



Instituto Politécnico Nacional
***Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas***

***Reducción Electro-catalítica de compuestos
clorados en presencia de Nanopartículas
(bi)-Metálicas.***

TESIS

***Para Obtener el Título de
Ingeniero Químico Industrial***

***Presenta:
Christian Iván Cerezo Hernández***

***Asesor:
Dr. Arturo Manzo Robledo***



México D.F.

2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-130-11

México, D. F., a 26 de septiembre del 2011.

Al C. Pasante:
CHRISTIAN IVÁN CEREZO HERNÁNDEZ
Azcapotzalco Manzana 42 Lote 8
La Florida de Cd. Azteca
Ecatepec de Morelos
Estado de México
C.P. 55120


Boleta: **2003320185** Carrera: **IQI** Generación: **2004-2008**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. Arturo Manzo Robledo**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción, **Tesis Individual** con el título y contenido siguiente:

“Reducción electrocatalítica de compuestos clorados en presencia de Nanopartículas (Bi)-Metálicas”.

Resumen.
Introducción.
I.- Conceptos Generales.
II.- Materiales y Métodos.
III.- Degradación de TCE y PCE vía electroquímica.
IV.- Mecanismo de Reducción de TCE Y PCE.
Conclusiones.
Recomendaciones.
Anexos

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Arturo Manzo Robledo
Presidente de la Academia de Ingeniería de Procesos


Dr. Arturo Manzo Robledo
Profesor Asesor o Director
Ced. Prof. 3162628


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dra. Guadalupe Silva Oliver
Subdirectora Académica



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-130-11

México, D. F., 24 de noviembre de 2011.

Al C. Pasante:
CHRISTIAN IVÁN CEREZO HERNÁNDEZ
PRESENTE

Boleta:
2003320185

Carrera:
IQI

Generación:
2004-2008

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado

“Reducción electrocatalítica de compuestos clorados en presencia de Nanopartículas (Bi)-Metálicas”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Ing. Jesús Lázaro Lucero Guerrero
Presidente

Dr. Arturo Manzo Robledo
Vocal

Ing. María Felipa Sánchez Salmerón
Secretario



AGRADECIMIENTOS

“Bienaventurado el que comienza por educarse antes de dedicarse a perfeccionar a los demás.”

Juan C. Abella

Agradezco a Dios por darme la tenacidad, paciencia y flexibilidad para enfrentar los retos impuestos en mi vida. A mis padres Elvira y Ricardo, por ser los pilares de mi vida en todos los aspectos, brindándome su apoyo incondicional y su fe para terminar este ciclo de mi vida. A Jocelyn por apoyarme en todo mis proyectos y siempre darme ánimos para salir adelante. A mis hermanos Rodolfo, Yonatan y Alejandro, por su apoyo moral durante tantos años. A la familia Ruiz-Camacho, González-Olivares y Toriz-Cortes por adoptarme como otro de sus hijos y siempre aconsejándome para afrontar las adversidades, a mis tíos por su apoyo y ayudarme en mi formación.

Al I.P.N. por proporcionarme mi educación desde nivel medio superior hasta el nivel superior en la E.S.I.Q.I.E. donde concluyo mis estudios de licenciatura. En manera especial agradezco al Dr. Arturo Manzo-Robledo por sus enseñanzas, paciencia y tiempo dedicado para la elaboración del presente manuscrito. Al Dr. Nicolás Alonso-Vante, por su aporte brindado para esta investigación. Al Ing. Jesús Lucero Guerrero y a la M.C. Felipa Sánchez Salmerón por sus comentarios y tiempo para la corrección de esta investigación. A Rocio por su apoyo durante la parte experimental. A la Ing. Claudia Escamilla Montufar, Wong, Israel y Roberto por hacerme más amena mi estancia en el laboratorio.

A mis amigos del CECyT 10, de ESIQIE., UVM. y MLS por brindarme su amistad y apoyo en cada etapa de mi vida.

Gracias a todos.





ÍNDICE

CONTENIDO

LISTA DE IMÁGENES.....	4 -
LISTA DE TABLAS.....	6 -
RESUMEN.....	7 -
ABSTRACT.....	8 -
INTRODUCCIÓN	9 -
CAPITULO 1: GENERALIDADES.....	12 -
1.1.- RESUMEN	12 -
1.2.- PRINCIPALES CONTAMINANTES ORGÁNICOS INSATURADOS CLORADOS: TRICLOROETILENO (TCE) Y TETRACLOROETILENO (PCE).....	12 -
1.3.- EFECTOS TÓXICOS DE LOS VOCs EN SERES VIVOS.....	13 -
1.4.- PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	14 -
1.4.1.- PROPIEDADES FÍSICAS.....	14 -
1.4.2.- PROPIEDADES QUÍMICAS.....	17 -
1.5.- PROBLEMÁTICA DEL TCE Y PCE.....	19 -
1.6.- FUENTES DE TCE Y PCE EN AGUA	21 -
1.7.- MÉTODOS Y ALTERNATIVAS PARA LA ELIMINACIÓN DEL TCE Y PCE ..	22 -
1.8.-NANOPARTÍCULAS	32 -
1.9.- CONCLUSIONES	33 -
CAPITULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	34 -
2.1.- RESUMEN	34 -
2.2.- SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	34 -
2.3.-CELDA ELECTROQUÍMICA.....	35 -
2.4.- VOLTAMETRIA LINEAL	36 -
2.5.- VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	37 -
2.5.- ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO	37 -
2.6.- PREPARACIÓN DEL ELECTRODO	40 -
2.7.- MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	40 -





CAPITULO 3: ELECTRODOS DE GC-MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS; ELECTRO-REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS.- 41 -

 3.1.- RESUMEN- 41 -

 3.2.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS- 41 -

 3.2.1.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS.....- 41 -

 3.3.- MECANISMO PROPUESTO- 64 -

 3.4.- CONCLUSIONES- 69 -

CONCLUSIONES GENERALES- 70 -

PERSPECTIVA- 71 -

REFERENCIA- 72 -





LISTA DE IMÁGENES

CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

Figuras		Pagina
2.1	Esquema del montaje experimental	35
2.2	La velocidad de barrido lineal de potencial (a) y característica i versus E (b)	36
2.3	Comparación de formas de onda de la respuesta cíclica de corriente continua y corriente alterna voltametría cíclica para un sistema reversible.	37
2.4	Electrodo de disco rotatorio	38
2.5	(a) Representación vectorial de velocidades del fluido cerca de un disco rotatorio, (b) Esquema resultante simplifica (o flujos).	39
2.6	(a) Representación vectorial de velocidades del fluido cerca de un disco rotatorio, (b) Esquema resultante simplifica (o flujos).	39

CAPITULO 3 ELECTRODOS DE GC-MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS; ELECTRO-REDUCCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS.

Figuras		Paginas
3.1	Característica $i-E$ para electrodo de Pt sint. 20%/ GC (a), Pt metálico/GC (b) y Pt-Sn 20%/GC (c) en solución de 0.5 M H ₂ SO ₄ . Velocidad de rotación 50 mV/s.	42
3.2	Característica $i-E$ para el electrodo de Pt sint. 20% /GC, en solución de 0.5 M de H ₂ SO ₄ , 10 mM TCE. Velocidad de barrido 5 mV/s.	43
3.3	Característica $i-E$ para el electrodo de Pt sint. 20%/GC, en 0.5 M KOH 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s.	44
3.4	Característica $i-E$ para el electrodo de Pt sint. 20%/GC., en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: perfil i versus RPM.	45
3.5	Característica $i-E$ para el electrodo de Pt sint. 20%/GC, en solución	46





	de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	
3.6	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	47
3.7	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	48
3.8	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Etek 40%/GC en solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	49
3.9	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM PCE a 5 mV/s. velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	50
3.10.	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: perfil <i>i</i> versus RPM.	51
3.11	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: perfil <i>i</i> versus RPM.	52
3.12	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: perfil <i>i</i> versus RPM.	53
3.13	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	54
3.14	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM PCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	55
3.15	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt-Sn 20%, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE. Velocidad de barrido a 5 mV/s. Inseto: Perfil <i>i</i> versus RPM.	56
3.16	Característica <i>i-E</i> para el electrodo de Pt sint. 20%/GC., en solución de 0.5 M KCl (A), y en 10 mM PCE, en solución de 0.5 M KCl (B). Velocidad de barrido 5 mV/s.	57





3.17	Característica <i>i</i> -E para el electrodo de Pd sint. 20% /GC, en solución de 0.5 M de KOH, 10 mM TCE. Velocidad de barrido 5 mV/s.	58
3.18	Representación gráfica de la ecuación (3.1)	60
3.19	Característica <i>i</i> versus $\omega^{(1/2)}$ en presencia de TCE (A), Pt sint. 20%/GC (curva a), Pt Etek 40%/GC (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (curva c), y PCE (B), Pt sint. 20%/GC (curva a), Pt Etek 40%/GC (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (curva c).	62
3.20	Característica <i>i</i> versus $\omega^{(1/2)}$ en presencia de Pt-Sn 20%/GC (A), 1 Mm TCE (curva a), 10 mM TCE (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (B), 1 mM PCE (curva a), 10 TCE (curva a), 10 mM TCE (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (B), 1 mM PCE (curva a), 10 mM PCE (curva b).	63
3.21	Ruta propuesta de la reacción reductiva de cloroetenos y productos intermediarios. Las reacciones 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, y 18 corresponden a las reacciones de hidrogenólisis, mientras que las reacciones 2, 6, 8, y 10 corresponden a una reacción eliminación b reductiva, la reacción 11 procede a través de una reducción eliminación a, y las reacciones 13, 15, 16, y 19 a reacciones de hidrogenación.	68

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 1 GENERALIDADES

Tablas		Paginas
1.1	Niveles máximos permitidos de VOCs en agua potable (mg L ⁻¹)	13
1.2	Propiedades fisicoquímicas del TCE y PCE bajo condiciones normales.	15





RESUMEN

En este estudio preliminar, la reducción electroquímica de TCE y PCE fue llevada a cabo en la interfaz de nanopartículas sintetizadas (Pt sint. 20%, Pt-Sn 20%) y comerciales (Pt Etek 40%). Para tal fin, la técnica de Voltametría Cíclica (CV) acoplada al Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), fue empleada. Procesos farádicos atribuidos a una posible reducción del TCE y PCE fueron observados mayormente en el catalizador bimetalico (Pt-Sn) a pH alcalino en función de la concentración (1, 10 mM) y de la velocidad angular. Estos resultados ponen en evidencia que la reacción de reducción de TCE y PCE está controlada por procesos difusionales y es altamente dependiente de pH y las propiedades intrínsecas del material.

Palabras Clave: Electroquímica, Reducción de TCE y PCE, Nanopartículas, Reacción de Evolución de Hidrogeno.





ABSTRACT

In this preliminary study, the electrochemical reduction of TCE and PCE was carried out at the interface of synthesized nanoparticles (Pt, 20%, 20% Pt-Sn) and commercial (40% Pt Etek). For such an approach, cyclic voltammetry (CV) technique coupled to the rotating disk electrode (RDE) was employed. Faradic processes attributed to a possible reduction of TCE and PCE were mostly observed at the bimetallic catalyst (Pt-Sn) in alkaline conditions, as a function of concentration (1, 10 mM) and angular velocity. These results demonstrated that the reduction reaction of TCE and PCE is major controlled by diffusional processes, and highly depends on pH and electrode nature.

Keywords: Electrochemistry, Reduction of TCE and PCE, Nanoparticles, hydrogen evolution reaction.





INTRODUCCIÓN

El uso de hidrocarburos clorados como solventes es bastante común en numerosas actividades industriales. Actualmente, las industrias que los producen y aquellas que utilizan estos compuestos dentro de sus procesos, no realizan un adecuado manejo y disposición final de sus residuos, por lo que es frecuente encontrar estos compuestos contaminantes en el ambiente. Las principales fuentes de contaminación por estos compuestos ocurren por fugas, derrames y la inadecuada disposición de éstos en la superficie del agua o suelo. El principal problema que presentan los compuestos clorados, al considerar su ciclo de vida es la baja degradabilidad, la persistencia, acumulación en el ambiente y baja solubilidad en el agua. Algunos de los compuestos organoclorados se caracterizan por ser inmiscibles, es decir, su solubilidad en el agua es baja y además se caracterizan por ser más densos por lo que se los denomina Líquidos Densos en Fase no Acuosa (LDFNA). Este es el caso de solventes clorados como el tricloroetileno (TCE) y el percloroetileno (PCE). En ocasiones cuando ocurre un derrame se forman piscinas por irregularidades del terreno, estos compuestos pueden penetrar la zona sub-superficial del suelo y migrar hacia los sistemas de agua subterránea; consecuentemente se los puede encontrar en concentraciones de 0.6 mg/L a 7.7 mg/L en muestreos realizados en acuíferos cerca de plantas de producción o cerca de industrias que los utilizan en sus procesos. Estos valores sobrepasan los límites máximos permisibles en acuíferos. Debido a éstas razones, éstos compuestos han sido objeto de numerosos estudios con el fin de encontrar una manera costo-eficiente de degradarlos en compuestos menos tóxicos y menos persistentes en el ambiente.

Entre los compuestos organoclorados que se encuentran con mayor frecuencia contaminando el ambiente es relevante mencionar al tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno (TCE) y el tetracloroetileno (PCE). Este estudio se enfoca en el TCE y PCE, los cuales son utilizados principalmente en la industria del lavado en seco, como desengrasante en la industria mecánica, y como químico intermedio en la síntesis de hidrofluorocarbonos (HFC's). En el caso del lavado en seco el PCE ha sido





utilizado en esta industria por más de 70 años desde que reemplazó a los productos derivados del petróleo que se utilizaban como disolventes, debido al elevado grado de inflamabilidad que éstos presentaban. La industria del lavado en seco vierte desechos sólidos, lodos y agua contaminada con TCE y PCE directamente al sistema de alcantarillado.

La Electro-Catálisis es un método original que permite modificar e incrementar la velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas que no sufren cambios. La catálisis puede resultar de aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema de estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este concepto se extendió a los sistemas que comportan una interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis. Así este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador)/solución electrolítica (E/E). Esto demuestra claramente que la electroquímica es un componente importante en la tecnología de muchas industrias. En especial, cabe mencionar el papel que desempeña la electroquímica en el desarrollo de nuevos materiales y la explotación de diferentes recursos químicos con el fin de proveer sistemas de alta densidad de energía.

Las nanopartículas se define como partículas con una dimensión inferior a los 100 nm, una de sus principales características es el hecho de que la mayoría de los átomos se encuentran en la superficie de intercambio, provocando reacciones que favorecen a la reducción de compuestos orgánicos como TCE, PCE y varios dicloroetilenos hasta eteno, y en el caso ideal hasta etano.

En el capítulo 1, se describe las generalidades de TCE y PCE, la problemática, las diferentes técnicas y el uso de las nanopartículas para su reducción de las soluciones acuosas. El capítulo 2, explica la técnica de análisis electroquímico para la reducción de





los compuestos clorados con la metodología de la Voltametría Cíclica (CV) acoplada a la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), los detalles de las medidas electroquímicas y el depósito de materiales nanoestructurados en el sustrato. Por último en el capítulo 3 se analizan y describen los resultados obtenidos con los electrodos sintetizados (Pt-Sn 20%, Pt Sint. 20%) y comerciales (Pt Etek 40%) depositados en Carbón vítreo (GC). Se realizaron estudios a diferentes concentraciones de TCE y PCE para determinar el material más adecuado en el proceso de reducción.





CAPITULO 1

CAPITULO 1: GENERALIDADES

1.1.- RESUMEN

La contaminación de los ecosistemas acuáticos se define como la introducción de ciertas sustancias que alcanzan un nivel de concentración regularmente alta, que ocasionan efectos adversos en las fuentes de agua, como es el caso del Tricloroetileno (TCE) y el Tetracloroetileno (PCE) que son agentes cancerígenos. Se han formulado diversos métodos para disminuir los daños; entre los que se encuentran la ozonización, métodos biológicos, catálisis y métodos electroquímicos. Este tipo de polución debe ser eliminada a un costo energético razonable, para que pueda ser empleado a nivel industrial. La complejidad de la degradación de estos contaminantes es discutida.

1.2.- PRINCIPALES CONTAMINANTES ORGÁNICOS INSATURADOS CLORADOS: TRICLOROETILENO (TCE) Y TETRACLOROETILENO (PCE).

Los compuestos clorados (COC) son usados comúnmente en productos de consumo doméstico. Los COC también pueden liberar compuestos orgánicos mientras se usan y en menor grado, cuando están almacenados.

Los compuestos volátiles conocidos como VOCs *Volatile Organic Compounds* [1] son producidos en grandes cantidades y son frecuentemente vistos como contaminantes orgánicos del aire. Sin embargo cuando llueve, éstos precipitan sobre el suelo para después filtrarse hacia las aguas subterráneas. Debido a su volatilidad, su concentración en el agua superficial es menor. Sin embargo, la contaminación del agua con estos compuestos es frecuente. Los contaminantes de agua más comunes son tricloroetileno (TCE) (solvente de detergentes en la industria de metales y aditivo en productos de limpieza domésticos); tetracloroetileno (PCE) (solvente en el secado-limpieza); tetracloruro de carbono (usado en la producción de refrigerantes fluorcarbonados y solventes); cloruro de vinilo (CV) (usando en la manufactura de



plásticos y resinas polivinílicas cloradas); entre otros. En la tabla 1.1 se muestran los niveles máximos permitidos para algunos VOCs en agua potable dados por la EPA [2].

Tabla 1.1 Niveles máximos permitidos de VOCs en agua potable (mg L⁻¹)

BENCENO	0.005
1, 2-DICLOROPROPANO	0.005
TETRACLORURO DE CARBONO	0.005
ETILBENCENO	0.7
p-DICLOROBENCENO	0.075
MONOCLOROBENCENO	0.1
o-DICLOROBENCENO	0.6
TETRACLOROETILENO	0.005
TRICLOROETILENO	0.005
1, 1-DICLOROETILENO	0.007

1.3.- EFECTOS TÓXICOS DE LOS VOCs EN SERES VIVOS

La capacidad de un químico para causar efectos en la salud varía gradualmente de aquellos que son altamente tóxicos de aquellos que no se conocen sus efectos. Como otros contaminantes, el grado y naturaleza del efecto en la salud dependerán de muchos factores, incluyendo nivel y tiempo de exposición. Irritación en los ojos y vías respiratorias, dolores de cabeza, mareos, desordenes visuales y deterioro de la memoria, son algunos de los síntomas que las personas expuestas a químicos orgánicos han experimentado. Algunos compuestos orgánicos provocan cáncer en los animales; algunos son altamente sospechosos de causa de cáncer en seres humanos.

Por sí solo, el TCE no es cancerígeno, pero se convierte en un peligro para la salud humana después de ser procesado en el hígado. La descomposición en el hígado no es la única forma por la cual el TCE se pueda convertir en un producto dañino. La dehalogenación reductiva del TCE a través de mecanismos naturales o inducidos pueden resultar en una producción de cloruro de vinilo (CV), que en contraste con el TCE, es un cancerígeno fuerte [3].

1.4.- PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

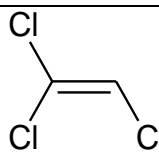
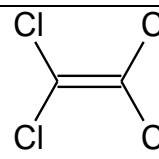
1.4.1.- PROPIEDADES FÍSICAS

Las tecnologías de remediación factibles para el medio contaminado con TCE y PCE deben tomar en cuenta las propiedades físicas y químicas (coeficiente de distribución, reactividad, solubilidad, etc.). Estas propiedades son responsables directas del comportamiento y transporte en el medio ambiente. Las propiedades físicas y químicas del TCE y PCE son presentadas en la tabla 1.2

1.4.1.1.- DENSIDAD

El TCE es más pesado que el agua, por lo tanto, un derrame de magnitud suficiente probablemente se mueva en forma descendente a través del subsuelo hasta condiciones de permeabilidad más baja impidiendo su progreso. Como resultado la formación de “estancamientos” de una fase líquida no acuosa densa (FLNAD) en el acuífero más una secuela de saturación residual sobre la ruta descendente, se lleva a cabo. Implícito en esta declaración está el hecho de que la saturación residual también servirá como fuente de contaminación y área de migración para los COC dentro del acuífero. Existe una dificultad inherente asociada con la localización de los FLNAD y su subsecuente remoción usando sistemas de bombeo y un régimen de tratamiento. Una diferencia en la densidad de alrededor del 1% arriba o abajo con respecto a la del agua influye significativamente en el movimiento de los contaminantes en zonas saturadas e insaturadas [4]. Esto significa que las diferencias de densidades menores a 1% no influyen en el movimiento de los contaminantes. Esta diferencia de densidades puede inclusive ser aparente a bajas concentraciones de soluto. En ciertas zonas en agua subterránea se determinó que, aunque existía benceno, tolueno y otros VOCs con una gravedad específica relativamente baja, éstos no migraban a las profundidades del subsuelo donde se encuentran los mantos de suministro de agua municipal [5].

