estudio, el proceso es irreversible ya que no se observa la presencia de ondas de reducción y el aumento de la velocidad de barrido modifica el valor del potencial correspondiente al máximo de corriente.

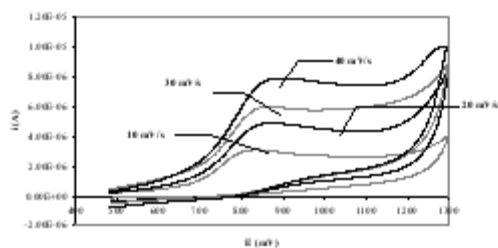


Fig 4. Voltamperogramas cíclicos para electrodo de Pt/2,4-DCF a diferentes velocidades de barrido; pH = 6 y T = 23°C, promedio de cinco barridos.

Por otra parte, el análisis comparativo de las corrientes de oxidación de las LSV, en ausencia y presencia de ultrasonido, evidencia el favorecimiento del proceso por la frecuencia de la onda ultrasónica; así, el valor de la corriente máxima de oxidación es ligeramente superior que la correspondiente al proceso puramente electroquímico. Un hecho adi-

cional es que el potencial de oxidación correspondiente a esta corriente es inferior en el caso del tratamiento sonoelectroquímico, sin que se observara pasivación de la superficie del platino.

Estos resultados avalan la aplicación de la técnica sonoelectroquímica para la degradación oxidativa de estos contaminantes orgánicos, en las condiciones de estudio.

b) *Electrólisis exhaustivas*

Se efectuaron electrólisis exhaustivas asistidas por la frecuencia ultrasónica a diferentes densidades de corriente (80, 75 y 70 mA/cm²), determinando las variables pH, conductividad y cloruros por las técnicas mencionadas anteriormente. Los resultados se muestran en las tablas I, II y III.

En todas las electrólisis efectuadas se observa que el pH va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de reacción y la conductividad va aumentando durante este proceso. Por su parte, los cloruros en disolución aumentan con el tiempo de reacción, lo cual evidencia el avance de la degradación oxidativa del compuesto y el rompimiento del enlace C-Cl de la molécula. (tablas I, II y III; téngase en cuenta que la máxima concentración de cloruros en disolución es de 256 ppm).

Posteriormente, se efectuó el estudio de la degradación por cromatografía de gases. En el caso particular de la electrólisis a 80 mA/cm², se efectuó

Tabla I. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 80 mA/cm²; T=25°C

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	17.15	5.96	0	Incoloro
5	16.00	2.54		Incoloro
10	15.55	2.20		Incoloro
15	15.81	1.97		Incoloro
20	15.26	1.83		Incoloro
25	14.88	1.70		Amarillo pálido
30	16.71	1.59		Amarillo pálido
60	15.33	1.36	97	Amarillo pálido
90	14.33	1.19		Amarillo pálido
120	15.20	0.85	133	Amarillo pálido
150	15.16	0.66		Incoloro
180	14.32	0.73	88	Incoloro
210	16.1	0.54		Incoloro
240	16.16	0.64	106	Incoloro

Tabla II. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 75 mA/cm²; T = 25 °C.

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	16.78	6.02	0	Incoloro
5	15.96	2.55		Incoloro
10	15.39	2.23		Incoloro
15	14.62	2.07		Incoloro
20	14.46	1.91		Amarillo pálido
25	14.24	1.78		Amarillo pálido
30	14.33	1.90		Amarillo pálido
60	14.10	1.64	79	Amarillo pálido
90	13.33	1.04		Amarillo pálido
120	12.32	0.86	115	Amarillo pálido
150	13.72	0.70		Incoloro
180	13.15	0.50	168	Incoloro
210	14.42	0.38		Incoloro
240	13.45	0.31	97	Incoloro

Tabla III. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 70 mA/cm²; T = 25 °C.

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	17.05	6.001	0	Incoloro
5	16.11	2.780		Incoloro
10	15.55	2.829		Incoloro
15	15.05	2.382		Incoloro
20	14.65	2.180		Incoloro
25	14.25	2.138		Incoloro
30	14.12	2.074		Amarillo pálido
60	13.59	1.671	106	Amarillo pálido
90	12.88	1.585		Amarillo pálido
120	12.27	1.268	124	Amarillo pálido
150	12.13	1.043		Amarillo muy claro
180	12.05	1.755	142	Incoloro
210	12.40	1.507		Incoloro
240	12.39	1.557	142	Incoloro

la cromatografía con SPME de las muestras, con el fin de monitorear el grado de degradación con el tiempo de electrólisis a diferentes tiempos de reacción. Los resultados se presentan en la tabla IV. Se observa que, a partir de las dos horas, el compuesto está degradado casi en su totalidad bajo estas condiciones.

