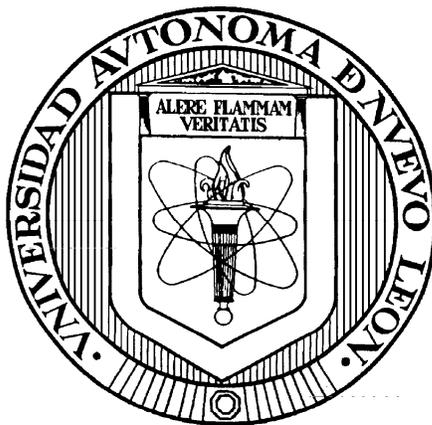


Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas



**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Co-Mo PARA LA
DEGRADACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE FENOL**

**POR:
SYLVIA ISABEL OROZCO NÚÑEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

MARZO 2013

OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS DE Co-Mo PARA LA DEGRADACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE FENOL

Revisión de la Tesis:

Directora: Dra. Leonor María Blanco Jerez

Jurado:

Dra. Aracely Hernández Ramírez

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa

Dr. Edgar J. Ruíz Ruíz

Dr. Virgilio A. González González

Resumen

Sylvia Isabel Orozco Núñez

Fecha de Graduación: Abril 2013

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Co-Mo PARA LA DEGRADACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE FENOL

Número de Páginas 148

Candidata para el grado de Doctora
en Ciencias con Orientación en
Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Electroquímica, Química Analítica Ambiental

Propósito y Método de Estudio: En esta investigación se reporta la obtención de electrodos modificados de ITO y Carbón Vítreo mediante la electrodeposición de nanodepósitos de Co-Mo con actividad electrocatalítica para degradar fenol. Se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar el comportamiento de la reducción de los iones Co^{2+} y Mo^{6+} ; se establecieron las condiciones del sistema para las relaciones de concentración de Co:Mo 50:50, 2.3:1 y 20:1. Con el comportamiento electroquímico definido, se emplearon la técnica de paso de corriente y potencial para determinar las condiciones adecuadas para la codeposición de Co y Mo. Una vez modificados los electrodos se evaluaron los efectos que tuvieron sobre las características de los depósitos, la composición de Co^{2+} y Mo^{6+} , la magnitud de los pasos, el tiempo de aplicación de los mismos mediante la caracterización por HRSEM, HRTEM, DRX. Se evaluó la actividad electrocatalítica de los electrodos modificados para degradar fenol y finalmente se determinó el desempeño de los electrodos modificados para la degradación catalítica del fenol.

Conclusiones y Contribuciones: Los resultados de este trabajo constituyen una aportación al campo de la Química Analítica Ambiental, al obtenerse electrodos modificados con aleaciones de Co:Mo cuya actividad electrocatalítica les permite degradar por reducción al fenol. La caracterización efectuada de los electrodos obtenidos permitió establecer que la modificación se llevó a cabo por la electrodeposición de una aleación de Co-Mo y un óxido mixto de Co y Mo. La electrólisis exhaustiva permitió determinar que el electrodo modificado CA 231C degrada disoluciones sintéticas de fenol de 30 ppm en un 95%.

FIRMA DE LA DIRECTORA: _____

Dra. Leonor María Blanco Jerez

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1	Antecedentes	3
1.1.1	Impacto social del fenol y sus derivados.....	4
1.1.2	Compuestos fenólicos.....	4
1.1.3	Oxidación electrocatalítica de los compuestos fenólicos.....	7
1.1.3.1	Descontaminación de agua.....	9
1.1.4	Modificación de electrodos por electrodeposición.....	12
1.1.5	Formación de aleaciones	16
1.1.6	Aleaciones anormales.....	19
1.1.7	Análisis crítico de la literatura.....	21
1.1.8	Aportación científica.....	22
1.2	Hipótesis	22
1.3	Objetivos	22
1.3.1	Objetivo General	22
1.3.2	Objetivos Específicos.....	23
2.	Marco teórico	24
2.1	Técnicas Electroquímicas	24
2.1.1	Conceptos básicos.....	24
2.1.2	Técnicas de corriente controlada	25
2.1.3	Electrólisis a corriente controlada	26
2.1.4	Técnicas de barrido de potencial	26
2.1.5	Voltamperometría de Barrido Lineal (VL).....	27
2.1.6	Voltamperometría Cíclica (VC).....	30
2.1.7	Variables a considerar en las técnicas de barrido de potencial.....	34
2.1.7.1	Velocidad de barrido	34
2.1.7.2	Concentración de la especie electroactiva	34
2.1.7.3	Influencia del pH en el sistema	35
2.2	Electrodeposición: formación de fases sobre los electrodos.....	35
2.2.1	Fundamentos termodinámicos de la formación de fases.....	36
2.2.2	Cinética de la nucleación electroquímica	38
2.2.3	CA como técnica para la formación y nucleación de los depósitos	40
2.3	Caracterización electroquímica de los depósitos con VC.....	41

3.	Metodología experimental	44
3.1	Reactivos y equipos	44
3.1.1	Reactivos	44
3.1.2	Equipos	45
3.2	Limpieza de los materiales.....	46
3.2.1	Limpieza de los conductores electrónicos de Pt	46
3.2.2	Limpieza de los conductores electrónicos de carbón vítreo	47
3.2.3	Limpieza de los conductores electrónicos de ITO.....	47
3.3	Celda electroquímica.....	47
3.4	Disoluciones.....	48
3.5	Comportamiento electroquímico de las especies electroactivas	48
3.5.1	Metodología para la aplicación de la voltamperometría cíclica	49
3.5.2	Metodología para determinar el potencial de nucleación por cronoamperometría.....	49
3.5.3	Metodología para la determinación de la densidad de corriente para obtener los valores de nucleación utilizando cronopotenciometría	50
3.5.3.1	Metodología para la electrodeposición.....	50
3.6	Caracterización de los electrodos modificados	50
3.7	Degradación de fenol	51
3.7.1	Monitorización de la degradación del fenol	52
3.7.1.1	Monitorización por cromatografía de líquidos de alta resolución....	53
3.8	Disposición de residuos	53
4.	Resultados	55
4.1	Electrodeposición de cobalto y molibdeno	55
4.1.1	Electrodeposición utilizando Na ₂ SO ₄ como electrolito soporte.....	55
4.1.1.1	Electrodeposición sobre ITO	55
4.1.1.1.1	Comportamiento electroquímico sobre ITO.....	56
4.1.1.1.2	Electrodeposición por cronoamperometría.....	60
4.1.1.1.3	Electrodeposición por cronopotenciometría	64
4.1.1.1.4	Caracterización de los electrodos modificados	68
4.1.1.1.5	Actividad electrocatalítica	72
4.1.1.2	Electrodeposición sobre carbón vítreo	76
4.1.1.2.1	Comportamiento electroquímico sobre carbón vítreo.....	76
4.1.1.2.1.1	Estudio del CE por voltamperometría cíclica.....	76
4.1.1.2.2	Electrodeposición en conductores electrónicos de CVi.....	81

4.1.2	Electrodeposición utilizando $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO}))_3$ como electrolito soporte	83
4.1.2.1	Electrodeposición sobre ITO	86
4.1.2.1.1	Comportamiento electroquímico sobre ITO y ES cit	86
4.1.2.2	Modificación del electrodo por cronoamperometría	88
4.1.2.3	Modificación de electrodos por cronopotenciometría	91
4.1.2.4	Caracterización de los electrodos modificados sobre ITO	92
4.1.2.4.1	Electrodo modificado con Co:Mo 20:1	93
4.1.2.4.2	Electrodos modificados con Co:Mo 2.3:1	95
4.2	Degradación de fenol por medio de electrólisis exhaustiva con los electrodos modificados.....	99
4.2.1	Condiciones de la electrólisis exhaustiva	99
4.2.2	Degradación de fenol por oxidación.....	99
4.2.2.1	Técnicas utilizadas para la monitorización de la degradación del fenol	101
4.2.2.2	Monitorización de la degradación de fenol utilizando HPLC	102
4.2.2.3	Monitorización de la degradación del fenol utilizando espectroscopía UV-Vis	104
4.2.2.4	Cuantificación de la degradación de fenol sobre los electrodos modificados	105
4.2.2.4.1	Electrólisis exhaustiva con los electrodos CA1 y CP1	106
4.2.2.4.2	Electrólisis exhaustiva con CACo, CA201C, CA231C y CA231Ox	110
4.2.3	Degradación de fenol por reducción	114
4.2.3.1	Cuantificación de la degradación de fenol.....	115
5.	Conclusiones.....	121
6.	Recomendaciones	125
7.	Referencias	126

Índice de figuras

F-1.	VC reportada para mostrar el potencial de nucleación de la ftalocianina[51].	14
F-2.	(a) Barrido lineal de potencial empezando a un E_i . (b) Curva i - E resultante y (c) Perfil teórico de concentraciones	27
F-3.	(a) Barrido cíclico de potencial, (b) Voltamperograma cíclico resultante que representa el incremento de la concentración de P, cuando se presenta el gradiente máximo de concentración, y posteriormente cómo se incrementa la concentración de R al ser reversible el proceso y (c) Variación de i_p vs velocidad de barrido.....	31
F-4.	Variación en la relación entre las corrientes de pico catódico y anódico en función de la velocidad de barrido para diferentes procesos.....	33
F-5.	VC que muestra el potencial de nucleación (a) y la formación de la aleación (b) de CoMo en el despojo [71].	43
F-6.	VC del electrodo de Pt en $[H_2SO_4] = 0.1 M$, $v = 50 mV/s$, $ER = Ag_{(s)}/AgCl$, área del electrodo = $1 cm^2$	46
F-7.	Celda utilizada para las electrólisis.....	52
F-8.	Comportamiento electroquímico del sistema ITO/ $[Co^{2+}] = 1 mM$, $[Mo^{6+}] = 1 mM$, $ES [Na_2SO_4] = 100 mM$, $v = 70 mV/s$, pH 8.....	57
F-9.	Comportamiento electroquímico del sistema ITO/ $[Co^{2+}] = 1 mM$, $[Mo^{6+}] = 1 mM$, $[Na_2SO_4] = 100 mM$, $v = 70 mV/s$, pH 6.....	58
F-10.	Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepósitos de Co-Mo. ITO/Co:NaMo 1:1, pH 6, $t = 1 ms$ (E vs $Ag_{(s)}/AgCl$).....	61
F-11.	Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepósitos de Co-Mo. ITO/Co:NHMo 1:1, pH 6, $t = 1ms$ (E vs $Ag_{(s)}/AgCl$)	62
F-12.	Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepósitos de Co-Mo. ITO/Co:NaMo 20:1, pH 6, $t = 5ms$ (E vs $Ag_{(s)}/AgCl$).....	63
F-13.	Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepósitos de Co-Mo. ITO/Co:NHMo 20:1, pH 6, $t = 5ms$ (E vs $Ag_{(s)}/AgCl$).....	64

F-14. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NaMo 1:1, pH 6, t = 60 s (E vs Ag _(s) /AgCl)	65
F-15. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NaMo 20:1, pH 6, t = 60 s (E vs Ag _(s) /AgCl)	66
F-16. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NHMo 20:1, pH 6, t = 60 s (E vs Ag _(s) /AgCl)	67
F-17. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NHMo 1:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.....	70
F-18. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NHMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.....	70
F-19. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.....	70
F-20. Micrografías SEM y EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.....	71
F-21. Micrografía SEM del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 1:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.....	71
F-22. Comportamiento electroquímico de los sistemas ITO/ [PhOH] [PhOH]= 30 ppm, ES [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 70 mV/s, pH 7 (línea punteada) y 8 (línea sólida).....	73
F-23. Comportamiento electroquímico de los sistemas ITO/ [PhOH] = 300 ppm, [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 70 mV/s, pH 7.....	74
F-24. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / [Co ²⁺] = 0.1 M, [Mo ⁶⁺] = 0.043 M, [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 5 mV/s, pH 6.....	78
F-25. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / [Co ²⁺] = 0.1 M, [Mo ⁶⁺] = 0.025 M, [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 5 mV/s, pH 6.....	79
F-26. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / [Co ²⁺] = 0.1 M, [Mo ⁶⁺] = 0.011 M, [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 5 mV/s, pH 6.....	80
F-27. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / [Co ²⁺] = 0.1 M, [Mo ⁶⁺] = 0.005 M, [Na ₂ SO ₄] = 0.1 M, v = 5 mV/s, pH 6.....	81
F-28. CA a diferentes potenciales. CVi/Co:NaMo 2.3:1, pH 6, t = 500 s (E vs Ag _(s) /AgCl)	82

F-29. CA a diferentes potenciales. CVi/Co:NaMo 20:1, pH 6, t = 500 s (E vs Ag _(s) /AgCl)	83
F-30. Mecanismo de formación por inducción de la aleación de Co–Mo.....	85
F-31. VC del sistema ITO/ Co:NaMo 2.3:1, [Citrato] = 0.2 M, pH 6.....	87
F-32. VC del sistema ITO/ Co:NaMo 20:1, [Citrato] = 0.2 M, pH 6.....	88
F-33. Electrodeposición en los sistemas ITO/ Co:Mo 20:1 y 2.3:1, [Cittrato] = 0,2 M, pH 6, 300 s	89
F-34. Despojo de los sistemas ITO _{mod} 2.3:1 e ITO _{mod} 20:1, ES= Na ₂ SO ₄ = 0.1 M, 1 ciclo, 5 mV/s, pH 10.....	90
F-35. CP, Co:Mo 20:1, [Cit] = 0.2 M, 1 paso, 300 s	91
F-36. CP, Co:Mo 2.3:1, [Cit] = 0.2 M, 1 paso , 300 s	92
F-37. Análisis de la muestra CA 20:1 en TEM. 8700 X, beam energy 300 kV. 93	
F-38. Análisis de la muestra CA 20:1 en TEM. 1000 X, beam energy 300 kV. 94	
F-39. Difracción de electrones de la muestra CA 20:1 en TEM. 598 X, beam energy 300 kV.	94
F-40. Difractograma de rayos X de la muestra CA y CP 2.3:1	96
F-41. Difracción de electrones de la muestra CA 231.....	97
F-42. Resultados del análisis de XPS de la muestra CA231 para molibdeno..	98
F-43. Mecanismo de oxidación y polimerización del fenol. [98]	101
F-44. Curva de calibración con estándares de fenol por cromatografía de líquidos. MeOH:H ₂ O:AcOH 70:30:1, 1 mL/min, P=140 atm, t = 5 min. .	102
F-45. Cromatograma de la disolución inicial. Fenol 30 ppm, 0.1 M Na ₂ SO ₄ . .	103
F-46. Cromatograma de la disolución final. Tiempo de reacción = 180 min. .	103
F-47. Curva de calibración de fenol para UV-Vis	104
F-48. Degradación de fenol durante la EE de la disolución de [Fenol] = 30 ppm con el electrodo CA1	106

F-49. Degradación de fenol durante la EE de la disolución de [Fenol] = 30 ppm con el electrodo CP1	107
F-50. Espectro infrarrojo del fenol.....	109
F-51. Despojo del depósito obtenido de la electrodeposición sobre CVi, Co:Mo 20:1, ES Na ₂ SO ₄ 0.1 M, pH 10, 5 ciclos, $v = 5\text{mV/s}$	111
F-52. Despojo del depósito obtenido de la electrodeposición de la relación Co:Mo 2.3:1 utilizando Na ₂ SO ₄ como electrolito soporte.....	112
F-53. Actividad electrocatalítica del electrodo CA231Ox.	113
F-54. Actividad electrocatalítica del electrodo CA231C sobre CVi en ausencia y presencia de fenol.	115
F-55. Degradación de fenol en la electroreducción.....	117
F-56. Espectro UV–vis de la disolución inicial y la disolución final obtenida al concluir la degradación de fenol en la electrorreducción utilizando CA231C.....	118
F-57. Mecanismo propuesto para la degradación de fenol en la electrorreducción utilizando los electrodos modificados con la aleación Co–Mo	119

Índice de tablas

T-1.	Compuesto y estructura de los compuestos fenólicos en la lista EPA de contaminantes de alta toxicidad [10].....	5
T-2.	Riesgos y toxicidad de algunos compuestos fenólicos [22].....	6
T-3.	Composición de los depósitos de Co-Mo en algunos electrodos modificados. $E_{ED} = -1.064$ V, $t = 60$ s, un paso.....	68
T-4.	Comparativo de la actividad electrocatalítica de diferentes electrodos, $[PhOH] = 30$ ppm, $[Na_2SO_4] = 1$ mM.	73
T-5.	Comparativo de la actividad electrocatalítica de diferentes electrodos, $[PhOH] = 300$ ppm, $[Na_2SO_4] = 1$ mM, pH 7.....	75
T-6.	Condiciones de electrodeposición de los electrodos modificados	105
T-7.	Degradación oxidativa de fenol de los diferentes EM	105
T-8.	Electrólisis exhaustiva con el electrodo modificado CA1	106
T-9.	Electrólisis exhaustiva con el electrodo modificado CP1	107
T-10.	Resultados de la electrólisis exhaustiva realizada a electrodos modificados de CVi reticulado (fenol 30 ppm, pH 10).....	110
T-11.	Electrodos utilizados para la reducción de fenol.....	115
T-12.	Porcentaje de degradación de fenol durante la reducción.....	116
T-13.	Electrodos utilizados para la electrólisis exhaustiva de fenol	116
T-14.	Degradación de fenol durante la electrólisis exhaustiva	117

Lista de abreviaturas

A	Ampere
Bz	Benceno
BE	Electrólisis exhaustiva (siglas en inglés)
CA	Cronoamperometría
CH	Ciclohexano
CE	Contra electrodo
CEq	Comportamiento electroquímico
Co:Mo	Relación en disolución de Co y Mo %: %
COT	Carbono orgánico total
CP	Cronopotenciometría
CVi	Carbón vítreo
CVi ret	Carbón vítreo reticulado
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
ε	Coefficiente de absorptividad
ED	Electrodeposición
EEx	Electrólisis exhaustiva
EDX o EDAX	Energía dispersiva de rayos X
EM	Electrodo modificado
ES	Electrolito soporte
F-	Figura -
HRTEM	Microscopia de transmisión de alta resolución (siglas en inglés)
ITO	Óxido de indio 90% dopado con óxido de estaño 10% (siglas en inglés)
MFA	Microscopia de fuerza atómica
mV	Milivolt
NaMo	Molibdato de sodio
NHMo	Molibdato de amonio
RE	Electrodo de referencia (siglas en inglés)
σ	Tensión superficial
SAED	Difracción de electrones de área seleccionada (siglas en inglés)
SCE	Electrodo de calomel saturado
SEM	Microscopia electrónica de barrido (siglas en inglés)
t	Tiempo
T -	Tabla -
TEM	Microscopia electrónica de transmisión (siglas en inglés)
USA	Estados Unidos de América (siglas en inglés)
v/v	volumen / volumen
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visible
VC	Voltamperometría cíclica
WE	Electrodo de trabajo (siglas en inglés)
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (siglas en inglés)

1. Introducción

La explosión demográfica, el desarrollo industrial y el agrícola, incrementan a diario la demanda de agua y alimentos y esta situación repercute directamente en la calidad de ambos. En el caso particular del agua, su calidad puede verse modificada por causas naturales así como por factores externos y es aquí donde se habla de contaminación [1].

Por otro lado, el uso de productos químicos (fertilizantes y plaguicidas) en las actividades agrícolas provoca un beneficio substancial en la producción agrícola, incrementándose el rendimiento de las cosechas, a la vez que se ha elevado la calidad de los alimentos. No obstante, en el caso particular de los plaguicidas, frente al beneficio que supone la destrucción sistemática de parásitos que afectan a la salud humana, de animales y las plantas, se debe tener presente la interacción de los distintos principios activos con el medio ambiente una vez que cumplieron su cometido.

Cada vez más, el conocimiento de los niveles de compuestos tóxicos presentes en aguas superficiales y subterráneas incrementa el interés social de este tema debido a su gran impacto ambiental, dando como resultado la necesidad de desarrollar metodologías analíticas capaces de detectar y degradar dichos compuestos [1].

La última década presentó cambios significativos con respecto a la protección del medio ambiente, desgraciadamente, estudios realizados revelaron que la contaminación del agua todavía no tiene el control suficiente para asegurar la buena calidad de este recurso. Esto se debe a que un gran número de las

aguas superficiales y las subterráneas presentan diversos grados de contaminación, como en el caso de altas concentraciones de nitrógeno o fósforo que provocan eutroficación o las altas concentraciones de metales, fertilizantes, pesticidas y demás compuestos orgánicos en aguas superficiales que conllevan a la destrucción de los ecosistemas [2–9].

Adicionalmente a esto, el crecimiento de la industria se está enfocando en que la protección del medio ambiente es un factor crucial en el desarrollo de nuevos procesos industriales y tecnológicos.

El tema de la contaminación del agua se considera un problema ambiental complejo y por esta razón con el paso del tiempo se establecieron controles de la contaminación del agua [10] y se está trabajando en el desarrollo y aplicación de tecnologías enfocadas a la mejora en la calidad del agua. La restauración ecológica, la disposición biológica, los procesos avanzados de oxidación, la adsorción y floculación eficientes y la aplicación de técnicas electroquímicas entre otras se introdujeron como técnicas innovadoras cuyo adecuado desempeño tuvo como prioridad su integración y uso sistemáticos para prevenir y controlar la contaminación de aguas superficiales, también para mejorar la calidad del agua en general y sobre todo para asegurar las condiciones del agua potable para las siguientes generaciones. [3 y 9]

Una familia de compuestos muy utilizados son los compuestos fenólicos pues se utilizan en los sectores industrial, agrícola y doméstico e incluso pueden estar presentes en aguas potables debido a derrames o accidentes. Además, los clorofenoles se pueden formar durante el tratamiento y potabilización del

agua originando problemas de sabor y olor incluso en niveles de partes por billón [11-13].

Los fenoles son considerados como unos de los contaminantes más indeseables ya que se presentan en altas concentraciones en los efluentes industriales. Son metabolitos de ciertos pesticidas (ejemplo: bromoxinil y diclorofen) y contaminan significativamente el suelo, las aguas superficiales y las aguas subterráneas [14]. Ejemplos de sustancias de este tipo son fenoles clorados, naftoles, nitrofenoles y alquilfenoles, que se encuentran en desechos provenientes de la manufactura de resinas, lacas y barnices de formaldehído; así como de la fabricación de pesticidas y fármacos, desechos de plantas de refinación de petróleo y destilación de coque y carbón [3 y 15].

Por lo expuesto, el presente trabajo se establece como objetivo desarrollar electrodos capaces de degradar fenol en disoluciones acuosas utilizando la electrodeposición para modificar la superficie de los conductores electrónicos.

1.1 Antecedentes

Los aspectos de interés para este proyecto, y a los que se refiere el estado del arte son los siguientes temas:

- Impacto social del fenol y sus derivados
- Oxidación electrocatalítica de fenol
- Electrodeposición para la modificación de electrodos
- Electroformación de aleaciones

1.1.1 Impacto social del fenol y sus derivados

El impacto social se refiere a los efectos que este tipo de compuestos orgánicos tiene sobre la comunidad en general. La contaminación con fenol y derivados fenólicos afectan tanto a los seres humanos como a la mayoría los seres vivos, pues estamos expuestos a estos, los cuales incluso pueden ser ingeridos con los alimentos o con el agua que consumimos.

Un ejemplo de esto es que la búsqueda por mejorar la calidad de muchos productos a veces trae consigo una consecuencia negativa puesto que quien ofreció el beneficio inicial se vuelve el verdugo al convertirse en contaminante [16]. Uno de estos casos es el bisfenol, utilizado como protector para los contenedores de alimentos enlatados, o incluso es materia prima para la manufactura de biberones o envases para agua. Reportes indican que este producto tiene actividad estrogénica porque ataca directamente al sistema endocrino de los humanos y genera resistencia a la quimioterapia [17, 18].

Otro ejemplo es el efecto de la contaminación de suelos y agua con fenol, pues al ser corrosivo, irritante y recalcitrante, afecta directamente las membranas mucosas de los seres vivos. Aumentando el riesgo de intoxicación o envenenamiento a las personas que viven en los asentamientos cercanos a industrias que producen fenol o que lo emiten en sus aguas residuales [19].

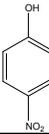
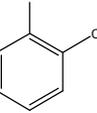
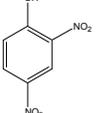
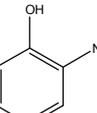
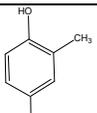
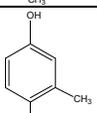
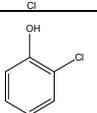
1.1.2 Compuestos fenólicos

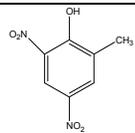
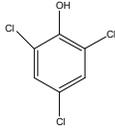
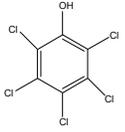
El fenol es una molécula sumamente versátil puesto que se usa en la manufactura de explosivos, fertilizantes, coque, gas de alumbrado, negro de humo, pinturas, removedores de pintura, caucho, materiales de asbesto,

preservadores de madera, resinas sintéticas, textiles, medicamentos, preparados farmacéuticos, perfumes, baquelitas y otros plásticos (resinas de fenol-formaldehído) y como desinfectante en la industria del papel, cuero, jabón, juguetes y productos agrícolas [20].

La Agencia Estadounidense de Protección Ambiental (EPA) ha incluido once compuestos fenólicos en una lista (Tabla T-1) de contaminantes de alta toxicidad, que deben ser monitorizados en los ambientes acuáticos [21].

T-1. Compuesto y estructura de los compuestos fenólicos en la lista EPA de contaminantes de alta toxicidad [10]

Compuesto	Fórmula	Estructura
Fenol	C_6H_5OH	
4-Nitrofenol	$C_6H_4OH(NO_2)$	
2-Clorofenol	C_6H_4OHCl	
2,4-Dinitrofenol	$C_6H_3OH(NO_2)_2$	
2-Nitrofenol	$C_6H_4OH(NO_2)$	
2,4-Dimetilfenol	$C_6H_3OH(CH_3)_2$	
4-Cloro-3-metilfenol	$C_6H_3OH(CH_3)Cl$	
2,4-Diclorofenol	$C_6H_3OHCl_2$	

Compuesto	Fórmula	Estructura
4,6-Dinitro-2-metilfenol	$C_6H_2OH(NO_2)_2CH_3$	
2,4,6-Triclorofenol	$C_6H_2OHCl_3$	
Pentaclorofenol	C_6OHCl_5	

Los fenoles además de representar un riesgo potencial en la naturaleza, animales y plantas, también implican un riesgo al ser humano que está expuesto a ellos. En la tabla T-2 se presentan los riesgos que presentan algunos compuestos fenólicos y el tipo de afecciones sobre el ser humano que genera su exposición a estos compuestos en el ser humano.

T-2. Riesgos y toxicidad de algunos compuestos fenólicos [22]

Compuesto	Riesgos	Tipo de afecciones
Fenol	Tóxico / Corrosivo DL50: 317 mg/Kg	Cancerígeno. Diarrea y anemia hemolítica. Irritación de los pulmones.
Dinitrofenol	Tóxico / Explosivo/ Inflamable DL50: 94 mg/Kg	Incremento del metabolismo. Disminución de la producción de glóbulos blancos. Causa cataratas
2,4-Diclorofenol	Tóxico / Corrosivo	Cancerígeno. Irritación en la piel.
4-metoxifenol	Tóxico/Corrosivo	Cancerígeno. Irritación en la piel.
4-Nitrofenol	Extremadamente Tóxico/ Nocivo/ Corrosivo	Disminuye la capacidad de transporte de oxígeno en la sangre. Irritación en la piel.

1.1.3 Oxidación electrocatalítica de los compuestos fenólicos

Los tratamientos de aguas residuales contaminadas con fenol se pueden clasificar en cuatro: extracción líquido-líquido, extracción supercrítica, oxidación catalítica, oxidación química y oxidación supercrítica. Estos tratamientos se simularon matemáticamente y dieron como resultado que no presentan ningún peligro para el medio ambiente. Los dos procesos de extracción tienen la ventaja de poder reciclar el compuesto recuperado. Sin embargo, la oxidación electrocatalítica depende del comportamiento termodinámico del proceso que se lleva a cabo en la superficie del electrodo al oxidar el compuesto en estudio y esto establece la necesidad de que la degradación sea completa y que el proceso tenga un alto nivel de eficiencia [23].

Para remover el fenol o sus derivados de disoluciones acuosas utilizando las técnicas electroquímicas, es necesaria una selección cuidadosa de las variables operacionales y los niveles de dichas variables que van a ser utilizados. La densidad de corriente, naturaleza del electrodo, relación existente entre el área del electrodo y el volumen de la disolución, concentración de la especie a degradar y el pH, son factores esenciales que deben considerarse en el proceso puesto que afectan su eficiencia farádica.