TABLA 1.2 Propiedades fisicoquímicas del TCE y PCE bajo condiciones normales.

Propiedades	TCE	PCE
Peso molecular	131.4	165.85
Densidad (mg L ⁻¹)	1.46	1.6311
Solubilidad (mg L ⁻¹)	1000	1
Constante de Henry (atm·m ³ ·mol ⁻¹)	0.00892	0.0018
Punto de ebullición (°C)	86.7	121
Coefficiente de partición (K _α)	2.42	3.40
Estructura química		

Este es un contraste con lo que podría pasar si la fuente estuviese contaminada con alifáticos clorados, incluyendo TCE y PCE. Las áreas que contienen TCE y PCE (insoluble) pueden servir como fuentes para esparcir la contaminación. La fase acuosa de TCE es esparcida a través del acuífero por dispersión. Como resultado, fuentes pequeñas pueden servir para contaminar largas porciones de un acuífero a niveles que exceden los estándares para agua potable. Por ejemplo, se determinó [6], que 8 kg de la fase no acuosa de TCE contaminó 12.6×10^6 galones de agua a una concentración promedio de 176 ppb.

1.4.1.2.- SOLUBILIDAD EN EL AGUA

El límite de solubilidad en agua del TCE es de 1000 mg L⁻¹, la concentración máxima de TCE que puede estar en solución acuosa a 20 °C (1 mg L⁻¹ para el PCE). La solubilidad en agua de un compuesto tiene una relación directa sobre el coeficiente de distribución y el grado de biodegradación de un compuesto particular. Los compuestos que son relativamente insolubles no están disponibles para que sean transportadas a través de una membrana bacteriológica. En consecuencia, su biodegradación es más difícil.



1.4.1.3.- COEFICIENTE DE PARTICIÓN

La cantidad de sorción sobre una base de carbón unitaria (K_d), es un valor que puede ser determinado a partir de otras propiedades químicas de los compuestos tales como solubilidad y coeficientes de partición. El valor de K_d para el TCE se traduce en un pequeño retraso según el suelo o materiales orgánicos dentro de los acuíferos. Cuando el movimiento es muy lento, las tecnologías de tratamiento de bombeo parecen alternativas atractivas para remediar el problema. En una investigación [7], en campo y de laboratorio se determinó el factor de retraso de 2.0 aproximadamente, que concuerda con el obtenido por Wilson J.T. [8] y cae dentro del intervalo de 1-10 dado por Mackay D.M. [9] para acuíferos de arena y grava con bajo contenido orgánico. El coeficiente de separación medido, de cualquier manera, puede ser considerablemente más alto que los valores calculados. A cantidades más bajas, Johnson R.L. [10] encontró que a concentraciones de equilibrio de aproximadamente 1 ppm, el coeficiente de separación (o partición) del TCE fue significativamente más alto que los valores calculados. Dilling W.L. [11,12] observando el mismo efecto teóricamente encontró que los valores tan elevados eran debido a interacciones y propiedades del suelo. Si el factor de atraso se considera 2.0, el TCE puede moverse más lentamente que el agua a través del suelo con bajo contenido de carbón orgánico. Por otro lado, cuando la cantidad de carbón orgánico es muy alta, la velocidad con que se mueve el TCE disminuye.

1.4.1.4.- CONSTANTE DE HENRY

La ley de Henry establece que la cantidad de un gas que se disuelve en una cantidad dada de líquido a temperaturas y presión constante, es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la solución. Como resultado, la constante de Henry describe la tendencia relativa de un compuesto a volatizar del líquido al aire [13]. La constante de Henry para el TCE es de $0.00892 \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, la cual es suficientemente alta. Cuando se combina con su baja solubilidad en agua y su alta presión de vapor, la transferencia de este compuesto hacia la atmósfera se vuelve muy eficiente.





1.4.2.- PROPIEDADES QUÍMICAS

La estructura del TCE le otorga reactividad química. Los tres átomos de cloro unidos al doble enlace carbono-carbono hacen al TCE un compuesto altamente oxidable. Moléculas oxidables fácilmente aceptan electrones (reducción) bajo condiciones apropiadas, pero resisten oxidación adicional. Como resultado, la reactividad química del TCE es más grande bajo atmósferas reductoras, condiciones que favorecen la transferencia de electrones hacia TCE. Debido a su tamaño, los tres átomos de cloro alrededor del doble enlace son responsables del efecto producido. Esto disminuye la velocidad a la cual los grupos nucleofílicos grandes pueden acercarse o reaccionar con la doble ligadura carbono-carbono. Debido a su naturaleza química, el TCE puede (bajo condiciones apropiadas) sufrir un número de transformaciones no biológicas, o transferencias de interfaces [13]. La facilidad con la cual cualquier químico puede sufrir tales reacciones es un indicador importante de qué tan susceptible se comporta para un proceso de remediación no biológico.

1.4.2.1.- OXIDACIÓN

Los compuestos químicos altamente oxidables como el TCE (o PCE) tienen un potencial de reducción alto y son por eso resistentes a la oxidación adicional. Esta es la razón de que la degradación biológica aerobia de TCE se pensó en algún momento ilógica. De cualquier manera es posible oxidar el TCE usando químicos tales como ferrato de potasio (K_2FeO_4). Delucca S.J. [14] determinó en experimentos de laboratorio que 30 ppm de ferrato de potasio complementarían la oxidación del TCE en menos de 50 min. a 23 °C y pH de 8.3. Pero estos experimentos se llevaron a cabo usando agua que había sido destilada dos veces, deionizada y pasada a través de columnas de resina. Estos pasos de purificación removieron efectivamente las especies orgánicas que podrían haber inhibido la oxidación del TCE a través del proceso de reacciones competitivas. La presencia de otros solutos con estados de oxidación más bajos o más sitios electrofílicos accesibles podrían efectivamente bajar más la concentración de radicales, primero por reacción, entonces dejar menos radicales para combinarse con el TCE.



1.4.2.2.-REDUCCIÓN

Los compuestos como el TCE también son susceptibles de reducción. Mientras que los metales de transición pueden jugar un papel en las reducciones abióticas, la mayoría de los componentes reductores pueden ser electrones o productos reductores equivalentes producidos por las reacciones biológicas o hidrogeno molecular [15]. La reducción del TCE puede ser posible con cualquier compuesto orgánico que tenga un potencial de oxidación lo suficientemente bajo para una mejor eficiencia en la transferencia de hidrogeno bajo condiciones ambientales.

1.4.2.3.-DEHALOHIDROLISIS

La dehalohidrolisis natural del TCE (o de PCE), con la subsecuente producción de un alcohol, es posible. Las vidas medias de tales reacciones están en el orden de días o siglos [16]. La dehalohidrolisis se lleva a cabo en dos etapas, hidrolisis en fase acuosa o sustitución nucleofílica y reacción de eliminación de carbonos insaturados (ligaduras de eteno). La remoción de un átomo de cloro de un carbón coincide con la remoción de un átomo de hidrogeno del carbón adyacente. Dado el número de sistemas acuíferos contaminados con VOCs, la dehalohidrolisis no se considera un mecanismo de reacción significativo.

El paso determinante en el ataque nucleofílico es la reacción del ion hidroxilo con la doble ligadura. La velocidad de la sustitución nucleofílica molecular o bimolecular depende de:

1. Estructura del carbón que sostiene al grupo “funcional” (orden general de reactividad en reacciones bimoleculares metilo primario > secundario > terciario),
2. Concentración y reactividad del grupo “saliente”,
3. Naturaleza del grupo “saliente” (I > Br > Cl > F)
4. Naturaleza y polaridad del solvente (concentración de iones bicarbonato)
5. La concentración del radical (en el caso de las reacciones del tipo sustitución nucleofílica).



Como la sustitución nucleofílica ocurre, los productos de la oxidación de TCE o PCE serán cada vez más resistentes al reemplazo nucleofílico. En consecuencia, estos productos siguen siendo dañinos para el medio ambiente.

1.5.- PROBLEMÁTICA DEL TCE Y PCE

El tricloroetileno (TCE) y el tetracloroetileno (PCE) son sustancias cancerígenas que provoca daños tanto a los seres humanos, fauna silvestre y vegetal, esta es una de las causas principales para su reducción. Se encuentran en aguas subterráneas anaerobias. Etenos clorados suelen ser liberados al subsuelo como líquidos en fase no acuosa (NAPL). Su eliminación es de manera muy lenta con las tecnologías tradicionales [17,18,19].

Las tecnologías convencionales de remediación in situ a menudo sufren de limitaciones de transferencia de masa de la NAPL a la fase de disolución. La ruta de degradación más común es la de cloración reductiva a cloruro de vinilo (CV), y finalmente a eteno [20,21]. La eliminación de microcontaminantes orgánicos de las aguas industriales y naturales para cumplir con las normas reguladoras es una necesidad urgente de protección del medio ambiente. Debido a su uso generalizado y la posterior eliminación, el tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (PCE) se encuentran comúnmente en sitios de desechos peligrosos de eliminación, sobre todo en las zonas urbanas industriales [22]. Estos compuestos son persistentes en la naturaleza y pueden generar productos intermedios tóxicos y cancerígenos.

La directiva 1999/13/CE (Directiva sobre emisiones de solventes) requiere que los Estados miembros pongan en práctica los controles sobre las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, incluyendo PCE y TCE. Además, bajo PROY-NMX-AA-003-SCFI-2006 “Aguas Residuales, Municipales e Industriales – Muestreo” en esta norma se especifica que éstos compuestos se sitúan entre los contaminantes más peligrosos y para cada uno de ellos un límite máximo de 10 µg / l ha sido establecido para las aguas naturales [23,24]. Sitios contaminados con tricloroetileno (TCE) fue identificado en al menos un 60% y el tetracloroetileno (PCE) en el 54% de las localidades las cuales fueron analizadas [25]. Estos compuestos son considerados como



los contaminantes orgánicos persistentes (COP). Es decir, una vez que han sido liberados al medio ambiente pueden permanecer en el subsuelo durante años, causando un problema de contaminación a largo plazo. Incluso hoy, cuando un considerable esfuerzo se dedica a la prevención, los efectos combinados de los derrames, largos tiempos de persistencia, y las bajas concentraciones necesarias para la contaminación constituyen una amenaza para la calidad de las aguas subterráneas en muchos lugares [26,27]. Por lo tanto, mucho esfuerzo se dedica a desarrollar técnicas de recuperación mediante procesos biológicos, físicos y/o químicos para eliminar estos compuestos, por lo general mediante la transformación en compuestos más degradable o menos tóxicos [28,29].

La atenuación natural de PCE y TCE en los cuerpos de agua se espera que ocurra principalmente como resultado de los procesos físicos de dispersión y dilución y en segundo lugar como resultado de la bioquímica de los procesos de cloración. Una reducción posterior, a través de varios pasos, puede dar lugar a un producto final inocuo: eteno. Sin embargo, estas transformaciones son lentas y difíciles [30], y ésta es una de las razones por las que el PCE y TCE menudo se encuentran juntos en las aguas subterráneas: el TCE de la reducción - cloración del PCE.

En la actualidad existen muchas técnicas que nos permiten entender los mecanismos de reacción para la reducción del TCE y PCE, principalmente en medio acuoso, en un reactor batch y catalizadores nanoestructurados [31], catálisis [32,33], biológicos [34], microbiológicos [35], electrocatalisis [36], radioactividad [37] y electroquímicos [38,39,40]. Varias técnicas han resultado factibles pero económicamente no es costeable. Por tal motivo en la investigación se centra en encontrar técnicas y/o catalizador entre los que destacan Fierro-Níquel (Fe-Ni) [31,38], Paladio-Cobalto (Pd-Co) [36], Fierro-Paladio (Fe-Pd) [39], Acido Húmico [40], Platino-Titanio (Pt-Ti) [41], Vanadio- Aluminio (V-Al) [41], Paladio Catalítico (Pd/C) [42,43], Metanol-Agua (MeOH) [42], Paladio (Pd) [44,45], Platino-Tiosulfato (Pt-TiO₂) [46], Paladio-Rutenio (Pd-Ru) [47], Platino Catalítico (Pt/C) [48] y Platino-Estaño (Pt-Sn) [49,50,51], en donde se han utilizado para esta investigación Paladio sintetizado al 20% (Pd sint. 20%), Platino sintetizado al 20% (Pt sint. 20%), Platino comercial (Pt Etek al



40%) y Platino-Estaño al 20% (Pt-Sn al 20%) para analizar la degradación tanto del TCE y PCE. El objetivo principal es reducir los compuestos antes mencionados según la reacción general: $C_2Cl_4 \rightarrow HCCl_3 \rightarrow C_2H_6$. En la reducción de estos dos compuestos el intermediario Cloro (Cl), forma ácido clorhídrico (HCl) [52,53] el cual puede ser separado para utilizarlo posteriormente.

1.6.- FUENTES DE TCE Y PCE EN AGUA

El TCE y PCE son compuestos orgánicos alifáticos los cuales, debido a sus propiedades únicas y efectos solventes, han sido usados ampliamente como ingrediente en soluciones industriales de limpieza y como un agente desengrasante. El Tricloroetileno (TCE), percloroetileno o tetracloroetileno (PCE) y tricloroetano (TCA) son los compuestos orgánicos volátiles que con mayor frecuencia se encuentran en aguas subterráneas [54]. Aproximadamente el 20% de las muestras de pozos estudiadas contenían TCE y/o VOCs arriba de la detención límite de ppb [55]. Niveles detectables de al menos uno de los 18 VOCs incluyendo el TCE, fueron reportados en 15.9% de 63 zonas monitoreadas [56]. Además, TCE y PCE son compuestos que se encuentran en aguas residuales [57] de industrias que incluyen refinerías de petróleo, vulcanización, producción de pesticidas, agricultura, etc.

Se ha estimado que alrededor del 60% del TCE producido se pierde hacia la atmosfera, con una descarga en cuerpos acuáticos sin control [58], esto se extiende también a mantos acuíferos. Dada la alta variedad de uso del TCE como solvente, éste tipo de distribución no es de sorprender.

Debido a su densidad y baja K_{α} , el TCE a la larga se moverá descendentemente en la zona saturada hasta que alcance una barrera impermeable. Tal cosa sucede cuando el derramamiento de TCE es de magnitud suficiente o de bastante profundidad en la zona para que la volatilización sea limitada.

El TCE puede ser absorbido en el suelo, entrar a la fase gas o existir como una fase líquida acuosa. Es por lo tanto probable que movimientos ascendentes o descendentes de TCE puedan ocurrir en cada una de estas tres fases, de esta manera se incrementa el alcance de la dispersión original en las zonas saturadas. Como la



permeabilidad es una función tanto del líquido como del medio, el movimiento vertical del TCE a través de un acuífero está determinado por las propiedades geológicas del material con que está hecho, por ejemplo, tamaño granular de la arena. El TCE tenderá a diluirse esparciéndose por todas partes del acuífero.

1.7.- MÉTODOS Y ALTERNATIVAS PARA LA ELIMINACIÓN DEL TCE Y PCE

Tratamientos para sistemas de aguas residuales o municipales tales como la coagulación, sedimentación, precipitación, filtración y cloración se han encontrado no efectivas para disminuir la concentración de TCE y PCE a niveles no peligrosos [59]. Otros métodos son requeridos para la eliminación de estos contaminantes si tal agua se usará para el consumo humano.

a) *AIREACIÓN Y ADSORCIÓN EN CARBONO ACTIVADO*

AIREACIÓN

La aireación es una tecnología aplicable a la remoción de agua contaminada con TCE y PCE. Una corriente constante de aire es usada para mover al TCE de la solución, tomando ventaja de la baja constante de Henry y la solubilidad en agua. Un gran número de experimentos a escala piloto e industrial han demostrado que ésta alternativa es efectiva para su remoción. Sin embargo, éste proceso sólo cambia el compuesto a otro medio, por este motivo nuevas regulaciones han salido a la luz recomendado una adsorción en carbón activado de los gases a la salida de la aireación. La aireación típica está diseñada para permitir el acceso de grandes volúmenes de aire a través del agua contaminada. Esto tiene efecto en las condiciones que favorecen la volatilización del VOC. Esta aplicación usualmente se limita cuando la concentración del TCE (ó PCE) cae por debajo de un nivel crítico en donde los volúmenes de aire son más grandes que la logística posible para continuar inyectando aire.

AIREACIÓN Y CARBÓN ACTIVADO

Este sistema de tratamiento es efectivo porque incluye los efectos de ambas tecnologías. En el caso de aireación, la concentración residual de TCE en el efluente

tratado puede estar arriba de las normas establecidas en el área local o regional. De este modo es necesario un tratamiento alternativo de este efluente antes de ser desechado o usado para el consumo humano. Limitaciones asociadas con la adsorción con carbón activado granular (GAC) son:

1. El GAC puede desactivarse debido a un uso excesivo por lo que es necesario cambiarlo por otro de forma que se obtengan nuevamente los resultados deseados. La adsorción de TCE en GAC basada en una concentración de equilibrio de 1ppm a pH neutro y 20°C es 28 mg g⁻¹ [60].
2. Niveles altos de carbón orgánico disuelto (COD) y otros contaminantes pueden competir con el TCE reduciendo la cantidad de sitios activos. Una concentración de 10 ppm de materia orgánica natural de río ha mostrado disminuir la adsorción del TCE hasta un 70%.

b) PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

Los procesos de oxidación avanzada posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos de efluentes industriales (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc) urbanas o simplemente aguas superficiales o subterráneas contaminadas. Los POA pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo de elevado potencial de oxidación. Son procesos de oxidación avanzada, capaces de generar el radical hidroxilo, las combinaciones entre la radiación UV y el ozono o peróxido de hidrogeno o bien la de estos dos últimos oxidantes por citar algunos de los utilizados en el tratamiento de aguas.

Las características más positivas del POA pueden resumirse en las siguientes [61]:

1. La capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.
2. Reactividad con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante pues el tratamiento secundario y los tratamientos químicos convencionales no consiguen una adecuada degradación de ciertos

contaminantes. Especialmente, si se trata de compuestos de elevado peso molecular poco biodegradable o se quiere evitar la presencia de subproductos potenciales tóxicos como compuestos organoclorados.

c) OXIDACIÓN CON OZONO

Los procesos estudiados, referidos a la oxidación avanzada, involucran la generación de radicales hidroxilo (OH), un intermediario muy activo que generalmente tiene mayor poder oxidativo que el ozono [62]. La oxidación del TCE y PCE con diferentes dosis de ozono u ozono más peróxido de hidrogeno fue estudiada en laboratorio.

d) OXIDACIÓN CON EL SISTEMA O₃-H₂O₂

El estudio a nivel laboratorio mostro que el peróxido de hidrogeno acelera la oxidación del TCE y PCE con ozono [63]. Con una dosis de peróxido-ozono > 0.7 (w/w) el proceso de oxidación se ve limitado por la transferencia de masa. Altos niveles de ion bicarbonato en el agua disminuyen significativamente la eficiencia de la remoción de TCE y PCE para el sistema ozono-peróxido. La teoría de penetración de transferencia de masa predice mejoramientos en la difusión de masa para un gas soluble desde la fase gas a la fase liquida cuando el gas soluble reacciona en la fase liquida [64,65]. Estos experimentos se realizaron para hallar el grado de mejoría en la transferencia de ozono en presencia de peróxido de hidrogeno en la fase liquida. La eficiencia en la transferencia fue determinada en campo con y sin el mezclador encendido y con un tiempo de contacto nominal.

e) FOTOCATÁLISIS

Se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Durante el proceso fotocatalítico, tal como se explica más adelante, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocátalisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos y a la reducción de otros compuestos orgánicos [32]. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de un par electrón en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con energía $h\nu$, que iguala o

supera la energía del salto de banda del semiconductor, E_g , incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- , de la banda de valencia hacia la banda de conducción, generándose un h^+ , en la banda de valencia. La energía de banda se define como la diferencia energética de la banda de valencia y la banda de conducción de un fotocatalizador. En foto-electrocatalisis, la polarización (oxidación o reducción) es controlada por medios electroquímicos [66]

f) BIOLÓGICO.

Lodos biológicos y melaza de caña, desechos del tratamiento de aguas residuales domésticas y la industria del azúcar, tienen características interesantes para ser usados en bioremediación:

1. Son ricos en carbono, una fuente de energía fundamental para la biodegradación.
2. Tienen el potencial para exhibir la biodisponibilidad de carbono suficiente para dechloración reductiva.
3. Son relativamente económicos.

En condiciones metanogénicas, una porción de los electrones serán transferidos a PCE y activar el proceso de dechloración reductiva, resultando en la formación de intermediarios posteriores [34]. El elemento biológico es instalado en sentido perpendicular a la dirección del flujo del agua subterránea. Compuestos orgánicos solubles liberados de este elemento mejora la dechloración reductiva de PCE. El sistema propuesto tiene las siguientes ventajas:

1. Se trata de una tecnología ambientalmente aceptable, ya que se instala in situ, y por lo tanto, recuperación de aguas subterráneas se lleva a cabo en el acuífero, evitando la extracción de agua subterránea, re-inyección, o el transporte;
2. El elemento activo se utiliza para el tratamiento de contaminantes disueltos, que se pueden aplicar a las distintas formaciones del subsuelo, y adiciones de melaza o lodos.

g) MICROBIOLÓGICOS.