Se analizaron, además, las muestras finales correspondientes al resto de las electrólisis exhaustivas;

los resultados se muestran en la tabla V. Se aprecia de igual manera, que el compuesto está degradado casi al 100% a densidades de corriente un poco más bajas.

Tabla IV. Porcentaje de degradación de las muestras analizadas a diferentes tiempos de reacción para la electrólisis a 80 mA/cm².

Tiempo de reacción (min)	% degradación
60	75.73
120	96.12
180	99.77
240	99.80

Tabla V. Porcentajes de degradación de las muestras finales de las electrólisis a diferentes densidades de corriente.

Densidad de Corriente aplicada (mA/cm ²)	% degradación
80	99.80
75	99.80
70	99.53

Debido a esto, y tomando en cuenta el consumo de energía eléctrica, se decidió continuar el estudio a densidades aún menores. En las tablas VI, VII y VIII se muestran los resultados de la aplicación del trata-

Tabla VI. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 30 mA/cm², T = 25°C.

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	9.75	6.058	0	Incoloro
5	9.94	2.999		Incoloro
10	9.82	3.074		Incoloro
15	9.71	2.745		Incoloro
20	9.57	2.321		Incoloro
25	9.77	2.162		Incoloro
30	9.66	2.089		Incoloro
60	8.86	1.720	124	Amarillo pálido
90	9.53	1.517		Café pálido
120	9.78	1.328	147	Café pálido
150	9.43	1.170		Café pálido
180	10.18	1.082	201	Café pálido
210	8.16	0.984		Amarillo pálido
240	9.80	0.895	213	Amarillo pálido

miento sonoelectroquímico a las densidades de corriente de 30, 15 y 5 mA/cm².

Tabla VII. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 15 mA/cm², T = 25°C.

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	6.83	5.954	0	Incoloro
5	7.08	4.110		Incoloro
10	6.89	3.440		Incoloro
15	6.95	3.255		Incoloro
20	6.77	3.123		Incoloro
25	6.80	2.807		Incoloro
30	6.86	2.805		Amarillo pálido
60	7.32	2.380	106	Amarillo pálido
90	8.15	2.167		Rosa pálido
120	8.31	2.010	112	Rosa pálido
150	8.27	1.872		Café pálido
180	8.40	1.761	183	Café pálido
210	8.40	1.699		Café pálido
240	8.35	1.606	201	Café pálido

La determinación del contenido de cloruros en disolución evidencia su incremento con el tiempo de reacción. Cabe mencionar, que la concentración de cloruros obtenida en estas electrólisis es mayor a las obtenidas en electrólisis llevadas a cabo a densidades de corriente mayores. Esta diferencia posiblemente se explique porque a densidades de corriente más elevadas se favorece la formación de Cl₂ gaseoso, como pudo apreciarse por el fuerte olor a esta sustancia en el sistema.

En lo que a coloración se refiere, durante el tiempo de reacción se observan coloraciones muy distintas a las anteriormente mencionadas, las tonalidades van desde amarillos hasta rosas o cafés pálidos, lo cual pudiera explicarse porque los mecanismos de degradación transitan por rutas diferentes.

De la misma forma, los resultados se analizaron mediante cromatografía de gases (GC) con SPME, observándose que el porcentaje de degradación disminuye a medida que la densidad de corriente disminuye. Los resultados se reportan en la tabla IX.

Asimismo, la figura 5 muestra la variación del porcentaje de degradación con respecto a la densidad de corriente aplicada. Se observa que, a densidades mayores que 30 mA/cm², el porcentaje de degradación permanece prácticamente constante. Cabe mencionar, que el porcentaje de degradación

Tabla VIII. Resultados de la electrólisis exhaustiva a 5 mA/cm², T = 25°C.

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	4.05	6.021	0	Incoloro
5	4.46	4.410		Incoloro
10	4.47	4.073		Incoloro
15	4.47	3.867		Incoloro
20	4.47	3.727		Incoloro
25	4.49	3.563		Incoloro
30	4.48	3.470		Incoloro
60	4.51	3.112	76	Incoloro
90	4.59	3.016		Incoloro
120	4.79	2.750	82	Rosa pálido
150	4.48	2.658		Rosa pálido
180	4.41	2.519	106	Rosa pálido
210	4.08	2.452		Rosa pálido
240	4.09	2.371	118	Rosa pálido

Tabla IX. Porcentajes de degradación de las muestras finales de las electrólisis realizadas a diferentes densidades de corriente.