En 1993, M. Gatrell y colaboradores [24] estudiaron la oxidación de fenoles sobre electrodos de platino en medio ácido, reportando la formación de oligómeros sobre el electrodo. Los mismos indican que dichos oligómeros de masas moleculares superiores a los 1000 g/mol, se forman a partir de la dimerización de las especies del fenoxiradical que a su vez pasivan el electrodo

impidiendo la oxidación de las especies fenólicas. Estos investigadores propusieron que la oxidación se producía por intercambio electrónico directo entre las especies y el electrodo.

Kawagoe D. y colaboradores [25] realizaron el estudio de la oxidación de fenol y benceno sobre electrodos de PbO_2 dopado con Bi. Ellos proponen la oxidación de los fenoles por transferencia anódica de radicales hidroxilo formados en la descomposición del agua. Como subproducto de la degradación de fenol se generó p-benzoquinona.

Sharifian H. y colaboradores [26] reportan un mecanismo de oxidación del fenol en reactores con electrodos de PbO_2 en donde la p-benzoquinona es el intermediario de oxidación hacia ácido maléico y CO_2 , obteniendo porcentajes de conversión del fenol a CO_2 cercanos al 80% con densidades de corriente entre 1 y 3 A/cm^2 . Ellos también reportan la importancia del pH en el sistema pues observaron un aumento en la eficiencia de oxidación al acidificar el medio a $\text{pH}=1$ con H_2SO_4 .

Oturan M. y colaboradores [27] emplearon el electro-Fenton para la oxidación de p-nitrofenol. Sus estudios condujeron a la identificación de los siguiente compuestos: p-nitrocatecol, 4-nitropyrogallol, p-benzoquinona, hidroquinona y 1, 2, 4-trihidroxibenceno como productos de la oxidación y estimaron las constantes de velocidad para la oxidación consecutiva del p-nitrofenol y de las especies intermediarias.

Iniesta J. y colaboradores [28] emplearon electrodos de diamante dopados con boro (BDD), para oxidar fenol y reporta que durante electrólisis realizadas a

baja densidad de corriente el fenol se oxida a especies quinónicas, mientras que a altas densidades de corriente el fenol se oxida completamente a CO₂.

Al analizar el objetivo de las investigaciones presentadas se concluye que todas ellas se centraron en encontrar condiciones que permitieran modificar la estructura química de la molécula orgánica para inducir una mayor biodegradabilidad o destruirla parcialmente para disminuir su toxicidad, así como oxidarla completamente a dióxido de carbono, agua y otros productos inorgánicos.

1.1.3.1 Descontaminación de agua

Existen actualmente varios métodos de descontaminación de agua, tales como tratamientos de degradación por agentes biológicos, oxidación fotocatalítica y electroquímica y remoción por adsorción y electrosorción.

Si bien los tratamientos biológicos son una vía bastante eficiente y económica para reducir el impacto ambiental de efluentes que contienen contaminantes orgánicos simples, la biodegradación de clorofenoles ocurre por la deshalogenación en condiciones anaeróbicas, la cual puede generar la acumulación posterior de productos resistentes a ataques biológicos [29-32].

Por otro lado, la oxidación de compuestos orgánicos con electro-Fenton ocurre a una velocidad que disminuye rápidamente debido a la pasivación del electrodo [33]. En el caso fotoasistido o por generación in-situ de la especie catalítica, aunque se alcanza la mineralización del compuesto orgánico, el medio acuoso debe ser fuertemente ácido haciendo la técnica poco atractiva tanto económica como ecológicamente [27, 34-38].

Un método de descontaminación que no altera la estructura de las moléculas de contaminantes orgánicos presentes, es la adsorción de estos sobre materiales con áreas específicas superiores a los 2000 m²/g. Esta técnica implica la aplicación de un potencial al adsorbente colocado en la superficie de un conductor electrónico y por ubicarse dentro del contexto de la catálisis heterogénea, es el paso que precede a la degradación del compuesto orgánico ya que concentra el contaminante y facilita su degradación.

Los procesos electroquímicos ofrecen una alternativa viable para la prevención de los problemas de contaminación en procesos industriales. La ventaja inherente del método es su compatibilidad ambiental debido a que el reactivo principal, el electrón, es un “reactivo limpio”. El tratamiento electroquímico consiste en la oxidación anódica o reducción catódica del contaminante a estructuras menos tóxicas, sobre un electrodo que puede ser un no metal [28], un metal noble [23], un óxido metálico [38] o una aleación [23]. Muchos compuestos orgánicos en disolución acuosa pueden oxidarse sobre un ánodo por transferencia directa de electrones u átomos de oxígeno. La oxidación de compuestos orgánicos puede formar dióxido de carbono y agua a través de reacciones sucesivas, cada una de las cuales tiene varios pasos: transporte de masa, adsorción, oxidación y desorción.

La oxidación electrocatalítica se convierte en una excelente opción cuando se quieren descontaminar aguas cuya demanda química de oxígeno (DQO) es mayor a los 1000 mgO₂/L y la biodegradabilidad es baja. La utilización de esta técnica trae consigo, en la gran mayoría de los casos, remociones mayores al 80%. Dos factores que permiten incrementar la eficiencia de la oxidación

electrocatalítica de los electrodos convencionales son el aumento de su área superficial (modificación con nanopartículas) y su resistencia a la pasivación [39, 40].

Este proceso compite con la oxidación fotocatalítica e incluso con la ozonólisis, sin embargo, pese a las diferencias entre los procesos, la influencia de las variables (tiempo, temperatura, potencial aplicado y pH) sigue siendo la misma, ya que el comportamiento de la oxidación depende de la selección adecuada de las condiciones del proceso [41, 42].

La factibilidad de degradación prueba directamente la actividad electrocatalítica de los electrodos, ya sean o no modificados. Al utilizar voltamperometría cíclica (VC) el fenol muestra su tendencia a polimerizarse, lo cual obstruye completamente la superficie del electrodo, pasivándolo rápidamente a los pocos ciclos, sin embargo, la situación cambia al realizarla con un electrodo cuya modificación evite la polimerización, dando como resultado el incremento en la formación de CO_2 como producto final. En un caso particular, Alves [42], modificó un electrodo con Ti/RuO y disminuyó el carbono orgánico total (COT) de su sistema (fenol en medio neutro) en proporciones mayores al 80% con respecto a un electrodo de Pt sin modificar [43].

La reducción de fenol por técnicas electroquímicas puede realizarse debido a que este compuesto es un donador de protones pero al hablar de disoluciones acuosas es importante tomar en cuenta que la reducción catódica compite con la descomposición del agua, sin embargo, es precisamente este proceso el que evita la polimerización del fenol [44y 45].

Ross y colaboradores [46] estudiaron la reducción de pentaclorofenol y estableció que dependiendo del potencial aplicado para la degradación, los mecanismos de reducción cambian ya que puede ser mediante la adsorción de hidrógeno o puede presentarse una reducción directa.

1.1.4 Modificación de electrodos por electrodeposición

La electrodeposición es un método barato, simple y eficiente para sintetizar partículas y nanopartículas de metales sobre diferentes soportes electródicos [47]. Esta técnica permite el crecimiento tridimensional de estructuras separadas con lo que permite obtener nanopartículas, deteniendo el depósito en el momento deseado antes de producirse el contacto entre islas de crecimiento, ya que es posible regular el potencial aplicado y el tiempo de aplicación [47].

Sandmann G. y colaboradores [47] obtuvieron, mediante potenciometría de doble pulso, núcleos de Ag depositados sobre ITO de 100 a 300 nm distribuidos homogéneamente en cuestión de minutos. Los investigadores mencionaron la fragilidad del ITO debido a la corrosión presentada bajo las condiciones utilizadas. La corrosión limitó el potencial de nucleación utilizado dificultando la formación y el crecimiento de los núcleos así como disminuyó el intervalo de potencial aplicado que impidió el análisis del mecanismo de reacción.

Hoshino K. y colaboradores [48] demostraron que es factible la deposición de nanoalambres de Co a partir de iones complejados en disolución acuosa, mediante el control de las variables de la electrodeposición (tiempo, potencial de nucleación, temperatura y concentración de las sales precursoras). Utilizaron

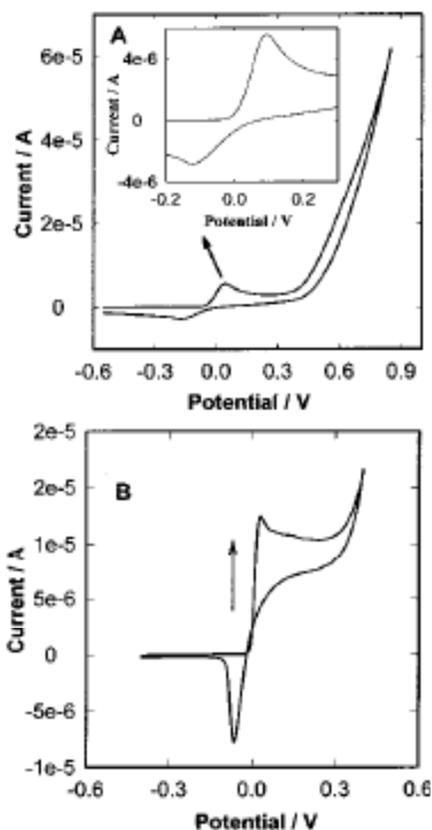
VC para determinar el potencial de nucleación y mostraron la dependencia existente de la morfología de los depósitos con el tiempo de aplicación de los pulsos de corriente y potencial y la concentración de la disolución de trabajo. También pudieron demostrar que los nanoalambres obtenidos son reproducibles y tienen una cristalización hexagonal comparable con el estándar ASTM 5-727.

Jingbiao C. y colaboradores [49] hicieron notar que es importante controlar los defectos que se dan en el crecimiento de los núcleos electrodepositados de ZnO sobre el electrodo ya que influyen sobre la capacidad de emisión de energía. En su investigación, lograron controlarlos en condiciones de temperatura ambiente.

Yapi Abé S. y colaboradores [50] depositaron polycarbazol sobre ITO utilizando la técnica de electrodeposición por cronoamperometría. Los datos experimentales se adaptaron y analizaron matemáticamente, dando como resultado la obtención de una nucleación instantánea con crecimientos en dos y tres dimensiones. Los tiempos utilizados fueron mayores a 17 s con un 80% de eficiencia de corriente.

Ilangovan G. y colaboradores [51] electrodepositaron por medio de cronoamperometría cristales de ftalocianina de litio y determinaron el proceso de nucleación y crecimiento, detallando que la nucleación fue instantánea y el crecimiento tridimensional controlado por difusión. Así mismo, caracterizaron el cambio de la morfología del depósito con respecto al potencial de nucleación, el tiempo de electrodeposición y el pH de la disolución.

Por otro lado, los investigadores también detallan la técnica que permite determinar el potencial de nucleación en una voltamperometría cíclica. El análisis se realiza de la siguiente manera: al correr la VC es posible observar los picos de oxidación y reducción (Fig. F-1 (A)), sin embargo, durante el barrido catódico se presenta una sobreposición entre los barridos y se marca un salto de corriente. Los picos catódicos y anódicos se separan y es precisamente el salto de corriente el que corresponde a la reacción electroquímica que sigue a la nucleación y al crecimiento del cristal (Fig. F-1



(B).

F-1.VC reportada para mostrar el potencial de nucleación de la ftalocianina [51].

Xincun D. y colaboradores [52] formaron nanotubos con la técnica de electrodeposición de pasos de potencial. Al analizar los resultados obtenidos, observaron que los nanotubos formados cambiaron abruptamente a nanoalambres. Por esta razón estudiaron el tiempo de electrodeposición óptimo para evitar que el crecimiento de los cristales presentara un cambio de 3D a 2D. Está documentado que un electrodo de platino utilizado como electrodo de trabajo en un proceso de oxidación de fenol presenta dos problemas, el primero es el costo del material y el segundo es la cantidad de intermediarios de reacción con posibilidad de polimerizarse, dando como resultado la pasivación total de la superficie de trabajo [48]. De aquí la importancia de generar electrodos de materiales más económicos que el platino, que permitan la oxidación electrocatalítica del fenol sin la vulnerabilidad que este presenta al envenenamiento.

La actividad electrocatalítica del substrato depende de que tenga una estructura homogénea [48]. Al electrodepositar nanopartículas para modificar los electrodos de ITO es posible obtener estructuras cristalinas y morfologías definidas en condiciones suaves (temperatura ambiente, pH neutro).

La VC y la cronoamperometría (CA) [48-53] permiten depositar núcleos metálicos sobre la superficie del electrodo con una distribución homogénea en unos pocos minutos. Aplicando las condiciones adecuadas dichos núcleos pueden crecer y formar nanoestructuras como alambres, tubos o varillas de un metal e incluso brindan la oportunidad de generar aleaciones *in situ* cuya estructura y morfología es constante.

El control de los defectos de crecimiento en estas estructuras es muy importante [50]. Mediante el uso de microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos-X (XRD) es posible:

- Caracterizar la composición y la morfología de las aleaciones
- Corroborar si las condiciones de crecimiento son las adecuadas
- Analizar el cambio que sufren las estructuras al ir variando las condiciones de trabajo
- Determinar si existe un tope en el crecimiento de las nanopartículas [47].

1.1.5 Formación de aleaciones

Una aleación es un material compuesto por dos o más metales. Posee brillo metálico y es conductor de electricidad, aunque no tanto como los metales puros. Está formada de un metal principal y de ciertos no metales en proporciones muy pequeñas (trazas (mg/Kg)).

Puede ser un compuesto intermetálico, una disolución sólida, una mezcla íntima de cristales diminutos de los elementos metálicos constituyentes o cualquier combinación de disoluciones o mezclas de los mismos. Los compuestos intermetálicos como NaAu_2 , CuSn y CuAl_2 , no siguen las reglas ordinarias de valencia y por lo general presentan alta dureza. Las aleaciones tienen normalmente puntos de fusión más bajos que los componentes puros, sin embargo, la mezcla eutéctica, suele tener mejores características físicas que las aleaciones de proporciones diferentes [53].

Con frecuencia las propiedades de las aleaciones son muy distintas de las de sus elementos constituyentes, y algunas de ellas, como la fuerza y la resistencia a la corrosión, pueden ser considerablemente mayores en una aleación que en los metales por separado.

Los aceros aleados, que son mezclas de acero con metales como Cr, Mn, Ni, W, Mo y V, son más resistentes y duros que el hierro al carbón; muchos de ellos también son más resistentes a la corrosión que el hierro o el acero. Las aleaciones pueden fabricarse con el fin de que cumplan un grupo determinado de características [52].

Al hablar de formación de aleaciones por electrodeposición, Zhou Bo y colaboradores [54] formaron una serie de aleaciones de BiSb por electrodeposición potencioestática para generar un material capaz de reducir el transporte del fonon mientras mantiene una alta movilidad de electrones.

La morfología resultante fue una superestructura de una dimensión en forma de cadena. La síntesis de la aleación $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$, donde x puede ir de cero a 100, se realizó en disolución acuosa, libre de templete a temperatura ambiente. El estudio con VC y difracción de rayos X (DRX) probó que el Bi III y el Sb III pueden correducirse como una disolución sólida homogénea; la relación Bi/Sb en la aleación correspondió con la de la disolución acuosa inicial, y se vio afectada por el potencial de deposición.

La estructura de los depósitos producidos obtenidos se caracterizó por TEM, HRTEM, SAED y SEM. Los resultados permitieron observar la importancia del potencial de deposición y cómo cuando este tendía a valores cada vez menos negativos, las aleaciones empezaron a formar dendritas.

Da-ling Lu y colaboradores [55] obtuvieron nanopartículas electrodepositadas de aleaciones de Au con Fe, Ni y Co a partir de electrolitos acuosos mediante deposición en las zonas de sobre y bajo potencial de los metales de transición. Al caracterizar las aleaciones, estas eran nanopartículas homogéneamente aleadas, formando una disolución sólida. Otro resultado reportado en esta investigación fue la dependencia de la composición de las nanopartículas depende directamente del potencial de electrodeposición aplicado.

Hua Li y colaboradores [56] lograron hacer crecer nanoalambres de $\text{Co}_{49}\text{Pt}_{51}$, cuyo diámetro en promedio fue de 35 nm y la longitud de algunos micrómetros, sobre una plantilla formada por un ánodo poroso de óxido de aluminio mediante electrodeposición de corriente directa. Los depósitos fueron recocidos en un intervalo de temperatura de 100 a 700°C y se observó la dependencia de las propiedades magnéticas con respecto a la temperatura.

Los nanoalambres se analizaron con XRD y con un magnetómetro. A bajas temperaturas obtuvieron excelente anisotropía perpendicular. La coercitividad perpendicular (H_c^{\perp}) de los nanoalambres se incrementó al aumentar la temperatura, alcanzando un máximo a 400°C, pero a mayores temperaturas decreció marcadamente. Este fenómeno puede atribuirse a la estructura de los nanoalambres y a los cambios en los factores microestructurales durante el proceso de recocido.

Vilchenski y colaboradores [57] electrodepositaron películas de CoFe sobre Pt y Cu en un baño de ácido sulfúrico. La morfología del depósito superficial se analizó por SEM y su composición se determinó por XPS. En depósitos obtenidos a potenciales menores a -0.8 V (vs. SCE), el voltamperograma de

redisolución anódica mostró un pico de corriente anódica que evidencia el proceso de deposición. Por otro lado, la naturaleza del sustrato influyó en el proceso cinético.

Cuevas F. y colaboradores [58] electrodepositaron galvanostáticamente una aleación de Pt–Ni. Las condiciones utilizadas fueron pH 4, $[PtCl_4]$ y $[NiCl_2] = 1\text{mM}$, $j = 0.1\text{mA/cm}^2$ y $t = 5\text{ min}$. La aleación resultante contiene 47% de Ni. Se determinó que las altas concentraciones de reactivos formaron placas sobre la superficie del electrodo, lo cual impidió obtener nanopartículas. Por otro lado, sus resultados mostraron que altas cantidades de Ni en la aleación disminuyen la actividad electrocatalítica del electrodo modificado durante el proceso de oxidación del fenol.

1.1.6 Aleaciones anormales

Una aleación anormal es aquella cuya deposición es inesperada debido a los potenciales de equilibrio existentes y se dividen en dos formas: Anómalas por codeposición donde el depósito es rico en el metal menos noble ya que el más noble se presenta a potenciales más altos y las inducidas por codeposición en donde la inducción de un metal estimula la deposición del metal reluctante [59].

Las aleaciones anormales inducidas por co-deposición, especialmente NiW, NiMo y CoMo tienen propiedades mecánicas importantes, como su dureza y la resistencia a la corrosión.

El mecanismo de deposición de estas aleaciones se sugiere como un modelo de electrodeposición catalítica [60]. La formación del depósito y su composición depende de la concentración de las especies y la densidad de corriente. El

estudio determinó que el contenido de molibdeno en el depósito es independiente de la densidad de corriente, pero en el caso de utilizar electrodo rotatorio, este aumenta por no estar limitado por la difusión.

La electrodeposición de cobalto y molibdeno forma una aleación anómala por inducción pues la deposición de las especies metálicas no es posible a partir de una disolución puramente de molibdato ya que al electrodepositarse, solo forman películas de óxidos. Sin embargo, la formación de la aleación se presenta si se utiliza un agente complejante, en este caso citrato de sodio, y mezclas con metales del grupo del hierro [61-64].

La acción catalítica del citrato depende de la formación de un complejo (Co-cit) que viaja a la superficie del electrodo y cataliza la reducción del molibdeno depositado como óxido y como reacción final la formación del enlace metálico entre cobalto y molibdeno.

Gómez y colaboradores [65-71] documentaron la electrodeposición de aleaciones de Co:Mo. Estudiaron la influencia del pH de electrodeposición, la composición del baño, la influencia de la evolución de hidrógeno en la formación del depósito, la formación de los diferentes óxidos de molibdeno y la importancia del citrato para crear la espontaneidad de la oxidación y reducción química entre cobalto y molibdeno, que permite la formación de la aleación. Una vez determinadas las condiciones de electrodeposición para obtener una aleación de Co–Mo con menos de un 23% de Mo, determinaron las características de los depósitos relacionadas con respecto a su alta dureza, excelente adherencia del recubrimiento y las propiedades electromagnéticas de la aleación. Esta investigación se enfocó a obtener propiedades

electromagnéticas y en incrementarlas respecto a la relación entre Co y Mo pero pasó por alto determinar la actividad electrocatalítica de este tipo de aleaciones.

1.1.7 Análisis crítico de la literatura

A partir de la literatura analizada [53, 59-77] fue posible observar el interés por sintetizar aleaciones tales como CoPt, BiSb, AuFe, AuNi, AuCo y CoFe sobre Pt con la intención de aumentar las propiedades electroquímicas de los electrodos convencionales así como también se busca la mejora de las propiedades físicas de los mismos (dureza, resistencia a la corrosión, etc.). Por otro lado, modelos matemáticos permitieron deducir que las aleaciones como PdCoMo, PdCoAu y PdCoNi por mencionar algunas, son capaces de aportar actividad electrocatalítica a los electrodos para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos [73, 76 y 77]. Este análisis se realizó haciendo una comparación de la actividad electrocatalítica que presentan las aleaciones con respecto a su capacidad teórica para disociar átomos de hidrógeno. Otra ventaja es que dichas aleaciones presentan menor tendencia al envenenamiento y por lo tanto, el costo de los electrodos e incluso los resultados hacen pensar que existe la posibilidad de incrementar el tiempo de vida media de los electrodos.

En el caso de las aleaciones de Co:Mo [65-71] se estudiaron como recubrimientos que confieren propiedades electromagnéticas y, por otro lado, para utilizarlas como electrodos en celdas de combustible para producir hidrógeno, sin embargo, no existen estudios que utilicen este tipo de materiales para la degradación de compuestos orgánicos contaminantes, pero debido a

que son utilizadas como catalizadores para la formación de hidrógeno, es posible considerar a este tipo de aleaciones para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos.

1.1.8 Aportación científica

La aportación científica de este proyecto es obtener electrodos con propiedades electrocatalíticas para la degradación de fenol a temperatura ambiente.

La modificación de los electrodos se planteó mediante la determinación de las condiciones de electrodeposición de nanopartículas de una aleación bimetalica de Co:Mo que confiere al electrodo de ITO propiedades electrocatalíticas para degradar fenol.

1.2 Hipótesis

La modificación de la superficie de un conductor de ITO con nanopartículas de una aleación de Co–Mo incrementa su actividad electrocatalítica en el proceso de degradación del fenol.

1.3 Objetivos

Los objetivos de esta investigación son los siguientes.

1.3.1 Objetivo General

Obtener superficies modificadas de ITO con nanopartículas de una aleación de Co-Mo para incrementar la eficiencia electrocatalítica en el proceso de degradación del fenol.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar por técnicas de paso y barrido de potencial el comportamiento electroquímico de disoluciones acuosas de sales de Co^{2+} y Mo^{6+} sobre un conductor electrónico de ITO
- Electrodepositar aleaciones Co-Mo por técnicas de pulsos de corriente y potencial
- Evaluar los efectos de las diferentes composiciones de cobalto y molibdeno, magnitud de los pulsos y tiempo de aplicación de los mismos en las características de los electrodeósitos
- Establecer las condiciones adecuadas para la obtención de las nanopartículas de la aleación de Co-Mo de acuerdo con la caracterización de estos por técnicas de SEM, EDX, TEM y XRD
- Evaluar el desempeño del electrodo modificado para degradar el fenol

2. Marco teórico

2.1 Técnicas Electroquímicas

En el análisis electroquímico se mide la intensidad de corriente o potencial que atraviesa un electrodo por aplicación de una diferencia de potencial o corriente en el sistema.

Las diferentes técnicas electroquímicas se distinguen esencialmente, por la diferente forma de variación del potencial o la corriente aplicada.

Se puede decir que la evolución introducida en el tiempo de modulación de la forma del potencial o la corriente es resultado de una investigación constante dirigida a alcanzar límites de detección cada vez menores [78].

A continuación, se encuentran resumidos los conceptos básicos y las distintas técnicas electroquímicas.

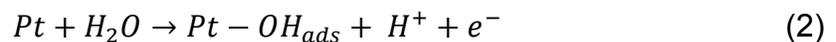
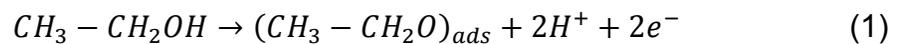
2.1.1 Conceptos básicos

La electrólisis comprende los cambios químicos que acompañan a las reacciones farádicas en los conductores electrónicos en contacto con los electrolitos. Las reacciones de reducción ocurren en el cátodo y las de oxidación en el ánodo. Adicionalmente, la velocidad del cambio químico es proporcional a la corriente que fluye por la celda y es posible calcular la cantidad total de producto transformado por el paso de la corriente farádica mediante la aplicación de las leyes de Faraday [79].

Cuando se desea alterar de manera significativa la composición de la disolución por electrólisis se utilizan los métodos electrolíticos exhaustivos, los que se

caracterizan por tener condiciones de ampere/volt (A/V) grandes, por una efectiva transferencia de masa y por grandes densidades corriente y periodos de tiempo de experimentación del orden de minutos y horas [79].

La oxidación anódica de sustancias orgánicas es generalmente irreversible y resulta en la descomposición de la molécula y en el mejor de los casos, la oxidación lleva a la mineralización (dióxido de carbono y agua) de la sustancia electrolizada. Un ejemplo de esto se presenta a continuación, donde se describe el proceso de oxidación que sufre el etanol en una celda de combustible [80].



El proceso puede ser controlado, pero hay una pérdida considerable de corriente y rendimiento, debido a la reacción excesiva que lleva a la formación de polímeros (resinificación) sobre la superficie del electrodo (ejemplo: Pt, CVi o ITO) que van bloqueando los sitios activos de reacción, con el consecuente “envenenamiento” del electrodo [47].

2.1.2 Técnicas de corriente controlada

El galvanostato es el equipo utilizado para este tipo de técnicas y tiene una configuración de tres electrodos, en los cuales, la corriente se aplica entre el electrodo auxiliar y el de trabajo, y el potencial de este, se mide con respecto al de referencia. La base de los experimentos a corriente controlada es que exista

una transferencia de electrones y por ende una reacción redox. Dicha reacción tiene que ocurrir en la superficie del electrodo de trabajo, para con ello soportar la corriente aplicada.

Comúnmente, este equipo es utilizado para obtener cronopotenciometrías, técnica de pasos de corriente donde se imprime una pequeña corriente constante y se determina el comportamiento del potencial en función del tiempo, y electrólisis a corriente constante. Una ventaja de este tipo de técnicas es que la caída óhmica con respecto a la resistencia de la disolución es también constante.

2.1.3 Electrólisis a corriente controlada

La electrólisis a corriente controlada se basa en la ley de Faraday, la cual relaciona la carga total Q que pasa por el experimento con el número de moléculas electrolizadas N , el número de electrones involucrados en la reacción de transferencia n , y donde F es la constante de Faraday en C/mol [79 1.1.1] por lo que se cumple la siguiente ecuación:

$$Q = nFN \quad (4)$$

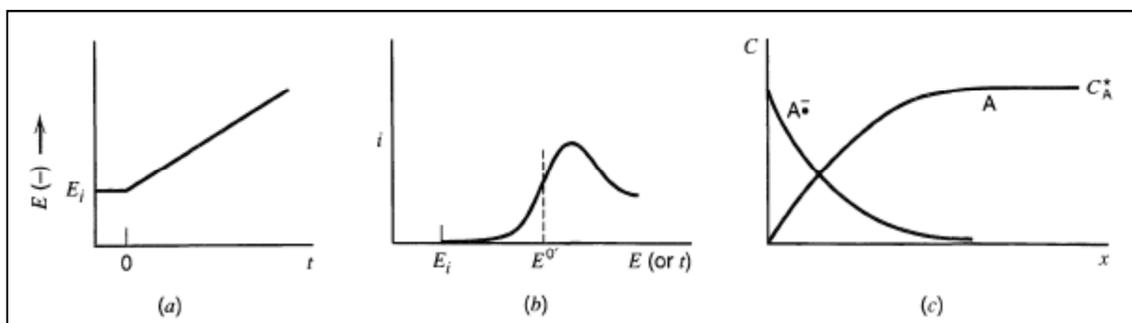
2.1.4 Técnicas de barrido de potencial

Las técnicas voltamperométricas denominadas *voltamperometría de barrido lineal*, VL y *voltamperometría cíclica*, VC, son los métodos electroquímicos más efectivos para la dilucidación del comportamiento *mecánico* de los sistemas redox. Esto se debe, en parte, a su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en todo el intervalo de potencial disponible. Las técnicas

voltamperométricas son las más sensibles, reproducibles y fácilmente aplicables con propósitos analíticos [79 6.1].