Este tratamiento disminuye los compuestos clorados del agua contaminada. Para la preparación de un microcosmos, 8 g de suelo fueron colocados en tubos Falcon (50 ml) y 200 L de una solución acuosa de TCE se añadió de inmediato. Los tubos se cierran con tapones de teflón. Las concentraciones de TCE utilizado en el microcosmos preliminares fueron 0 ppm (agua esterilizada DI solamente), 1 ppb, 100 ppb, 10 ppm y 25 ppm (todas las concentraciones de $\pm 10\%$). Las concentraciones de TCE para el segundo conjunto de microcosmos fueron de 0,1 ppm, 1 ppm y 10 ppm (debido a los resultados del primer set). De los sitios contaminados, el ADN fue extraído directamente de 3 g de suelo de la Rouen (Francia) un sitio y 8 g de suelo de la Rouen (Francia) 2 sitios. Todos los microcosmos fueron creados por triplicado. Todos los análisis químicos fueron realizados por un laboratorio acreditado para análisis ambiental comercial (Wessling SA, St. Priest, Francia). El TCE se extrajo del suelo con 1 ml de metanol (por cada 8 g de suelo) y el metanol se inyecta en un cromatógrafo de gases / espectrómetro de masas (Agilent) [35].

h) ADSORCIÓN

Este sistema es efectivo porque provoca una degradación del TCE y PCE. Aproximadamente 0,1 g de fibras de carbón activado (ACF) de la muestra se pesó con precisión y se carga en una columna de adsorción de acero inoxidable. En primer lugar, el gas portador que contiene una concentración programada de vapor de agua sólo se pasa a través de la columna rellena con ACF para establecer el equilibrio de adsorción entre el ACF y el vapor de agua. La tasa de flujo del gas portador se fijó en 450 ml / min. En segundo lugar, el gas portador que contiene el agua y los vapores de TCE fue enviado a través de una línea de circulación. Luego, el gas portador se introduce en la columna de adsorción y los cambios de las concentraciones de TCE en el efluente fueron medidos y registrada [67].



i) **RADIACIÓN.**

El método de radiación UV no permite analizar cambios en la estructura química del TCE y PCE. Consiste en la propagación de energía en forma de ondas electromagnéticas o partículas subatómicas a través del vacío o de un medio material. Se propagada en forma de ondas electromagnéticas (rayos UV, rayos gamma, etc.) se llama radiación electromagnética, mientras que la radiación corpuscular es la radiación transmitida en forma de partículas subatómicas (partículas α , neutrones, etc.) que se mueven a gran velocidad en un medio o el vacío, con apreciable transporte de energía (Rayos X). Algunas sustancias químicas están formadas por elementos químicos cuyos núcleos atómicos son inestables. Como consecuencia de esa inestabilidad, sus átomos emiten partículas subatómicas de forma intermitente y aleatoria. En general son radiactivas las sustancias que presentan un exceso de protones o neutrones. Cuando el número de neutrones difiere del número de protones, se hace más difícil que la fuerza nuclear fuerte debida al efecto del intercambio de piones pueda mantenerlos unidos. Eventualmente el desequilibrio se corrige mediante la liberación del exceso de neutrones o protones, en forma de partículas α que son realmente núcleos de helio, partículas β que pueden ser electrones o positrones. Estas emisiones llevan a dos tipos de radiactividad:

- Radiación α , que aligera los núcleos atómicos en 4 unidades másicas, y cambia el número atómico en dos unidades.
- Radiación β , que no cambia la masa del núcleo, ya que implica la conversión de un protón en un neutrón o viceversa, y cambia el número atómico en una sola unidad (positiva o negativa, según la partícula emitida sea un electrón o un positrón).

Además existe un tercer tipo de radiación en que simplemente se emiten fotones de alta frecuencia, llamada radiación γ . En este tipo de radiación lo que sucede es que el núcleo pasa de un estado excitado de mayor energía a otro de menor energía, que puede seguir siendo inestable y dar lugar a la emisión de más radiación de tipo α , β o γ . La radiación γ es un tipo de radiación electromagnética muy penetrante debido a que los





fotones no tienen carga eléctrica, así como ser inestables dentro de su capacidad molecular dentro del calor que efectuasen entre sí [37].

j) **ELECTROQUÍMICA Y ELECTROCÁTALISIS**

Está basado en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo. Por tanto se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental, siendo su coste uno de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de reactivos como de la presencia de fangos y la selectividad, se puede controlar el potencial de electrodo, permite seleccionar la reacción electroquímica dominante deseada [68]. Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos. La aplicación que está tomando importancia es en el tratamiento de aguas residuales industriales, a través de una oxidación o reducción directa.

En la actualidad existen otros métodos para la degradación de compuestos clorados como el CMC (celulosa de carboxilmetil) con nanopartículas bimetálicas de Fe-Pd (Fierro - Paladio) [69]. El proceso de degradación de TCE consiste en combinar fases diferentes con la generación de H_2 . Durante la decloración del PCE, se han detectado subproductos como el TCE.

Otro método utilizado en la actualidad es la malla recubierta de óxido de titanio (Ti/MMO) el cual es efectuado en un reactor batch o discontinuo de corriente constante disminuyendo la concentración del compuesto clorado separando el Cl aplicando diferentes potenciales y obteniendo una mayor reducción [70]. Provocando una degradación electroquímica, mediante decloración reductiva formado compuestos clorados como el cloroformo y el diclorometano. Se utilizaron diferentes electrolitos para determinar su efecto en la reducción catódica. Estos experimentos fueron llevados



a cabo en condiciones desaireadas y oxigenadas. El TCE se degrada sin la formación de intermediarios orgánicos clorados por la presencia o ausencia de oxígeno en el electrolito.

Nuevas técnicas son desarrolladas constantemente para el tratamiento de hidrocarburos alifáticos clorados. Por ejemplo, el 1,2-dicloroetano (DCA) y 1,1,2,2-tetracloroetano (TCA) fueron tratados por el método electro-Fenton (EF) durante la electrólisis con un ánodo de BDD (diamante dopado con boro) y un cátodo de difusión de aire capaz de generar H_2O_2 in situ, que reacciona con el Fe^{2+} añadido para producir $OH\cdot$ a partir de la reacción de Fenton [71]. Se ha demostrado que la EF con una celda de BDD / ADE (Electrodo de difusión aireada) es una tecnología muy eficaz para la descontaminación de varios componentes individuales y soluciones de DCA y TCA. Sin embargo, existe una baja actividad del ADE para promover la electroreducción del enlace C-Cl, la decloración oxidativo mediado por OH° y BDD ($\cdot OH$) produjo la eliminación rápida de las principales productos no oxidables tales como ácidos cloroacético, dicloroacético y acético. Una tasa de mineralización ligeramente más baja se observó en comparación con el DCA para TCA, debido a la oxidación del cloroacético en comparación con dicloroacético. La superficie de BDD y la adsorción de OH° en su superficie es fundamental para lograr la destrucción total de los ácidos haloacéticos, que de otro modo sólo puede ser parcial y poco a poco mineralizada por el $OH\cdot$ formado a partir de la reacción Fenton. La acción de $\cdot OH$ y BDD ($\cdot OH$) también fue fundamental para convertir el cloro libre en ClO_3^- ClO_4^- , con una producción de más del 90% de los iones de este último en alta corriente.

La decloración electroquímica de clorobencenos en presencia del mediador naftaleno fue llevada a cabo. Se encontró que la naftalina reacciona como un mediador en el sistema para acelerar la reducción y decloración completa de los clorobencenos [72]. Inicialmente, el clorobenceno se utilizó como reactivo modelo y la reacción se llevó a cabo en N, N-dimetilformamida (DMF) en ausencia de un mediador. Varios parámetros fueron estudiados con el fin de encontrar las condiciones óptimas de decloración tales como temperatura, densidad de corriente, el tipo de electrodo. La decloración completa de monoclorobenceno se logró mediante la electrólisis en solución

de acetonitrilo en un cátodo de platino y un ánodo de zinc. Sin embargo, el naftaleno reacciona como un mediador y acelera la reducción de los clorobencenos. La decloración completa se puede lograr en aproximadamente dos veces más rápido en comparación con la reacción en ausencia de la naftalina. Estos resultados mostraron que la combinación del sistema de reacción y el uso de naftaleno son factores importantes en el proceso.

Decloración electrolítica con un cátodo de grafito granulado es un método alternativo para la reducción de compuestos orgánicos clorados. Decloración de tricloroetileno (TCE) se llevó a cabo bajo diferentes condiciones en un reactor electrolítico con un ánodo de platino. A mayor corriente aplicada, el TCE fue eliminando por la interacción con el hidrógeno generado. La eficiencia de corriente se redujo a una disminución en la concentración de TCE durante cada experimento. El coeficiente de eficiencia (CECC), definido como la eficiencia de corriente, dividida por la concentración, es un indicador de la efectividad del proceso. El CECC no fue significativamente afectado por la corriente, pero varía con el valor de pH. Los efectos del pH son el resultado de la interacción del electrolito en la reducción de protones y de la transferencia de electrones en el cátodo. Un valor de pH menor favorece la decloración del TCE en cloruro de potasio, que es un electrolito que no está involucrado en las reacciones interfaciales catódicas con protones y electrones. Mientras que en acetato de amonio y nitrato de potasio, el pH afecta la decloración de TCE mediante la competición de protones en la interfaz electrodo-electrolito [73].

En los enfoques actuales de biorremediación in situ la estimulación de microorganismos reductores. Las principales ventajas del enfoque bioelectroquímico incluyen un mayor control sobre la entrega electrónica [74]. La contribución relativa de estos diferentes mecanismos depende de varios factores tales como el electrodo de trabajo (es decir, el cátodo), potencial, el área de los electrodos y la densidad de la biomasa. La transferencia de electrones y los procesos difusionales tienen implicaciones directas y notables en la cinética, la eficiencia y selectividad del proceso de decloración profesional.



Por otro lado, la técnica sonoelectroquímica (20 kHz de frecuencia de ultrasonido) aplicada en la degradación de percloroetileno (PCE) en soluciones acuosas, se ha analizado utilizando sonoelectrólisis en modo batch. La eficiencia de la degradación sonoelectroquímica se encuentra dependiendo de la energía ultrasónica: alrededor de una eficiencia del 100% de degradación se alcanza en un nivel de energía ultrasónica [75]. Fijada la concentración del material de partida, la temperatura, la frecuencia de ultrasonido y materiales de los electrodos, se analizó la influencia de la concentración de sulfato de sodio y el poder de ultrasonido en el proceso de degradación. La dechloración completa se logró en soluciones de agua pura que contienen PCE. Por lo tanto, la implementación de esta técnica en el tratamiento electroquímico de aguas contaminadas con baja conductividad eléctrica parece ser una opción prometedora que permite la degradación de compuestos halogenados orgánicos en aguas contaminadas.

Una nueva técnica es con el óxido de cerio se utiliza como catalizador para la destrucción catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados, tricloroetileno y la destrucción catalítica como una reacción modelo se ha investigado en detalle. Otros estudios con óxido de cerio demostraron la alta actividad catalítica para la destrucción a baja temperatura de diversos compuestos orgánicos volátiles clorados [76]. La actividad catalítica en la degradación de cinco compuestos orgánicos volátiles clorados sobre el catalizador CeO_2 en función de la temperatura fue puesta en evidencia. Para la destrucción de compuestos orgánicos volátiles clorados la actividad catalítica de CeO_2 está en el orden $\text{DCM} > \text{DCE} > \text{CCl}_4 > \text{TCE} > \text{PCE}$. En resumen, se ha encontrado que el cerio interacciona catalíticamente para la destrucción a baja temperatura de los diversos compuestos orgánicos volátiles clorados. La destrucción catalítica de cloroalcanos fue mayor que para alquilenos clorados. La presencia de vapor de agua en la alimentación puede inhibir la destrucción catalítica de tricloroetileno sobre el catalizador de CeO_2 , evidentemente, pero la selectividad hacia HCl aumenta. Los principales productos de la destrucción de tricloroetileno sobre este catalizador fueron HCl, Cl_2 , CO_2 y CO, con C_2HCl como un intermediario de reacción.



Bajo este contexto, la reducción electroquímica fue llevada a cabo la de cloración de bifenilos policlorados (PCB). De cloración rápida y completa fue posible con bifenilo o naftaleno como mediador, mientras que la reacción fue mucho más lenta con el antraceno o 9-10 difenilantraceno. La velocidad de reacción fue alta con el anión radical bifenilo naftalina. Reacciones secundarias dependen de los mediadores y los sustratos, pero han contribuido en menos del 10% del total de productos en el caso de naftaleno [77]. Electrólisis potencioestática de reducción fue aplicada usando CV. En tal caso, la tasa de de cloración se puede expresar en términos de la concentración de cloro. Además, como las concentraciones de los intermediarios fueron bajas, la velocidad de reacción puede ser expresada en términos del cambio de concentración del compuesto clorado.

1.8.-NANOPARTÍCULAS

Una nanopartícula se define como una partícula con al menos una dirección en el espacio con una dimensión inferior a 100 nm [78,79]. Las nanopartículas son entonces superficies de intercambio de varios cientos de metros cuadrados por gramo de partículas. Esta superficie de intercambio es muy importante ya que las afecta, las características físicas y químicas para catálisis o electrocatálisis. La reactividad de la superficie de las nanopartículas aumenta a medida que disminuye el tamaño de la partícula.

1.8.1.- NANOPARTÍCULAS SINTÉTICAS.

El reciente desarrollo de la nanotecnología, que reúne a todas las técnicas para el diseño, caracterización y producción de material a escala nanométrica, ha comenzado a ampliar las fuentes de las nanopartículas con el aumento de la producción de nanomateriales [80,81]. Debido a las propiedades de nuevos materiales y productos, las nanotecnologías están en auge particularmente importante en los últimos años a nivel internacional, donde hay una creciente inversión [82,83]. Existen diferencias entre la espuma de poliuretano y la NGP, el primero suele haber una distribución de tamaño amplio y una composición química compleja mientras que el segundo a menudo tienen una distribución restringida y la composición química definida. En términos generales, son de metal NPM (dióxido de titanio y de zinc, por ejemplo) y el carbono NPM. Entre



ellos, los nanotubos de carbono son un espacio importante [84]. El nanotubo de carbono consiste en una porción casi cilíndrica compuesta de átomos de carbono cuya disposición se encuentra en forma de panal hexagonal cerrada en sí misma y en ambos extremos por dos fullerenos. La longitud de un nanotubo puede variar desde unas pocas decenas de nanómetros a varios micrones, mientras que su diámetro están en intervalo nanométrico [85].

1.9.- CONCLUSIONES

Debido a la naturaleza intrínseca de las moléculas cloradas (TCE, PCE) su eliminación de las fuentes de agua es un reto para las ciencias medio ambientales y para la ciencia de materiales. La mayoría de los procesos son costosos o degradan la molécula a otras más dañinas. La electrocatalisis (oxidación o reducción), usando catalizadores a escala nanométrica, permite una degradación hacia CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos. En este capítulo, algunos puntos importantes al respecto fueron puestos en evidencia.



CAPITULO 2

CAPITULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.- RESUMEN

Las técnicas de análisis electroquímicas utilizadas en el estudio de la reducción de los compuestos clorados son descritas en este capítulo. Dichos métodos electroquímicos, tales como Voltamétrica Cíclica (CV) y la técnica acoplada del Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), ayudaron a comprender los fenómenos interfaciales electrodo/electrolito. Por otro lado, los detalles de las medidas electroquímicas y el depósito de materiales nanoestructurados en el sustrato son explicados.

2.2.- SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas se preparan como se describe en [86,87], bajo una atmósfera reductora de H_2 en un intervalo de temperatura de 200 a 500°C [88, 74]. En caso del Pt que fue utilizado para esta experimentación fueron sintetizados usando metanol como solvente y sales Pt como fuentes de metal, a una temperatura de 55°C por 24hrs, en una atmósfera de CO. La agitación se mantuvo constante, hasta que la solución adquiere un color verde [71,72]. El acetato de sodio se agregó a la mezcla para tener una reacción molar de acetato/Pt de 6 a 1 [73]. El producto resultante es un complejo molecular de Pt. Carbón Vulcan XC-72 fue agregado a la mezcla, bajo una atmósfera de N_2 y agitación constante a una temperatura de 55°C por 6 hrs. Después de este tiempo, el color verde desaparece, como resultado de la interacción entre el Pt y la superficie del soporte de carbón. Posteriormente, el solvente fue removido y los polvos del catalizador fueron sometidos a tratamiento térmico, bajo diferentes temperaturas (entre 200 a 500°C) bajo una atmósfera de hidrógeno. Posteriormente del tratamiento térmico, la muestra fue lavada con agua hasta que los iones Cl^- no fueron detectados, y secados bajo una atmósfera de Nitrógeno a una temperatura cercana a 130°C. los polvos del catalizador obtenido contiene 20%wt de Pt, referido en todo el texto como Pt/GC. De la misma

manera fueron generadas las de Pd/GC y Pt-Sn/GC. Las nanopartículas de Pt comercial (Pt-Etek/GC, 40% wt Pt) fueron obtenidos de Etek.

2.3.-CELDA ELECTROQUÍMICA

En la Figura 2.1 [89], se muestra un diagrama de la celda electroquímica usada en las medidas electroquímicas para a esta experimentación está compuesto por:

- Puente salino (a).
- Reactor (b).
- Electrodo de trabajo (WE; C (Pt policristalino y GC)).
- Electrodo de referencia (RE; d, electrodo saturado de calomel (SCE)).
- Contra-electrodo de referencia (CE).

Todos ellos están acoplados a un dispositivo RDE, Princeton Applied Research 635 y aun Potenciostato/Galvanostato EG&G-263A o Autolab 30-2.

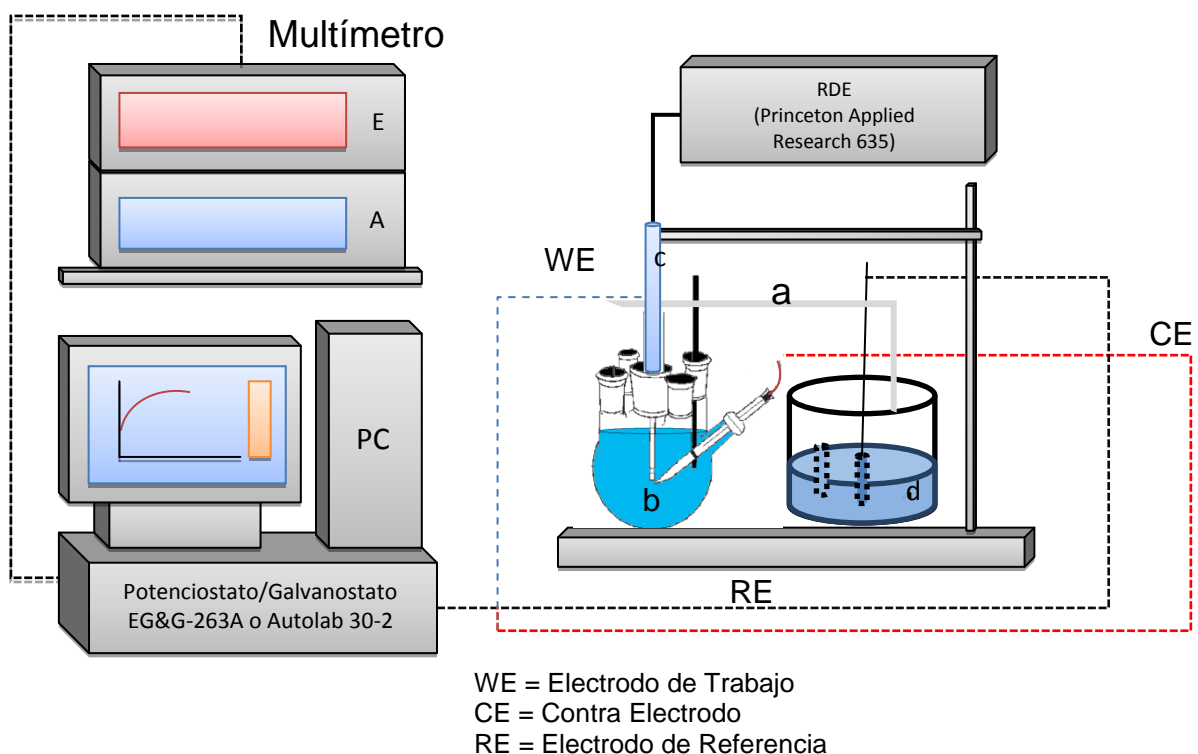


Fig 2.1. Esquema del montaje experimental

2.4.- VOLTAMETRIA LINEAL

En los procesos electroquímicos, la intensidad de corriente se obtiene como una función del potencial e , implícitamente, en función del tiempo. El nombre que recibe este método es Voltametría Lineal (LV) [68,90]. Esta técnica consiste en aplicar un voltaje (a velocidad constante) en dirección catódica (a anódica) entre un valor de potencial inicial (E_1) y un valor potencial final (Figura 2.2).