Densidad de Corriente aplicada (mA/cm ²)	% degradación
30	99
15	98
5	85

reportado está calculado con relación al pico cromatográfico del 2,4-DCF, por lo tanto, dichos porcentajes sí indican que el compuesto fenólico clorado ya no está presente en las muestras finales, pero no indica los intermediarios formados durante la aplicación del tratamiento, los cuales son los responsables de los cambios de coloración de la disolución durante el proceso.

El análisis de los resultados de la determinación de COT en las diferentes electrólisis, permitió comprobar si los tratamientos aplicados condujeron o no a la oxidación avanzada del compuesto.

La figura 6 muestra el porcentaje de degradación del 2,4-DCF determinado con respecto al COT presente en las muestras finales. Como se observa, la mejor degradación se obtiene a densidades de corriente más elevadas, y está muy por debajo de lo encontrado por cromatografía, lo cual indica que aún y cuando el 2,4-DCF ya no está presente en las

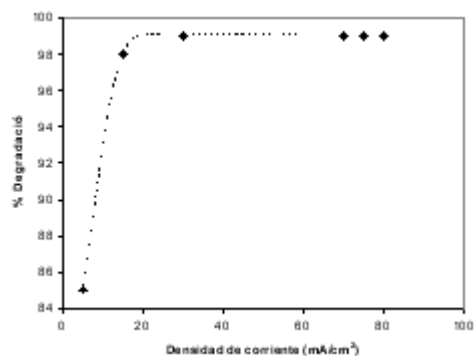


Fig 5. Influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la degradación del 2,4-DCF con ánodo de platino.

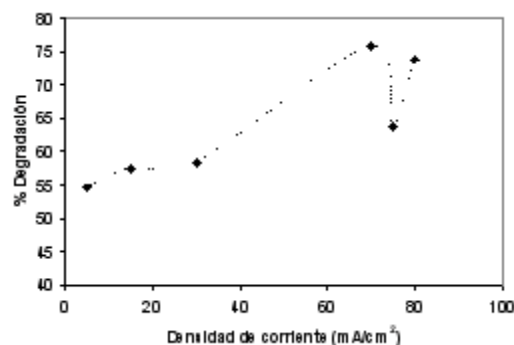


Fig 6. Porcentaje de degradación del 2,4-DCF a partir de mediciones de COT, a diferentes densidades de corriente aplicadas.

muestras, están presentes en el sistema intermedios de naturaleza orgánica. Lo anterior revela que bajo las condiciones de estudio no se ha logrado la oxidación avanzada del derivado fenólico clorado.

Este resultado concuerda con lo observado en los cromatogramas, ya que, en dependencia de las condiciones de las electrólisis, conforme disminuye el área del pico correspondiente al 2,4-DCF, aparecen otros picos a tiempos de retención menores que revelan la formación de compuestos intermedios durante el proceso de degradación anódica.

Es conveniente destacar, que el cálculo de la degradación del compuesto a partir de los valores de COT se basa en que, si la demanda total de carbono orgánico es cero, se puede afirmar que la degradación efectuada condujo a la oxidación avanzada del fenol clorado. Este resultado implicaría la obtención de un cromatograma carente de picos.

Por otra parte, si se obtienen valores diferentes de cero y las muestras presentan cromatogramas con picos a tiempos de retención diferentes del compuesto de interés, se concluye que la degradación de éste es total pero hay intermediarios formados, sin degradar, que están aún presentes en las muestras.

Finalmente, para valores de COT diferentes de cero es posible encontrar cromatogramas con picos correspondientes al del compuesto de interés y de otros intermediarios, lo cual es una evidencia de la degradación parcial de éste. Estas diferentes variantes de resultados se observaron en los análisis de COT y cromatografía de gases durante los tratamientos aplicados.

En investigaciones previas, realizadas también en nuestro equipo de trabajo, se estudió la degradación electroquímica del 2,4-DCF a 80 mA/cm² en ausencia de ultrasonido (23). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla X. La conductividad y los cloruros aumentan conforme lo hace el tiempo de reacción y el pH disminuye. Las muestras finales fueron también analizadas mediante cromatografía de gases con SPME, alcanzándose un porcentaje de degradación del 97.6 %. Comparando estos resultados con la degradación sonoelectroquímica del 2,4-DCF, se puede concluir que la onda ultrasónica favorece satisfactoriamente el proceso de oxidación del compuesto fenólico clorado, debido a que ese mismo porcentaje, pero en presencia de ultrasonido, se alcanza a partir de las dos horas.