2.1.5 Voltamperometría de Barrido Lineal (VL)

En esta técnica el potencial aplicado al electrodo se incrementa linealmente a partir de un valor inicial E_i hasta llegar a un valor final E_f a una velocidad constante v (V/s). En la figura F-2 se muestran a) la perturbación que sufre el sistema al imprimirse el potencial E , b) la respuesta de la corriente con respecto al potencial aplicado y por último, c) los perfiles E -tiempo correspondientes a esta señal de excitación para diferentes valores de E_i y E_f y velocidades de barrido. El cambio de potencial hacia valores positivos se denomina un barrido positivo (no un barrido anódico); de manera análoga se considera para el barrido en la dirección inversa; el barrido se denomina negativo porque el potencial se hace cada vez menos positivo aunque puede mantenerse positivo durante el barrido [79 6.1].



F-2.(a) Barrido lineal de potencial empezando a un E_i . (b) Curva i - E resultante y (c) Perfil teórico de concentraciones

Para obtener el voltamperograma correspondiente a la técnica VL, se mide la corriente durante el barrido del potencial en la disolución estacionaria.

En VL los dos parámetros más importantes son el *potencial de pico* E_p y la corriente correspondiente o *corriente de pico* i_p como se ejemplifica en la voltamperometría de la figura 2. Para un sistema reversible la corriente de pico se define por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^\circ v^{1/2} \quad (5)$$

a 25°C donde i_p (A), n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2/s), C° es la concentración de esa misma especie en el volumen de disolución (mol/cm^3) y v es la velocidad de barrido (V/s) [79 6.2.2].

Así mismo, el potencial de pico para un proceso de reducción se define a 25°C por la siguiente ecuación:

$$E_p = E_{o,R}^{\circ\circ} - \frac{0.029}{n} \quad (6)$$

a 25°C donde los potenciales se expresan en V, $D_O = D_R$, y $E_{o,R}^{\circ\circ}$ es el potencial formal del electrodo corregido al potencial del electrodo de referencia de uso.

De acuerdo con la ecuación (5) la corriente de pico es proporcional a $v^{1/2}$ y el gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ debe ser una línea recta para un sistema de comportamiento reversible. Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (6), el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido para un sistema de esta naturaleza.

Para un sistema irreversible la ecuación que permite calcular i_p es:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) (\alpha n_a)^{3/2} A D^{1/2} C^\circ v^{1/2} \quad (7)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones en la etapa determinante de la velocidad de la reacción electroquímica.

Un aspecto muy importante de la voltamperometría es la corriente residual la cual se obtiene de una disolución que contiene todos los componentes excepto la especie electroactiva de estudio. Esta corriente está compuesta por: la corriente farádica, oxidación o reducción de material electroactivo extraño (por ejemplo, oxígeno disuelto, el disolvente o el propio metal del electrodo) y la corriente de carga, corriente no farádica requerida para cargar el electrodo a un potencial dado, comportamiento similar al de un capacitor. La corriente de pico debe determinarse sin el aporte de la corriente residual [79 6.2].

Una técnica de mucha difusión es la de extrapolar la corriente de la línea base que precede a la corriente farádica y medir i_p por diferencia.

Por su parte, la corriente de carga del electrodo a un potencial dado es directamente proporcional a la velocidad de barrido, según se expresa en la siguiente ecuación:

$$I_c = CdE = AC_{dl}vdt \quad (8)$$

donde i_c es la corriente de carga en A, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ y el resto de los parámetros son conocidos.

De acuerdo con la ecuación anterior, la corrección de la corriente residual relacionada con el aporte de la corriente de carga se incrementa de manera significativa con el incremento de la velocidad de barrido. C_{dl} , por su parte, no necesariamente es función lineal de E, de manera que en la medición de i_p puede cometerse un error de importancia si se efectúa la extrapolación lineal de la línea base para un intervalo de potencial grande.

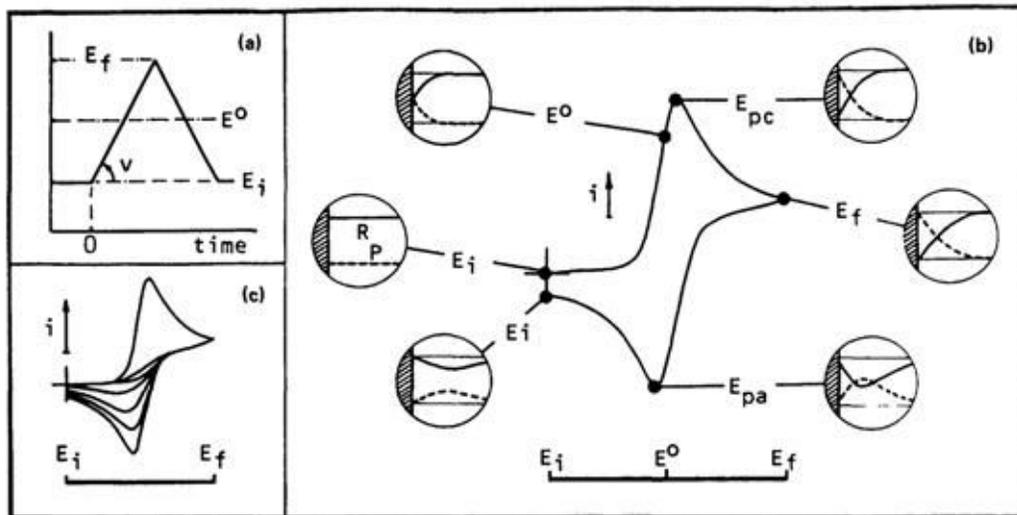
El límite de detección en VL es del orden de 10^{-5} mol/L en la mayoría de los casos. La sensibilidad puede mejorarse incrementando la velocidad de barrido, la cual, como ya se ha mencionado, incrementa la magnitud de i_p . Sin embargo, la corriente de carga puede convertirse en un problema de consideración a velocidades de barrido superiores, dado que esta corriente se incrementa mucho más rápido con la velocidad de barrido v que como lo hace la corriente de pico i_p . [79 6.2].

2.1.6 Voltamperometría Cíclica (VC)

Esta técnica es la más efectiva y versátil disponible para el estudio mecanístico de los sistemas redox. La técnica implica el barrido del potencial del electrodo en busca de los pares redox. Una vez que se localizan estos, se puede caracterizar el par a partir de los potenciales de picos del voltamperograma cíclico y los cambios en este con la variación de la velocidad de barrido. La VC es frecuentemente el primer experimento que se realiza en un estudio electroquímico.

La señal de excitación corresponde, como en VL, a una señal triangular, solo que en este caso, dicha señal es repetitiva e implica un barrido de potencial en las direcciones directa e inversa entre dos valores de potencial preseleccionados. En la figura F-3 se muestran los perfiles potencial-tiempo correspondientes a un experimento típico de voltamperometría cíclica. Donde a) refleja el cambio del potencial con respecto al tiempo, b) presenta la respuesta de la corriente con respecto al tiempo y se pueden observar los potenciales de oxidación E_{pc} y reducción E_{pa} de un sistema reversible, así

mismo del comportamiento de los gradientes de concentración que se presentan en el momento de que los procesos se llevan a cabo y c) permite observar el comportamiento de la corriente con respecto a la velocidad de barrido [79 6.5].



F-3.(a) Barrido cíclico de potencial, (b) Voltamperograma cíclico resultante que representa el incremento de la concentración de P, cuando se presenta el gradiente máximo de concentración, y posteriormente cómo se incrementa la concentración de R al ser reversible el proceso y (c) Variación de i_p vs velocidad de barrido.

La obtención de un voltamperograma cíclico implica la monitorización de la corriente del electrodo de trabajo en función del potencial aplicado al electrodo. Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son las magnitudes de las corrientes de pico, i_{pa} e i_{pc} y los potenciales a los cuales se presentan estos picos de corriente, E_{pa} y E_{pc} . Uno de los métodos para determinar i_p incluye la extrapolación de la corriente de la línea base. El establecimiento de una línea base correcta es esencial para la medición precisa de las corrientes de pico. El segundo barrido generalmente presenta el problema mayor porque

la línea base no es la misma que la de la corriente farádica obtenida en el experimento idéntico que solo contiene al electrolito soporte [79 6.5].

El par redox en el que ambas especies intercambian rápidamente los electrones con el electrodo de trabajo se denomina par *electroquímicamente* reversible; para estos sistemas se cumple la siguiente ecuación (9) que relaciona los dos potenciales de pico:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n} \quad (9)$$

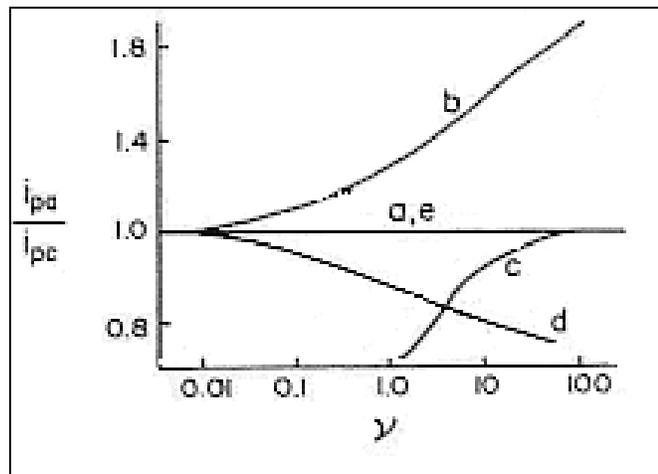
Esta separación de $0.059/n$ de los potenciales de pico es independiente de la velocidad de barrido para un par reversible, pero es ligeramente dependiente del potencial de interrupción y del número de ciclos.

El potencial medio entre los potenciales de pico anódico y catódico es el potencial formal de reducción (corregido para el electrodo de referencia de uso) del par:

$$E^{o'} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (10)$$

Cuando la velocidad de barrido se incrementa, las corrientes de pico se incrementan en proporción a $v^{1/2}$. Los gráficos de estas corrientes en función de $v^{1/2}$ deben ser lineales con interceptos en el origen para un par de comportamiento reversible. Para un sistema de esta naturaleza, sin complicaciones cinéticas, las corrientes de pico de oxidación y de reducción son aproximadamente iguales. La relación entre de las corrientes de pico (i_{pa}/i_{pc}) puede ser seriamente afectada por la presencia de reacciones químicas acopladas al proceso electródico [79 6.5, 80].

La figura F-4 ilustra las afectaciones en el cociente i_{pa}/i_{pc} con la variación de la velocidad de barrido para reacciones electroquímicas reversibles con mecanismos diferentes. Este comportamiento característico de las corrientes de pico hace que la VC sea una poderosa técnica electroanalítica para la dilucidación de mecanismos de las reacciones electroquímicas.



F-4. Variación en la relación entre las corrientes de pico catódico y anódico en función de la velocidad de barrido para diferentes procesos.

La irreversibilidad electroquímica, por su parte, es consecuencia del intercambio lento de electrones de las especies electroactivas con el electrodo de trabajo.

Dicha irreversibilidad se caracteriza porque la separación de los picos de potencial es mayor que $0.059/n$ V y por su dependencia de la velocidad de barrido [81 3-iii].

2.1.7 Variables a considerar en las técnicas de barrido de potencial

En este tipo de análisis las variables (velocidad de barrido, concentración de la especie electroquímica y pH) tienen un papel fundamental dentro del comportamiento del sistema.

2.1.7.1 Velocidad de barrido

La velocidad de barrido tiene la capacidad de incrementar la amplitud de los picos de tanto de oxidación como de reducción y de igual manera contribuye a que dicho pico se desplace a valores de potencial ya sea más positivos o negativos, para el caso de sistemas que no se comporten de manera reversible. Para los compuestos fenólicos, el incremento en la magnitud de esta, aumenta los valores de las corrientes de pico y los potenciales de pico se desplazan a valores más positivos. Al utilizar la ecuación de Randles-Sevcik (5), se puede observar el comportamiento lineal que presenta la relación de la corriente de pico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad, lo que indica que el proceso es controlado por difusión [79 6.2].

2.1.7.2 Concentración de la especie electroactiva

En el caso de los compuestos fenólicos, la concentración de la especie electroactiva es determinante, ya que a medida que esta aumenta, la tendencia a la polimerización de dichas especies se incrementa y el resultado es el bloqueo de los sitios activos en la superficie del electrodo. Esto conlleva a un aumento de la resistencia del sistema y consecuentemente se requieren potenciales mayores para llevar a cabo la reacción [47].

2.1.7.3 Influencia del pH en el sistema

La influencia del pH de la disolución es sumamente importante, ya que puede facilitar o dificultar, las reacciones de oxidación debido a que los valores de pKa de las especies electroactivas influyen directamente sobre el estado molecular de la especie electroactiva. Por esta razón, esta variable debe ser considerada en la elección de las mejores condiciones para conducir el experimento [65].

2.2 Electrodeposición: formación de fases sobre los electrodos

La aparición de estructuras estables, conocidas como núcleos, es característica en los procesos que involucran transformaciones de fase en la superficie de los electrodos [79 11.8].

Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como, frecuentemente, transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase, reduce la sobresaturación (o energía de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase de primer orden. La nucleación de una fase nueva en sistemas electroquímicos, se produce por cambios del potencial eléctrico.

La modificación de electrodos mediante electrodeposición tiene amplia y variada aplicación práctica, incluyendo los recubrimientos metálicos, la recuperación y purificación electroquímica de metales, la producción primaria de

metales livianos y la mejora en las propiedades electrocatalíticas de la superficie modificada, entre otras.

Controlar electroquímicamente la naturaleza química del depósito y sus características físicas, permite la preparación de nuevos materiales como películas semiconductoras, materiales fotoeléctricos y fotoelectroquímicos, polímeros conductores, o catalizadores específicos y de alto rendimiento [82 2.1 y 2.2].

2.2.1 Fundamentos termodinámicos de la formación de fases

Existe el interés de conocer cómo y a qué velocidad ocurren las transiciones de fase, pero la descripción termodinámica de las transiciones de fase por lo general se desarrolla en términos de las propiedades en equilibrio de las fases involucradas.

La descripción de la formación de una fase nueva requiere, sin embargo, tomar en cuenta al menos, dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase [82 2.3].

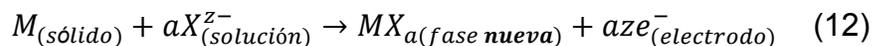
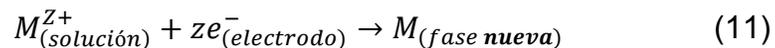
La transformación de una fase en otra ocurrirá solamente cuando las dos fases no estén en equilibrio mutuo. Cuanto más lejos se encuentren del estado de equilibrio, tanto mayor será la tendencia para la transformación.

Si ambas fases están bien desarrolladas como para que se puedan ignorar los efectos superficiales, entonces la menor afectación del equilibrio que se imponga ocasionará un desplazamiento del borde entre las fases tendiente a minimizar el desequilibrio. No obstante, si las fases no están lo suficientemente

desarrolladas, por ejemplo, cuando una de ellas ni siquiera se ha formado, la contribución de la superficie inicial a la energía total puede llegar a ser lo suficientemente grande como para impedir la formación de la fase nueva. Tales sistemas están en equilibrio metaestable y pueden subsistir en esa condición por períodos considerables. La fase de este tipo genera núcleos; conglomerados de moléculas que se desarrollaron hasta un tamaño que les permite crecer espontáneamente y, por ende, asegurar su viabilidad y eventualmente, la estabilidad de la fase nueva.

Sus propiedades se diferencian de las de la fase voluminosa correspondiente puesto que las propiedades, la estructura e incluso la composición de los conglomerados pequeños pueden no ser iguales a las de la fase voluminosa.

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa (10), en reacciones como la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente, o para la formación de un electrodeposición anódica. [82 2.2].



De acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer, la sobresaturación, c/c_{∞} , donde c es la concentración de iones en disolución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y c_{∞} es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está

determinada directamente por el sobrepotencial, $\eta = E - E_{rev}$, donde E es el potencial del electrodo a la corriente dada y E_{rev} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente. Para el electrodo metal / ion metálico (13), la relación permite que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica se controlen en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado.

$$\eta = \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left(\frac{c}{c_{\infty}}\right) \quad (13)$$

2.2.2 Cinética de la nucleación electroquímica

El modelo clásico considera que la energía de Gibbs de formación de un núcleo se puede describir formalmente como:

$$\Delta G = \delta G_{volumen} + \delta G_{superficie} \quad (14)$$

$$\text{donde } \delta G_{volumen} = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \Delta G_V \quad \text{y} \quad \delta G_{superficie} = 4\pi r^2 \sigma \quad (15)$$

ΔG_V es la energía de Gibbs de formación de la fase voluminosa por unidad de volumen, y $\delta G_{volumen}$ es la tendencia de la transformación de fase a ocurrir y la manera termodinámica de expresar que la fase nueva es estable con respecto a la fase inicial ($\delta G_{volumen} < 0$). Por su parte, la contribución superficial, $\delta G_{superficie}$, donde σ es la tensión superficial, es positiva, porque de lo contrario el área interfacial tiende a maximizarse, lo que equivale a diluir la fase nueva en la fase inicial. Para valores pequeños de r este segundo término es grande, porque es mucho más pequeño el primer término de la ecuación y, por lo tanto, puede despreciarse con relación al segundo y predominante, por lo que el cambio total de energía de Gibbs involucrado en la formación del núcleo también es positivo,

es decir, $(\delta\Delta G/\delta r)_{r \text{ (pequeño)}} > 0$. Sin embargo, para valores grandes de r es el primer término el que domina y $(\delta\Delta G/\delta r)_{r \text{ (grande)}} < 0$. Es evidente entonces que existirá un valor particular del radio, $r = r^*$, para el cual el cambio de energía de Gibbs sea máximo, es decir, $(\delta\Delta G/\delta r)_{r^*} = 0$. Diferenciando (14) con respecto a r e igualando a cero resulta

$$\left(\frac{\delta\Delta G}{\delta r}\right)_{r^*} = 4\pi(r^*)^2\Delta G_V + 8\pi r^* \sigma = 0 \quad (16)$$

$$\text{de donde se halla que } r^* \text{ es } r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (17)$$

A r^* se le conoce como el radio crítico. Los conglomerados con un radio de curvatura menor que r^* tenderán a minimizar su energía desapareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tenderán a crecer espontáneamente. Un conglomerado de radio r^* , por lo tanto, se llama un núcleo crítico. Debido a que $(\partial\Delta G/\partial r)_{r^*} = 0$, el núcleo crítico está en un equilibrio preciso con la fase inicial, es decir, las probabilidades de su crecimiento o su decaimiento se igualan. Si $r \rightarrow (r + \delta r)$, el conglomerado tenderá a crecer indefinidamente o, alternativamente, si $r \rightarrow (r - \delta r)$, el conglomerado tenderá a desaparecer [82 2.3.1].

La ecuación (Eq. 13) se conoce como la ecuación de Gibbs-Kelvin y relaciona la energía de Gibbs de una interfaz con su radio de curvatura. El trabajo reversible requerido para formar un conglomerado de tamaño crítico a partir de la fase sobresaturada se puede obtener a partir de la Eq. 15 integrando desde $r = 0$ hasta $r = r^*$, donde ΔG^*_{homo} es la energía en la fase homogénea y significa el trabajo de formación del núcleo crítico en el seno de la disolución.

$$\Delta G_{homo}^* = \frac{\left(\frac{16\pi}{3}\right)\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \left(\frac{\sigma}{3}\right) 4\pi(r^*)^2 \quad (18)$$

Analizando las ecuaciones resulta evidente que tanto el radio del núcleo crítico como el trabajo necesario para su formación son funciones de la relación c/c_∞ . Cuando $c = c_\infty$, es decir, cuando la disolución está saturada con respecto a una interfaz de radio de curvatura infinito, el trabajo requerido para formar un núcleo también tiende a infinito, por lo que la transformación de fase no tiene lugar. A medida que la relación c/c_∞ , también conocida como la relación de sobresaturación, aumenta, el radio del núcleo crítico, por lo tanto, su trabajo reversible disminuye. La sobresaturación es, por lo tanto, uno de los factores importantes que establece el trabajo requerido para formar un núcleo crítico. En la mayoría de los casos y particularmente cuando se utilizan métodos electroquímicos, la formación de una fase ocurre sobre una superficie y la interacción que se establece entre la fase nueva y la superficie también influye en forma importante en determinar el trabajo reversible de formación de los núcleos críticos, sobre los sitios activos [82 2.3.3 y 2.3.4].

2.2.3 CA como técnica para la formación y nucleación de los depósitos

La cronoamperometría es una técnica que permite obtener información sobre la cinética de formación y crecimiento de los núcleos. Al determinar la respuesta de la corriente en función del tiempo se obtiene un transitorio de corriente que permite determinar la velocidad de nucleación A (1/s) y la densidad de sitios activos sobre la superficie del electrodo N_0 (1/cm²)

En los transitorios obtenidos se varía tanto el paso de potencial como la concentración de las especies electroactivas cuidando que las concentraciones mantengan constante la fuerza iónica del medio [83 y 84].

De los transitorios se observa que se alcanza un valor máximo de corriente, el cual decae con el tiempo, y este comportamiento puede definirse como la fuerza impulsora del proceso de nucleación y su velocidad. El decaimiento del proceso determina el proceso de crecimiento de los núcleos y esto determina que la corriente tiende a difusión plana hacia toda la superficie del electrodo.

Otro aspecto que la CA permite obtener es el momento de formación de los núcleos, ya que si existen variaciones en las respuestas a pequeñas variaciones con respecto al sobrepotencial aplicado se puede decir que los núcleos no aparecen en el mismo instante, por lo que el área que ocupan las zonas de difusión es la convolución de la velocidad de aparición de núcleos con la del crecimiento en las zonas difusionales [85 y 86].

2.3 Caracterización electroquímica de los depósitos con VC

Los depósitos que se obtienen al modificar los electrodos pueden caracterizarse electroquímicamente, como se explica a continuación.

El análisis voltamperométrico se realiza para observar cualitativamente el comportamiento del sistema bimetálico en cuestión en donde, las variables son la velocidad de barrido, la concentración de las especies electroactivas y en el caso de las aleaciones de CoMo, el pH de la disolución [51 y 65].

Cuando el barrido de potencial se realiza en sentido negativo y existe el incremento de la corriente hasta un máximo negativo es posible observar que la

corriente desarrollada es debida a la electrodeposición de las especies de interés sobre el electrodo y el valor máximo que se observa se debe al agotamiento del material en la región interfacial, la cual es denominada corriente de difusión.

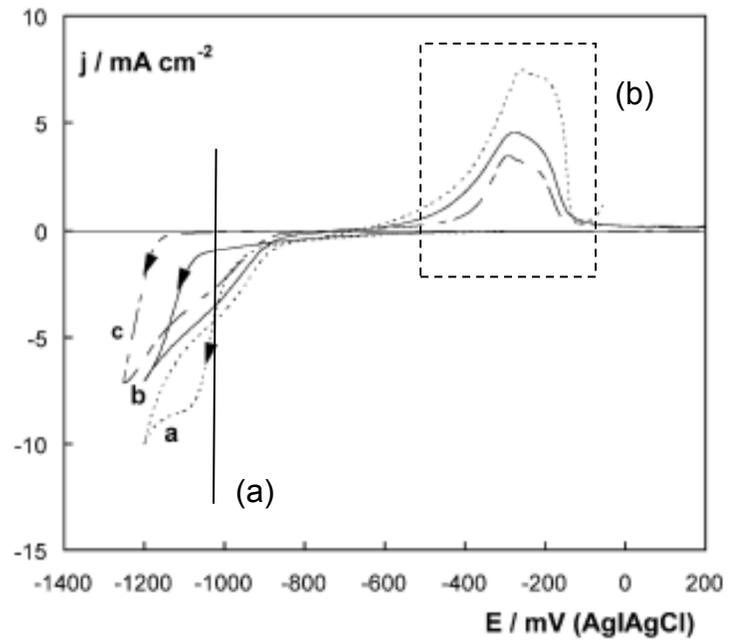
Una vez que se lleva a cabo el proceso de reducción y el barrido cambia de sentido ocurre el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales de la fase bimetálica [51 y 87].

El barrido voltamperométrico (F-5) presenta una intercepción denominada lazo voltamperométrico y este es característico en procesos de formación de fases por aparición y subsecuente crecimiento de núcleos sobre el electrodo [83 y 84].

Al invertir la dirección del barrido se observa que la corriente disminuye pero no se anula y conforme se incrementa el potencial, se observa el desarrollo de una corriente anódica que corresponde a la oxidación del depósito formado durante la etapa catódica, dicha corriente disminuye a medida que la cantidad de material oxidable sobre la superficie del electrodo se agota [51, 86 y 87].

Una característica del despojo (Fig. F-5), proceso donde ocurre la oxidación del depósito, es la aparición de picos muy poco separados en potencial. Este comportamiento descrito por Despić y Jović permite evidenciar que el depósito obtenido en la región catódica es efectivamente una fase bimetálica, en particular un compuesto intermetálico [85].

Un ejemplo de este comportamiento se muestra en la figura F-5.



F-5.VC que muestra el potencial de nucleación (a) y la formación de la aleación (b) de CoMo en el despojo [71].

3. Metodología experimental

A continuación se presentan los materiales, equipos y métodos utilizados para el desarrollo de la parte experimental de este trabajo de investigación.

3.1 Reactivos y equipos

Los reactivos y equipos utilizados en esta investigación son listados a continuación:

3.1.1 Reactivos

Sulfato de Cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	(Aldrich, 99.9%)
Molibdato de sodio 99.9% (Na_2MoO_4)	(Laboratorios Monterrey,
Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)	(Laboratorios Monterrey, 99.9%)
Sulfato de Sodio anhidro (Na_2SO_4)	(Laboratorios Monterrey, 99.99%)
Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$)	(CTR, 99%)
Placa de ITO 2.54 cm x 5.08 cm cortadas a 3 mm x 2.54 cm	(Delta Tech., RS 4-8 Ω)
Alambre de Mo Diámetro 1 mm, largo 50 cm	(Sigma Aldrich, 99.99%)
Placa de Co 2.54 cm x 2.54 cm	(Sigma Aldrich, 99.99%)
Alambre de Pt Diámetro 1 mm, largo 5 cm	(Sigma Aldrich, 99.99%)
Carbón Vítreo	(Electrosynthesis Co., 99.99%)

Diámetro = 3 mm, largo 2 cm Carbón Vítreo Reticulado 1 cm x 1 cm x 10 cm	(Electrosynthesis Co., 99.99%)
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	(Sigma Aldrich, 99.99%)
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	(CTR, 94%)
Permanganato de Potasio (KMnO ₄)	(Merck, 99%)
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	(Laboratorios Monterrey, 35%)
Goma epóxica	(Instant mix, Resistol)
Electrodo de disco de VC	(BASi)
Electrodo de referencia de Ag _(s) /AgCl	(BASi)
Agua bidestilada plus	(Laboratorios Monterrey)

3.1.2 Equipos

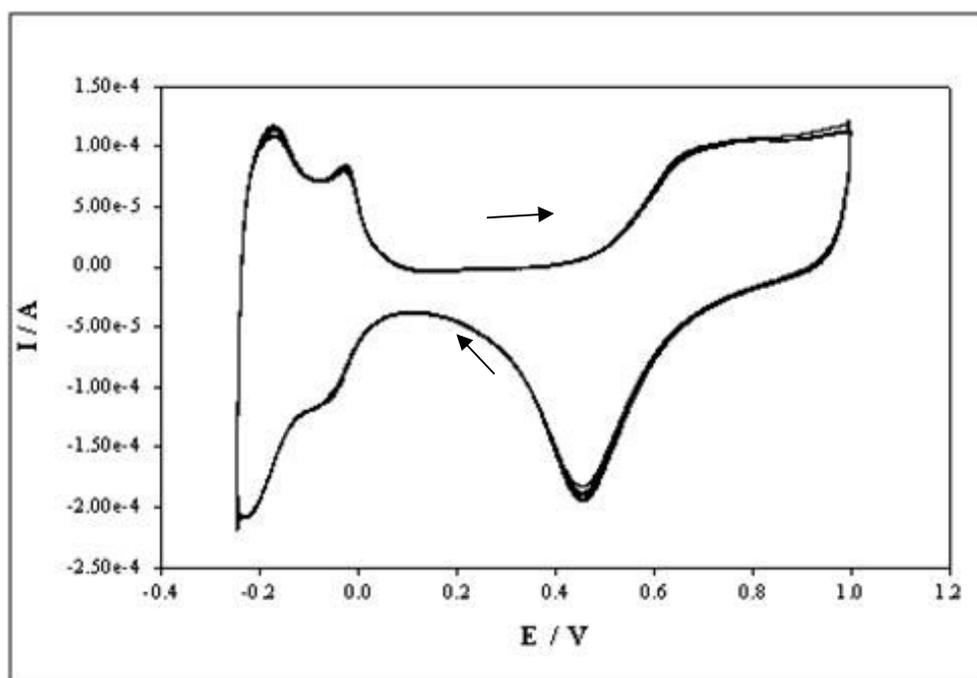
Potenciostato-Galvanostato Autolab PGSTAT-30	(Ecochemie Autolab)
Potenciostato-Galvanostato Epsilon E2	(BASi)
Espectrofotómetro UV-Vis Cary 100	(Varian)
Cromatógrafo de líquidos 9012 Detector de arreglo de diodos 9065, columna de fase inversa C-18	(Varian)
Balanza analítica Toledo	(Mettler)
Baño ultrasónico	(Fisher Sci.)
Multímetro 73 III	(Fluke)
TEM, EDAX Titan Field emission gun G-3, EDX con detector de Si y Li	(FEI)

3.2 Limpieza de los materiales

El material de vidrio se limpió por inmersión en disolución de 0.1 M de KMnO_4 y 1 M NaOH y después en disolución ácida de H_2SO_4 : H_2O_2 4:1.