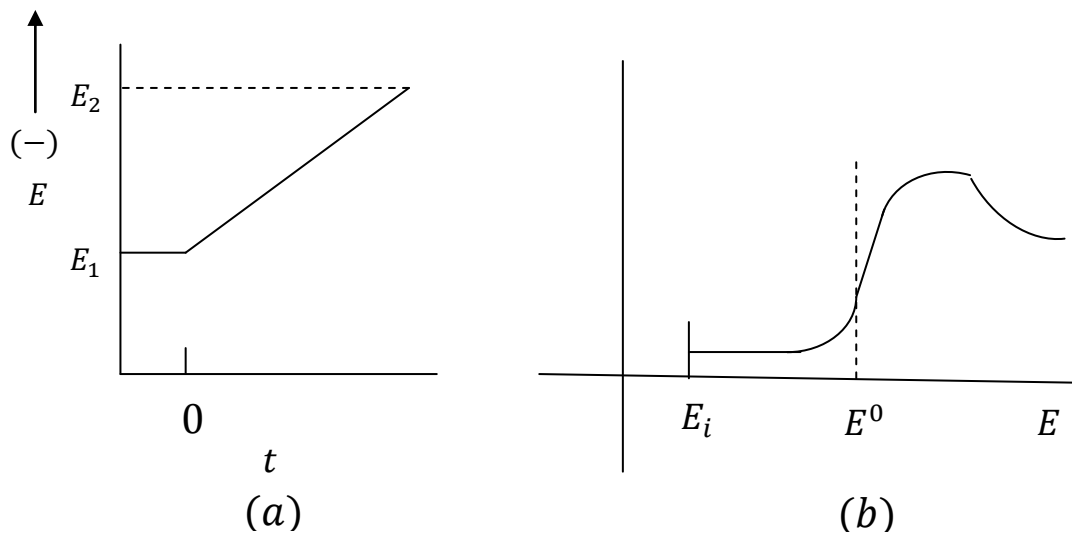


Figura 2.2 La velocidad de barrido lineal de potencial (a) y característica i versus E (b)

LA velocidad de barrido de potencial (v) es calculada a partir de la pendiente entre E_1 y E_2 (Figura 2.2-a) descrita en la ecuación 2.1.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (2.1)$$

Mientras que la figura 2.2-b determina la característica i versus E . la característica en la LV depende de factores tales como:

- La velocidad de transferencia de electrones.
- La reactividad de las especies químicas.
- La velocidad de barrido.

2.5.- VOLTAMETRIA CÍCLICA

Voltametría cíclica es una extensión de la técnica de barrido lineal, uno no hace sino aumentar la inversión en exploración, esta técnica conserva las mejores características de dos métodos de gran alcance, complementaria [68], se utiliza ampliamente como una técnica electroanalítica en electroquímica y muchos otros campos como la química inorgánica, química orgánica y bioquímica [91,92]. Voltametría cíclica se realiza mediante un potencióstato, que consiste en los circuitos eléctricos necesarios, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo contador en una celda electrolítica. La técnica puede ayudar en el estudio de la transferencia de electrones y la difusión que tienen lugar en la interfase de un electrodo y un electrolito. Además de estos procesos de transporte interfacial, también le ayuda a investigar el transporte de iones por la migración, que es un factor importante en las reacciones electroquímicas [93,94] es explicado en la Figura 2.3.

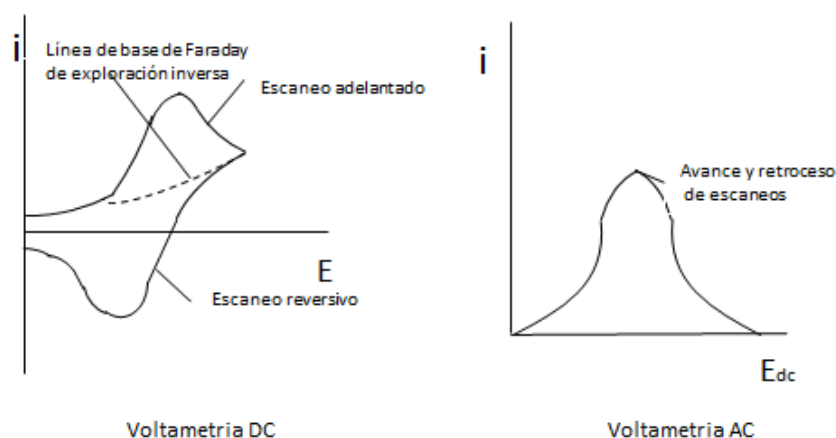


Figura 2.3 Comparación de formas de onda de la respuesta cíclica de corriente continua y corriente alterna voltametría cíclica para un sistema reversible.

2.5.- ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

El electrodo de disco rotatorio (RDE) es uno de los pocos sistemas de electrodos de convección para que las ecuaciones hidrodinámicas y la ecuación de convección-difusión se hayan resuelto con rigor para el estado estacionario. Este electrodo es bastante simple de construir y consiste en un disco de material del electrodo incrustada

en una varilla de un material aislante. La literatura sugiere que la forma de la capa aislante es fundamental y que la alineación exacta del disco es importante [75], estos factores son por lo general no molesta en la práctica, excepto quizás en las tasas de rotación, donde la formación de la turbulencia y vórtices pueden ocurrir. Lo más importante es que no hay fugas de la solución entre el material del electrodo y el aislante [68].

El perfil de velocidad en la RDE El perfil de velocidad, v , de un fluido cerca de un disco giratorio se obtuvo por von Karman y Cochran por la solución de las ecuaciones hidrodinámicas bajo condiciones de estado estacionario [95], esto es mostrado en la Figura 2.4. El disco giratorio arrastra el líquido en su superficie junto con él y, debido a la fuerza centrífuga, lanza la solución hacia el exterior del centro en dirección radial. El líquido en la superficie del disco está alimentado por un flujo normal a la superficie como se muestra en la Figura 2.5 [1].

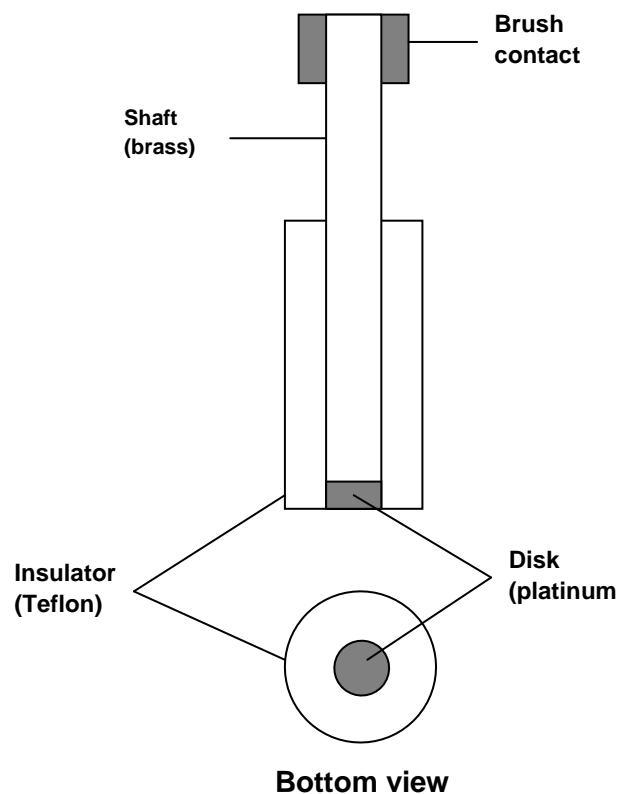


Figura 2.4 Electrodo de disco rotatorio

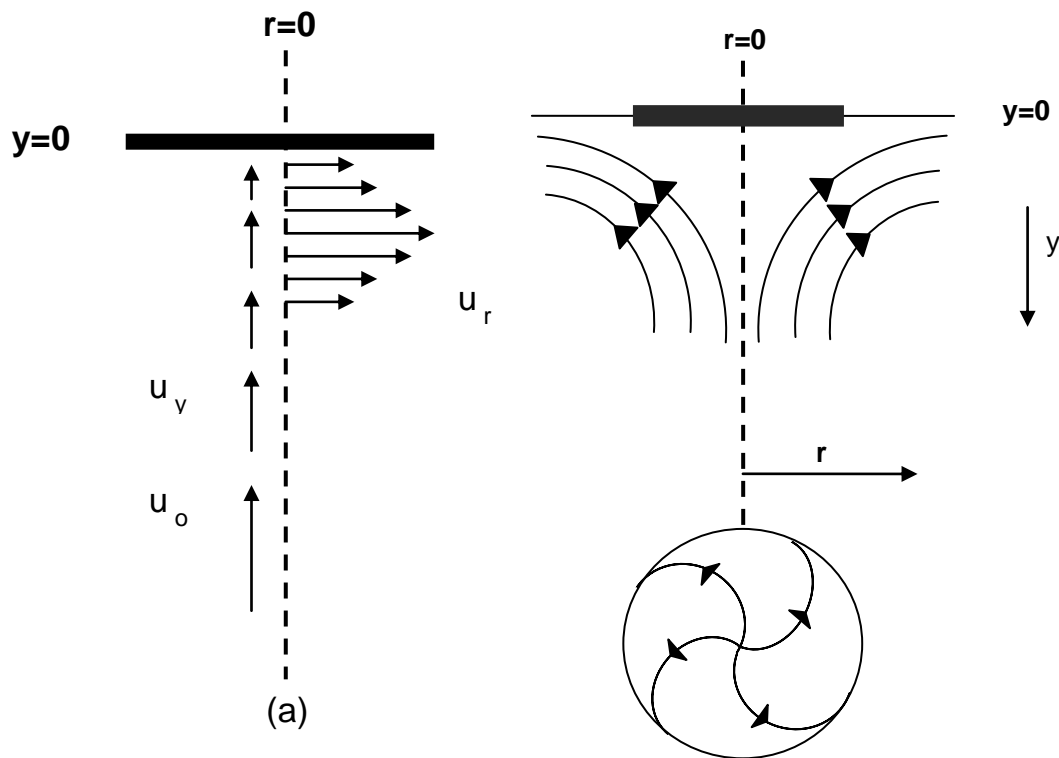


Figura 2.5 (a) Representación vectorial de velocidades del fluido cerca de un disco rotatorio, (b) Esquema resultante simplifica (o flujos).

Se espera que sea uniforme en todo el disco e independiente de la distancia radial. Aunque este es un caso frecuente en los sistemas reales, la distribución actual real depende de la resistencia de la solución, así como la masa y de transferencia de carga de los parámetros de la reacción del electrodo como se muestra en la Figura 2.6. La corriente fluye en una dirección perpendicular

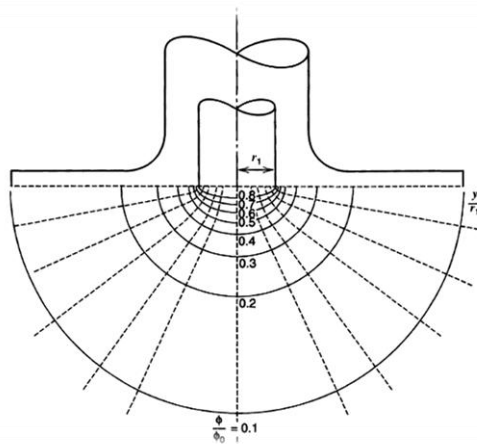


Figura 2.6 Distribución de la corriente primaria en un RDE. Las líneas continuas indican las líneas de igual potencial a valores de ϕ / ϕ_0 , donde ϕ es el potencial en la superficie del electrodo, es decir, ϕ representa el potencial del disco medido contra un electrodo de referencia infinitesimal (cuya presencia no perturba la distribución actual), ubicado en diferentes puntos indicados en la solución. Las líneas discontinuas son las líneas de flujo de corriente.

2.6.- PREPARACIÓN DEL ELECTRODO

Los catalizadores de Pt sintetizado y comercial, Pd sintetizado y comercial, y Pt-Sn sintetizado son depositados en el ultrasonido por 15 min para homogenizar la solución, posteriormente fueron depositados en un sustrato de carbón vítreo (GC) de 4 mm de diámetro, previamente pulido. El depósito se realizó con 4 μ L de dicha solución a partir de 10 mg de catalizador, 0.5 ml de Nafion (5% wt, Aldrich) y 2.5 ml de agua destilada. Una vez depositada sobre el GC, la carga del catalizador fue secada en atmósfera de Argón durante un tiempo de 30 min [68].

2.7.- MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Una celda electroquímica convencional a tres electrodos fue utilizada para las medidas de Voltametría cíclica a 5 mV/s. un electrodo de carbón y un electrodo de calomel (SCE) sirvieron como contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Estas medidas se realizaron con la ayuda de un potenciostato/galvanostato (EG&G-263A y Autolab 30-2). Antes de cada barrido en soluciones alcalinas y ácidas en presencia de soluciones cloradas, el electrodo de trabajo fue activado en una solución de H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de 50 mV/s hasta que la característica i - E del electrodo fue estable. El gas argón fue empleado para eliminar el oxígeno disuelto en la solución. Todos los reactivos fueron de grado analítico sin purificación previa [68].

CAPITULO 3

CAPITULO 3: ELECTRODOS DE GC-MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS; ELECTROREDUCCIÓN DE COMPUESTOS CLORADOS.

3.1.- RESUMEN

El efecto electrocatalítico de las nanopartículas metálicas y bimetálicas depositadas en Carbón Vítreo (GC) es discutido en este capítulo. Los análisis por medio de CV y RDE demostraron que el material Pt-Sn al 20% presenta una corriente farádica más marcada para Tricloroetileno (TCE) y Tetracloroetileno (PCE) con respecto al Pt sint. 20% y el comercial Pt Etek 40%. Estos efectos catalíticos no fueron evidentes en medio ácido y neutro. Los procesos interfaciales están altamente ligados a la difusión de las especies hacia la superficie del electrodo.

3.2.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.2.1.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS

Para analizar el comportamiento electroquímico y el correcto depósito de las nanopartículas en el electrodo de GC fue primero estudiado en una ventana de potencial donde el perfil $i-E$ es típico (Figura 3.1) a un pH ácido [96,97]. Es posible observar la característica típica de cada catalizador en medio ácido (H_2SO_4 , 0.5 M) y su respuesta voltamétrica (i vs E) [98,99]. Antes de cada prueba con TCE y PCE el catalizador fue activado en dicha solución [100] para verificar el estado de las nanopartículas en el sustrato (cf. Figura 3.1). Esto es importante para indicar la reproducibilidad de los experimentos. Con respecto al Pt-Sn (curva b) y Pt Etek (curva c), se observa que presentan una intensidad de corriente menor con respecto a la curva (a), esto es una característica del compuesto por el medio ácido en el que se encuentra el electrodo. Aunque la corriente es más alta en Pt sint. 20%, la presencia de estaño promueve procesos de reducción más importantes (ver sección 3.2.4).

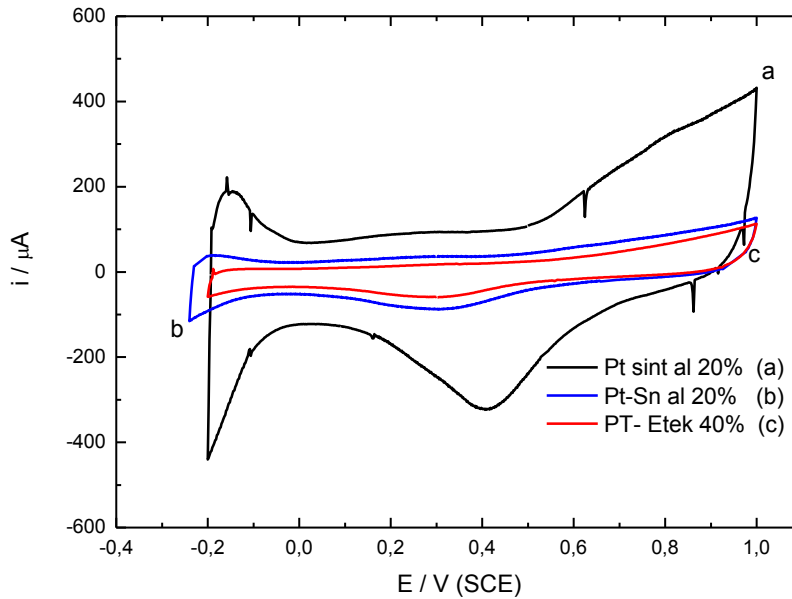


Figura 3.1 Característica i - E para electrodo de Pt sint. 20%/ GC (a), Pt metálico/GC (b) y Pt-Sn 20%/GC (c) en solución de 0.5 M H_2SO_4 . Velocidad de barrido 50 mV/s.

Es bien sabido [90,91] que en pH ácidos la concentración de protones es elevada. A estas condiciones la cinética de evolución de hidrógeno (HER) es alta. En consecuencia, especies susceptibles de reducción (OX) compiten en la interfaz electrodo-electrolito, según las ecuaciones (3.1-3.2).



Por lo tanto, los procesos redox son selectivos hacia la producción de hidrógeno, inhibiendo la reacción secundaria (ecuación 3.2). En la presente investigación se demostró que en medio ácido las interacciones en la superficie del electrodo en presencia de TCE (o PCE) son prácticamente nulas debido a la alta concentración de protones que promueven mayormente la producción de hidrógeno, Figura 3.2. Por esta razón, éste estudio se ha enfocado al medio alcalino, en donde la concentración de H^+ es la más baja posible.

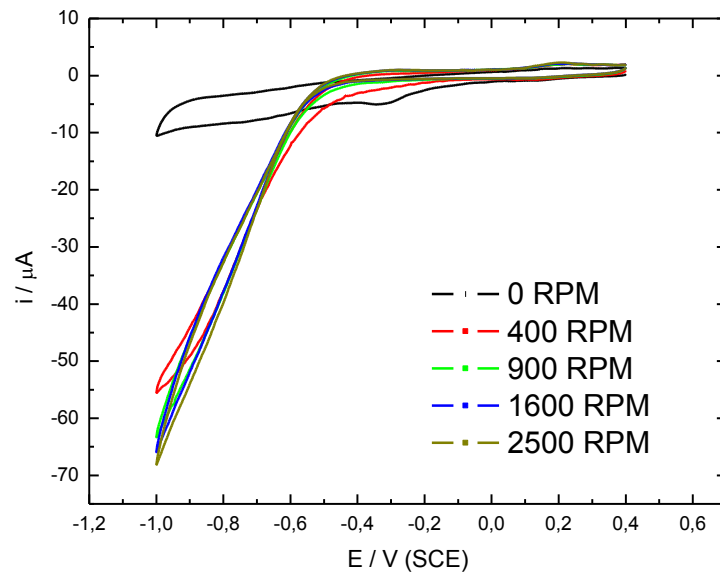


Figura 3.2 Característica i - E para el electrodo de Pt sint. 20% /GC, en solución de 0.5 M de H_2SO_4 , 10 mM TCE. Velocidad de barrido 5 mV/s.

3.2.2.- NANOPARTÍCULAS DE PLATINO SINTETIZADO AL 20%.

La Figura 3.3 muestra la característica i - E de nanopartículas de platino al 20% en peso depositadas en GC en una solución de 0.5 M KOH a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Aun a diferentes velocidades de rotación, la característica i - E permanece prácticamente invariable. El inserto en esta figura presenta los perfiles de corriente versus la velocidad de rotación en un potencial fijo: curva (b), $E=-0.75$ V., curva (a), $E=-1.0$ V.

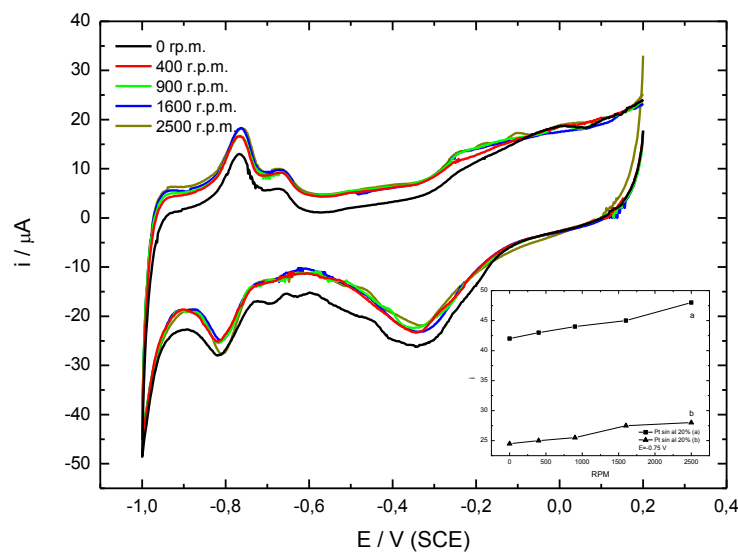


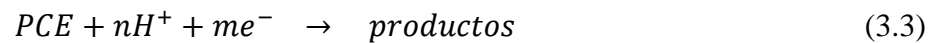
Figura 3.3 Característica i - E para el electrodo de Pt sint. 20%/GC, en 0.5 M KOH 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s.