Un aspecto no menos importante a favor de esta técnica combinada es la no pasivación de los electrodos por el efecto del ultrasonido, fenómeno que se presenta en el ánodo durante las electrólisis efectuadas en ausencia del tratamiento ultrasónico.

Finalmente, es conveniente señalar que por tratamientos electroquímicos en ausencia de ultrasonido, se ha establecido que los principales intermediarios formados identificados por GC-MS, sobre un ánodo de Pt y después de 24 horas de electrólisis, son benzoquinonas, 4-clorocatecol, los ácidos maleico, succínico, malónico y aniones inorgánicos como Cl⁻, ClO₃⁻ y ClO₄⁻ (24). Dichos intermediarios pueden ser diferentes en dependencia de las condiciones restantes del tratamiento.

Conclusiones

El estudio voltamperométrico, en presencia de ultrasonido efectuado con el 2,4-DCF, revela que dicho compuesto puede oxidarse sonoelectroquímicamente de forma irreversible. Los estudios de voltampero-

Tabla X. Resultados de la electrólisis del 2,4-DCF a 80 mA/cm² en ausencia de ultrasonido, T = 25 °C, Pt (23).

Tiempo (min)	V celda (V)	pH	σ (mS/cm)	Cl ⁻ (ppm)	Color
0	17.2	6.000	96.7	0	Incoloro
5	17.0	2.594	97.65		Incoloro
10	16.92	2.484	97.80		Amarillo tenue
15	16.91	2.356	98.00		Amarillo tenue
20	16.89	2.021	99.14		Amarillo
25	16.88	1.850	98.78		Amarillo
30	16.85	2.043	96.79		Amarillo
60	15.54	1.342	96.13		Amarillo
90	14.25	1.156	97.13		Amarillo
120	13.55	1.059	98.95		Amarillo
150	12.83	0.873	99.30		Amarillo
180	12.50	1.599	99.18		Amarillo
210	12.33	0.648	99.20		Amarillo tenue
240	14.88	0.610	99.34	236	Amarillo tenue

metrías lineales efectuados en ausencia y presencia de ultrasonido, reflejan que el proceso de electrooxidación se ve favorecido en presencia de la onda ultrasónica de 44 kHz de frecuencia.

La observación de las electrólisis exhaustivas efectuadas, durante el tiempo de reacción, evidencia la oxidación del compuesto fenólico clorado. El aumento de cloruros y la conductividad, y la disminución del pH con el tiempo, es la prueba de su degradación oxidativa en estas condiciones.

Los análisis cromatográficos efectuados reflejan que el compuesto fenólico clorado es degradado casi en su totalidad, alcanzándose un porcentaje de degradación superior al 99% para densidades de corriente aplicadas al sistema superiores a 30 mA/cm². Los resultados del análisis de carbono orgánico total permiten concluir que, aunque el 2,4-DCF ha sido degradado casi en su totalidad, todavía se encuentra materia orgánica en las muestras finales debido a los intermediarios formados en el proceso.

Comparando el presente análisis con estudios previos efectuados para el 2,4-DCF, se concluye que con la aplicación del tratamiento sonoelectroquímico se obtienen mejores resultados que cuando sólo se aplica el tratamiento electroquímico para la oxidación del compuesto fenólico clorado. Esto evidencia que la presencia de la onda ultrasónica favorece satisfactoriamente la degradación de dicho compuesto.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, y

que la aplicación de la onda ultrasónica se efectuó a una sola frecuencia, se recomienda continuar la investigación para determinar la frecuencia de dicha onda que conduce a la mayor eficiencia en la degradación sonoelectroquímica del derivado fenólico clorado.

Agradecimientos

Nuestros agradecimientos para PAICYT, por los apoyos brindados para el desarrollo de esta investigación. De igual forma agradecemos al Centro de Diseño y Mantenimiento de Instrumentos (CEDIMI) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, de la UANL, por el apoyo brindado con la instrumentación electrónica.