3.2.1 Limpieza de los conductores electrónicos de Pt

La limpieza del electrodo de Pt se realizó colocándolo en una disolución acuosa de HCl (50% V/V) por 10 minutos, posteriormente se pasó por la llama de un mechero hasta obtener una llama azul. Para comprobar su limpieza se realizó una voltamperometría cíclica del electrodo en H_2SO_4 0,1 M a temperatura ambiente, en un intervalo de potencial entre -0,25 y 1,30 V vs. $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$ a partir del potencial de reposo. La VC coincide con las reportadas en la literatura [88] y la figura F-6 presenta el perfil típico Pt en disolución 0.1 M en H_2SO_4 , que demuestra que el platino está libre de contaminantes.



F-6. VC del electrodo de Pt en $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, $\text{ER} = \text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$, área del electrodo = 1 cm^2

3.2.2 Limpieza de los conductores electrónicos de carbón vítreo

La limpieza del electrodo de CVi se hizo en varios pasos, primero se sumergió en el baño ultrasónico en acetona, posteriormente en una disolución acuosa de HCl (40% V/V), ambos procesos duraron 30 s. Después de enjuagar y secar, se realizó una VC en electrolito soporte (Na_2SO_4 0.1 M) para determinar si existía alguna especie adsorbida en la superficie. De ser el caso, el electrodo se pulió en un fieltro de pulimento utilizando alúmina de 0.3μ y se repitieron las inmersiones en agua y HCl.

3.2.3 Limpieza de los conductores electrónicos de ITO

Las placas de ITO de 2.54 cm x 5.08 cm se cortaron con disco de diamante para obtener las placas que sirvieron como electrodo de trabajo. Estas placas midieron 3 mm x 2.54 cm y el área geométrica efectiva fue de 6 mm^2 .

Una vez cortadas se lavaron con una disolución dealconox (10 g/L), se enjuagaron y se metieron a un baño ultrasónico por 1 minuto. Cada plaquita se utilizó una sola vez.

3.3 Celda electroquímica

La modificación de los electrodos se realizó en una celda convencional de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo (WE) se usó ITO (6 mm^2) o CVi (7.07 mm^2), el electrodo de referencia (RE) fue plata/cloruro de plata ($\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$) y el contra electrodo (CE) fue alambre de platino (1 cm^2). Cabe mencionar que todos los potenciales electroquímicos reportados en este trabajo están reportados con respecto al electrodo de referencia $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$.

3.4 Disoluciones

Todas las disoluciones utilizadas durante la investigación fueron preparadas con agua bidestilada plus y se usaron a temperatura ambiente. Las disoluciones utilizadas para determinar el comportamiento electroquímico fueron:

- Sistema 100→[CoSO₄] 1 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 100 →[NaMoO₄] 1 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 1:1 → [CoSO₄] 1 mM, [Na₂MoO₄] 1 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 1:1 → [CoSO₄] 1 mM, [(NH₄)₄Mo₇O₂₄] 1 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 20:1 → [CoSO₄] 100 mM, [Na₂MoO₄] 0.5 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 20:1 cit→ [CoSO₄] 100 mM, [Na₂MoO₄] 0.5 mM, [Na₃C₃H₅O(COO)₃] 200 mM
- Sistema 2.3:1 → [CoSO₄] 100 mM, [Na₂MoO₄] 43 mM, [Na₂SO₄] 100 mM
- Sistema 2.3:1 cit → [CoSO₄] 100 mM, [Na₂MoO₄] 43 mM, [Na₃C₃H₅O(COO)₃] 200 mM

Para evitar reacciones parásitas con el oxígeno, todas las disoluciones fueron burbujeadas con nitrógeno por 5 minutos.

3.5 Comportamiento electroquímico de las especies electroactivas

El estudio del comportamiento electroquímico por técnicas de barrido de potencial permite identificar la presencia de diferentes procesos redox.

En este trabajo de investigación se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar el comportamiento electroquímico de las especies Co²⁺ y Mo⁶⁺ y las técnicas de cronoamperometría (CA) y cronopotenciometría (CP) se

utilizaron para realizar la electrodeposición. La metodología utilizada se describe a continuación.

3.5.1 Metodología para la aplicación de la voltamperometría cíclica

Primero se determinó la velocidad de barrido adecuada para observar los respectivos procesos de oxidación y reducción; las velocidades estudiadas fueron 1, 5, 10, 30, 50, 70 y 100 mV/s en disoluciones de sulfato de cobalto o molibdato de sodio 1 mM en sulfato de sodio 0.1 M. Los barridos se iniciaron en sentido de la reducción y la velocidad seleccionada fue 70 mV/s.

Obtenida la velocidad de barrido, se determinó el cambio de comportamiento al variar la concentración de las especies electroactivas (Co^{2+} y Mo^{6+}); las concentraciones estudiadas fueron relaciones Co:Mo 1:1, 20:1 y 2.3:1.

Definida la concentración se determinó el cambio de comportamiento al variar el pH de la disolución; los valores de pH estudiados fueron 4, 6 y 8.

3.5.2 Metodología para determinar el potencial de nucleación por cronoamperometría

Determinado el comportamiento electroquímico de las especies electroactivas, se determinó el potencial de nucleación; los potenciales estudiados fueron entre -0.9 y -1.2 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$.

Obtenido el potencial de nucleación, se determinó el tiempo de electrodeposición; los tiempos estudiados fueron 5, 30, 60 y 300 s.

3.5.3 Metodología para la determinación de la densidad de corriente para obtener los valores de nucleación utilizando cronopotenciometría

Primeramente se determinó la densidad de corriente para observar los procesos de reducción de las especies electroactivas; las densidades de corriente estudiadas fueron -0.1, -0.15 y -0.20 mA/cm².

Obtenidos los procesos de nucleación y crecimiento se determinó el tiempo de electrodeposición; los tiempos estudiados fueron 1 paso 60 s, 2 pasos 60 s y 300 s.

3.5.3.1 Metodología para la electrodeposición

La electrodeposición se realizó utilizando las dos técnicas mencionadas en los epígrafes 3.5.2 y 3.5.3. En ambas técnicas se consideraron las variables:

Potencial de nucleación (en el caso de la cronoamperometría)

Densidad de corriente (en el caso de la cronopotenciometría)

Relación Co:Mo: 1:1, 20:1 y 2.3:1

Tiempo de electrodeposición: 60 s y 300 s.

3.6 Caracterización de los electrodos modificados

Una vez obtenidos los depósitos, la caracterización de los electrodos modificados se hizo por voltamperometría cíclica, microscopía de barrido de electrones (SEM), microscopía de transmisión de electrones de alta resolución (HR-TEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Los estudios de SEM y TEM se realizaron en los equipos del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

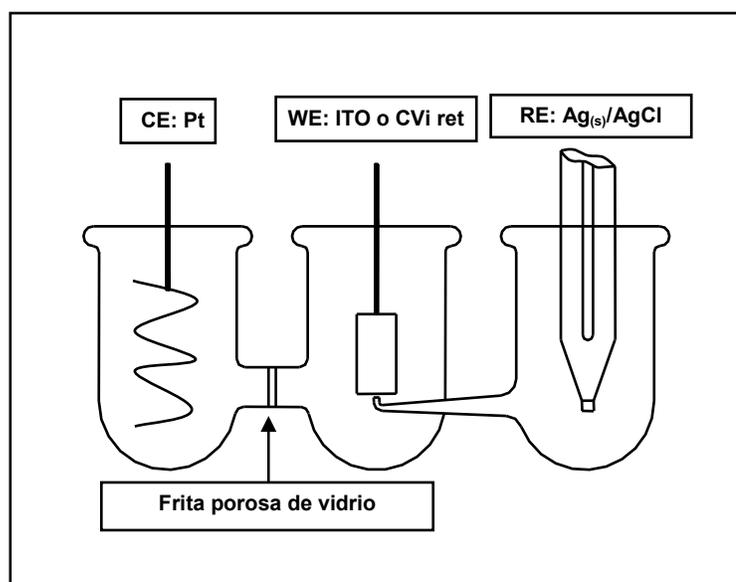
3.7 Degradación de fenol

Una vez que el electrodo fue modificado y se determinó su actividad electrocatalítica se realizó la electrólisis exhaustiva a potencial controlado para estudiar la cinética de la degradación, tanto de oxidación como de reducción del fenol. El potencial seleccionado fue el potencial al que la descomposición del disolvente (H_2O) era evidente, 1.2 y -1.2 V vs $Ag_{(s)}/AgCl$. Este valor se seleccionó debido a que pruebas preliminares (93) mostraron que al utilizar el potencial tanto de oxidación como de reducción del fenol, este compuesto se polimeriza en la superficie del electrodo.

En la figura F-7 se puede observar una representación de la celda de vidrio utilizada para las electrólisis. Esta tiene un volumen de 40 mL y cuenta con tres compartimientos, uno para el electrodo de referencia, otro para el electrodo de trabajo y el tercero para el contraelectrodo. Los compartimientos del electrodo de trabajo y del contra electrodo se encuentran separados por una frita de vidrio porosa con lo cual se evita la interferencia de compuestos que puedan generarse en el compartimiento del contraelectrodo durante la electrólisis.

La electrólisis exhaustiva se aplicó a disoluciones sintéticas de 30 ppm de fenol, el electrolito soporte fue Na_2SO_4 0.1 M a pH 10. Los electrodos modificados tuvieron un área de 1 cm^2 y la electrólisis duró 180 min.

El potencial controlado fue de 1.2 (oxidación) y -1.2 V (reducción), ambos vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$.



F-7. Celda utilizada para las electrólisis

El seguimiento de la concentración de fenol se llevó a cabo, tomando alícuotas de 500 μL del compartimiento del electrodo de trabajo y diluyéndolas a 1 mL. Se tomaron espectros de ultravioleta–visible (UV–Vis) a las disoluciones resultantes.

3.7.1 Monitorización de la degradación del fenol

El seguimiento de la degradación del fenol se hizo por espectroscopia UV-Vis ex-situ con un espectrofotómetro UV-Vis (Cari 100 Marca Varian) a una longitud de onda de 269 nm. Las muestras recolectadas se tomaron a los siguientes tiempos: 0, 20, 40, 60, 90, 120 y 180 min. La alícuota se diluyó en 0.5 mL de electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M.

La concentración se determinó con la curva de calibración obtenida de disoluciones sintéticas fenol en electrolito soporte en las siguientes concentraciones: 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm.

3.7.1.1 Monitorización por cromatografía de líquidos de alta resolución

Algunas de las muestras de la electrólisis se analizaron por cromatografía de líquidos en un cromatógrafo modelo 9012 marca Varian con detector de arreglo de diodos 9065 y columna de fase inversa C-18.

La fase móvil que se utilizó fue una mezcla 70:30 de metanol: ácido acético en agua al 1%, con un flujo de 1 mL/min a una presión de 145 atm

La cuantificación de fenol se realizó a una longitud de onda de 268 nm y duró 7 minutos cada una.

La curva de calibración se realizó a concentraciones de 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm en disolución con electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M.

3.8 Disposición de residuos

En el Laboratorio de Electroquímica se cuenta con contenedores para desechos clasificados e identificados, destinados a la recolección de residuos de disoluciones de Co^{2+} y Mo^{6+} con sus respectivos electrolitos soporte y disoluciones de fenol y sus derivados orgánicos.

El proceso de disposición implica los siguientes pasos:

- Reducir la peligrosidad de los residuos por medio de la neutralización (pH: 5.5-8)
- Colocar en los contenedores correspondientes

- Permitir la recolección de residuos por parte del personal encargado una vez a la semana

4. Resultados

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de la electrodeposición de Co y Mo sobre los conductores electrónicos de ITO y carbón vítreo así como los resultados obtenidos al determinar la actividad electrocatalítica para degradar fenol en soluciones sintéticas de los electrodos modificados.

4.1 Electrodeposición de cobalto y molibdeno

Para la electrodeposición de cobalto y molibdeno se determinaron los comportamientos electroquímicos de los iones Co^{2+} y Mo^{6+} . Las variables que se tomaron en cuenta fueron el electrolito soporte (sulfato de sodio y citrato de sodio) y el conductor electrónico (ITO y CVi).

4.1.1 Electrodeposición utilizando Na_2SO_4 como electrolito soporte

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la electrodeposición utilizando sulfato de sodio como electrolito soporte.

4.1.1.1 Electrodeposición sobre ITO

Este conductor electrónico se escogió debido a su transparencia y a sus propiedades ópticas, la cuales dan como beneficio el poder observar el depósito sobre los electrodos. Otro aspecto por el cual se seleccionó es porque facilita la caracterización de las moléculas electrodepositadas al agilizar la preparación de la muestra.

Uno de los problemas que conlleva el uso de este conductor electrónico es que la ventana de potencial que permite es reducida. Esto se debe a que la película semiconductor se daña cuando, sobre su superficie, se presentan las reacciones de descomposición del agua [47].

Los conductores electrónicos de ITO utilizados durante este proyecto tienen un área geométrica de 6 mm².

4.1.1.1.1 Comportamiento electroquímico sobre ITO

El estudio electroquímico de las sales de Co²⁺ y Mo⁶⁺ se obtuvo por VC. En todos los casos, el barrido de potencial se hizo en sentido de la reducción.

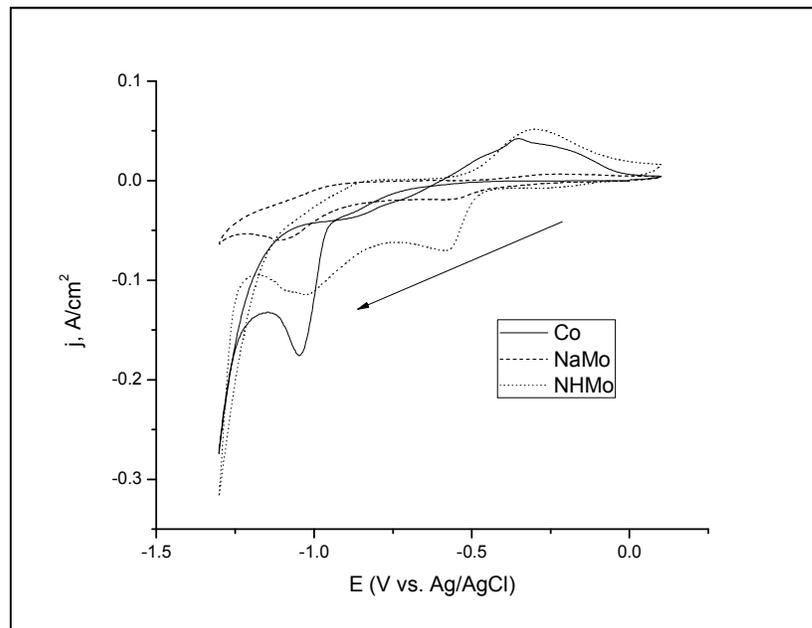
La disolución de fondo (Na₂SO₄ 0.1 M) no fue electroactiva en el intervalo de -1.1 a 1.1 V vs. Ag(s)/AgCl. A potenciales fuera de dicho intervalo, los procesos de oxidación o reducción del agua tienen lugar. Dichas reacciones, particularmente la de reducción, dañan significativamente la superficie del conductor electrónico de ITO.

Para determinar el comportamiento electroquímico, se analizó la influencia de variables como la sal que aportó el molibdato (molibdato de sodio nombrado como (NaMo) y molibdato de amonio nombrado como (NHMo)), el pH (4, 6 y 8) y la concentración de las sales de Co²⁺ y Mo⁶⁺.

Análisis anteriores al comportamiento electroquímico ratificaron que el pH influye drásticamente en el comportamiento del sistema [44 – 46] ya que no sólo afecta a los iones presentes (Co²⁺ y Mo⁶⁺) en la disolución del sistema de estudio, sino que también tiende a dañar la superficie conductora del ITO.

A pH 8, el estudio voltamperométrico (Fig. F-8) presentó el proceso de reducción del ion Co^{2+} así como la reducción del ion Mo^{6+} , sin embargo, quedó en evidencia que este medio favorece la precipitación de hidróxido de cobalto sobre la superficie del electrodo. El proceso de reducción de Co^{2+} está controlado por difusión (-1.0 V) y se presenta el proceso de nucleación del metal.

En el caso de las sales de molibdato, el proceso de reducción del Mo^{6+} se da en dos etapas (-0.6 V y -1.0 V respectivamente) y los procesos están controlados por la transferencia de carga. De acuerdo a la literatura, ambos procesos son atribuidos a la formación de MoOx [66 y 68] sobre la superficie del electrodo.

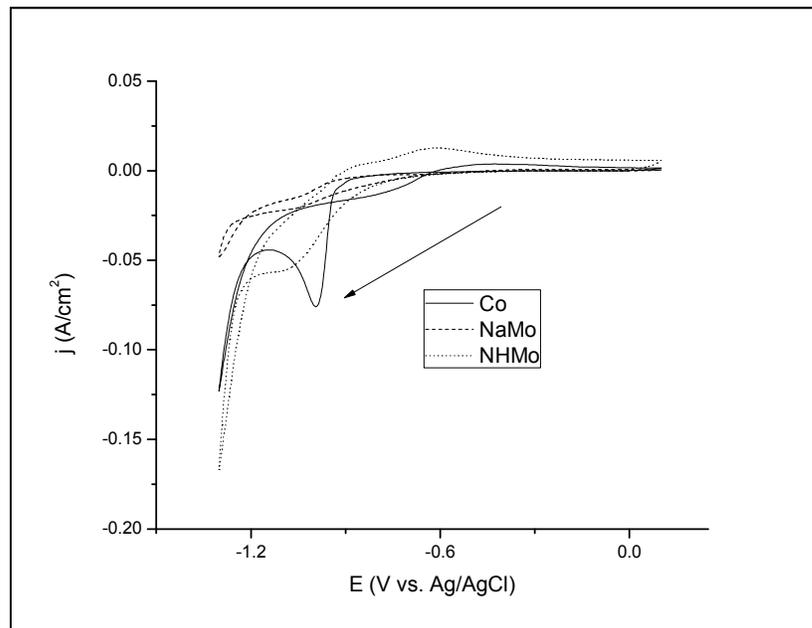


F-8. Comportamiento electroquímico del sistema ITO/ $[\text{Co}^{2+}] = 1\text{ mM}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 1\text{ mM}$, ES $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 100\text{ mM}$, $v = 70\text{ mV/s}$, pH 8.

A pH ácidos, menores a 4, la limitante principal fue que el recubrimiento semiconductor de ITO se disuelve.

A pH 6, el cobalto, tiene un proceso de reducción que es cuasi reversible (debido a que la voltamperometría se realiza a velocidades bajas, 70 mV/s) y está controlado por difusión ya que al variar la concentración, la corriente de pico se comporta de manera lineal.

El molibdeno se reduce de manera irreversible y el proceso está controlado por transferencia de carga. Los resultados reflejaron que 6 es el valor adecuado del pH para efectuar la electrodeposición (Fig. F-9). Aunque el voltamperograma indica que el proceso está más impedido, pues las corrientes levantadas son menores, a este valor de pH el molibdeno se reduce en un solo proceso y esto favorece la formación de MoO_2 . [68]



F-9. Comportamiento electroquímico del sistema ITO/ $[\text{Co}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 100 \text{ mM}$, $v = 70 \text{ mV/s}$, pH 6.

La concentración de las sales, en particular la de molibdato, modifica las características de los depósitos. De los análisis realizados, concentraciones

mayores a 5 mM promueven la formación de una gruesa capa MoOx y este fenómeno dificulta la formación de las islas de cobalto [66–68].

El uso de concentraciones equimolares de ambas sales, condujo a la modificación del electrodo, sin embargo, para acercar los potenciales de reducción de ambos iones metálicos las concentraciones se variaron hasta llegar a una relación molar Co:Mo 20:1.

Las condiciones seleccionadas para obtener la modificación de los electrodos de ITO fueron: relación molar 1:1 y 20:1 de cobalto y molibdeno, respectivamente, pH 6 y $v = 70$ mV/s. La figura F–9 muestra el proceso de reducción de los metales. En los tres casos se observa el entrecruzamiento típico de nucleación que se presenta al darse el barrido en sentido inverso.

El intervalo de potencial seleccionado por voltamperometría cíclica para la electrodeposición fue entre -1.200 a -1.050 V vs $Ag_{(s)}/AgCl$, y aunque se utilizaron dos sales de molibdeno, la diferencia en los potenciales de reducción no fue superior a 0.02 V. De acuerdo con la literatura, valores más positivos a -0.8 V vs $Ag_{(s)}/AgCl$, promueven la formación de óxidos de molibdeno [66 a 68] y la deposición de Co y Mo se hace lenta. A potenciales más negativos que -1.1 V, la electrodeposición es más rápida, pero es apreciable la evolución de hidrógeno y dicha reacción daña la superficie del electrodo de trabajo.

Del comportamiento electroquímico se determinaron los potenciales de electrodo para la electrodeposición y fueron los siguientes:

- Sistema 1:1 Co:Mo
 - [Sales] = 1mM, $[Na_2SO_4]$ = 100 mM, pH 6
 - Potencial de electrodeposición (E_{ED})= -1.064 V vs. $Ag_{(s)}/AgCl$

- Sistema 20:1 Co:Mo
 - $[\text{Co}^{2+}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 100 \text{ mM}$, pH 6
 - $E_{\text{ED}} = -1.172 \text{ V vs. Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$

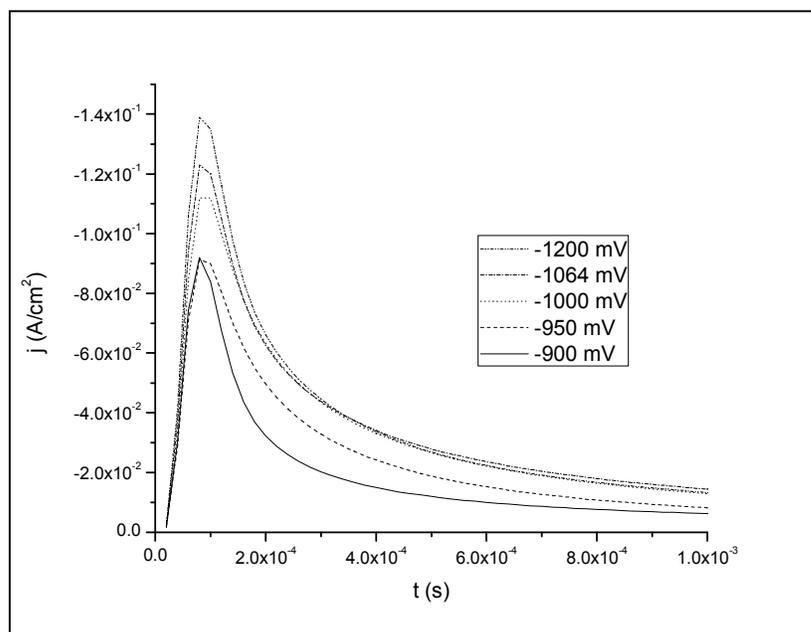
4.1.1.1.2 Electrodeposición por cronoamperometría

La literatura reporta que la técnica más adecuada para generar nanopartículas de Co–Mo es la cronoamperometría de pasos de potencial [48, 61-71].

El programa de perturbación consistió en un pulso directo de potencial para favorecer el depósito de cobalto y molibdeno y se realizaron incrementos de potencial hasta observar el proceso de evolución de hidrógeno.

Las figuras F-10 a F-13 muestran las cronoamperometrías resultantes de los diferentes sistemas. De manera general se observa al inicio de la perturbación un aumento en la corriente a tiempos menores a 1 ms, que es asociada a la corriente de carga de la doble capa y posteriormente decae a un valor mínimo, pero conforme el tiempo transcurre, la corriente se incrementa gradualmente hasta llegar a una meseta de corriente constante.

Es necesario destacar que, el tiempo de aplicación del paso de potencial se extendió hasta 60 s para permitir el crecimiento de los depósitos. El análisis comparativo de las cronoamperometrías a diferentes pasos de potencial, muestra que los potenciales seleccionados por VC para la electrodeposición coinciden con los observados en la cronoamperometría.



F-10. Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodépósitos de Co-Mo. ITO/Co:NaMo 1:1, pH 6, $t = 1$ ms (E vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$)

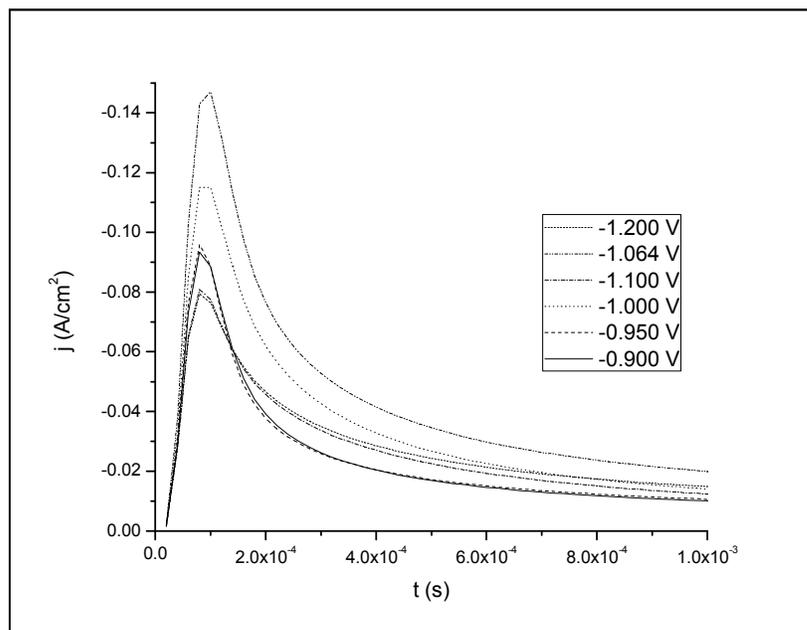
En la figura F-10 se observa que el proceso de nucleación está muy cercano al potencial de evolución de hidrógeno. Por esta razón, la formación del depósito se lleva al mismo tiempo que la reducción del solvente. Este fenómeno se traduce en un incremento en la densidad de corriente alrededor de -1.0 V.

Al aplicar potenciales más negativos, el proceso de evolución de hidrógeno se favorece ($2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) y las pequeñas burbujas de hidrógeno que se forman sobre el electrodo dañan la superficie del ITO debido al cambio de pH superficial y se impide la electrodeposición.

En el caso del sistema Co:NHMo 1:1 (F-11) es más notoria la caída de la corriente y el daño de la superficie del conductor electrónico.