Sin embargo, en presencia de PCE a una concentración de 10 mM (Figura 3.4) la característica i - E muestra diferencias importantes con respecto a la solución libre de PCE (cf. Figura 3.3). Estas diferencias pueden ser resumidas en los siguientes términos:

- La región de la adsorción de protones está situada a ca. -0.75 V/SCE para la solución libre de PCE (Figura 3.3) y la solución de 10 mM de PCE (Figura 3.4).
- Esta adsorción de protones promueve una reacción de reducción a potenciales mayores a -0.8 V que se traduce en corriente farádica de mayor magnitud con respecto a la solución libre de PCE.

- c) La magnitud de esta corriente farádica se incrementa en función de la velocidad de rotación, Figura 3.4 Fenómeno que está ligado a los procesos difusionales hacia la interfaz electrodo – electrolito.
- d) En el intervalo comprendido entre 0.2 y -0.6 V, la característica de platino es evidente. Esta es una indicación de que el electrodo–sustrato utilizado es estable en el medio electrolítico.

Como mencionado en el inciso (c), la convección forzada (es decir, la rotación del electrodo) modifica los procesos cinéticos globales, traduciéndose en corrientes farádicas con mayor magnitud a los potenciales de adsorción de protones ($E \approx -0.75$ V/SCE) y la interacción de estos protones con la molécula de prueba (PCE) a $E > -0.85$ V/SCE (inserto, Figura 3.4). Un proceso de reacción general puede verse en la reacción (3.3).



Por otro lado, experimentos realizados a una concentración de 1 mM de la molécula de prueba, no mostraron efectos significativos en las características i - E debido a la baja concentración y débil actividad del catalizador en turno.

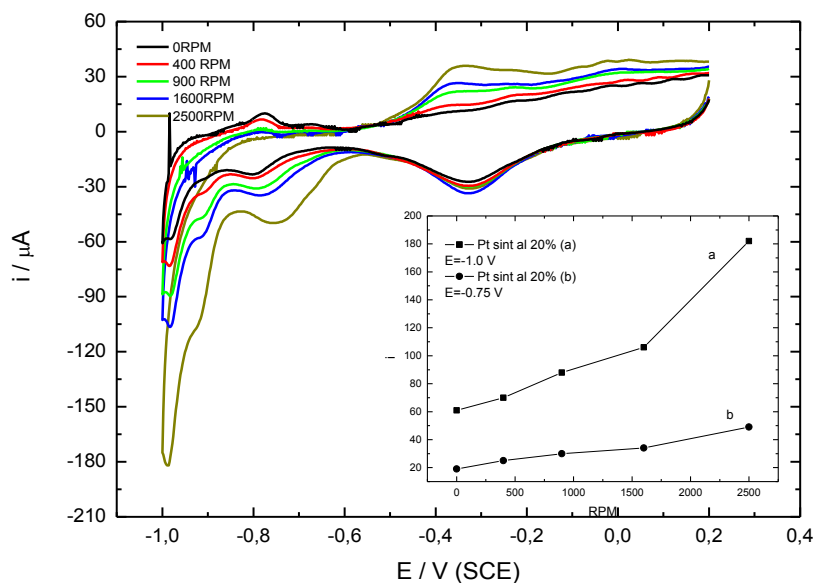
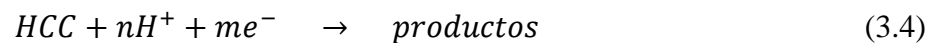


Figura 3.4 Característica i - E para el electrodo de Pt sint. 20%/GC., en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: perfil i versus RPM.

Por otro lado en la Figura 3.5 se muestra la característica i - E en una solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE (en solución a 1 mM no se encontró evidencia de reducción para este catalizador). A pesar de que la magnitud de corriente es menor con respecto a la solución de 0.5 M de KOH, 10 mM de PCE, (Figura 3.5), la tendencia de la curvas es muy similar; indicando, por lo tanto, procesos de adsorción-reducción también similares. Nótese que los procesos farádicos de adsorción de protones y la interacción $TCE + H^+$ siguen el mismo comportamiento que aquel descrito para PCE, ver inserto en Figura 3.5. De acuerdo a los resultados discutidos en las Figuras 3.4-3.5, PCE y TCE interaccionan de forma similar en la interfaz de las nanopartículas sintetizadas, aunque con diferentes corrientes farádicas. Una reacción análoga a la ecuación (3.1) indicaría que los hidrocarburos clorados (HCC) reaccionan con los protones adsorbidos durante polarización catódica, según la ecuación (3.4).



La corriente en la región (a) se mantiene prácticamente a velocidades de rotación de hasta 1600 rpm, constante por el efecto que produce el compuesto clorado sobre la superficie del electrodo debido a la saturación del mismo.

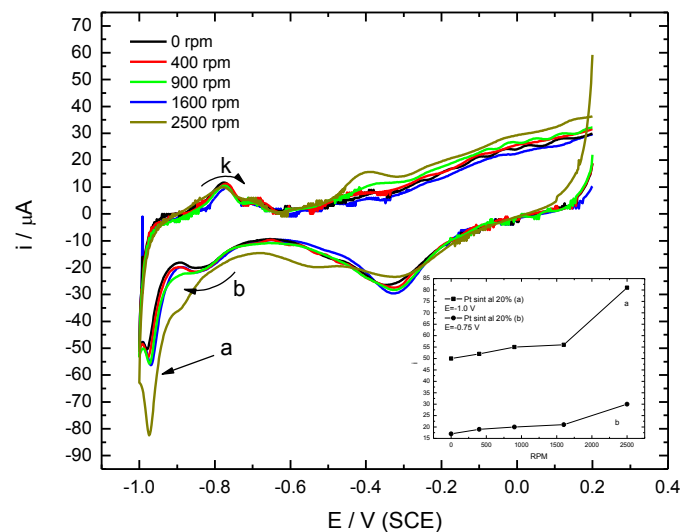


Figura 3.5 Característica i - E para el electrodo de Pt sint. 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

3.2.3.- NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PT ETEK 40%.

La Figura 3.6 ilustra la característica i - E de nanopartículas de Pt Etek 40% en GC en una solución alcalina de 0.5 M de KOH a una velocidad de barrido de 5 mV/S. a diferentes velocidades de rotación, la característica i - E presenta cambios importantes, con respecto a la de platino al 20% (Figura 3.3). Sin embargo, los procesos a los potenciales fijados de análisis ($E=-0.75$ y $E=-1.0$ V, inserto en la Figura 3.6) no varían significativamente en magnitud.

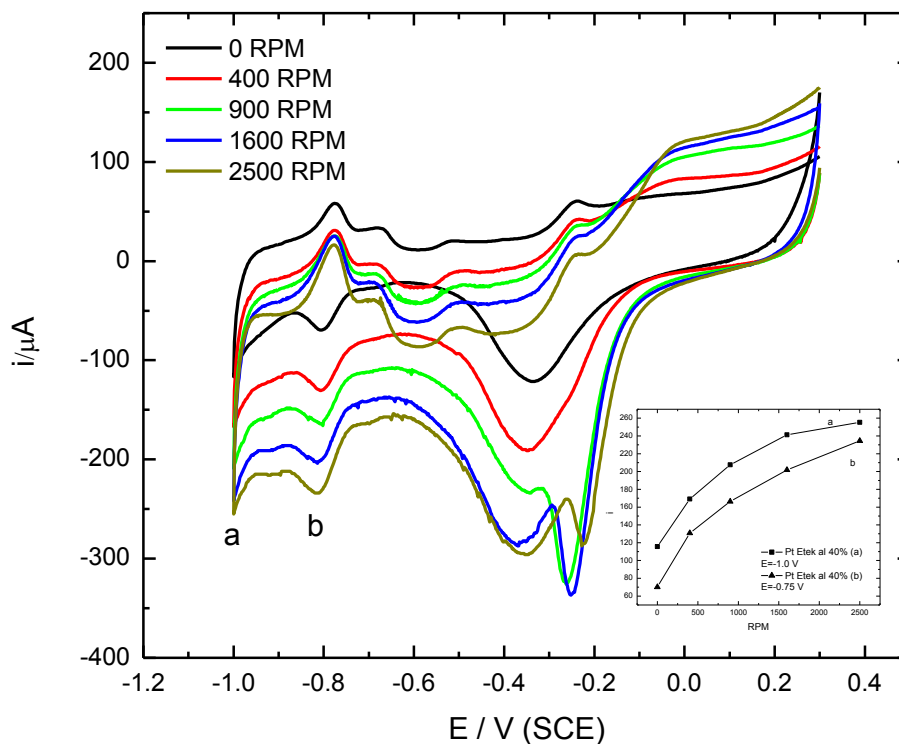


Figura 3.6 Característica i - E para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

Tomando en cuenta la interacción presentada en la Figura 3.6, en presencia de TCE (1 mM) la característica es muy similar (Figura 3.7). Por lo tanto los perfiles i vs rpm son también similares. Aunque las intensidades de corriente son mayores la curva (a) de las Figuras 3.4 y 3.5 la adsorción de protones no se incrementa y tiene el mismo comportamiento en ausencia de TCE (c.f. Figura 3.6). El inserto describe una tendencia similar en la Figura 3.6 curva (b), mientras que en la curva (a) se presenta un mínimo decremento en la intensidad de corriente.

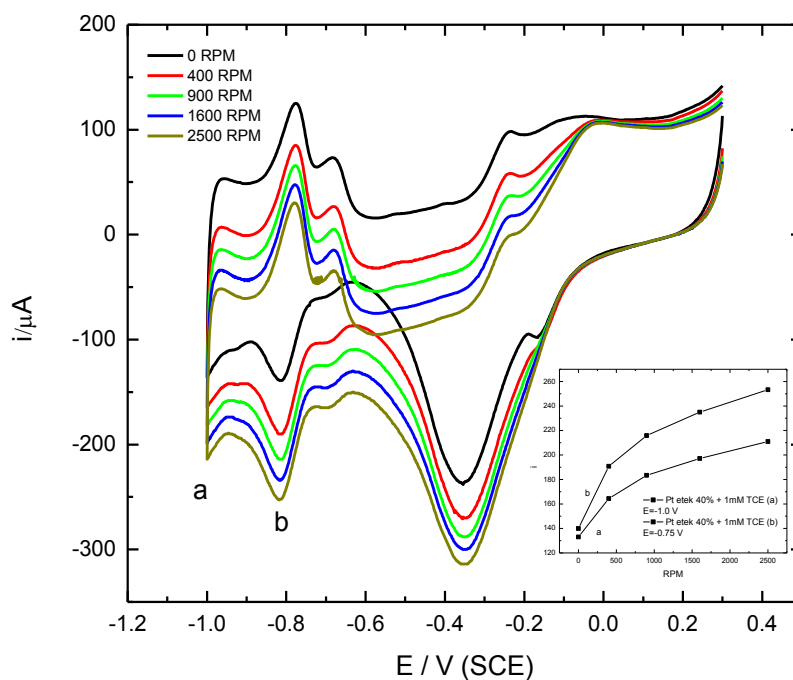


Figura 3.7 Característica i - E para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

Por otro lado, la Figura 3.8 tiene una forma e intensidad de corriente similar a las figuras 3.6 y 3.7, esto es debido a la baja transferencia de protones en la interfaz del electrodo, indicando una baja actividad catalítica de las nanopartículas de Pt Etek (ver inserto). Entonces, de acuerdo a estos resultados, la interacción interfacial entre el electrodo y el TCE es débil y no promueve procesos de reducción-degradación a las concentraciones dadas.

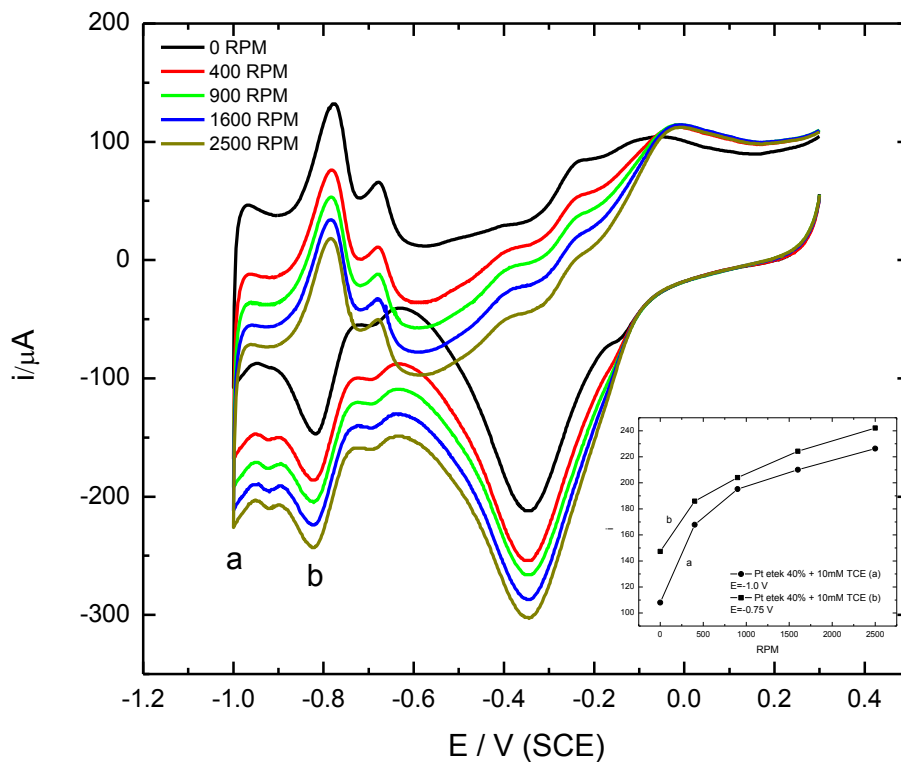


Figura 3.8 Característica i - E para el electrodo de Pt Etek 40%/GC en solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inseto: Perfil i versus RPM.

Por otra parte, en presencia de PCE, las nanopartículas comerciales no tienen efectos significativos en la reducción de la molécula de prueba (Figura 3.9). Al aumentar la concentración de PCE (Figura 3.10) las interacciones interfaciales son un poco más evidentes en la región de estudio (en el intervalo de -0.75 a -1.0 V/SCE).

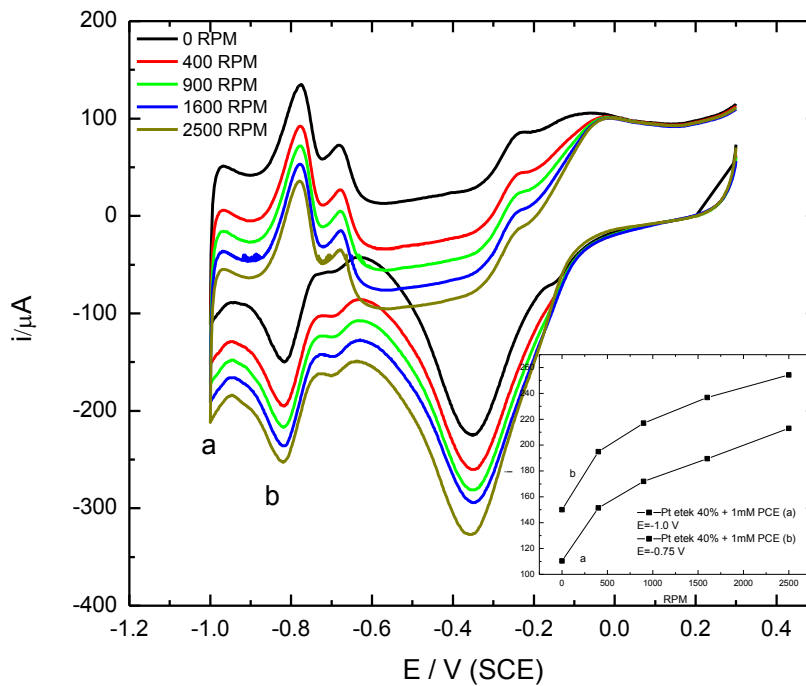


Figura 3.9 Característica i - E para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM PCE a 5 mV/s. velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

Las corrientes farádicas de mayor magnitud implican una interacción de la molécula en la interfaz del electrodo en función de la rotación del electrodo. Note que a velocidades de rotación bajas, la interacción también es baja (ver inserto).

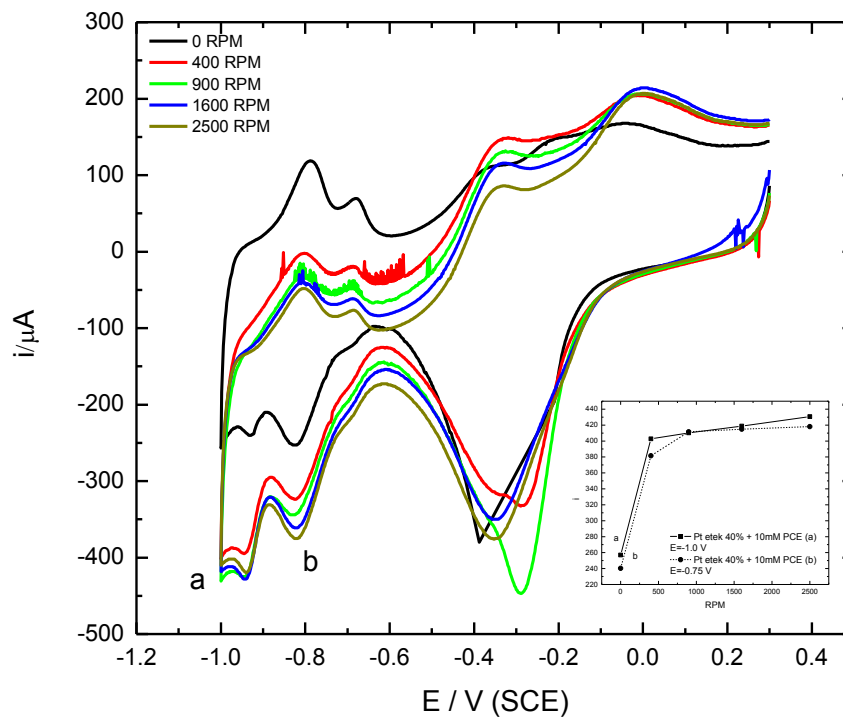


Figura 3.10 Característica i - E para el electrodo de Pt Etek 40%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: perfil i versus RPM.

3.2.4.- NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PLATINO-ESTAÑO SINTETIZADO AL 20%.

Las nanopartículas bimetálicas de Pt-Sn al 20% [101,102] provocan una interacción más importante debido a su relación área superficial/volumen, el cual tiene lugar a medida que la partícula se hace más pequeña [103,104]. En consecuencia existen muchos más sitios activos de reacción en este catalizador bimetálico [105,106] al final de esta sección.

En la Figura 3.11 se muestran las características $i-E$ de las nanopartículas bimetálicas de Pt-Sn depositadas en GC en una solución de 0.5 M KOH a una velocidad de barrido de 5 mV/s a diferentes velocidades de rotación. Para este caso los perfiles i versus ppm siguen prácticamente la misma tendencia en los potenciales de estudio (-0.75 y -1.0 V/SCE).

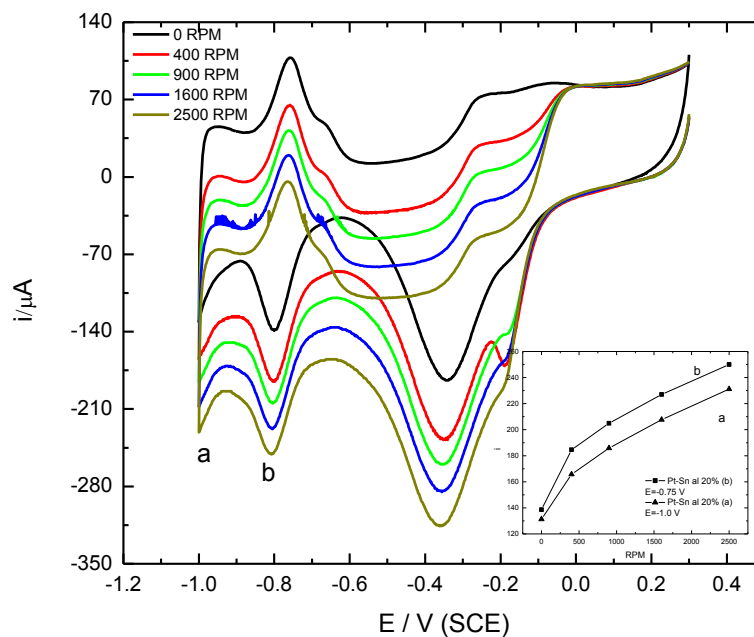


Figura 3.11 Característica $i-E$ para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: perfil i versus RPM.