Resumen

En el presente trabajo se reporta la influencia del ultrasonido sobre la electrooxidación del 2,4-diclorofenol. Se llevaron a cabo electrólisis a diferentes densidades de corriente, utilizando electrodos de platino en presencia de una onda ultrasónica de 44 kHz. La efectividad de los tratamientos aplicados se evaluó por cromatografía de gases con microextracción en fase sólida (SPME) empleando una fibra de dimetilsiloxano y mediante la técnica de carbono orgánico total (COT). La presencia de ultrasonido durante las electrólisis favorece el proceso de oxidación del derivado fenólico clorado al degradarlo casi totalmente en menor tiempo y sin pasivación del electrodo en relación con el tratamiento puramente electroquímico.

Palabras clave: 2,4-Diclorofenol, Sonovoltamperometría, Sonoelectroquímica, Electrooxidación.

Abstract

Ultrasonic influence on the electrooxidation process of 2,4-dichlorophenol is reported in this article. Electrolysis at controlled current densities were carried out using platinum electrodes in presence of a 44 kHz ultrasonic wave. The samples were analyzed by gas chromatography with solid phase microextraction (SPME) using a dimethylsiloxane fiber and by total organic carbon (TOC) technique. Under these conditions a decomposition higher than 99% of the chlorinated phenolic compound without electrode passivation was obtained.

Keywords: 2,4-Dichlorophenol, Sonovoltammetry, Sonoelectrochemistry, Electrooxidation.

Referencias

1. Terashima G., et. al. Electrochemical oxidation of chlorophenols., *Anal. Chem.*, 74, 2002, 895.
2. Ezerskis Z., Jusys Z. Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and chromatography mass spectrometry, *Pure Appl. Chem.*, Vol.73, No.12, 2001, 1929.
3. Comninellis C., Pulgarin C., *J. Appl. Electrochem.* 21, 1991, 703.
4. Comninellis C., Pulgarin C., *J. Appl. Electrochem.* 23, 1993, 108.
5. Ureta-Zañartu M.S., Bustos P., Berrios C., Diez M.C., Mora M.L., Gutiérrez C. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 47, 2002, 2399.
6. Ureta-Zañartu M.S., Yáñez C., Diez M.C., Mora M., Bustos P. Electrooxidación del 4-clorofenol sobre electrodo de oro, XI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Mérida, México, 2000.
7. Gattreall M. Approaches to electrochemical treatment of chlorinated organics, IEC, 1994.
8. Rodgers J.D., Jedral W., Bunce N.J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1998, 676.
9. Petrier, C.; Jiang, Y.; Lamy, M.. Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivates, *Environmental Science and Technology*; Vol. 32, No. 9, May 01, 1998.
10. Colarusso P., Serpone N. *Res. Chem. Intermed.*, 22, 1996, 61.
11. Hoffmann M.R., Hua I., Höchemer M. *Ultrason. Sonochem.*, 1996, S163-S172.
12. Jensen J.N., *Hazard. Ind. Wastes*, 28, 1996, 265.
13. Kumbhat S., Potentialities of power ultrasound in electrochemistry: an overview. *Bull. Electrochem.*, 16 (1), 2000, 29.
14. Ball J.C., Compton R.G. Application of ultrasound to electrochemical measurements and analyses. *Electrochemistry (Tokyo)*, 67(9), 1999, 912.
15. Compton R.G., Eklund J.C., Marken F. Sonoelectrochemical processes. A review. *Electroanalysis* 9(7), 1997, 509.

16. Walton D.J., Phull S.S. Sonoelectrochemistry. *Adv. Sonochem.*, 4 1996, 205.
17. Yegnaraman V., Bharathi S. Sonoelectrochemistry-an emerging area. *Bull. Electrochem.*, 8(2), 1992, 84.
18. De Lima Leite R.H., Cognet P., Wilhelm A.M, Delmas H. Sonoelectrochemical degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water, *Waste treat. Clean Technol., Proc.*, 3, 1999, 2299.
19. 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.
20. Trabelsi, F.; Ait-Lyazidi H.; Ratsimba B.. Oxidation of Phenol in Wastewater by Sonoelectrochemistry, *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 10, 1996, 1857.
21. Saterlay A.J., Foord J.S., Compton R.G. An ultrasonically facilitated boron-doped diamond voltammetric sensor for analysis of the priority pollutant 4-chlorophenol, *Electroanalysis Vol.13*, No.13, 2001, 1065.
22. Lin Jih-Gaw; Ying-Shih, Ma., Oxidation of 2-Chlorophenol in Water by Ultrasound/Fenton Method, *Journal of Environmental Engineering*, February, 2000.
23. Blanco L. M.; Orozco, S.I., XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Querétaro, México, mayo, 2001.
24. Johnson S.K., Houk, L.L., Feng J. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1999, 2638-2644.