Es posible observar que a -1.064 V el proceso de nucleación está favorecido, sin embargo, potenciales mayores a -1.1 V presentan una brusca caída de la corriente. Este fenómeno se atribuyó a la aparición de burbujas sobre la

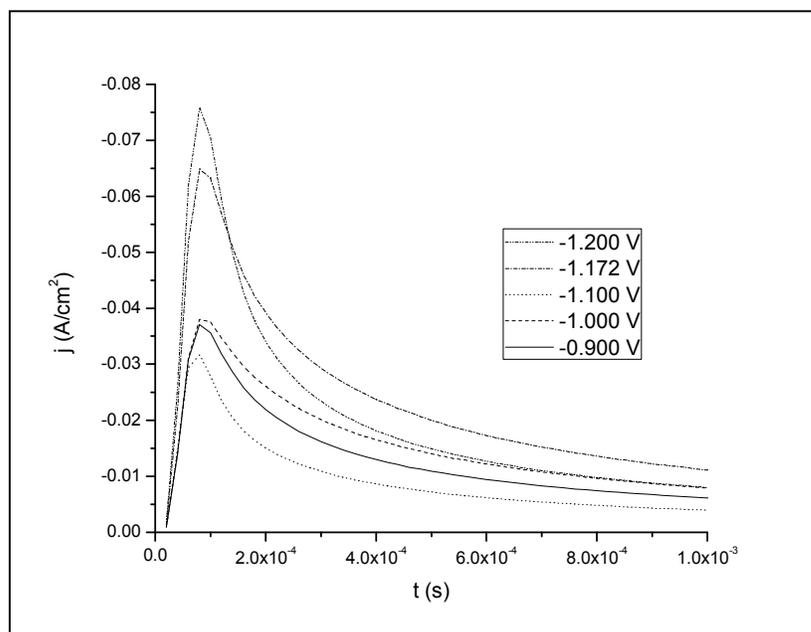
superficie del conductor electrónico y a la disolución de la capa semiconductora. Al retirar el electrodo de la celda y lavarlo se puede apreciar la disolución de la capa conductora.



F-11. Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodépósitos de Co-Mo. ITO/Co:NHMo 1:1, pH 6, $t = 1$ ms (E vs Ag_(s)/AgCl)

En la figura F-12 se observa el comportamiento del sistema 20:1 utilizando NaMo y existe el proceso de nucleación y crecimiento de depósitos.

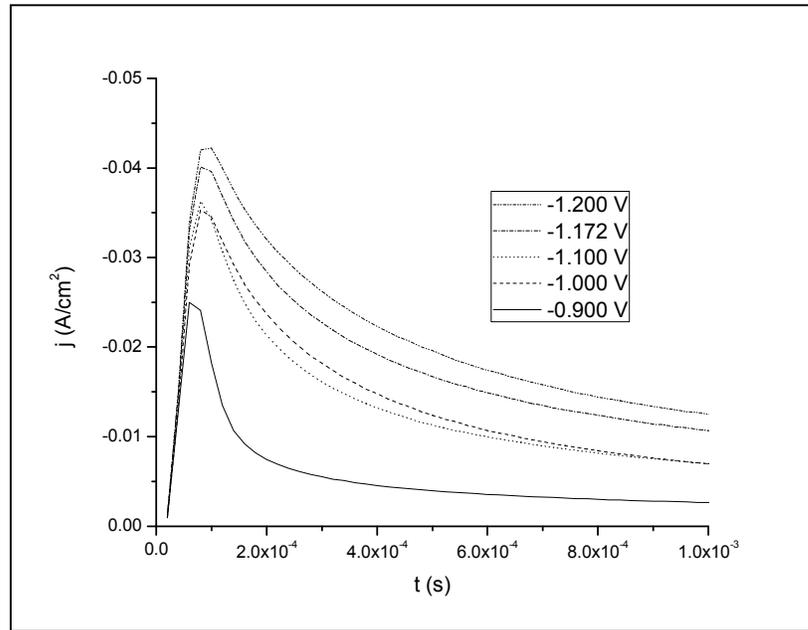
Al concluir la cronopotencia y lavar el ITO se observa que la electrodeposición se llevó a cabo porque la parte de la placa que estaba en contacto con la disolución presenta un recubrimiento café muy pálido.



F-12. Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepositos de Co-Mo. ITO/Co:NaMo 20:1, pH 6, t = 5ms (E vs Ag_(s)/AgCl)

En la figura F–13 muestra el comportamiento del sistema 20:1 utilizando NHMo y aunque también presenta el proceso de nucleación y crecimiento de depósitos, al lavar el ITO se observa que la electrodeposición se llevó a cabo pero en este caso, el recubrimiento tiene un color gris oscuro.

Este color en el recubrimiento es indicativo de que el depósito está compuesto de toda una serie de óxidos de molibdeno [68] y al medir la conductividad se observó que en algunas partes de la superficie del ITO, se pasivaron. Esto se debe a que aunque el Mo₂O₄ es óxido metálico conductor, sin embargo, si existe mezcla de óxidos, la conductividad tiende a disminuir [59 y 68].



F-13. Cronoamperometría aplicada a diferentes pasos de potencial para la formación de nanodepósitos de Co-Mo. ITO/Co:NHMo 20:1, pH 6, $t = 5\text{ms}$ (E vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$)

4.1.1.1.3 Electrodeposición por cronopotenciometría

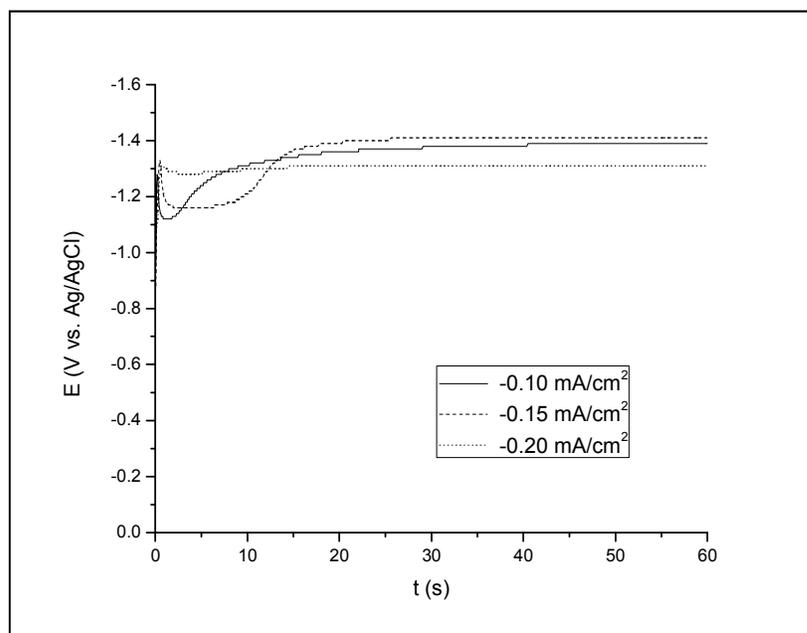
La electrodeposición también se llevó a cabo utilizando la técnica de cronopotenciometría.

Los transcientes potencioestáticos de corriente obtenidos durante la deposición de cobalto y molibdeno a partir de una disolución con sulfato de sodio como electrolito soporte están caracterizados por requerir poco tiempo para mostrar las etapas de nucleación y crecimiento de los depósitos.

Las figuras F–14 a F–16 muestran los cronopotenciogramas de paso de corriente obtenidos de las disoluciones 1:1 y 20:1 sobre el conductor electrónico de ITO. En todos los casos, se observa un proceso rápido de nucleación que se caracteriza por un cambio abrupto en el potencial y un segundo proceso que involucra el crecimiento del depósito.

En la figura F-14 se muestran los resultados del sistema Co:NaMo 1:1. En este estudio se utilizaron las densidades de corrientes -0.1 , -0.15 y -0.2 mA/cm^2 . Estas corrientes fueron seleccionadas debido a la sensibilidad del conductor electrónico de ITO a la evolución de hidrógeno.

En los transcientes se observa que al aplicar el paso de corriente, en los tres casos, se presenta el proceso de carga de la doble capa, seguido por un descenso de corriente que se estabiliza a un potencial de -1.17 V (en los casos de las densidades de corriente de -0.1 y -0.15 mA/cm^2) donde el proceso de nucleación se lleva a cabo. Dependiendo de la densidad de corriente aplicada el tiempo de crecimiento oscila entre los 5 y 10 s. A partir de este periodo de tiempo, el potencial tiende a valores cercanos al -1.4 V , donde la ruptura del disolvente es evidente y el daño a la superficie del conductor electrónico es masivo.

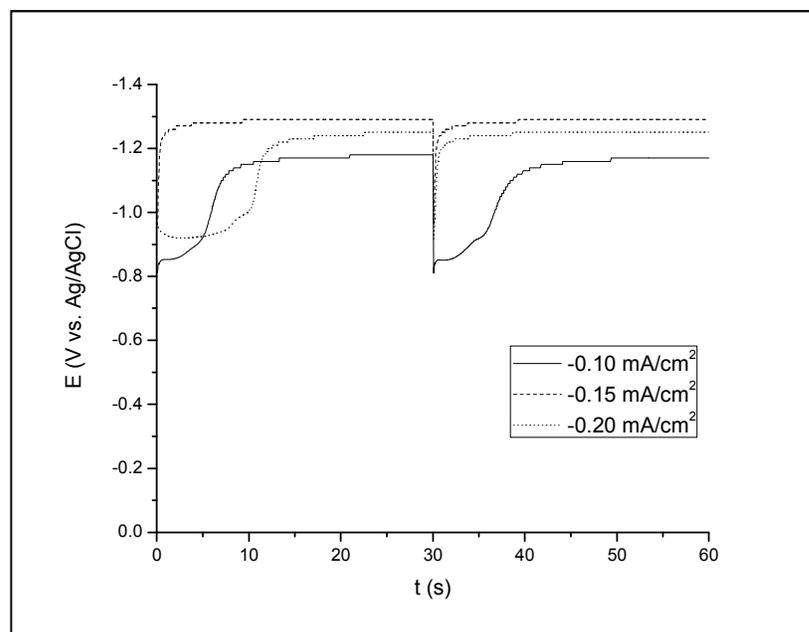


F-14. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NaMo 1:1, pH 6, $t = 60 \text{ s}$ (E vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$)

En el caso de la densidad de corriente de -0.2 mA/cm^2 el potencial se estabiliza a -1.3 V , donde el proceso de evolución de hidrógeno se da en la superficie del electrodo y daña la capa conductora.

Al utilizar el molibdato de amonio sucede el mismo fenómeno y por tal motivo dicha relación fue descartada de las opciones para modificar electrodos mediante la cronopotenciometría. A densidades de corriente más bajas fue posible obtener depósito ya que no se lograba el proceso de reducción.

En las figuras F-15 y F-16 se observa el comportamiento de las relaciones 20:1. En el comportamiento del sistema Co:NaMo (Fig. F-15) se ve claramente el proceso de nucleación y crecimiento. A una densidad de corriente de -0.1 mA/cm^2 que la modificación del electrodo lleva su etapa de crecimiento a potenciales menores a los de la ruptura del disolvente.

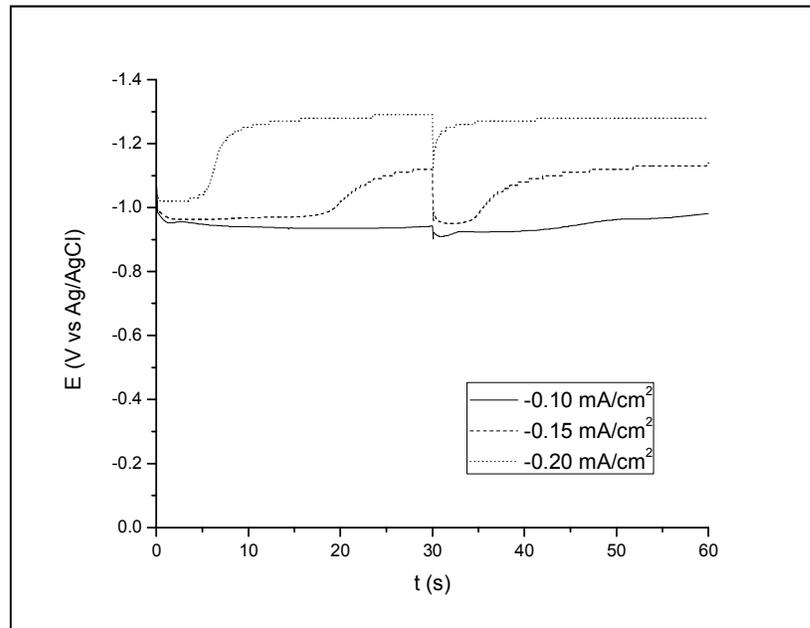


F-15. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NaMo 20:1, pH 6, t = 60 s (E vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$)

La nucleación tiene lugar a un potencial aproximadamente de -1.15 V. Dicho valor es muy cercano al potencial de nucleación obtenido mediante la cronoamperometría, por esta razón la composición del depósito puede ser similar a la obtenida mediante cronoamperometría.

Este tipo de electrodeposición con dos pasos de corriente conduce a la obtención de depósitos cuyas fracciones de cobalto son mayores al 50%. La literatura reporta que porcentajes menores del 70 cambian la morfología de los depósitos y debilitan la estructura de los mismos [62, 67].

En el sistema Co:NHMo 20:1 (F-16) también se presentan los procesos de nucleación y crecimiento. Sin embargo, es posible observar que los procesos de nucleación están más impedidos, esto se debe a la cantidad de molibdeno en la disolución, pues ya que aunque ambas disoluciones contienen un 5% de molibdeno en relación molar, la cantidad de molibdeno es 7 veces mayor.



F-16. Cronopotenciometría aplicada a diferentes densidades de corriente. ITO/Co:NHMo 20:1, pH 6, t = 60 s (E vs Ag_(s)/AgCl)

4.1.1.1.4 Caracterización de los electrodos modificados

Los electrodos modificados por cronoamperometría que dieron mejores resultados se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (HR-SEM) de alta resolución y con la técnica de energía superficial dispersiva (EDS).

Las imágenes SEM figuras F-17 a F-20 muestran la formación de las partículas de Co-Mo, con una estructura, en la mayor parte de la superficie, con forma de nanoplatos y en ciertas áreas, se observó la presencia de nanoflores formadas por la aglomeración de las nanopartículas. Las nanopartículas tienen un tamaño entre 10 y 30 nm, las cuales se aglomeran y forman nanoflores. Los nanoplatos tienen espesores de 15 a 25 nm y longitud de 100 nm a 500 nm en dependencia de las condiciones de la electrodeposición. Las condiciones de electrodeposición y las proporciones obtenidas de Co:Mo se muestran en la tabla T-3.

T-3. Composición de los depósitos de Co-Mo en algunos electrodos modificados. $E_{ED} = -1.064$ V, $t = 60$ s, un paso

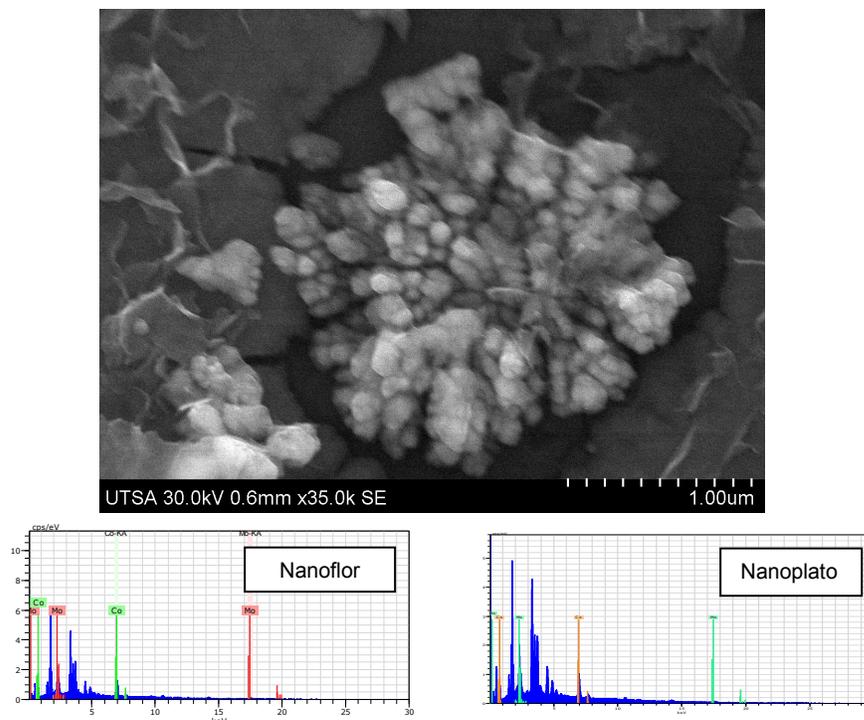
Figura	Molibdato	Relación molar	Flor			Plato		
			Co	Mo	Na	Co	Mo	Na
F-17	Amonio	1:1	50	50		38	62	
F-18	Amonio	20:1	63	37		39	61	
F-19	Sodio	20:1	72	7	21	23	18	59
F-20	Sodio	1:1	99	1		---	---	---

Los

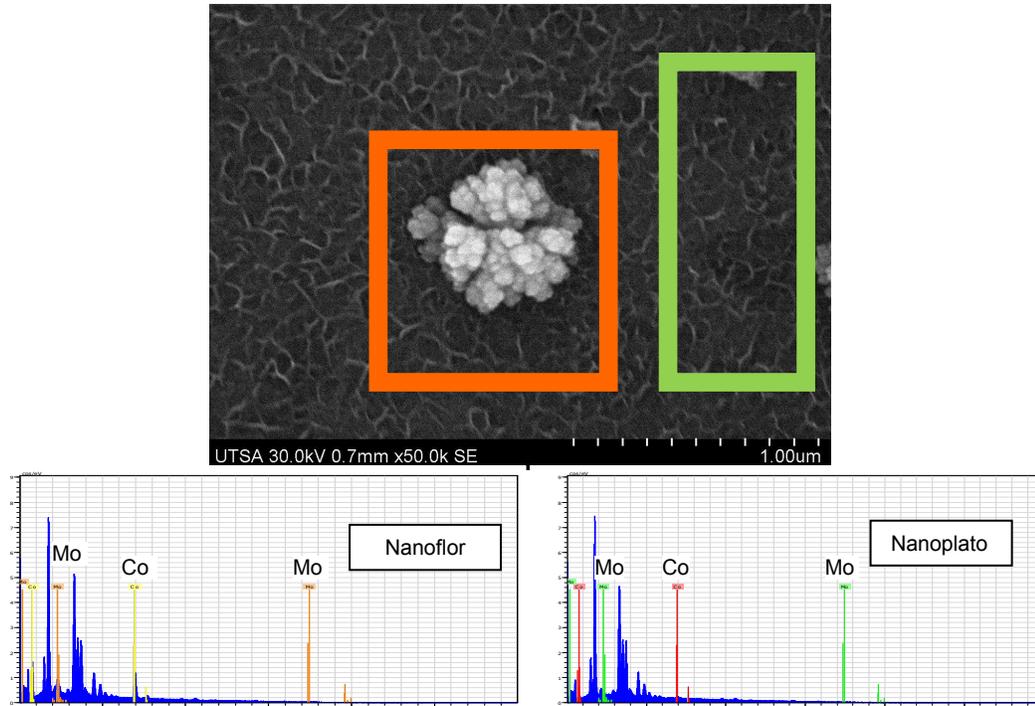
resultados reflejan que, para el caso de las nanoflores, el cambio de la relación molar de Co-Mo influye en la composición de los depósitos, independientemente de la naturaleza de la sal precursora del metal.

En la figura F-19 se observa que el sodio entra a formar parte de la composición del depósito, para el caso de la sal de molibdato de sodio con una relación 20:1. El cambio morfológico, debido a la presencia de sodio, implica la formación de nanoplacas, casi paralelas, de espesores de 30-45 nm y longitudes de 400-900 nm (F-19), que al crecer se unen y forman la nanoflor. Es posible observar que la estructura de los nanoplatillos sobre la superficie no cambia (Figs. F-17 a F-20), aunque tenga como contaminante al sodio en cantidades cercanas al 60%.

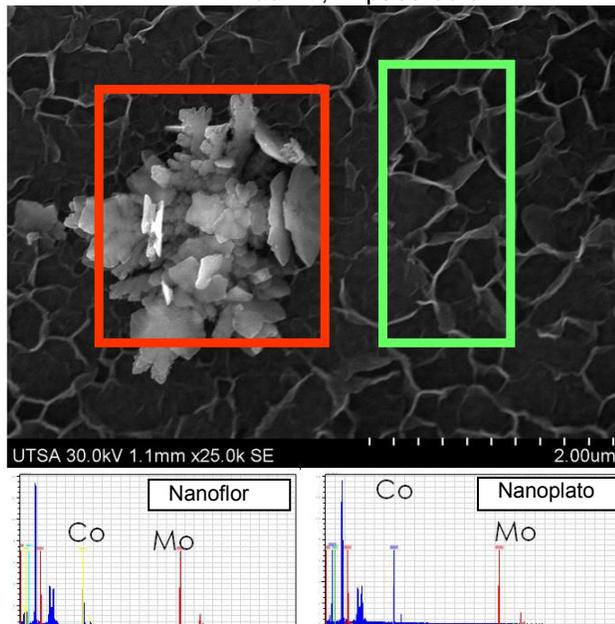
La figura F-20 muestra la micrografía del electrodo modificado con una relación molar Co:NaMo 1:1; se puede observar la formación de flores compuestas casi en su totalidad de cobalto y el sodio no entra en la estructura electrodepositada.



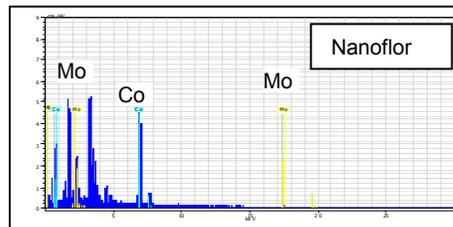
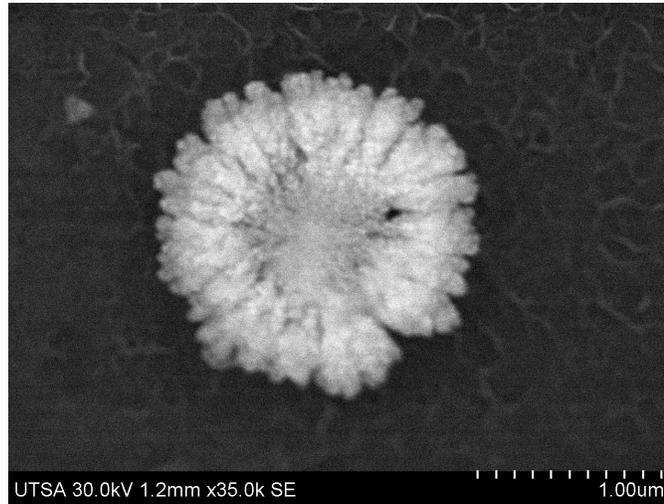
F-17. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NHMo 1:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.



F-18. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NHMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.

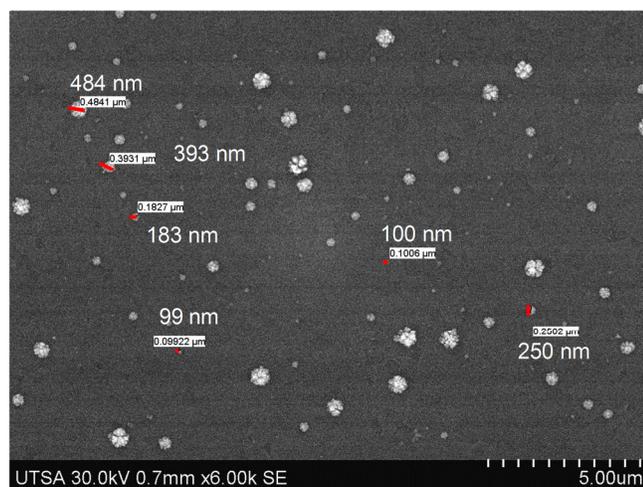


F-19. Micrografías SEM y análisis EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.



F-20. Micrografías SEM y EDS del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 20:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.

La figura F-21 muestra la distribución y el tamaño de las nanoflores formadas. En ella se ven nanoflores que oscilan entre los 100 nm hasta los 500 nm.



F-21. Micrografía SEM del electrodo modificado. ITO, Co:NaMo 1:1, -1.064 V, 1 paso 60 s.

4.1.1.1.5 Actividad electrocatalítica

La actividad electroquímica de los electrodos modificados se determinó utilizando como molécula modelo al fenol.

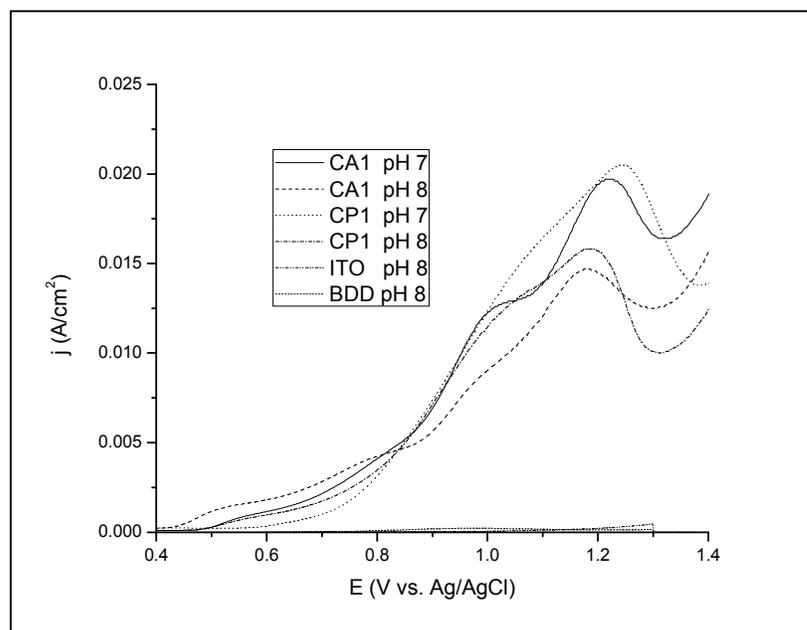
Los electrodos modificados resultantes de la electrodeposición en disoluciones Co:Mo 1:1 no presentaron actividad electrocatalítica. En estos electrodos (Fig. F-20), el molibdeno no se codeposita, lo cual pudiera ser indicativo del efecto favorable de la presencia de molibdeno en la posible actividad electrocatalítica del electrodo modificado en el proceso de oxidación del fenol.

Tras ser modificados los electrodos se pudo observar que los electrodos que demostraron tener mayor actividad electrocatalítica para oxidar fenol fueron:

- CA1: Este electrodo se electrodepositó mediante CA de una disolución de CoNaMo 20:1, $E_{ED} = -1.172$ V vs $Ag_{(s)}/AgCl$, a un paso de 60 s
- CP1: Este electrodo se electrodepositó mediante CP de una disolución de CoNaMo 20:1, $j = -0.1$ mA/cm², a 2 pasos de 30 s

La capacidad electrocatalítica del electrodo CA1 se comparó con la de electrodos de ITO sin modificar, BDD y CP1 (todos los electrodos tienen un área geométrica efectiva de 6 mm²). La figura F-22 muestra los voltamperogramas lineales (todos iniciaron en el potencial de circuito abierto) correspondientes al comportamiento de los electrodos a pH 7 y 8.

Es conveniente señalar que con el electrodo modificado CA1 se observan dos procesos de oxidación, el primero de control cinético debido a la oxidación del material electrodepositado (1.0 V vs $Ag_{(s)}/AgCl$) y el segundo controlado por la difusión correspondiente a la oxidación de fenol (1.2 V vs $Ag_{(s)}/AgCl$).



F-22. Comportamiento electroquímico de los sistemas ITO/ [PhOH] [PhOH]= 30 ppm, ES [Na₂SO₄] = 0.1 M, ν = 70 mV/s, pH 7 (línea punteada) y 8 (línea sólida)

La tabla T-4 presenta el comparativo del comportamiento electroquímico de los diferentes electrodos.

T-4. Comparativo de la actividad electrocatalítica de diferentes electrodos, [PhOH] = 30 ppm, [Na₂SO₄] = 1 mM.

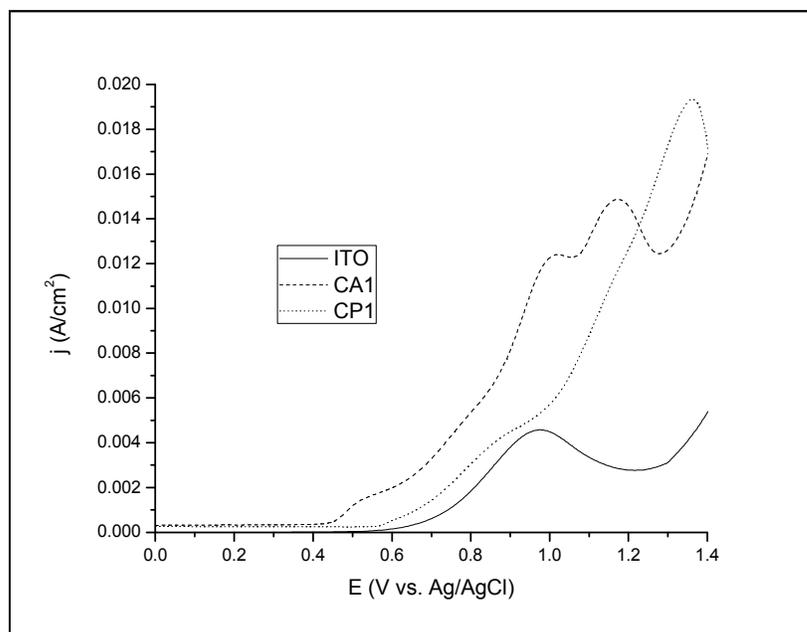
Electrodo	pH 8		pH 7	
	Ep (V)	Ip (A)	Ep (V)	Ip (A)
ITO	---	---	---	---
BDD	0.99	0.004	1.11	0.001
CA1	1.15	0.020	1.21	0.015
CP1	1.17	0.021	1.23	0.016

Los datos muestran que la modificación con Co:Mo aumenta la actividad electrocatalítica del electrodo, ya que el ITO sin modificar no detecta al fenol en estas condiciones y para el caso del BDD, aunque el potencial de pico es

prácticamente el mismo que el del electrodo CA1, la corriente anódica es 16 veces menor con respecto a este electrodo a pH 8.