A una concentración de TCE 1.0 mM (Figura 3.12), los perfiles i - E difieren un poco de aquellos libres de TCE (Figura 3.11). En dichos perfiles, la magnitud de corriente es menor con respecto a las soluciones libres de TCE. Sin embargo, tomando en cuenta los valores potenciales de referencia (-0.75 y -1.0), las interacciones (o diferencias) en tales potenciales son prácticamente nulas debido a la similitud en los perfiles i vs rpm (ver inserto).

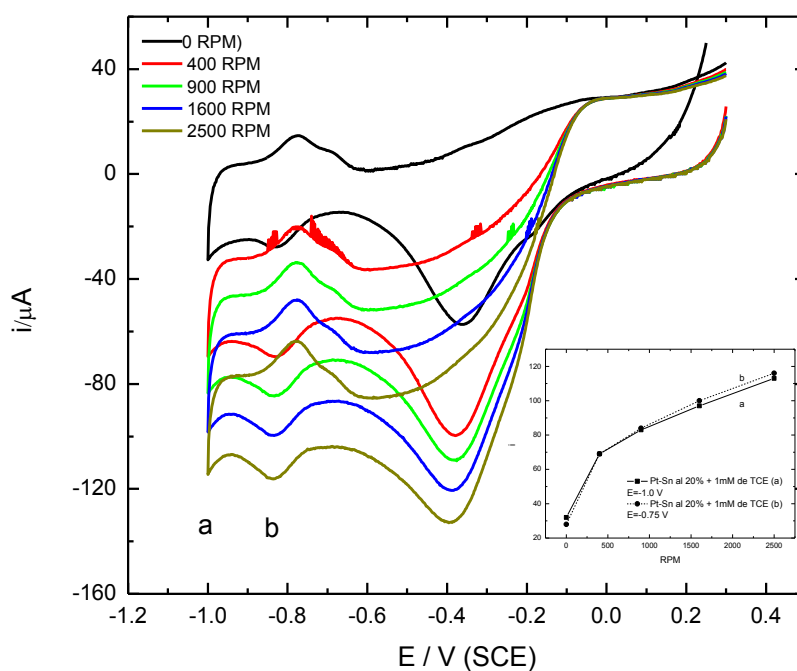


Figura 3.12 Característica i - E para el electrodo de Pt Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: perfil i versus RPM.

A una concentración de 10 mM de TCE, los efectos interfaciales son más marcados, Figura 3.13, sobre todo a altas velocidades de rotación. Entonces en ese caso los procesos de reducción a -1.0 V/SCE son altamente beneficiados por los protones adsorbidos en la región de -0.75 V. Por lo tanto, los perfiles i vs rpm difieren de manera importante entre ellos (inserto, Figura 3.13) y con respecto a aquellos encontrados en las Figuras 3.11 y 3.12. Estos resultados ponen en evidencia que los procesos electroquímicos se están llevando a cabo tal como lo indica la ecuación (3.3).

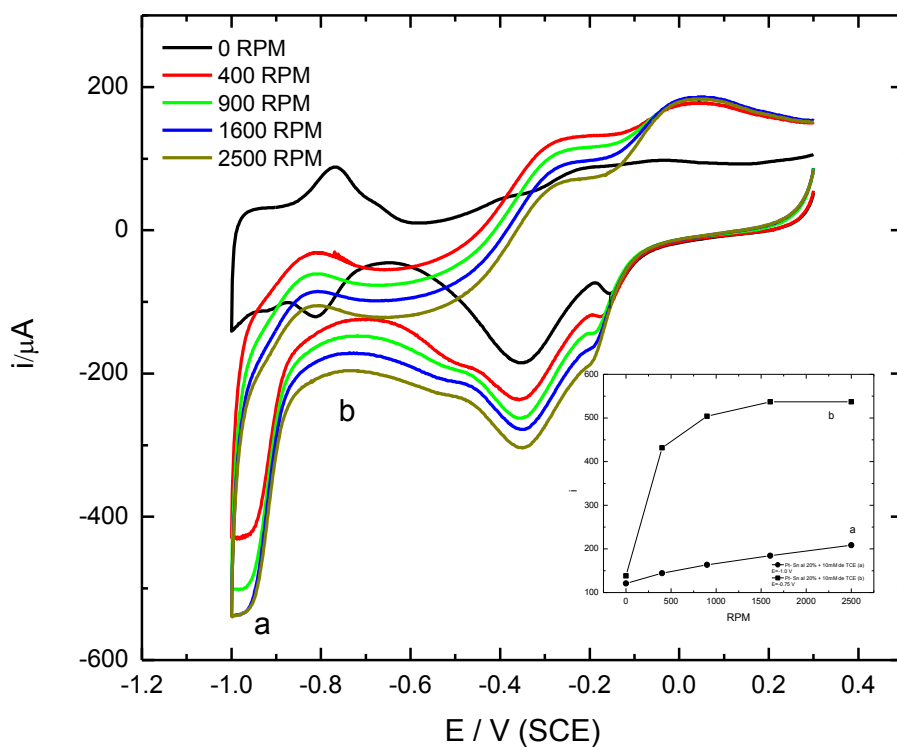


Figura 3.13 Característica i - E para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM TCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

Los perfiles $i-E$ a 1.0 mM de PCE son mostrados en la Figura 3.14. La concentración e intensidad de corriente son similares a aquellas vistas en la Figura 3.11, atribuido a la baja concentración de PCE. En consecuencia, la reacción mayormente beneficiada en las zonas de estudio es la adsorción de protones y la producción de hidrogeno (inserto).

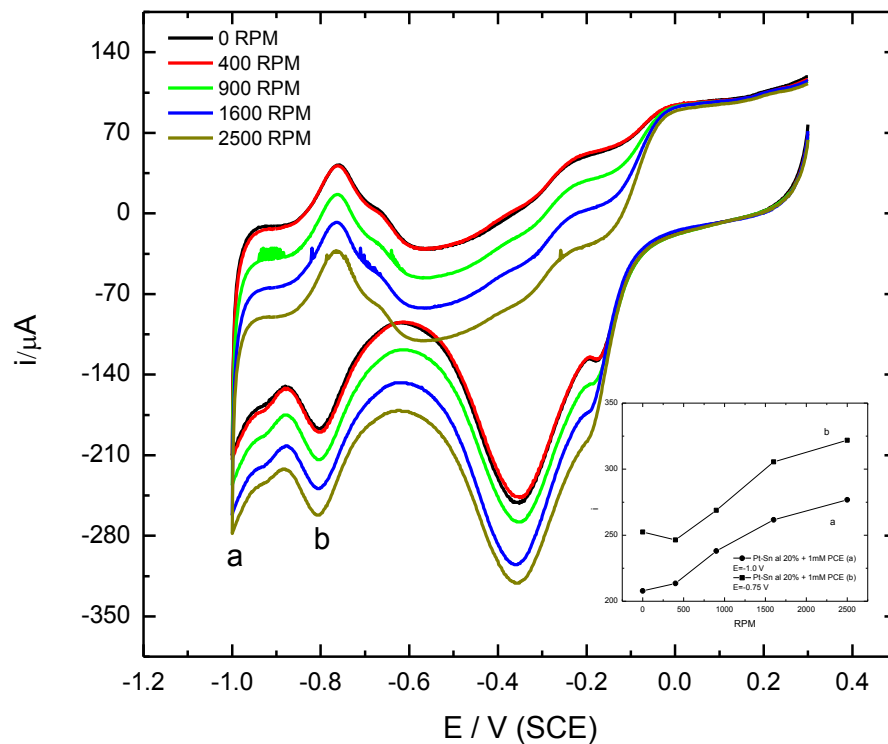


Figura 3.14 Característica $i-E$ para el electrodo de Pt-Sn 20%/GC, en solución de 0.5 M KOH, 1 mM PCE a 5 mV/s. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto: Perfil i versus RPM.

A altas concentraciones de PCE (10 mM), una mayor intensidad de corriente farádicas evidente a potenciales más negativos, Figura 3.15, siguiendo el mismo comportamiento que aquel observado para TCE (Figura 3.13). Estos perfiles ponen en evidencia la alta interacción de los protones adsorbidos en $E=-0.75$ V/SCE y el compuesto clorado en $E=-1.0$ V/SCE. Estas interacciones están íntimamente ligadas a los procesos de difusión hacia la superficie del electrodo, como puede observarse en el inserto de la Figura 3.15.

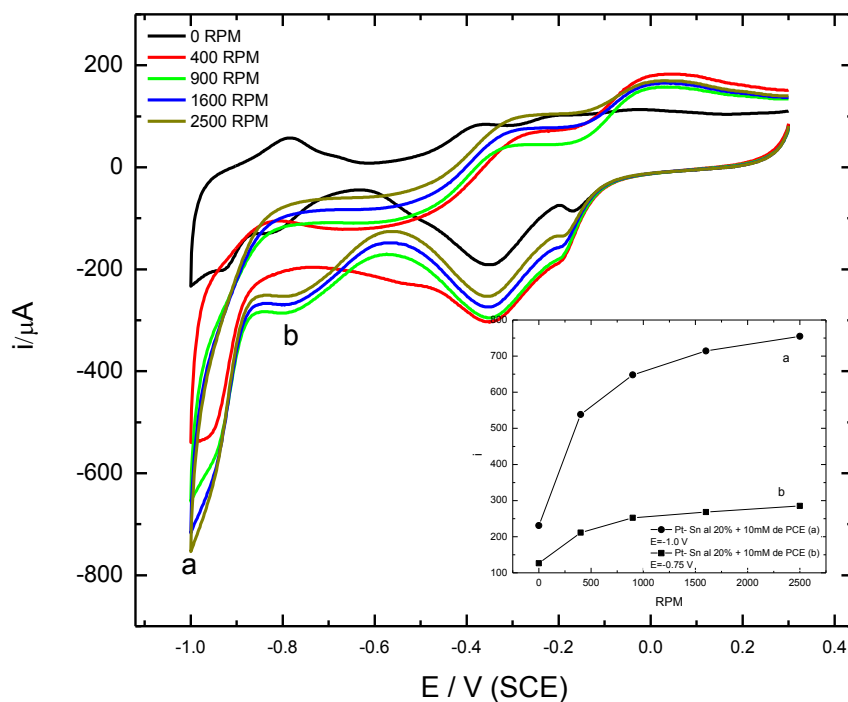


Figura 3.15 Característica i - E para el electrodo de Pt-Sn 20%, en solución de 0.5 M KOH, 10 mM PCE. Velocidad de barrido a 5 mV/s. Inseto: Perfil i versus RPM..

Con el fin de verificar los efectos del pH a condiciones neutras, experimentos en soluciones de KCl 0.5 M (Figura 3.16 A) y KCl 0.5 M + 10 mM PCE (Figura 3.16 B), fueron llevados a cabo. Las características i - E para ambas soluciones es prácticamente la misma. La evolución de hidrogeno (HER, hydrogen evolution reaction) comienza en ca. -0.4 V / SCE. Sin embargo, en KCl + PCE (Figura 3.16 B) la HER no está presente a potenciales mayores de -0.9 V / SCE. La HER a estos potenciales pueden ser inhibida debido a la concentración elevada de iones Cl^- (provenientes de la disolución del KCl) que bloquean la adsorción de protones (H^+) para producir hidrogeno en dicho intervalo de potencial. Por otro lado la corriente de la HER aumenta en -0.4 V / SCE en ambas soluciones a medida de que la rotación del electrodo se incrementa. Para estos caso, es evidente que los perfiles son muy diferentes comparados con aquellos encontrados a pH alcalino. Por lo tanto queda demostrado que el pH influye de manera significativa en los procesos redox de TCE-PCE, ver Figura 3.2.

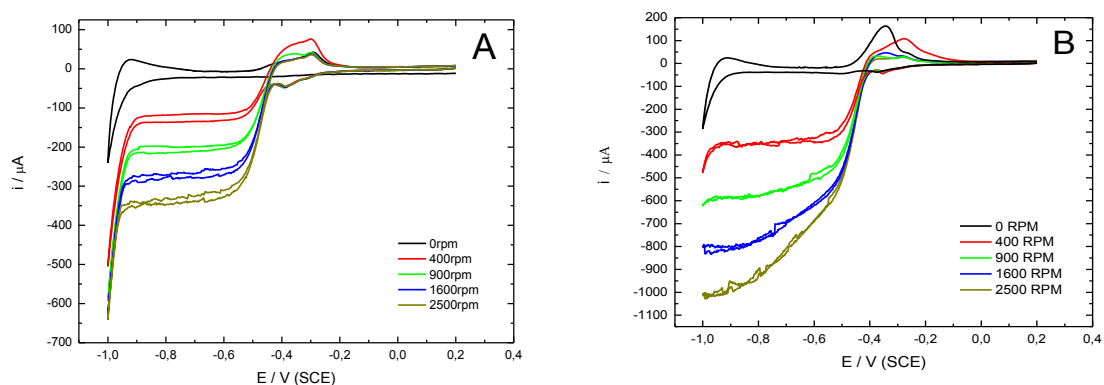


Figura 3.16 Característica i - E para el electrodo de Pt sint. 20%/GC., en solución de 0.5 M KCl (A), y en 10 mM PCE, en solución de 0.5 M KCl (B). Velocidad de barrido 5 mV/s.

A manera de englobar el proceso de reducción de estos compuestos clorados, experimentos con nanopartículas de paladio fueron llevados a cabo. Los resultados son mostrados en la Figura 3.17. Es importante observar que los perfiles obtenidos difieren mucho de aquellos obtenidos en catalizadores basados en platino. No es evidente un proceso de reducción, aun en función de la velocidad de rotación del electrodo. A las condiciones dadas en este reporte se confirma que la naturaleza del electro-catalizador y el pH del medio juegan un papel crucial en los procesos electroquímicos.

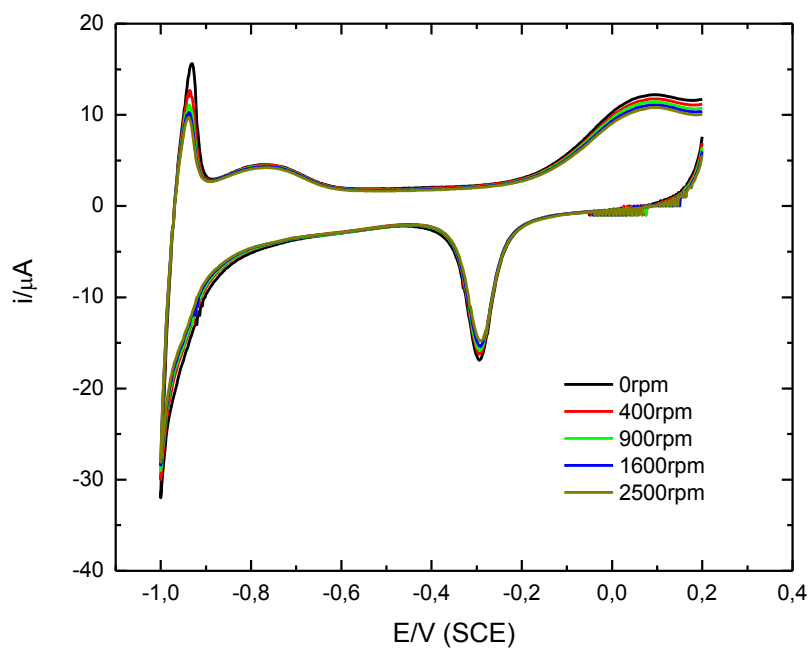


Figura 3.17 Característica i - E para el electrodo de Pd sint. 20% /GC, en solución de 0.5 M de KOH, 10 mM TCE. Velocidad de barrido 5 mV/s.

De acuerdo a los estudios previos [68] la mayoría de las reacciones electroquímicas son influenciadas por fenómenos difusionales y cinéticos (transferencia de carga) en la interfaz electrodo- electrolito. La expresión que representa estos fenómenos está dada por la ecuación (3.5). Esta expresión es derivada de estudios hechos a partir del electrodo de disco rotatorio.

$$i = \frac{nF\vec{K}C_o^\infty}{1+1.61\vec{K}\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D_o^{-2/3}} \quad (3.5)$$

Donde K es la constante de reacción, ν es la viscosidad cinemática, D_o es el coeficiente de difusión, C_o es concentración en la superficie del electrodo, ω es la velocidad angular, F la frecuencia y n el número de electrones transferidos. Esta ecuación representa los fenómenos cinéticos y de difusión a valores de potenciales moderados en sistemas electroquímicos.

En la ecuación (3.5), tres cosas son posibles, dependiendo altamente de la naturaleza del material, electrolito y especies reactivas, además de la velocidad angular (ω).

CASO I: $\vec{K} \uparrow \uparrow \uparrow \Rightarrow E \uparrow \uparrow \uparrow$, en estas condiciones los efectos cinéticos, representados por K son despreciados. Esta situación está dada a altos potenciales de polarización donde fenómenos difusionales puros están siendo llevados a cabo. Por lo tanto, la ecuación (3.5) puede simplificarse a la expresión (3.7) y (3.8), Figura 3.18.

$$i = \frac{nF\vec{K}C_o^\infty}{1.61\vec{K}\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D_o^{-2/3}} \quad (3.6)$$

$$i = 0.62 nFC_o^\infty \nu^{-1/6} D_o^{2/3} \omega^{1/2} \quad (3.7)$$

$$i = i \left(\omega^{1/2} \right) \quad (3.8)$$

La ecuación (3.8) indica que la corriente es una función de $w^{1/2}$.

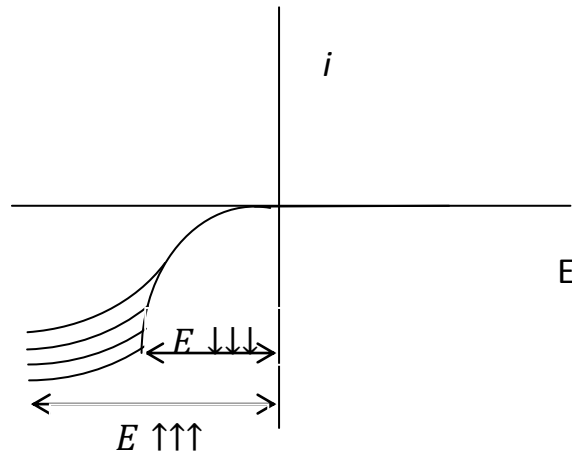


Figura 3.18 Representación gráfica de la ecuación (3.1)

CASO II: $E \lll \Rightarrow \vec{K} \lll$, A potenciales bajos la cinética controla el proceso electroquímico. En tales circunstancias los fenómenos difusionales pueden ser despreciados y la transferencia de carga interfacial domina altamente la reacción. La ecuación (3.5), para este caso, toma la forma representada en la expresión (3.11).

$$i = nF\vec{K}C_o^\infty \quad (3.9)$$

$$i \neq i(\omega) \quad (3.10)$$

$$i = j(C_o^\infty) \quad (3.11)$$

CASO III: E y \vec{K} “moderado”, En condiciones donde el transporte de masa y la cinética interfacial intervienen significativamente en el proceso de reacción global, todos los términos en la ecuación (3.5) intervienen. Para este caso, reorganizando dicha ecuación (Figura 3.18), la expresión resultante (3.19) puede ser usada para comprender el proceso total.

$$i = \frac{nF\vec{K}c_o^\infty}{1 + 1.61\vec{K}v^{1/6}D_o^{-2/3}\omega^{-1/2}} \quad (3.12)$$



$$\frac{1}{i} = \frac{1 + 1.61 \vec{K} v^{1/6} D_0^{-2/3} \omega^{-1/2}}{n F \vec{K} C_0^\infty} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{n F \vec{K} C_0^\infty} + \frac{1.61 \vec{K} v^{1/6} D_0^{-2/3} \omega^{-1/2}}{n F \vec{K} C_0^\infty} \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{n F \vec{K} C_0^\infty} + \frac{1.61 v^{1/6}}{n F \vec{K} C_0^\infty D_0^{-2/3}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (3.15)$$

La ecuación 3.15 puede tomar la forma $y = mx + b$. Por lo tanto, parámetros cinéticos pueden ser calculados a partir de la ordenada al origen, ecuación (3.16).

$$b = \frac{1}{n F \vec{K} C_0^\infty} \quad (3.16)$$

Mientras que variables referentes al fluido pueden obtenerse según la ecuación (3.17.)

$$m = \frac{1.61 v^{1/6}}{n F \vec{K} C_0^\infty D_0^{-2/3}} \quad (3.17)$$

Una forma simplificada de la ecuación (3.15) puede verse en la expresión (3.18) y (3.19)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{b}{\omega^{1/2}} \quad (3.18)$$

Donde i_k es la corriente cinética y $i_0 = \frac{\omega^{1/2}}{b}$ es la corriente límite de difusión, esto

es:

$$\boxed{\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_0}} \quad (3.19)$$



Tomando como base las expresiones deducidas anteriormente, un análisis más a profundidad en el potencial donde los procesos de difusión son evidentes ($E=-1.0$ V/SCE) puede verse en la Figura 3.19, para TCE (A) y PCE (B) entre los tres catalizadores estudiados. Note que la mayor magnitud de corriente es debida al catalizador bimetálico para ambas moléculas en estudio. Esto implica que la presencia de estaño promueve procesos redox más eficientes, aun a bajas cantidades que, por ejemplo, el catalizador comercial (con 40% en peso de platino). Esta actividad catalítica esta altamente ligada al tamaño y distribución de partícula, método de síntesis, entre otras [81]. Por otra parte, nótese que para Pt sint. 20% (curva a) y Pt Etek 40% (curva b) los procesos electroquímicos, dados por i vs $\omega^{1/2}$ son cuasi-lineales; es decir pueden aproximarse al caso I (ecuación 3.7): control difusional.