Los electrodos modificados presentan un corrimiento de los potenciales de picos anódicos en la dirección positiva, lo cual se traduce en una mayor dificultad energética, sin embargo, las corrientes de pico correspondientes se incrementan favorablemente, denotando una facilidad cinética mayor en la oxidación del fenol.

Como se presentó en la tabla anterior, el ITO sin modificar no presenta actividad alguna frente al fenol a 30 ppm. Por esta razón, la concentración de fenol se modificó hasta alcanzar las 300 ppm, concentración a la cual, el electrodo detectó un potencial de pico anódico a 0.97 V y la corriente de pico correspondiente de 0.05 A.



F-23. Comportamiento electroquímico de los sistemas ITO/ [PhOH] = 300 ppm, [Na₂SO₄] = 0.1 M, $v = 70$ mV/s, pH 7.

La figura F-23 muestra el comportamiento electroquímico de los electrodos CA1 y CP1 a las mismas condiciones.

El voltamperograma muestra que los potenciales de oxidación se desplazan a valores más positivos. Esto se debe principalmente a que a esta concentración, la polimerización de fenol sobre los electrodos se facilita.

La tabla T-5 muestra el comparativo obtenido a una concentración de 300 ppm de fenol. Al comparar los datos obtenidos a 30 y 300 ppm, las corrientes de pico a 30 ppm son ligeramente mayores a las de 300 ppm. Este comportamiento se atribuye a la pasivación de la superficie de los electrodos modificados, pues al terminar el análisis, las superficies de los electrodos presentan un recubrimiento amarillento característico de la polimerización de los productos de oxidación del fenol, como ya se discutió previamente en la sección de antecedentes.

T-5. Comparativo de la actividad electrocatalítica de diferentes electrodos, [PhOH] = 300 ppm, [Na₂SO₄] = 1 mM, pH 7.

Electrodo	Ep (V)	Ip (mA)
ITO	0.97	0.03
CA1	1.15	0.88
CA2	1.27	0.83
CP1	1.34	1.14

Estudiar la modificación de electrodos de ITO con nanopartículas de Co–Mo permitió entender el comportamiento electroquímico relativo al proceso de electrodeposición (nucleación y crecimiento de las partículas de Co–Mo), la afectación de las condiciones del sistema (pH y concentración) sobre el depósito obtenido y sobre todo, permitió determinar que éste tipo de depósitos,

tienen la capacidad de influir en el proceso de oxidación de fenol. Sin embargo, los resultados también resaltaron la necesidad de utilizar un conductor electrónico cuya ventana de potencial sea más amplia, así como el utilizar un material resistente a la formación de hidrógeno sobre la superficie del electrodo modificado.

4.1.1.2 Electrodeposición sobre carbón vítreo

El conductor electrónico de carbón vítreo (CVi) se seleccionó con la finalidad de ampliar la ventana de potencial para realizar la codeposición y para tener una mejor oportunidad de electrodepositar en una superficie que tenga mayor resistencia a la reacción de evolución de hidrógeno [62-64].

4.1.1.2.1 Comportamiento electroquímico sobre carbón vítreo

El conductor electrónico utilizado en la VC fue un disco de CVi cuya área geométrica es de 7.07 mm². Con este se obtuvo el comportamiento electroquímico de las disoluciones de Co²⁺ y Mo⁶⁺ y sus condiciones de electrodeposición.

4.1.1.2.1.1 Estudio del CE por voltamperometría cíclica

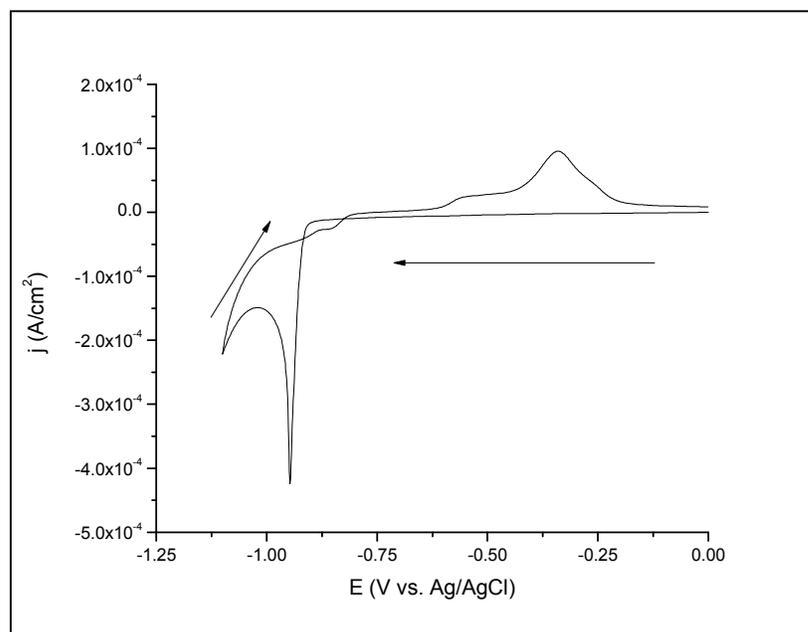
El estudio electroquímico de las sales de Co²⁺ y Mo⁶⁺ se obtuvo por voltamperometría cíclica. La disolución de fondo (Na₂SO₄ 0.1 M) no fue electroactiva en el intervalo de -1.2 a 1.2 V. A potenciales fuera de dicho intervalo, los procesos de oxidación o reducción del agua tienen lugar y la

reacción de oxidación daña significativamente la superficie del conductor electrónico [93].

Para determinar el comportamiento electroquímico, y tomando en cuenta los resultados obtenidos de la modificación sobre conductores de ITO, solo se analizó la influencia de la concentración de las sales de Co y Mo, y se analizaron las relaciones Co:Mo 2.3:1, 80:20, 90:10 y 20:1 con Na_2SO_4 0.1 M como ES.

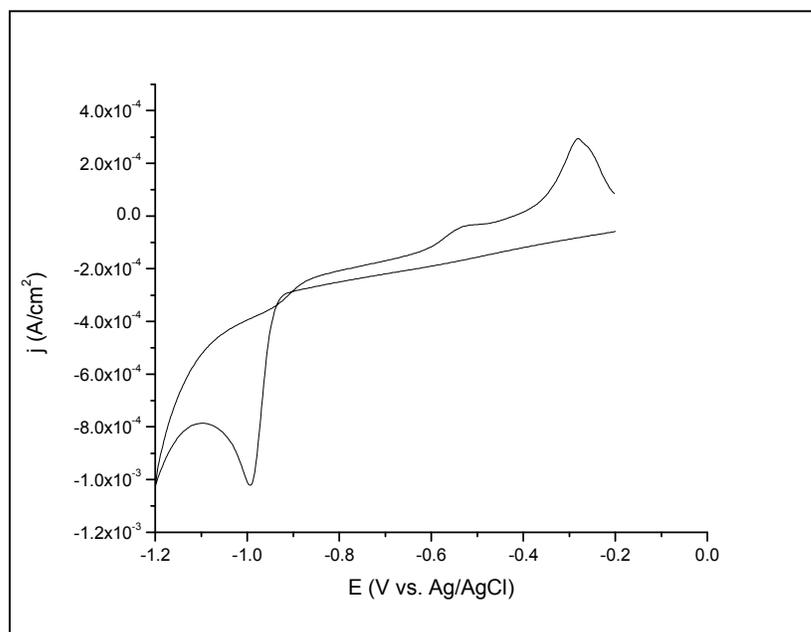
El comportamiento electroquímico de las diferentes proporciones de cobalto y molibdeno sobre CVi muestra la formación de las diferentes fases en los depósitos.

En el sistema 2.3:1 (Fig. F-24) existe un doble entrecruzamiento (-0.85 V y -0.93) que indica el intervalo de nucleación. Al llevarse a cabo la redisolución, el despojo mostró la presencia de dos fases intermetálicas separadas (una meseta a -0.6 V y posteriormente un pico de oxidación a -0.4 V) por lo que la solución sólida no se formó.



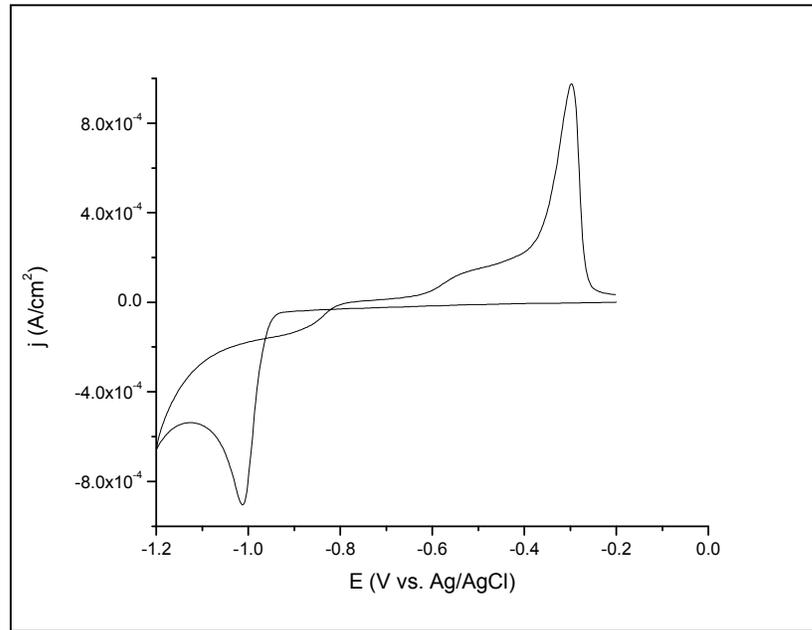
F-24. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / $[\text{Co}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 0.043 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $v = 5 \text{ mV/s}$, pH 6.

Dependiendo de la proporción de cobalto en la disolución, se puede ver cómo los procesos relacionados con la oxidación de cobalto levantan una corriente farádica cada vez mayor (Figs. F-25 y F-26). En el caso de un sistema Co:Mo 80:20 (F-25), el proceso de nucleación se lleva a cabo a -0.9 V y el despojo presenta una separación de las mesetas. En este caso en particular, la resistividad del sistema se debe a contaminación en el agua del laboratorio en Venezuela.



F-25. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / $[\text{Co}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 0.025 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $v = 5 \text{ mV/s}$, pH 6.

En el caso de un sistema Co:Mo 90:10 (fig. F-26), la meseta correspondiente a la oxidación de los óxidos de molibdeno electrodepositados es muy pequeña y dada la cantidad de cobalto en la disolución, el proceso de oxidación del mismo queda totalmente separado, indicando la formación de dos fases intermetálicas completamente diferentes.



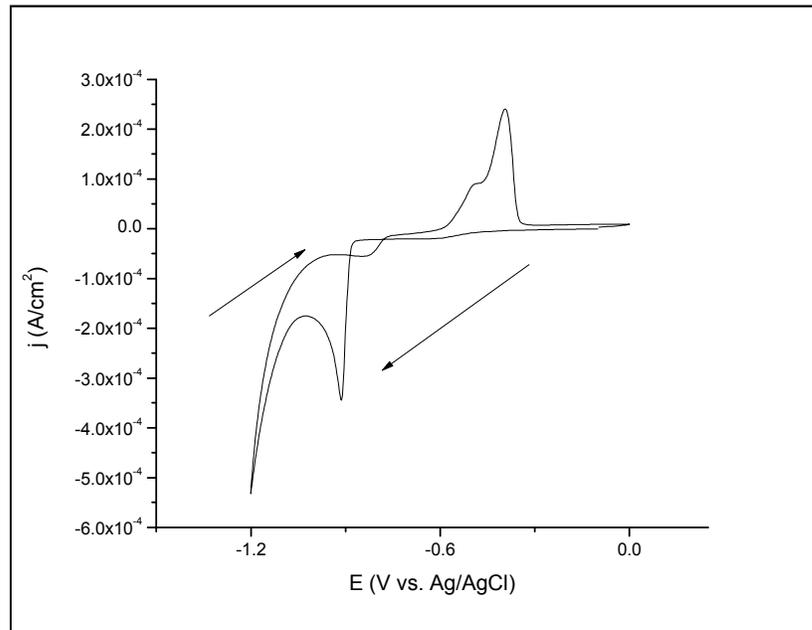
F-26. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / $[Co^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[Mo^{6+}] = 0.011 \text{ M}$, $[Na_2SO_4] = 0.1 \text{ M}$, $v = 5 \text{ mV/s}$, pH 6.

En este tipo de sistemas, entiéndase las diferentes relaciones de Co:Mo con sulfato de sodio como electrolito soporte, se presenta un doble entrecruzamiento, los cuales permiten tener un intervalo de nucleación de aproximadamente 100 mV. Los valores oscilan entre los -800 mV y los -900 mV.

De acuerdo con la literatura [68 – 71], el proceso de electrodeposición de las partículas de cobalto y molibdeno también involucra el proceso de evolución de hidrógeno. Este fenómeno se observa en las voltamperometrías al presentarse el aumento abrupto de la corriente.

Por otro lado, el potencial de oxidación del cobalto (-0.3 V) obtenido experimentalmente tiende a valores más positivos conforme la proporción de molibdeno disminuye. En estas condiciones, el proceso de oxidación del cobalto se facilite debido a la disminución de los MoOx que entran en el depósito, ya

que se forman dos fases independientes que al oxidarse, a valores cercanos a 300 mV vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$, permiten observar que el proceso de oxidación de Co se vuelve cada vez más difusivo (Fig. F-27).



F-27. Comportamiento electroquímico del sistema CVi / $[\text{Co}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Mo}^{6+}] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$, $v = 5 \text{ mV/s}$, pH 6.

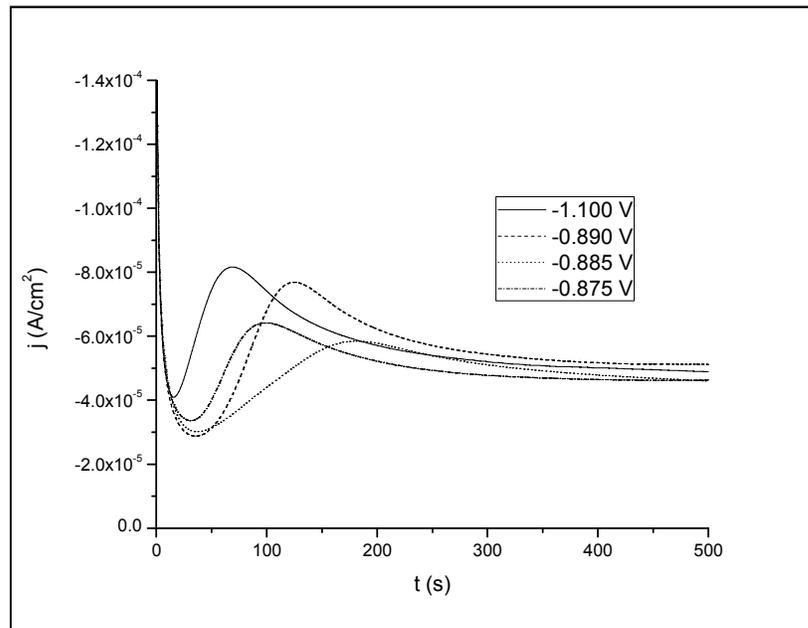
Finalmente, el estudio voltamperométrico permitió determinar, por la morfología de los despojos, la necesidad del agente complejante para la formación de la aleación.

4.1.1.2.2 Electrodeposición en conductores electrónicos de CVi

Al determinar el intervalo de electrodeposición, las relaciones que dieron procesos de nucleación y crecimiento más evidentes fueron las relaciones 2.3:1 y 20:1.

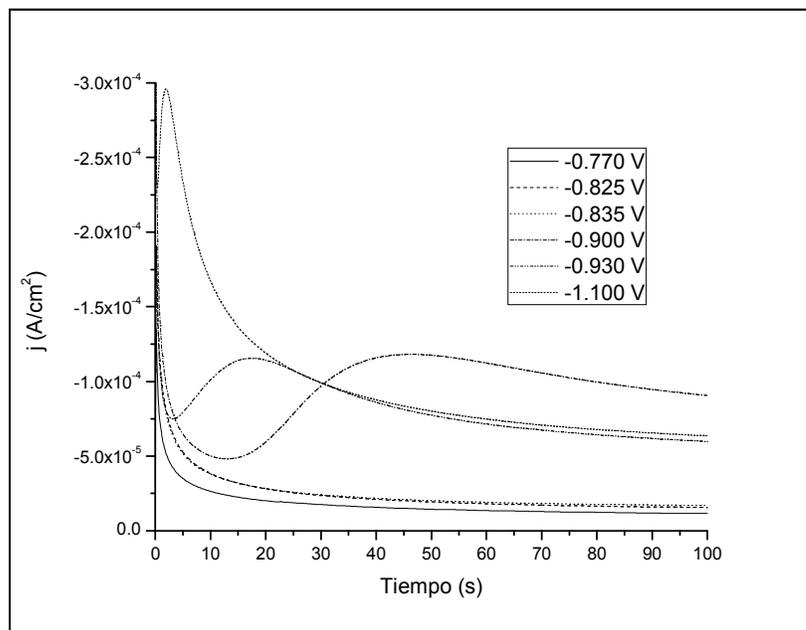
La técnica que se utilizó para modificar los electrodos fue la CA y los cronoamperogramas dejan ver los procesos de nucleación (en el momento en que se perturba el sistema) y crecimiento de los núcleos a partir de los 10 s, pero al igual que en el conductor electrónico de ITO, el proceso de electrodeposición se lleva a cabo al aplicar el un potencial de -1.1 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$ pues como se dijo involucra el proceso de evolución de hidrógeno para su formación [73].

Cambiar de conductor electrónico permitió realizar la electrodeposición a potenciales donde la evolución de hidrógeno se presenta, ya que como se mencionó antes, al utilizar ITO, algunas partes del conductor electrónico se dañaban con este proceso.



F-28. CA a diferentes potenciales. CVi/Co:NaMo 2.3:1, pH 6, $t = 500 \text{ s}$ (E vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$)

En el sistema Co:NaMo 2.3:1 (Fig. F-28), se ve que el proceso de nucleación tiene a estabilizarse lentamente y permite la adherencia del depósito sobre el conductor. Este mismo fenómeno se da en el sistema 20:1 (Fig. F-29)



F-29. CA a diferentes potenciales. CVi/Co:NaMo 20:1, pH 6, t = 500 s (E vs Ag_(s)/AgCl)

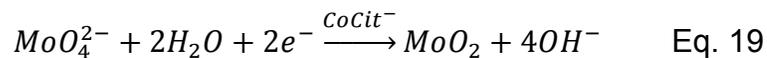
Una vez electrodepositados y modificados los electrodos, se hicieron las VC para observar el despojo, los cuales son congruentes con las figuras F-24 y F-27.

4.1.2 Electrodeposición utilizando Na₃(C₃H₅O(COO))₃ como electrolito soporte

En investigaciones previas [60-71, 89-92] se reportó que durante la electrodeposición de Co y Mo a partir de CoSO₄ y Na₂MoO₄ se requiere de un proceso de inducción para formar el enlace entre cobalto y molibdeno, y para lograrlo es necesario formar un complejo entre los iones metálicos y electrolito soporte. En esta investigación se utilizaron dos electrolitos soportes, el primero

fue Na_2SO_4 en concentración 0.1 M y el segundo fue citrato de sodio (cit) ($\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$) en una concentración de 0.2 M. En este caso la concentración se duplica porque el citrato cumple dos funciones: la primera como electrolito soporte y la segunda como agente complejante del cobalto.

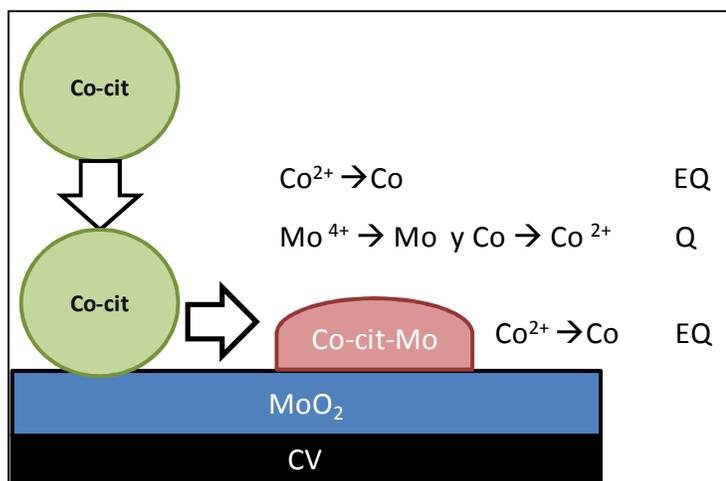
Al formar este tipo de aleaciones es importante considerar que un factor determinante en este sistema es que el molibdeno, al estar ionizado no se puede electroreducir por sí solo a su forma metálica, por lo que al electrodepositarlo sobre la superficie del electrodo, este tiende a depositarse en forma de una capa de óxidos MoO_x y el que predomina es el MoO_2 [70].



El sulfato de sodio promueve un mecanismo (eq. 19) en el que se deposita una capa de óxido de molibdeno y sobre él, se depositan islas de cobalto [60 y 65].

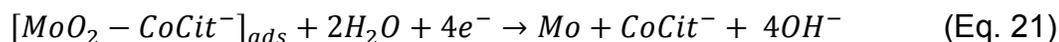
En cambio, al utilizar citrato, el mecanismo de electrodeposición es totalmente diferente.

Al formar la disolución con el citrato de sodio, el molibdato de sodio y el sulfato de cobalto, ocurre un complejamiento entre el Co^{2+} y el citrato. Cuando se aplica un potencial capaz de reducir tanto al Mo^{6+} como al Co^{2+} , se forma una capa de óxido de molibdeno (MoO_x) sobre la superficie del electrodo [66, 68]. El complejo formado difunde y se adsorbe a la capa de óxido y es aquí donde ocurre una reacción química; el molibdeno se reduce oxidando al cobalto, pero como la superficie del electrodo está polarizada, el cobalto se vuelve a reducir electroquímicamente formando el enlace metal-metal entre Co y Mo. La figura F-30 ilustra el mecanismo antes mencionado.



F-30. Mecanismo de formación por inducción de la aleación de Co–Mo

De esta manera, el mecanismo se expresa de la siguiente forma: [65]



Como se puede observar en las ecuaciones 20 – 22, las reacciones anteriores suponen el intercambio de seis electrones y la ruptura de varios enlaces entre los átomos de Co y Mo, por lo que son procesos de baja densidad de corriente de intercambio y muy irreversibles [65]. En el caso del Co^{2+} , la reducción electroquímica, es un proceso rápido. Por el contrario, la reducción de Mo^{6+} a Mo^0 está fuertemente impedida. Esto se debe a que como el molibdeno es un metal de transición, su estabilidad depende de que su configuración electrónica en los subniveles “d” en el caso del Mo^{6+} , este tiene el subnivel 3d lleno y por eso recibe el nombre de metal reluctante [59 y 74].

Por otra parte, la concentración del electrolito soporte puede influir en la cinética de nucleación y crecimiento.

Al utilizar ambos electrolitos soportes (sulfato de sodio o citrato de sodio), la concentración de los mismos puede afectar el proceso de electrodeposición, ya que el hecho de aumentar la conductividad del medio tiene un efecto directo sobre la compresión de la doble capa y por consecuencia se reduce su carga.

4.1.2.1 Electrodeposición sobre ITO

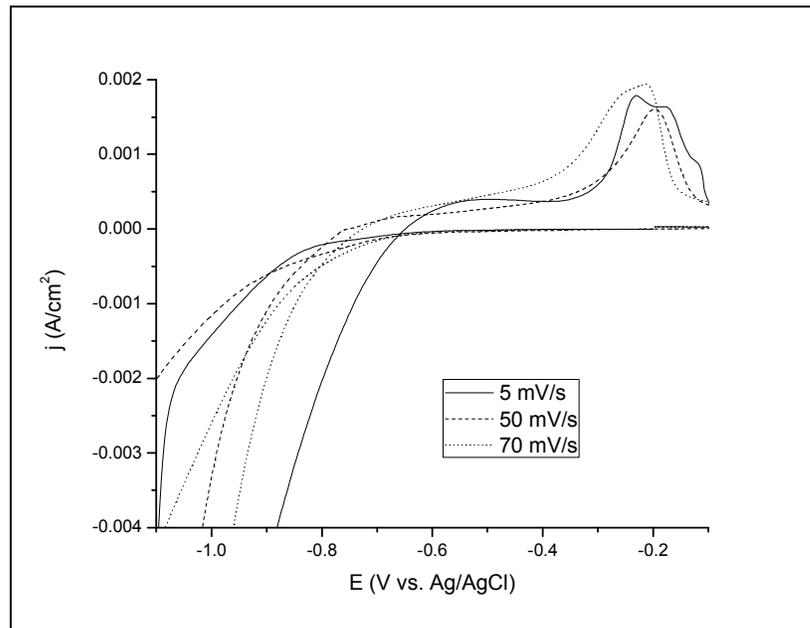
La modificación con partículas de Co:Mo se realizó sobre ITO para comparar entre los electrodos modificados con soporte de CVi.

4.1.2.1.1 Comportamiento electroquímico sobre ITO y ES cit

Las concentraciones de las disoluciones seleccionadas para la modificación de los electrodos de ITO fueron Co:NaMo 2.3:1 (Fig. F-31) y 20:1 (Fig. F-32). La relación 20:1 está reportada ampliamente en la literatura [60-71] y la electrodeposición en este sistema da como resultado aleaciones de Co:Mo 77:23 de estructura hexagonal [71] sobre conductores electrónicos de CVi. En ambos sistemas, las VC muestran despojos que indican la electrodeposición sobre el electrodo de una disolución sólida.

Como ya se comentó, el proceso de reducción del Mo es lento ya que está controlado por la transferencia electrónica y es, por esta razón, que al disminuir la velocidad del barrido cambia la respuesta del despojo (disolución del depósito). A menores velocidades de barrido, se favorece la entrada de una

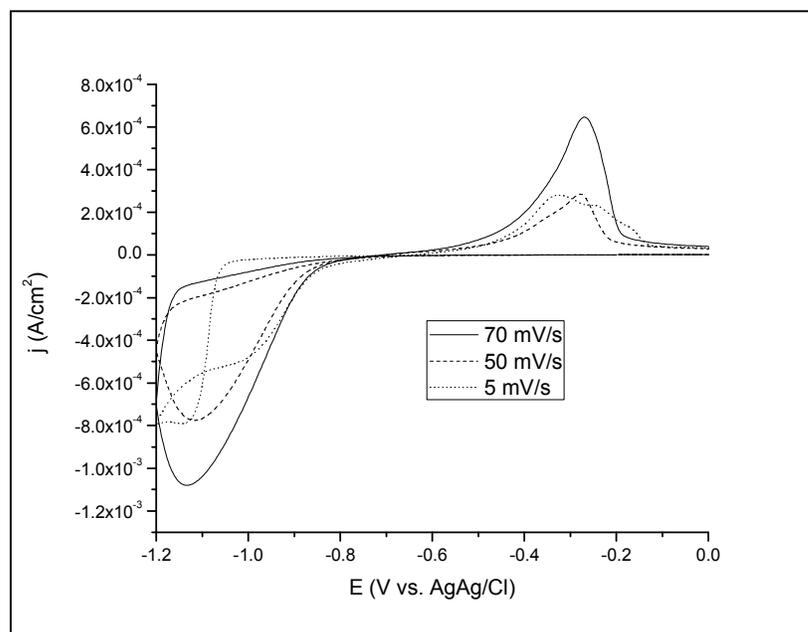
mayor cantidad de molibdeno y se definen más fases intermetálicas. Este fenómeno se representa en la figura F-31.