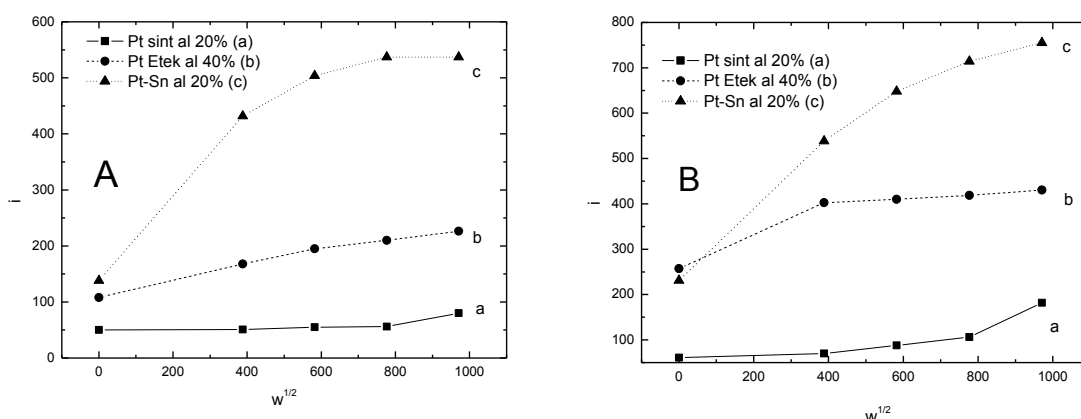


Figura 3.19 Característica i versus $\omega^{1/2}$ en presencia de TCE (A), Pt sint. 20%/GC (curva a), Pt Etek 40%/GC (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (curva c), y PCE (B), Pt sint. 20%/GC (curva a), Pt Etek 40%/GC (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (curva c).

Sin embargo, para el catalizador bimetalico, los perfiles i vs $\omega^{1/2}$ no siguen un comportamiento lineal. Esto implica que las reacciones electródicas están siendo controladas por los proceso de transferencia de carga y difusionales (caso III, ecuación 3.15). Estos resultados ponen en evidencia la complejidad de los procesos de reducción para moléculas cloradas como el TCE y PCE, aun en función de la concentración para el caso del bimetalico (Figura 3.20)

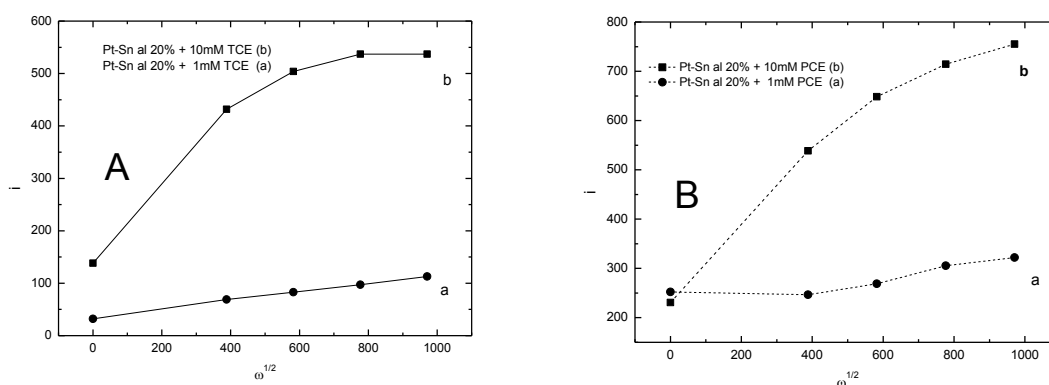


Figura 3.20 Característica i versus $\omega^{1/2}$ en presencia de Pt-Sn 20%/GC (A), 1 mM TCE (curva a), 10 mM TCE (curva b) y Pt-Sn 20%/GC (B), 1 mM PCE (curva a), 10 mM PCE (curva b)

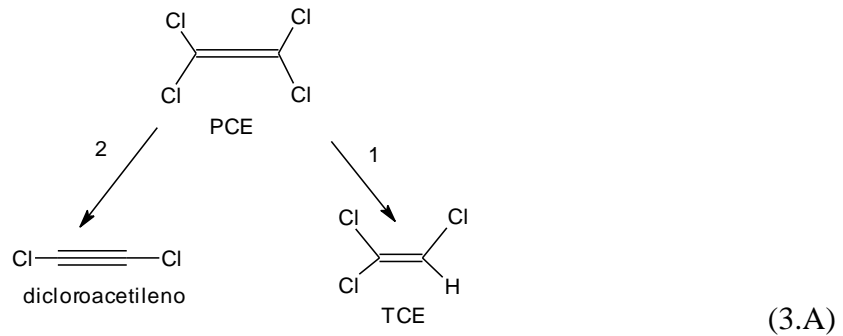
3.3.- MECANISMO PROPUESTO

Con los resultados obtenidos se puede predecir los compuestos intermediarios y subproductos de la reducción del PCE utilizando Pt-Sn de manera detallada el mecanismo de su reducción [107]. Otras investigaciones se han enfocado en demostrar que compuestos como el PCE y el TCE se descomponen utilizando Pt en un sistema acuoso, pero no incluyen subproductos y productos que se formaban de estas reacciones[108].

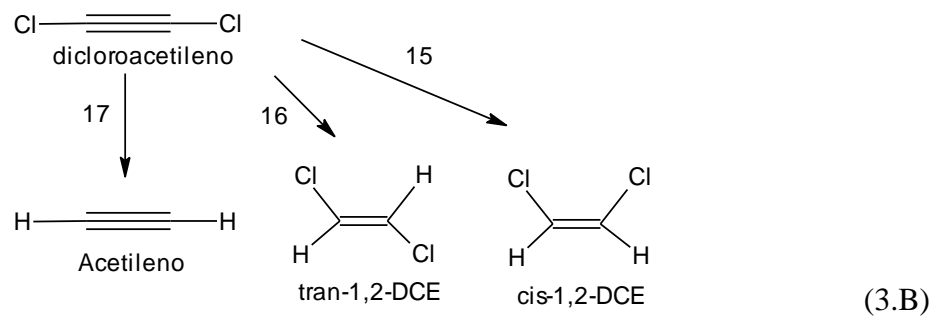
A pesar de que el alcance de esta tesis no incluye el estudio del mecanismo ni la cinética de la reacción, se incluye una breve descripción de estudios realizados acerca del tema.

Sin embargo se han investigado las rutas de descomposición así como la cinética a través de la cual los cloroetenos y sus subproductos reaccionan con el Pt-Sn como se muestra en la Figura 3.21 [109]. Según estos estudios, durante la transformación del compuesto organoclorado al compuesto final, ocurren una serie de reacciones de eliminación reductiva con dos rutas a y b, hidrogenólisis e hidrogenación [110]. Es importante considerar que la capacidad de deshalogenación de los cloroetenos aumenta mientras mayor número de halógenos presente el compuesto [111].

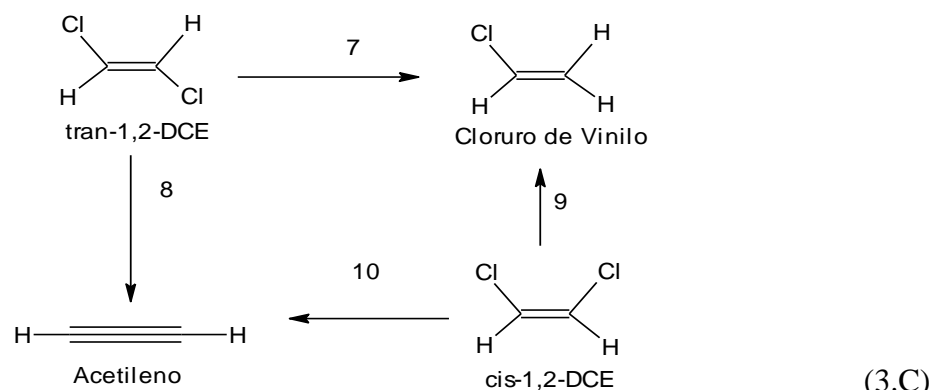
Un posible esquema de la reducción de los cloroetenos por hidrogenólisis (reacción 3.A), puede presentar el reemplazo de un halógeno por un hidrógeno ó la eliminación reductiva (dihaloeliminación ó hidrogenación), lo cual con lleva una reducción de múltiples enlaces [112]. Para compuestos como el PCE puede existir más de un mecanismo de reacción y pueden producirse productos parcialmente deshalogenados a través de más de una ruta [103]. La reacción (1) del PCE a TCE, que tiene lugar por hidrogenólisis se lleva a cabo, al mismo tiempo en que tiene lugar una reacción de eliminación reductiva b del PCE a dicloroacetileno, como muestra la reacción (2), posteriormente por una hidrogenólisis e hidrogenación del dicloroacetileno, lo que explica la aparición de estos subproductos como acetileno y compuestos C₄ [103].



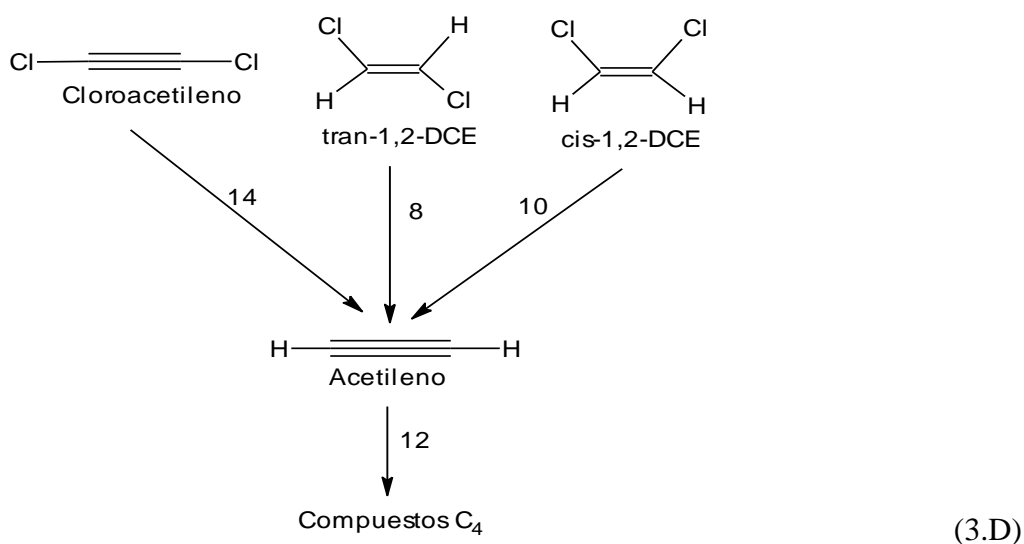
La eliminación reductiva del PCE a dicloroacetileno (reacción 3.B), ocurre al llevarse a cabo la reacción (2), seguido por una hidrogenólisis e hidrogenación del dicloroacetileno como se muestra, en la reacción (15) y (16), esto explica la aparición de *cis*-DCE y el *trans*-DCE como subproductos [103].



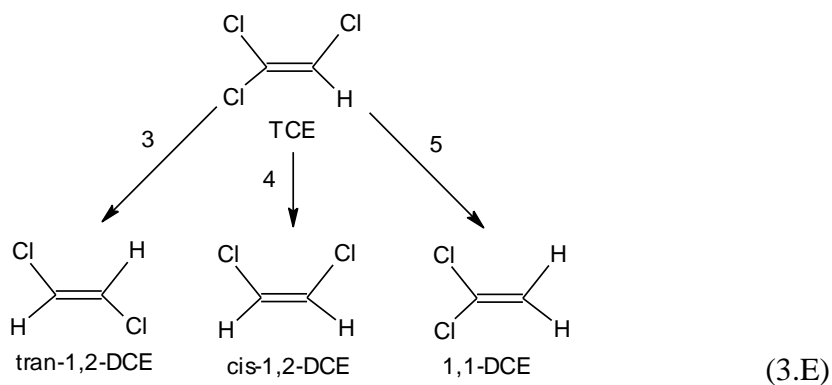
Al seguir la eliminación reductiva b de las reacción (8) y (10) se tienen lugar a los isómero *cis* y *trans* del DCE forman acetileno (reacción 3.C). El mismo producto se obtiene al llevar a cabo reacción de hidrogenólisis que se observa en las reacciones (7) y (9). Al ser poca la cantidad de los DCEs en comparación los productos del TCE, en la reducción del dicloroacetileno, estos reaccionan con mayor velocidad en relación con el PCE y el TCE, y no son detectados tan fácilmente [103].



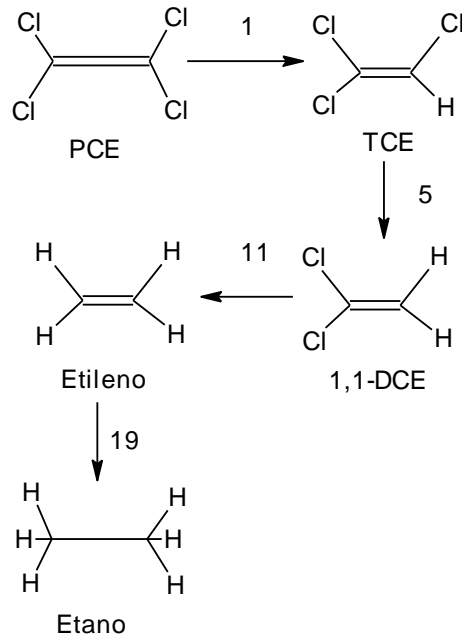
El cloroacetileno y el acetileno son compuestos altamente reactivos por lo que no hubo acumulación de ellos y no son detectados fácilmente (reacción 3.D). El cloroacetileno es un intermediario transitorio altamente reactivo en los sistemas de Pt-Sn, como se muestra en la reacción (14), estos reaccionan rápidamente con el Pt-Sn para formar acetileno.



Además del dicloro acetileno encontrado por la hidrogenólisis ruta de eliminación, se detectan pequeñas cantidades de cis-DCE y 1,1-DCE y trazas de trans-DCE (reacción 3.E), como muestran las reacciones (3), (4), (5) de la Figura 3.21 [103].

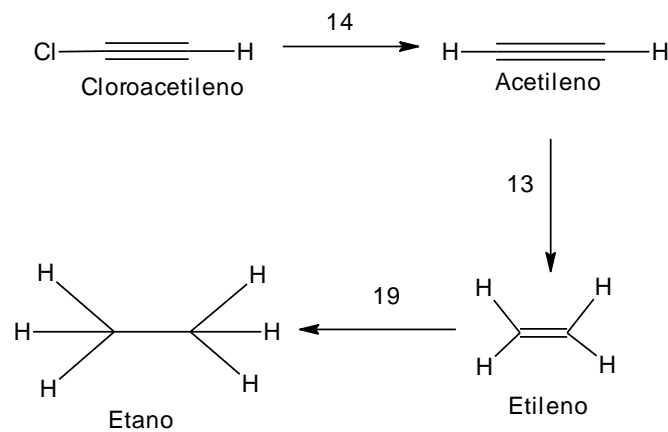


El principal producto obtenido de la reducción del PCE es el etileno (reacción 3.F) ruta (1), en menor concentración se encuentra TCE y el etano como muestran las reacciones (11) y (19) respectivamente.



(3.F)

Finalmente a través de una serie de reacciones sucesivas se obtiene etileno y etano (reacción 3.G), siguiendo la ruta cloroacetileno, acetileno, etileno, etano, como se muestra en la reacciones (14), (13), y (19) [103].



(3.G)

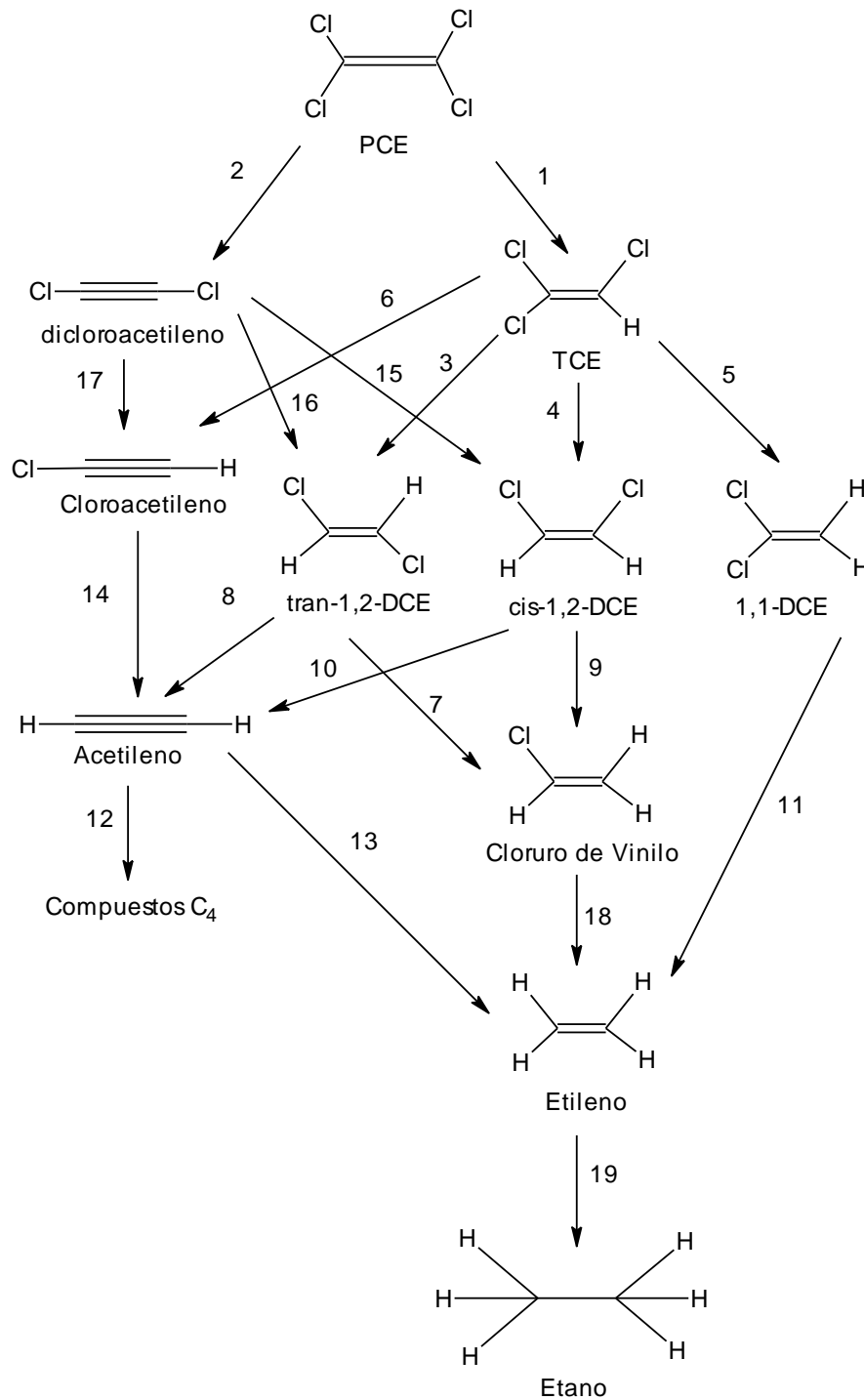


Figura 3.21: Ruta propuesta de la reacción de reducción de cloroetenos y productos intermediarios. Las reacciones 1, 3, 4, 5, 7, 9, 14, 17, y 18 corresponden a las reacciones de hidrogenólisis, mientras que las reacciones 2, 6, 8, y 10 corresponden a una reacción eliminación b reductiva, la reacción 11 procede a través de una reducción eliminación a, y las reacciones 13, 15, 16, y 19 a reacciones de hidrogenación [103].