F-31. VC del sistema ITO/ Co:NaMo 2.3:1, [Citrato] = 0.2 M, pH 6

Por otro lado, se seleccionó una relación de Co:NaMo 2.3:1 con el objetivo de obtener aleaciones cuyo porcentaje de Mo fuera mayor.

Las VC de ambos sistemas dejan observar el potencial de nucleación, el cual oscila entre los -0.800 y -0.900 mV. En el caso de la figura F-32, referente al sistema Co:Mo 20:1, se presenta un doble cruzamiento a -1.1 V, el cual indica que el proceso de electrodeposición involucra el proceso de evolución de hidrógeno. Al ver el despojo es evidente que el depósito contiene tres fases intermetálicas.



F-32. VC del sistema ITO/ Co:NaMo 20:1, [Citrato] = 0.2 M, pH 6

4.1.2.2 Modificación del electrodo por cronoamperometría

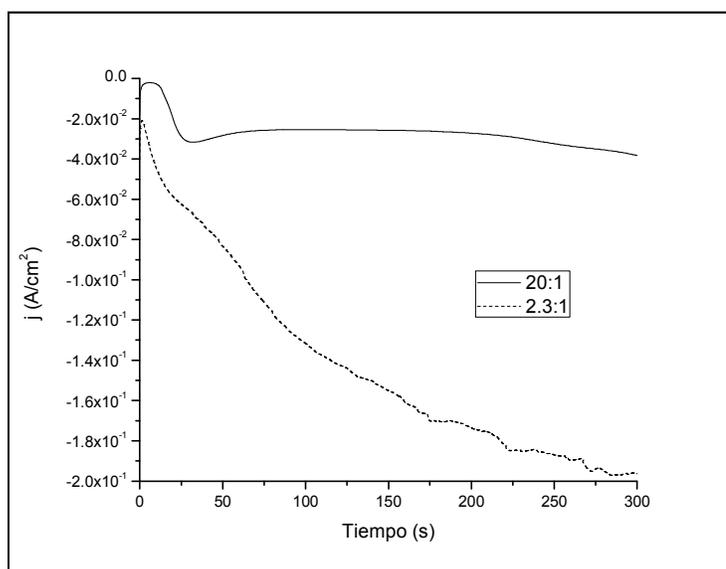
Las condiciones de electrodeposición para los electrodos de ITO en ambas relaciones fueron: CA, -1.1 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$, 300s. En el sistema 20:1 (F-33), se observa el lazo de nucleación, que es más evidente a 5 mV/s.

Experimentalmente se observó que a -1.1 V, se lleva a cabo la electrodeposición y con el objetivo de homogenizar los resultados, se determinó que este sería el potencial de electrodeposición tanto para los electrodos de ITO como para el estudio posterior sobre el conductor electrónico de CVi.

Las CA de los electrodos de ITO en los diferentes sistemas (Figs. F-31 y F-32) se realizaron a -1.1 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$ por 300 s. El tiempo de electrodeposición se fijó porque después de dicho intervalo de tiempo, la superficie del electrodo presenta pequeñas burbujas de hidrógeno, que al acumularse sobre la

superficie del electrodo produce un cambio del pH superficial y tiende a dañar la superficie conductora.

La figura F-33 muestra el sistema 20:1 (línea punteada) y en ella se observan las etapas de nucleación (10 s) y crecimiento de manera concreta ya que los procesos están bien definidos, pues se observa la carga de la doble capa al aplicar el paso de potencial, posteriormente la corriente aumenta abruptamente y define el proceso de nucleación, al final la corriente se estabiliza y muestra el proceso de crecimiento de los cristales.

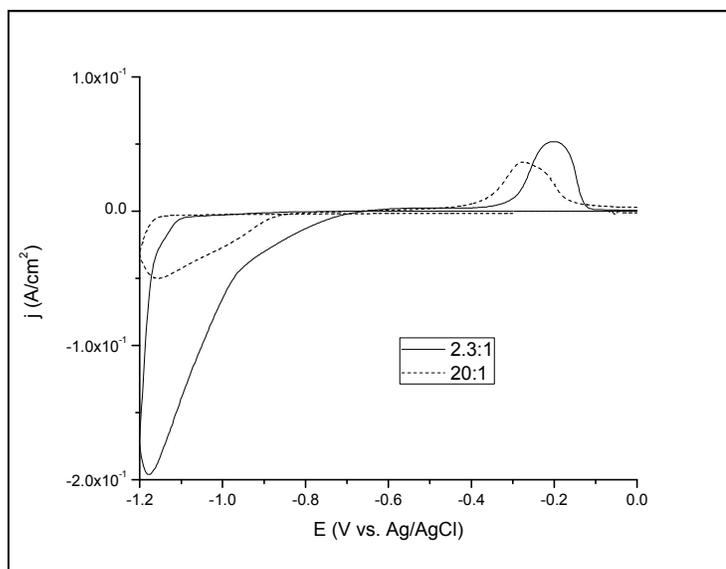


F-33. Electrodeposición en los sistemas ITO/ Co:Mo 20:1 y 2.3:1, [Cittrato] = 0,2 M, pH 6, 300 s

En el caso del sistema 2.3:1 (línea completa), se puede observar que aunque el proceso levanta una corriente mucho mayor que el sistema 20:1, el crecimiento del depósito es más lento y tarda en estabilizarse. De hecho, en la gráfica se nota cuando el proceso de la evolución de hidrógeno comienza a dañar la superficie del conductor antes de que se logre la estabilización del sistema pues la corriente empieza a variar, sin embargo, al comparar los depósitos, el del

sistema 2.3:1 tiene una mejor adherencia que el 20:1, el cual se elimina de la superficie al tacto.

Una vez modificados los electrodos se realizó una VC en una disolución que solo contiene electrolito soporte, en este caso Na_2SO_4 0.1 M y en la figura F-34 puede observar el despojo de los electrodos al oxidarse el depósito.



F-34. Despojo de los sistemas ITO_{mod} 2.3:1 e ITO_{mod} 20:1, $\text{ES} = \text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.1$ M, 1 ciclo, 5 mV/s, pH 10

Al realizar este estudio, el valor de pH utilizado fue 10. Este valor se definió de acuerdo a la literatura [88], pues menciona que las aleaciones de Co:Mo son más estables a valores de pH básico. Análisis preliminares a pH 7 dejaron ver que la redisolución del depósito es más rápida a este pH.

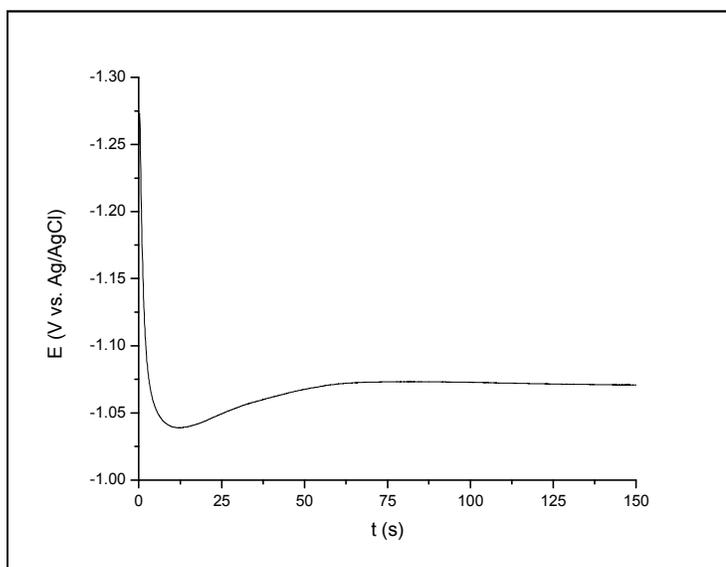
En ambos casos se existe un pico de oxidación del depósito que denota la existencia de dos fases intermetálicas y según la literatura y la caracterización de la muestra, la aleación se forma [68, 83-85 y 86].

4.1.2.3 Modificación de electrodos por cronopotenciometría

La cronopotenciometría, como se definió anteriormente, registra la cinética de los procesos ocurridos en la superficie del electrodo. En este caso, para comparar la modificación de los electrodos, se realizó la electrodeposición obligando los procesos cinéticos. De esta manera se pudo comparar el depósito obtenido vía termodinámica con el obtenido vía cinética de la reacción.

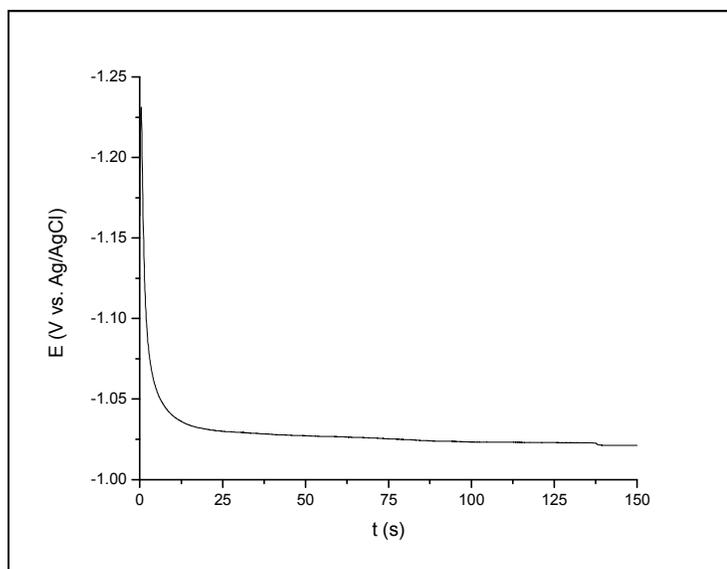
La CP se realizó en los mismos sistemas que la CA, Co:Mo 20:1 y 2.3:1 utilizando citrato como ES. La perturbación del electrodo se realizó a una densidad de corriente $j = -0.003 \text{ A/cm}^2$.

La figura F-35 muestra que al perturbar el sistema 20:1, hay un salto de potencial que indica la nucleación en la superficie del electrodo y posteriormente una estabilización que define la etapa de crecimiento de los núcleos. El potencial de crecimiento es aproximadamente -1.1 V , y al comparar con la técnica de CA, éste es casi el mismo potencial impuesto durante las CA.



F-35. CP, Co:Mo 20:1, [Cit] = 0.2 M, 1 paso, 300 s

La respuesta del sistema Co:Mo 2.3:1 (Fig. F-36) a la densidad de corriente impuesta, también permite ver las etapas de nucleación y de crecimiento. El potencial al que el proceso se estabiliza es de -1.025 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$. Al realizar el análisis del valor, es evidente que la estabilización ocurre a un potencial de 75 mV menor al aplicado en la CA.



F-36. CP, Co:Mo 2.3:1, [Cit] = 0.2 M, 1 paso , 300 s

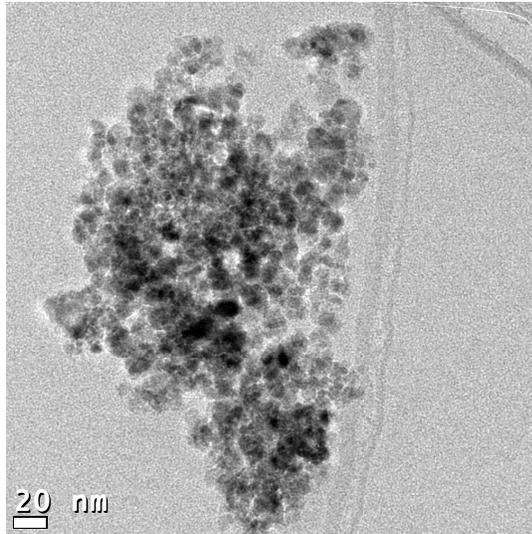
La caracterización de los electrodos modificados permitió determinar que los depósitos obtenidos tanto potenciostática como galvanostáticamente tienen la misma composición. En electrodo modificado por galvanostáticamente se denomina CP 231.

4.1.2.4 Caracterización de los electrodos modificados sobre ITO

Los electrodos modificados caracterizados fueron los obtenidos de las relaciones 2.3:1 electrodepositadas tanto por CA como por CP y 20:1, modificado por CA.

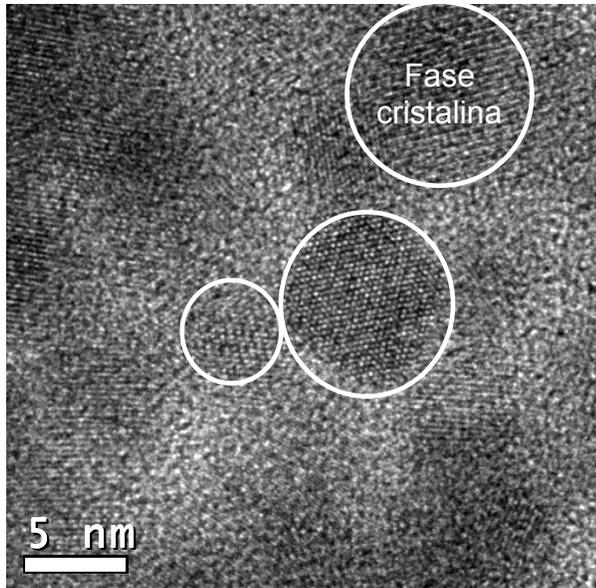
4.1.2.4.1 Electrodo modificado con Co:Mo 20:1

La caracterización del electrodo modificado se realizó mediante la técnica de TEM y se observó que la película electrodepositada está compuesta de nanopartículas en forma esférica cuyo tamaño oscila entre los 5 y 15 nm, las cuales tienden a aglomerarse en forma de racimos (Fig. F-37).



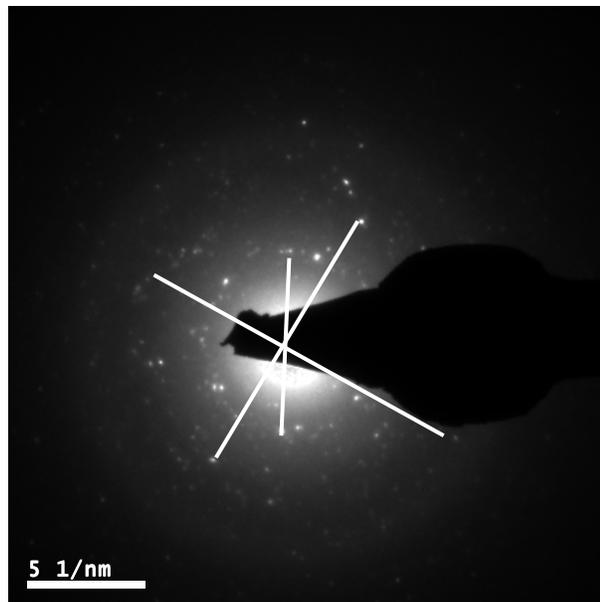
F-37. Análisis de la muestra CA 20:1 en TEM. 8700 X, beam energy 300 kV.

La película electrodepositada está formada por cristales amorfos y solo algunos fueron cristalinos, los cristales tienen un crecimiento adireccional, sin embargo, están bien definidos (Fig. F-38) y los cristalinos tienen una distancia interplanar de 2.6 Å. Este valor difiere de las distancias interplanares de CoO (2.13 Å) y MoO₂ (3.41 Å) por lo que se piensa que la mayoría de las partículas de tamaño nanométrico sean amorfas o cristalinas forman una mezcla con la aleación de Co–Mo [91].



F-38. Análisis de la muestra CA 20:1 en TEM. 1000 X, beam energy 300 kV.

La composición del depósito se determinó por difracción de electrones (Fig. F-39).



F-39. Difracción de electrones de la muestra CA 20:1 en TEM. 598 X, beam energy 300 kV.

La interpretación de los datos determinó difracciones 2θ : 75.17, 65.78, 62.28, 51.19 y 42.05. Al comparar los datos con la base de datos de difracción de rayos X se comprobó la formación de una aleación Co:Mo 3:1 de estructura tetragonal.

Los datos obtenidos experimentalmente son comparables con los reportados en la literatura [65].

4.1.2.4.2 Electrodo modificado con Co:Mo 2.3:1

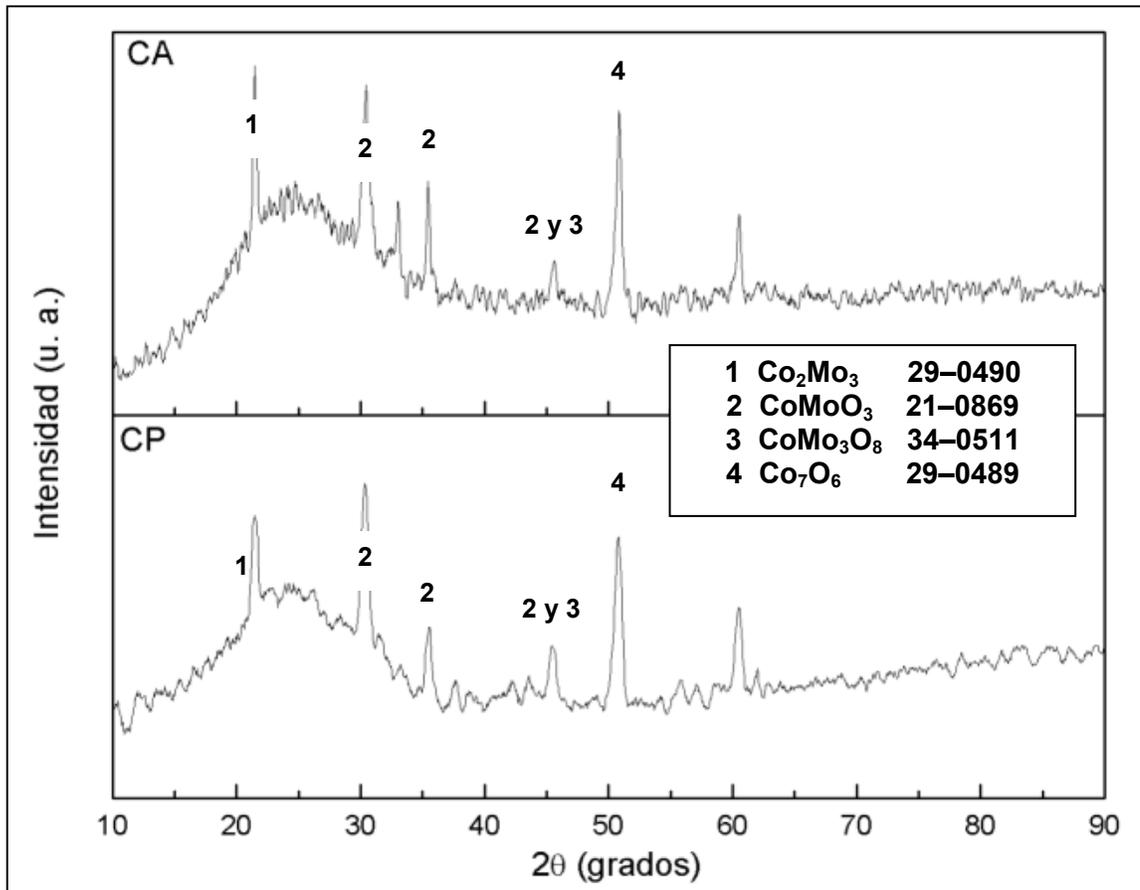
Los electrodos modificados CA 231 (Fig. F-33) y CP 231 (Fig. F-36) se sometieron a varios análisis para determinar su composición y estructura. Se eligieron estos dos electrodos modificados porque CA 231 fue el electrodo modificado que presentó mayor actividad electrocatalítica, pero este aspecto será discutido posteriormente.

Otra consideración para la caracterización de las muestras fue por el interés de determinar la afectación en los depósitos dependiendo de la técnica por la que se sintetizaron. El electrodo CA 231 se modificó por electrodeposición potencioestática y CP 231 se modificó por electrodeposición galvanostática.

La primera fase de la caracterización se realizó por difracción de rayos X a los depósitos de CA 231 y CP231. El espectro se muestra en la figura F-40 y se observa la similitud entre las difracciones presentes tanto en CA 231 como en CP 231.

Los difractogramas muestran valores 2θ en: 21.46 correspondiente a Co_2Mo_3 29-0490, en 30.35, 35.55 correspondientes a CoMoO_3 21-0869, en 45.40 correspondiente a CoMoO_3 21-086 y a CoMo_3O_8 34-0511 y en 50.80

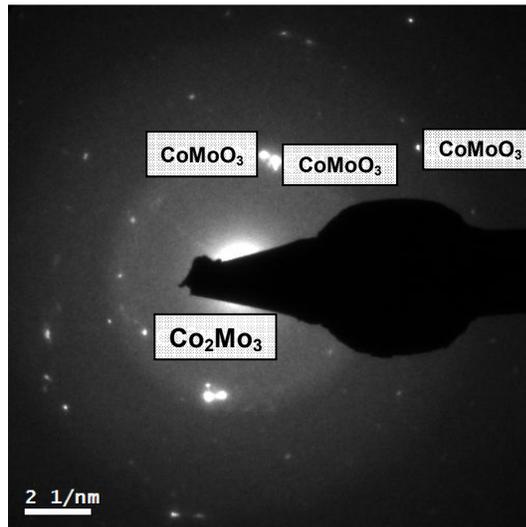
correspondiente a Co_7O_6 29-0489. Es necesario mencionar que los valores 2θ fueron relacionados con los almacenados en la biblioteca del equipo.



F-40. Difractograma de rayos X de la muestra CA y CP 2.3:1

Después del análisis de Rx se realizó un análisis de difracción de electrones a la muestra CA 231 (Fig. F-41). Los valores 2θ obtenidos fueron 21.45, 30.35, 35.55 y 45.40. La interpretación de los resultados redujo la lista de posibles y arrojó que el depósito está compuesto por una mezcla de fases correspondientes a óxidos mixtos de Co y Mo (CoMoO_3) y la aleación Co_2Mo_3 .

Como los datos no son suficientes para determinar e indizar la formación de la aleación Co–Mo, fue necesario realizar un análisis de XPS para determinar el estado de oxidación de los metales presentes en el depósito.

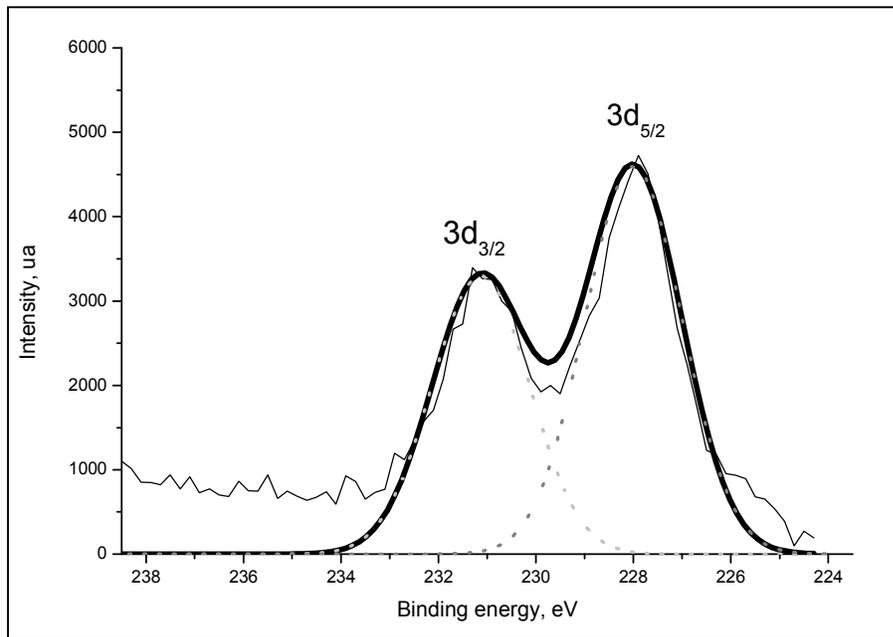


F-41. Difracción de electrones de la muestra CA 231

Los resultados arrojaron la presencia de cobalto en estado de oxidación 0 y 2+, pero el resultado más significativo fue el XPS (Fig. F-42) realizado para determinar el estado de oxidación del molibdeno.

Este reveló la presencia de un pico $3d_{5/2}$ a 228 eV y otro pico $3d_{3/2}$ a 231 eV, ambos, con un $\Delta E = 3.13 \text{ eV}$ [102], con lo que se corroboró la presencia de Mo^0 .

La trascendencia de este resultado radica en que al electrodepositar una aleación anómala por inducción, como es el caso de la aleación Co–Mo, la única manera en que el molibdeno esté en estado metálico es porque formó una aleación con el cobalto. Este resultado permitió confirmar la formación de la aleación Co_2Mo_3 29–0490.



F-42. Resultados del análisis de XPS de la muestra CA231 para molibdeno.

4.2 Degradación de fenol por medio de electrólisis exhaustiva con los electrodos modificados

La degradación electroquímica del fenol se realizó por electrólisis exhaustiva a potencial controlado y se evaluó tanto en el proceso de oxidación como en el de reducción.

4.2.1 Condiciones de la electrólisis exhaustiva

Para todas las electrólisis exhaustivas se utilizaron las siguientes condiciones:

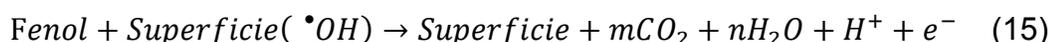
- [PhOH] = 30 ppm
- [Na₂SO₄] = 0.1 M
- V celda = 40 mL
- WE = CVi reticulado
- A = 1 cm²
- pH = 10

4.2.2 Degradación de fenol por oxidación

La oxidación electroquímica de fenoles puede ser estudiada como una reacción de catálisis heterogénea, en la cual un electrocatalizador es el lugar en el que ocurre la reacción de una especie adsorbida. La diferencia entre la catálisis heterogénea y la electrocatálisis es que en esta la reacción química entre los reactivos adsorbidos involucra la transferencia de una especie cargada por lo que la energía de activación puede ser modificada a través del potencial del electrodo [92-94].

Una reacción que ocurre sobre una superficie debe seguir los siguientes pasos: La difusión de los reactivos del seno de la disolución a la superficie, la adsorción de los reactivos sobre la superficie, la reacción superficial, desorción de los productos y difusión de los mismos hacia la disolución. Cualquiera de estos pasos, o una combinación de ellos será entonces lo que determine la velocidad de la reacción [93].

En la electrocatálisis el paso de reacción superficial involucra una transferencia electrónica. En el caso de los compuestos fenólicos, el mecanismo de reacción implica la oxidación del agua en la superficie del electrodo [94]. El radical hidroxilo formado oxida entonces al compuesto orgánico, de acuerdo a las siguientes reacciones:

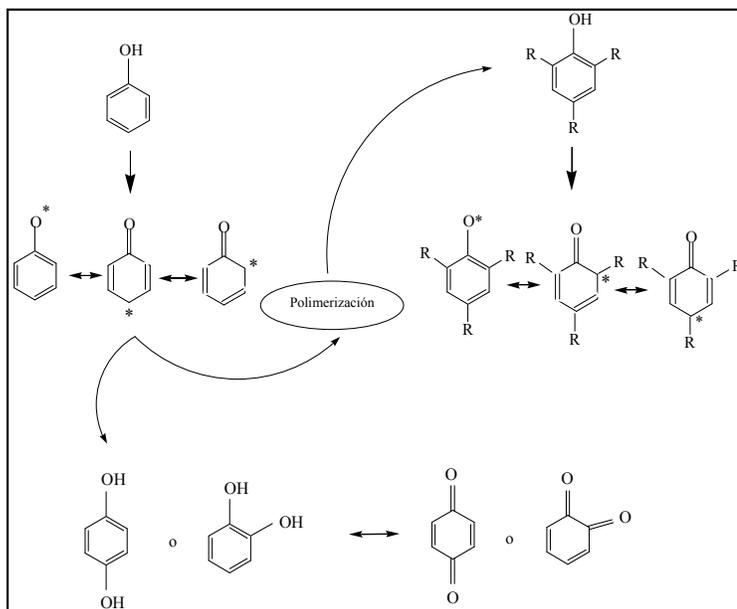


El material del electrodo utilizado es un parámetro importante en la reacción de oxidación, no solo de fenoles sino de compuestos orgánicos en general. Tanto el mecanismo a través del cual ocurre la reacción, como los productos que son generados pueden variar de un material de electrodo a otro [24 y 38].

Teóricamente, en base a parámetros termodinámicos, cualquier compuesto orgánico, incluyendo el fenol, puede oxidarse a CO_2 a bajos potenciales en disolución acuosa, sobre ánodos de Au, Pt, CVi, entre otros, siempre que al potencial aplicado se forme el radical $\cdot\text{OH}$ [95, 96].