3.4.- CONCLUSIONES

Las nanopartículas al reaccionar en medio alcalino acuoso producen un efecto (electro)-químico y (electro)-catalítico para la degradación de los compuestos clorados con respecto a los metálicos, en donde el Pt-Sn al 20%/GC muestra la mejor respuesta por el efecto del Sn como catalizador y esto produce una aceleración en la reacción generando protones que son adsorbidos durante su polarización catódica e interaccionado con el electrodo para degradar al TCE y PCE. Con la ayuda de CV y RDE reacciones interfaciales fueron elucidadas. Los resultados mostraron una tendencia catalítica en las nanopartículas para la degradación de TCE y PCE en el orden: *Pt – Sn al 20% > Pt sintetizado al 20% > Pt Etek al 40% > Pt metalico.*





CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo, estudios sistemáticos para comprender los fenómenos interfaciales durante la reducción de TCE y PCE, fueron llevados a cabo. Los resultados encontrados demostraron que la naturaleza del catalizador y el pH juegan un papel crucial durante polarización catódica en la zona de potencial comprendida entre -0.75 a -1.0 V/SCE. Bajo este contexto, el mejor desempeño catalítico corresponde al material bimetalico Pt-Sn al 20%. Además, debido a la complejidad de las moléculas de prueba, el proceso de reducción es altamente dependiente de los procesos interfaciales y de los fenómenos difusionales hacia el electrodo, como fue demostrado por la técnica de voltametría cíclica acoplada al electrodo de disco rotatorio.





PERSPECTIVAS

La complejidad de la reacción de electroreducción de TCE y PCE ha sido puesta en evidencia. Uno de los retos y perspectivas es el acoplamiento de técnicas analíticas (espectroscopía de masas y cromatografía de gases y líquidos) para determinar las especies generadas y los mecanismos de reacción implicados. Esto es con el fin de diseñar reactores electroquímicos.





REFERENCIAS

- 1 Russell Hugh H., Matthews John E., and Sewell Guy W. TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water, EPA/540/S-92/002 January 1992.
- 2 Viessman W., and Hammer M. J. Water Supply and Pollution Control, HarperCollins 5th Ed. USA 1993.
- 3 Fed. Regist. 1984, 49:114, 24334 (11).
- 4 Josephson J. Subsurface Contaminants, Environ. Sci. Tech. 17:518A-21A, 1984.
- 5 Spady S. E. Movement of Volatile Organics Through a Fractured Rock Aquifer, Ground Water 23:496-502, 1985.
- 6 Freeberg K. M., Bedient P. B. and Connor J. A. Modeling of TCE Contamination and Recovery in a Shallow Sand Aquifer, Ground Water 25:70-80, 1987.
- 7 Mehran M., Olsen R. L., and Reactor B. M. Distribution Coefficient of Trichloroethylene in Soil Water Systems, Ground Water 25:275-282, 1987.
- 8 Wilson J. T. Enfield C. G. Dunlap W. J., Cosby R. L., Foster D. A., and Boskin L. B. Transport and Fate of Selected Organic Pollutants in a Sandy Soil, J. Environ. Qual., 10:501-506, 1981.
- 9 Mackay D. M., Roberts P. V., and Cherry J. A., Transport of Organic Contaminants in Ground Water, Environ. Sci. Technol., 19:384-392, 1985.
- 10 Johnson R. L. Cherry J. A. and Pankow J. F., Diffusive Contaminant Transport in Natural Clay: A Field Example and Implications for Clay-lined Waste Disposal Sites, Environ. Sci. Tech 23:340-349, 1989.
- 11 Dilling W. L., Interphase Transfer Processes. II. Evaporation Rates of Chloromethanes, Ethanes, Ethylenes, Propanes, Propylene from Dilute Aqueous Solutions, Comparisons with Theoretical Prediction., Environ. Sci. Tech., 11:405-409, 1975.
- 12 Dilling W. L., Tefertiller N. B., and Kollos G. J. Evaporation Rates and Reactivities of Methylene Chloride, Chloroform, 1,1,1-Trichloroethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene and Other Chlorinated Compounds Dilute Aqueous Solutions., Environ. Sci. Tech., 9:833-838., 1975.
- 13 Manzo Robledo, Tesis de Maestría sobre la Ozonización de Hidrocarburos Insaturados Clorados en Medio Acuoso, 6, 2000.
- 14 Delucca S. J. Chao A. C., Asce M., and Smallwood C. Jr. Removal of Organic Priority Pollutants by Oxidation Coagulation, J. Environ. Eng., 109:36-46, 1983.
- 15 Glaze H. Kang W., Chapin D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and UV Radiation. Ozone Sci. & Engrg; 9:4:335 (1987).
- 16 Barbash J., and Roberts P. V. Volatile Organic Chemical Contamination of Ground Water Resource in the USA., Journ WPCF 58:343-348, 1986.
- 17 A.K. Friis, H.-J. Albrechtsen, E. Cox, P.L. Bjerg, The need for bioaugmentation after thermal treatment of a TCE-contaminated aquifer: Laboratory experiments, (2006) 235.





- 18 L.J. Matheson, P.G. Tratnyek, Reductive dehalogenation of chlorinated, methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 2045.
- 19 A.L. Roberts, L.A. Totten, W.A. Arnold, D.R. Burris, T.J. Campbell, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2654.
- 20 A.L. Roberts, L.A. Totten, W.A. Arnold, D.R. Burris, T.J. Campbell, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2654.
- 21 D.R. Burris, C.A. Delcomyn, M.H. Smith, A.L. Roberts, Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene catalyzed by Vitamin B12 in homogeneous and heterogeneous systems, *Environ.Sci. Technol.* 30 (1996) 3047.
- 22 Ishai Dror, Mark A. Schlautman, Cosolvent effect on the catalytic reductive dechlorination of PCE, (2004), 1505.
- 23 C.B. Wang, W.X. Zhang, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2154.
- 24 T.M. Vogel, P.L. Mc Carty, Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions, *Appl. Environ. Microbiol.* (1985) 1080.
- 25 X. Xiu, M. Zhou, P. He, Z. Hao, Catalytic reduction of chlorinated and, recalcitrant compounds in contaminated water, (2005) 89.
- 26 G.V. Lowry, M. Reinhard, Pd-catalyzed TCE dechlorination in groundwater solute effects, biological control and oxidative catalyst regeneration, *Environ. Sci. Technol.* (2000) 3217.
- 27 Loffler, F.E., Sun, Q., Li, J., Tiedje, J.M., gene-based detection of tetrachloroethene-dechlorinating *Desulfuromonas* and *Dehalococcoides* species. (2000), 1369.
- 28 Magar, V.S., Fennell, D.E., Morse, J.L., Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds.), *Anaerobic degradation of chlorinated solvents.* (2001) 173.
- 29 Holliger, C., Schra, G., Stams, A.J.M., Zehnder, A.J.B., A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. (1993), 2991.
- 30 A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra, A modelling analysis of PCE/TCE mixture adsorption based on Ideal Adsorbed Solution Theory, (2011), 140.
- 31 Shue-Huei Hsieh, Jao-Jia Horng, Deposition of Fe–Ni nanoparticles on Al₂O₃ for dechlorination of chloroform and trichloroethylene, 253 (2006) 1660–1665.
- 32 Sylvain Pellegrini, Yves Castanet, Andre Mortreux, Indirect palladium catalysed methoxycarbonylation of trichloroethylene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007) 21–26.
- 33 Dao Li, Yi Zheng, Xingyi Wang, Pt-loaded P-MCM-41 as a novel bifunctional catalyst for catalytic combustion of trichloroethylene, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1583–1587.
- 34 C.M. Kao, Y.L. Chen, S.C. Chen, T.Y. Yeh, W.S. Wu, Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions, *Water Research* 37 (2003) 4885–4894
- 35 Audra Nemir, Maude M. David, Ronan Perrussel, Amy Sapkota, Pascal Simonet, Jean-Michel Monier, Timothy M. Vogel, Comparative phylogenetic microarray analysis of microbial communities in TCE-contaminated soils, *Chemosphere* 80 (2010) 600–607.





- 36 Xiaowei Li, Qinghong Huang, Zhiqing Zou, Baojia Xia, Hui Yang, Low temperature preparation of carbon-supported Pd Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6662–6667.
- 37 Sheng-Kai Huang, Ling-Ling Hsieh, Chia-Chieh Chen, Po-Hsiu Lee, Bor-Tsung Hsieh, A study on radiation technological degradation of organic chloride wastewater—Exemplified by TCE and PCE, *Applied Radiation and Isotopes* 67 (2009) 1493–1498.
- 38 S. Harendra, C. Vipulanandan, Degradation of high concentrations of PCE solubilized in SDS and biosurfactant with Fe/Ni bi-metallic particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 322 (2008) 6–13
- 39 Yunchul Cho, Sang-II Choi, Degradation of PCE, TCE and 1,1,1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions, *Chemosphere* 81 (2010) 940–945.
- 40 Ruey-An Doong, Yen-Jung Lai, Dechlorination of tetrachloroethylene by palladized iron in the presence of humic acid, *Water Research* 39 (2005) 2309–2318.
- 41 Satu Pitkäaho, Satu Ojala, Teuvo Maunula, Auli Savimäki, Toni Kinnunen, Riitta L. Keiskia Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 395–403
- 42 Neil C. Concibido, Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada, Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 64–69.
- 43 Hui Wang, Jianlong Wang, Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a novel Pd/C gas-diffusion electrode, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 58–65.
- 44 Chrystelle Lebouin, Yvonne Soldo Olivier, Eric Sibert, Pierre Millet, Mireille Maret, René Faure, Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt(111): Characterization and hydrogen insertion study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626 (2009) 5–65.
- 45 M.H. Martin, A. Lasia, Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6317–6322.
- 46 Junichi Nemoto, Norihiko Gokan, Hirohito Ueno, Masao Kaneko, Photodecomposition of ammonia to dinitrogen and dihydrogen on platinized TiO₂ nanoparticles in an aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185 (2007) 295–300.
- 47 Isabelle Favier, Emmanuelle Teuma, Montserrat Gomez, Palladium and ruthenium nanoparticles: Reactivity and coordination at the metallic surface, *C. R. Chimie* 12 (2009) 533–545.
- 48 S. Brimaud, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Leger, F. Gerard, S. Pronier, M. Leoni, Influence of surfactant removal by chemical or thermal method on structure and electroactivity of Pt/C catalysts prepared by water-in-oil microemulsion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 602 (2007) 226–236.
- 49 Song-bo HE, Wen-jun BI, Yu-long LAI, Xing RONG, Xu YANG, Cheng-lin SUN, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Volume 38, Issue 4, August 2010, Pages 452–457.
- 50 Chien-Te Hsieh, Yung-Ying Liu, Wei-Yu Chen, Yun-Hao Hsieh, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 24, December 2011, Pages 15766–15774.





- 51 Bao Khanh Vu, Myoung Bok Song, In Young Ahn, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, Won-Il Kim, Hyoung-Lim Koh, Young Gyo Choi, Eun Woo Shin, *Applied Catalysis A: General*, Volume 400, Issues 1-2, 30 June 2011, Pages 25-33
- 52 Ishai Dror a, Mark A. Schlautman, Cosolvent effect on the catalytic reductive dechlorination of PCE, *Chemosphere* 57 (2004) 1505–1514.
- 53 Walter Den, Varadarajan Ravindran, Massoud Pirbazari, Photooxidation and biotrickling filtration for controlling industrial emissions of trichloroethylene and perchloroethylene, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 7909 – 7923.
- 54 Fischer A. J. Rowan E. A. and Spalding R. F. VOCs in Groundwater Influenced by 21 Large Scale Withdrawals., *Ground Water.*, 25:407-413, 1987.
- 55 Fusillo T. V., Horchreiter J. J. and Lord D. G. Distribution of Volatile Organic Compounds in a New Jersey Coastal Plain Aquifer System, *Ground Water.*, 23:354-360, 1985.
- 56 Goodenkauf O., and Atkinson J. C. Occurrence of Volatile Organic Chemicals in Nebraska Ground Water, *Ground water.*, 24:231-233, 1986.
- 57 Karimi A. Redman J., Evaluation an AOP for TCE and PCE removal. *Journal AWWA*. 89, 8, 41-53, 1997.
- 58 Cohen Y., and Ryan P. A. Multimedia Modeling of Enviroment Transport: Trichloroethylene Test Case, *Environ. Sci. Tech.*, 19:412-417, 1985.
- 59 Robeck G. G. and Love O. T., Removal of Volatile Organic Contaminants From Grounwater, *Environ. Micro.*, 53:949-954, 1983.
- 60 Amy G. L. Narbitz R. M., and Cooper W. J. Removing VOCs from Groundwater Comtaining Himic Substance by Means of Coupled Air Stripping and Adsortion *Jour. AWWA*, 49:54, 1987.
- 61 Beltran J. F. González M. Álvarez P., Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada, *Rev. Ingeniería Química*, 161-167, 1997.
- 62 Glaze, W. H. and J. Kang. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Laboratory Studies. *Journ. AWWA* 57:63 (1988).
- 63 Razomovsky S. D., and Zaikov G. E., Ozone and its Reactions with Organic Compunds, *ELSERVIER.*, 1984.
- 64 Danckwerts P. V., *Gas-Liquid Reactions.*, Mc Graw Hill, San Francisco, Calif, 1970.
- 65 Aieta E. M., and Roberts P. V., Applications of Mass Transfer Theory to the Kinetic of a Fast Gas-Liquid Reactions: Chlorine Hydrolysis., *Envir. Sci. & Technol.*, 20:1:44, 1986.
- 66 L. González-Reyes, I. Hernández-Perez¹, L. Díaz-Barriga Arceo, A. Manzo-Robledo, Relationship between the bandgap and electrochemical behavior on TiO₂ nanoparticles prepared sonochemically, *Materials Science Forum* Vol. 691 (2011) pp 105-110.
- 67 Yusaku Miyake, Akiyoshi Sakoda, Hiroaki Yamanashi, Hirotaka Kaneda, Motoyuki Suzuki, Activated carbon adsorption of trichloroethylene (TCE) vapor stripped from TCE-contaminated water, *Water Research* 37 (2003) 1852–1858.
- 68 Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001
- 69 Yunchul Cho, Sang-Il Choi, Degradation of PCE, TCE and 1,1,1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles, under various experimental conditions, *Chemosphere* 81 (2010) 940–945.



- 70 Matthew A. Petersen, Thomas C. Sale, Kenneth F. Reardon, Electrolytic trichloroethene degradation using mixed metal oxide coated titanium mesh electrodes, *Chemosphere* 67 (2007) 1573–1581.
- 71 Serena Randazzo, Onofrio Scialdone, Enric Brillas, Ignasi Sirés, Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1555–1564.
- 72 Aishah A. Jalil, N. Fatimah A. Panjang, Suffiyana Akhbar, Murni Sundang, Norhuda Tajuddin, Sugeng Triwahyono, Complete electrochemical dechlorination of chlorobenzenes in the presence of naphthalene mediator, *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 1–5.
- 73 Souhail R. Al-Abed, Yuanxiang Fang, Influences of pH and current on electrolytic dechlorination, of trichloroethylene at a granular-graphite packed electrode, *Chemosphere* 64 (2006) 462–469.
- 74 F Aulenta, L. TOcc, P. Reale, S Rossetti, M MAjone, Bioelectrochemical dechlorination of trichloroethene: From electron mechanisms to process scale up. 20101.
- 75 Verónica Sáez, Ignacio Tudela, María Deseada Esclapez, Pedro Bonete, Olivier Louisnard, José González-García, Sonoelectrochemical degradation of perchloroethylene in water: Enhancement of the process by the absence of background electrolyte, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 649–655.
- 76 Qiguang Dai, Xingyi Wang, Guanzhong Lu, Low-temperature catalytic destruction of chlorinated VOCs over cerium oxide, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1645–1649.
- 77 Atsushi Matsunaga, Akio Yasuhara, Dechlorination of PCBs by electrochemical reduction with aromatic radical anion as mediator, *Chemosphere* 58 (2005) 897–904.
- 78 S. Lanone, J. Boczkowski, Les sources de nanoparticules, *Revue française d'allergologie* 50 (2010) 211–213.
- 79 Jean-Yves Bottero, Melanie Auffan, Jerome Rose, Catherine Mouneyrac, Celine Botta, Jerome Labille, Armand Masion, Antoine Thill, Corinne Chaneac. Manufactured metal and metal-oxide nanoparticles: Properties and perturbing mechanisms of their biological activity in ecosystems. *C. R. Geoscience* 343 (2011) 168–176.
- 80 J.C. Forti, A. Manzo-Robledo, K.B. Kokoh, A.R. de Andrade, N. Alonso-Vante, Electrooxidation of acetaldehyde on platinum-modified, Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2800–2808.
- 81 L.A. Estudillo-Wong, E.M. Arce-Estrada, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo, Electro-reduction of nitrate species on Pt-based nanoparticles: Surface area effects, *Catalysis Today* 166 (2011) 201–204.
- 82 M. González Pereira, M. Dávila Jiménez, M.P. Elizalde, A. Manzo-Robledo, N. Alonso-Vante, Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3917–3925.
- 83 M.A. Oliver-Tolentino, A. Guzmán-Vargas, A. Manzo-Robledo, M.J. Martínez-Ortiz, J.L. Flores-Moreno, Modified electrode with hydrotalcite-like materials and their response during electrochemical oxidation of blue 69, *Catalysis Today* 166 (2011) 194–200.



- 84 Oberdorster G, Maynard A, Donaldson K, Castranova V, Fitzpatrick J, Ausman K, et al. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. Part Fibre Toxicol 2005;2:8.
- 85 Esther Torres-Santillán, Jorge R. Vargas-García, Arturo Manzo-Robledo, Synthesis and Electrochemical Characterization (HER-NER) of Platinum-based Materials Supported in a Carbon Nano-tube Matrix, Materials Science Forum Vol. 691 (2011) pp 99-104.
- 86 N. Alonso-Vante, H. Tribusch, O. Solorza Feria, Electrochem Acta 40 (1995), 567.
- 87 Calabrese J. C. Dahl L. F. Cavalieri A., Chini P., Longini G. Martinengo S., J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 2614
- 88 Longoni G. Chini P., J. Am Chem A. Samoc., 98 (1976) 7225.
- 89 Estudillo Wong, Efecto Electro-catalítico de Nanopartículas de Platino Versus la Reducción de Iones Nitrato y Nitrito, 2008.
- 90 K. Tsukada, F. Kobayashi, H. Arai, T. Kiwa, Magneto-electrical cyclic voltammetry for visualization of current distribution in the electrolyte, Electrochemistry Communications 10 (2008) 938–942
- 91 M. Georgiadou, Electrochim. Acta 48 (2003) 4089.
- 92 W.R. Parrish, J.S. Newman, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 43.
- 93 R. Coban, T.W. Chapman, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1036.
- 94 A. C. Riddiford, Adv. Electrochem. Electrochem.
- 95 V. G. Levich Physicochemical Hydrodynamics
- 96 T Lie, J. Farrell, Environ. Sci. Technol., 35 (2001) 3560.
- 97 H. C. Yang, Y. J. Cho, H. C. Heun, E. H. Kim, Chem Eng. Sci., 62 (2007) 5137.
- 98 D Y. Marcovich, I. Dror, B. Berkowitz, Chemosfere, 69 (2007) 1593.
- 99 R. V. Angeles-Moreno, Reportes de Servicio Social 1-7 y Reporte Global, ESIQIE, Mexico, 2008.
- 100 J. Constanza, K. D. Pennel, Chemosphere, (2007) Article in Press.
- 101 Song-bo HE, Wen-jun BI, Yu-long LAI, Xing RONG, Xu YANG, Cheng-lin SUN, Journal of Fuel Chemistry and Technology, Volume 38, Issue 4, August 2010, Pages 452-457
- 102 Chien-Te Hsieh, Yung-Ying Liu, Wei-Yu Chen, Yun-Hao Hsieh, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 24, December 2011, Pages 15766-15774
- 103 Bao Khanh Vu, Myoung Bok Song, In Young Ahn, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, Won-Il Kim, Hyoung-Lim Koh, Young Gyo Choi, Eun Woo Shin, Applied Catalysis A: General, Volume 4.00, Issues 1-2, 30 June 2011, Pages 25-33
- 104 B. Schrich, J.L. Blough, A.D. Jones, T.E. Mallouk, Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel–iron nanoparticles, Chem. Mater. 14 (2002) 5140–5147.
- 105 S.-H. Hsieh, J.J. Horng, The reaction mechanism of decomposing chloroform by bimetallic nano-particles of Fe–Ni, American Chemical Society Spring Conference, Anaheim, California, 22–26 March, (2004), pp. 22–26.
- 106 W.X. Zhang, C.B. Wng, H.L. Lien, Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, Catal. Today 40 (1998) 387–395.
- 107 Wang K. J., and Farrell J., 2003, Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical





- Impedance Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, No. 17, pp. 3891-3896.
- 108 Albert T. Yeung, Ying-Ying Gu, A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* 195 (2011) 11– 29.
- 109 Arnold W., and Roberts L., 2000, Pathways and Kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe (0) Particles, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pp.1794-1805.
- 110 A.T. Yeung, Contaminant extractability by electrokinetics, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006) 202–224.
- 111 A.T. Yeung, Remediation technologies for contaminated sites, in: Y. Chen, X.Tang, L. Zhan (Eds.), *Advances in Environmental eotechnics*, Zhejiang University Press, Hangzhou, 2009, pp. 328–369
- 112 Wade L.G., 1993, “*Química Orgánica*”, Pearson Educación, México, 1312 pp.