El principal problema en el caso de la oxidación de fenol en Au y Pt, es la pasivación del electrodo debido a la formación de películas poliméricas sobre su

superficie [97]. La figura F-43 presenta el mecanismo a través del cual ocurre la polimerización del fenol al reaccionar dos radicales de este en la superficie del electrodo.



F-43. Mecanismo de oxidación y polimerización del fenol. [98]

La pasivación del electrodo se puede reducir disminuyendo la concentración del fenol, aumentando la temperatura del medio de reacción o utilizando electrodos con alto sobrepotencial de evolución de oxígeno, con lo cual aumenta la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ presentes en la superficie del electrodo [97 y 99].

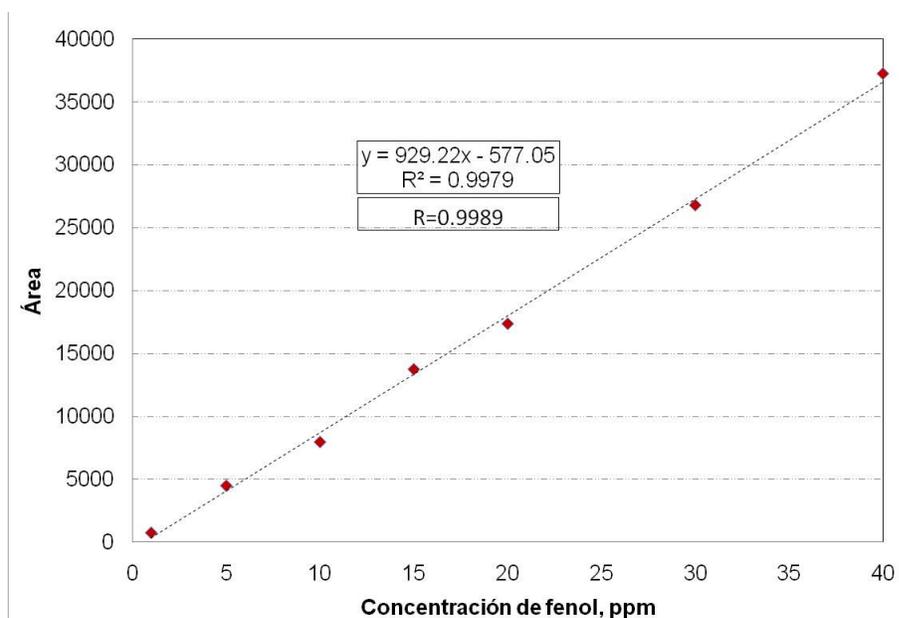
4.2.2.1 Técnicas utilizadas para la monitorización de la degradación del fenol

Como ya se mencionó, la degradación del fenol puede seguirse a través de técnicas como la cromatografía de líquidos o la espectroscopia UV-vis.

4.2.2.2 Monitorización de la degradación de fenol utilizando HPLC

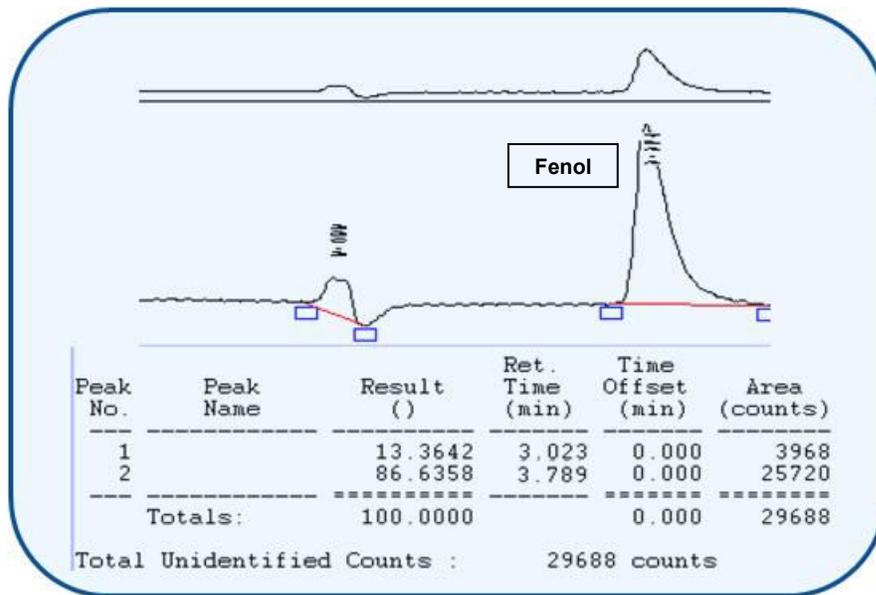
Una de las técnicas utilizadas para determinar la degradación de fenol en la disolución fue HPLC (sección 3.7.2).

La curva de calibración se muestra en la figura F-44. La fase móvil utilizada fue metanol: agua: ácido acético en una relación 2.3:1:1. El tiempo de retención del fenol es de 3.5 min. [100]

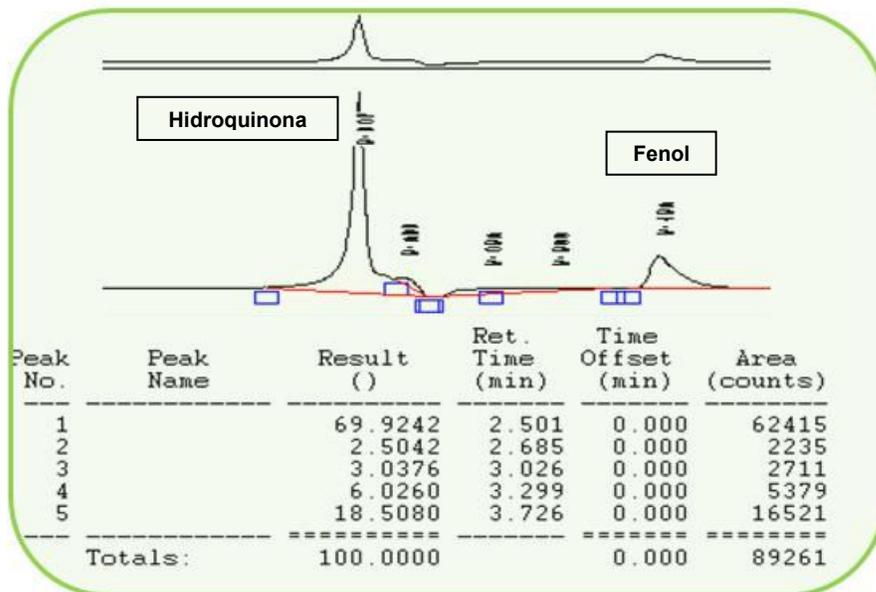


F-44. Curva de calibración con estándares de fenol por cromatografía de líquidos. MeOH:H₂O:AcOH 70:30:1, 1 mL/min, P=140 atm, t = 5 min.

Las figuras F-45 y F-46 muestran los cromatogramas de la disolución inicial y la disolución final. El fenol presentó un tiempo de retención de 3.8 min, y al hacer el análisis a la disolución final (180 min), se observó la aparición de un compuesto a un tiempo de retención de 2.6 min, que al correr un estándar se identificó como hidroquinona.



F-45. Cromatograma de la disolución inicial. Fenol 30 ppm, 0.1 M Na₂SO₄.

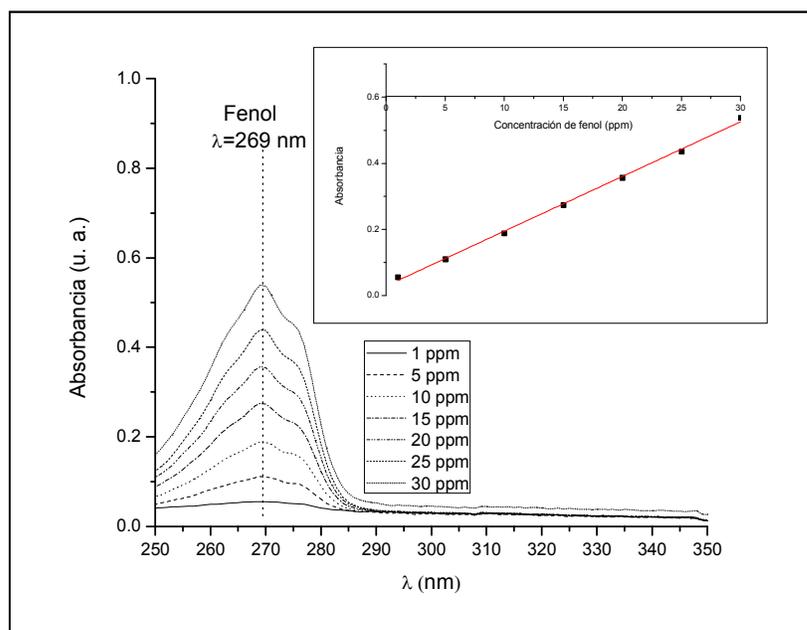


F-46. Cromatograma de la disolución final. Tiempo de reacción = 180 min.

4.2.2.3 Monitorización de la degradación del fenol utilizando espectroscopía UV-Vis

El fenol absorbe radiación UV, debido a la transición energética asociada a la resonancia del sistema π de la molécula, presentando una banda de absorción a una longitud de onda de 269 nm [101].

La concentración de este compuesto en disolución se obtuvo de los máximos de absorción a través de la Ley de Lambert-Beer: Con espectrofotometría de UV-Vis se determinó la variación de la concentración del fenol, durante su oxidación anódica o su reducción. Con el valor del camino óptico y la constante de absortividad molar, se cuantificó la concentración de la especie electroactiva a medida que ocurre la reacción. La constante de absortividad se obtuvo de la curva de calibración (Fig. F-47), con disoluciones de concentración conocida de fenol entre 1 y 30 ppm.



F-47. Curva de calibración de fenol para UV-Vis

La gráfica se ajustó a una línea recta, con un valor de R de 0,9962. En este sistema se determinó que el valor de ε fue de $2340 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.2.2.4 Cuantificación de la degradación de fenol sobre los electrodos modificados

Para la oxidación de fenol se probaron los electrodos modificados reportados en la tabla T-6 y su desempeño en la oxidación de fenol se reporta en la tabla T-7. Estos electrodos se eligieron por ser los que presentaron mayor actividad electrocatalítica para oxidar fenol, de acuerdo con los resultados de la VC.

T-6. Condiciones de electrodeposición de los electrodos modificados

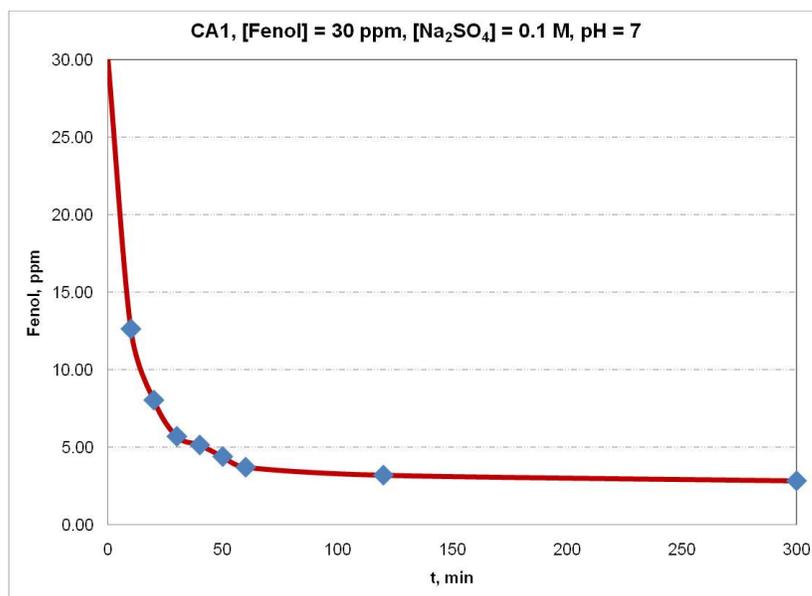
Electrodo	Relación Co:Mo	ES	CE	E o i V o mA/cm ²	Pasos	Tiempo s
CA1	20:1	Na ₂ SO ₄	ITO	-1.172 V	1	60
CP1	20:1	Na ₂ SO ₄	ITO	-0.1 mA/cm ²	2	60
CACo	100:0	Citrato	CVi	-1.100 V	1	300
CA231Ox	2.3:1	Na ₂ SO ₄	CVi	-1.100 v	1	300
CA231C	2.3:1	Citrato	CVi	-1.100 V	1	300
CA201C	20:1	Citrato	CVi	-1.100 V	1	300

T-7. Degradación oxidativa de fenol de los diferentes EM

Electrodo	Degradación de fenol (%)	Tiempo de electrólisis (min)	Técnica analítica	Comentarios
CA1	90.50	300	HPLC	Pasivación
CP1	87.07	300	HPLC	Pasivación
CACo	27.2	5	UV-Vis	Disolución
CA231Ox	91.55	180	UV-Vis	No hay cambio
CA231C	33.88	7	UV-Vis	Disolución
CA201C	80.05	180	UV-Vis	Disolución

4.2.2.4.1 Electrólisis exhaustiva con los electrodos CA1 y CP1

La figura F-48 muestra la disminución de la concentración de fenol a lo largo de 5 h de la electrólisis exhaustiva utilizando el electrodo CA1.



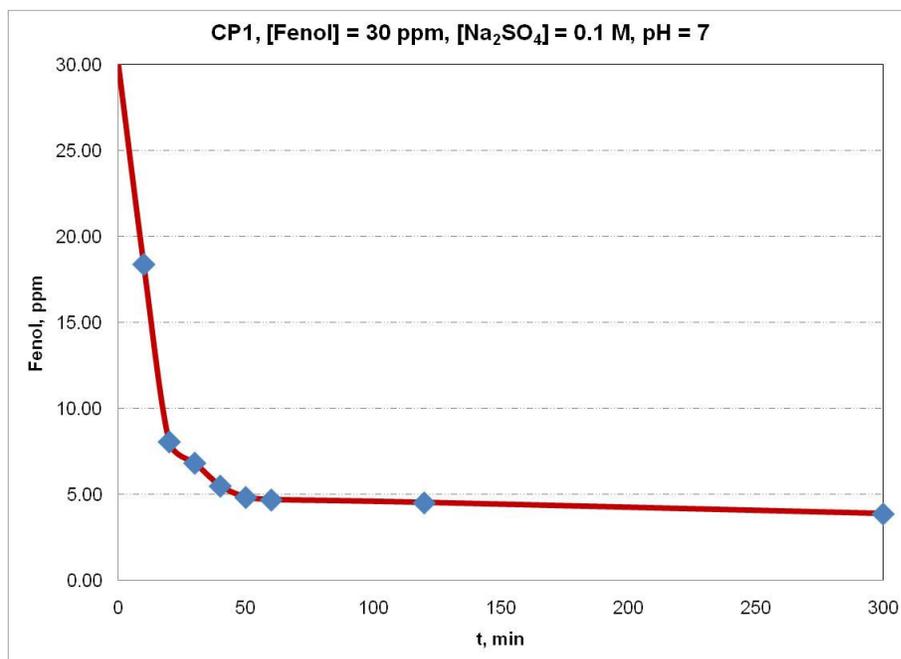
F-48. Degradación de fenol durante la EE de la disolución de [Fenol] = 30 ppm con el electrodo CA1

La tabla T-8 muestra que la concentración disminuye más de un 90%.

T-8. Electrólisis exhaustiva con el electrodo modificado CA1

Electrodo modificado CA1		
t (min)	[Fenol] (ppm)	Degradación (%)
0	30.09	0.00
10	12.64	57.98
20	8.06	73.22
30	5.72	80.99
40	5.17	82.83
50	4.42	85.30
60	3.74	87.52
120	3.23	89.28
180	2.86	90.50

Este mismo fenómeno se presenta al realizar la EE con el electrodo modificado CP1, tal y como se muestra en la figura F-49 y en la tabla T-9.



F-49. Degradación de fenol durante la EE de la disolución de [Fenol] = 30 ppm con el electrodo CP1

T-9. Electrólisis exhaustiva con el electrodo modificado CP1

Electrodo modificado CP1		
t (min)	[Fenol] (ppm)	Degradación (%)
0	30.09	0.0
10	18.40	38.85
20	8.08	73.14
30	6.84	77.26
40	5.51	81.69
50	4.85	83.87
60	4.71	84.36
120	4.54	84.92
180	3.89	87.07

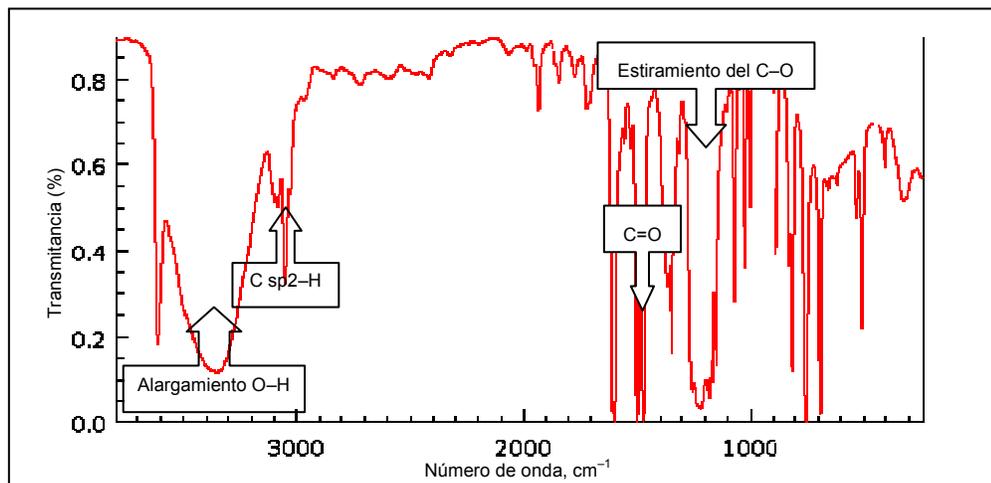
Los electrodos modificados CA1 y CP1, como ya se discutió anteriormente, están modificados con óxidos de molibdeno y partículas de cobalto y se obtuvieron de una disolución con una relación Co:Mo 20:1.

Al realizar las electrólisis exhaustivas con el electrodo CA1 y CP1, la degradación revela que en un periodo de 5 h, se logra una disminución en la concentración de fenol de aproximadamente un 90%. En ambos casos, al observar la superficie del electrodo, se presentó la formación de una capa amarillenta que recubre la superficie de los conductores electrónicos y en algunas zonas, dicha capa, tiene la capacidad de pasivar la superficie (este fenómeno se evaluó midiendo la conductividad del conductor utilizando un multímetro), por lo que es evidente que pese a que disminuya la concentración de fenol en disolución, este se está polimerizando.

Para validar esta observación, al terminar los experimentos, los electrodos se lavaron con agua, e independientemente se introdujeron a un tubo de ensayo con 1 mL de acetona y estuvieron en el baño ultrasónico por 1 minuto. Al término de este tiempo, las disoluciones resultantes se analizaron por espectroscopia UV-Vis, y se pudo constatar que el depósito sobre ambos electrodos era fenol.

Otra prueba cualitativa que se le realizó para determinar la composición de los depósitos fue que las muestras disueltas en acetona se dejaron evaporar y se obtuvieron los espectros IR de los residuos resultantes. Ambos depósitos presentaron bandas de absorción a 3398 cm^{-1} que son asociadas a la vibración del grupo OH, a 3040 cm^{-1} asociadas a C sp²-H, a 1590 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} asociadas a C=C y 1200 cm^{-1} asociadas al alargamiento C-O [99]. Con estos

resultados se puede determinar que el residuo es fenol polimerizado en ambos casos.



F-50. Espectro infrarrojo del fenol.

Aunque los electrodos CA1 y CP1 disminuyeron la concentración de fenol en la disolución no pueden ser considerados aptos como electrodos para la oxidación de compuestos orgánicos. Las razones por las que fueron excluidos se basan en que al observar los resultados obtenidos durante la degradación por oxidación, el depósito del electrodo modificado se pasiva.

Otra razón para no considerar este tipo de electrodos modificados para la oxidación electrocatalítica del fenol es que al realizar la electrólisis, el análisis por HPLC reveló que el subproducto principal fue hidroquinona.

Haciendo una comparación entre el fenol y la hidroquinona, se puede observar que, según la literatura, el fenol tiene una DL50 de 523 mg/Kg en ratones y la hidroquinona tiene una DL50 de 245 mg/Kg en ratones. Con esta información queda en evidencia que la oxidación de fenol con este tipo de electrodos genera compuestos aún más tóxicos.

4.2.2.4.2 Electrólisis exhaustiva con CACo, CA201C, CA231C y CA231Ox

La electrólisis exhaustiva sobre los electrodos CA201C, CA231C y CA231Ox llevó a cabo en las mismas condiciones que las realizadas anteriormente; con una diferencia; el conductor electrónico, que en esto casos fue CVi reticulado.

Los resultados de las electrólisis exhaustivas se presentan en la tabla T-10.

Como se puede observar, queda evidenciada la sensibilidad, tanto de los depósitos de cobalto como de aquellos modificados con aleaciones de Co:Mo.

T-10. Resultados de la electrólisis exhaustiva realizada a electrodos modificados de CVi reticulado (fenol 30 ppm, pH 10)

Electrodo	Degradación de fenol %	Tiempo para la disolución del depósito min
CACo	27.2	5
CA231C	33.88	7
CA201C	29.33	6
CA231Ox	91.57	60

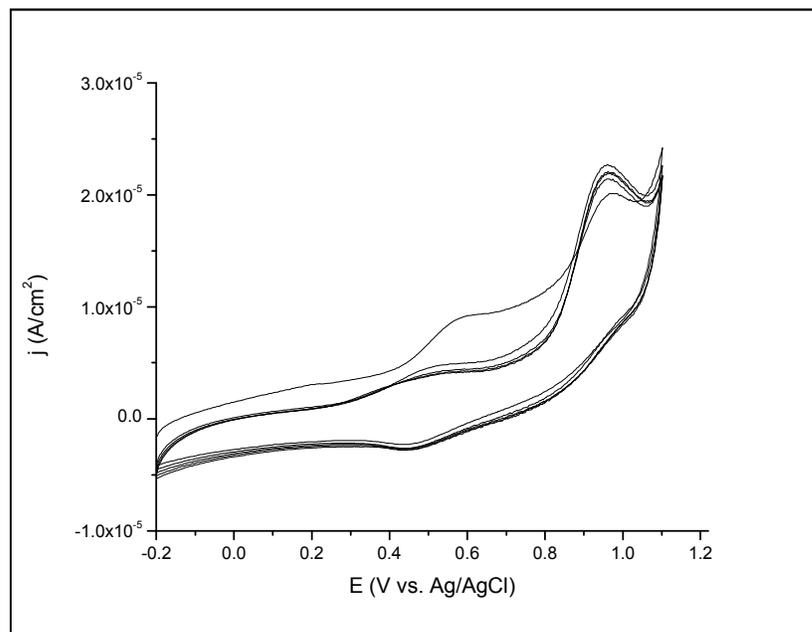
Al observar los resultados fue evidente que pese al cambio de pH (de 7 a 10, mencionado al analizar los despojos de los electrodos modificados) el depósito se oxida y vuelve a la disolución, haciendo este tipo de aleaciones ineficientes para electrocatalizar la oxidación del fenol.

Es precisamente por la susceptibilidad de las aleaciones a la oxidación, que se trabajó en la formación de óxidos lo suficientemente estables como para que soportaran las condiciones de degradación.

La síntesis de óxidos estables de cobalto y molibdeno se realizó utilizando sulfato de sodio como electrolito soporte, ya que de esta manera se evita la formación de la aleación [68]. Los resultados ya fueron discutidos en 4.1.1.

Una vez electrodepositados los óxidos fue necesario saber si estos tenían la resistencia suficiente para resistir las condiciones oxidativas.

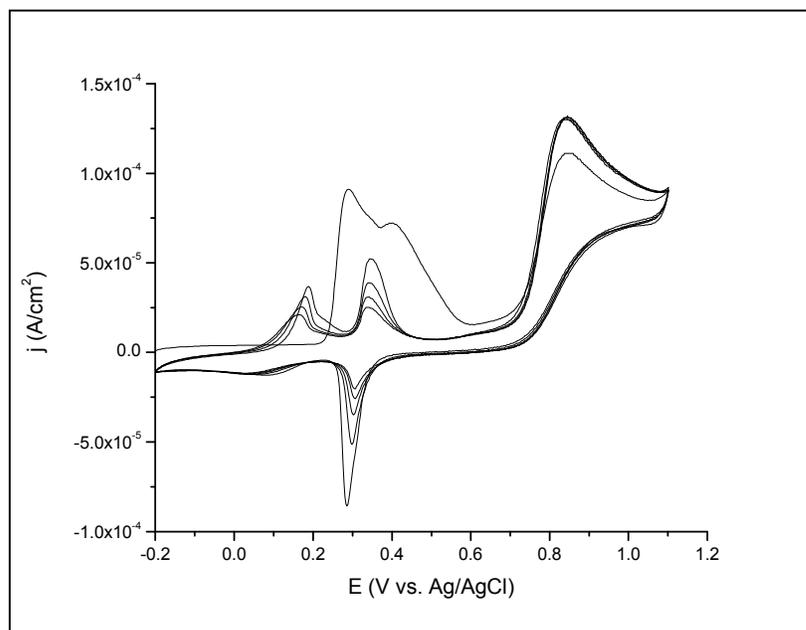
En la figura F-51 se muestra el despojo resultante de la oxidación del depósito obtenido al electrodepositar mediante CA a -1.1 V durante 300 s en una disolución de Co:Mo 20:1 y Na_2SO_4 como ES. Se observa la redisolución del depósito a medida que los ciclos pasan.



F-51. Despojo del depósito obtenido de la electrodeposición sobre CVi, Co:Mo 20:1, ES Na_2SO_4 0.1 M, pH 10, 5 ciclos, $v = 5\text{mV/s}$.

El depósito obtenido mediante CA a -1.1 V durante 300 s en una disolución de Co:Mo 2.3:1 y Na_2SO_4 como ES, tuvo un comportamiento totalmente diferente conforme ocurrieron los barridos (Fig. F-52). La voltamperometría cíclica mostró que aunque existe cierta redisolución del depósito, este forma óxidos estables

en las condiciones de oxidación, los cuales no solo son resistentes a la redisolución. El electrodo modificado se denominó CA231Ox.

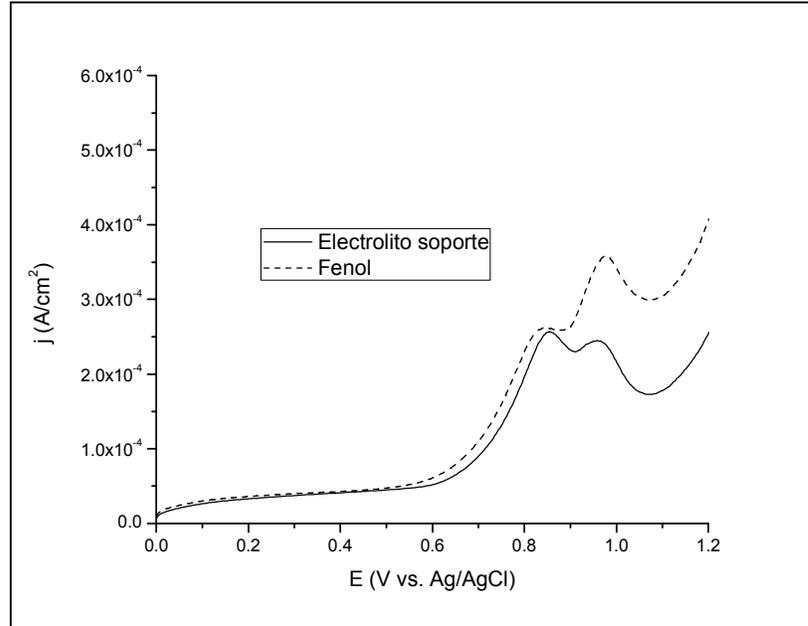


F-52. Despojo del depósito obtenido de la electrodeposición de la relación Co:Mo 2.3:1 utilizando Na_2SO_4 como electrolito soporte.

Al determinar la estabilidad de CA231Ox durante el proceso de oxidación se determinó, por medio de voltamperometría lineal, la actividad electrocatalítica de la superficie modificada. La figura F-53 muestra el comportamiento electroquímico del electrodo modificado.

El barrido esquematizado con la línea continua presenta el análisis realizado en una disolución blanco (Na_2SO_4 0.1 M pH 10). Aquí se presentan dos procesos de oxidación, el primero a 850 mV y el segundo a 950 mV que se atribuyeron al proceso de oxidación de la superficie electrodepositada.

Al realizar el barrido en una disolución con 30 ppm de fenol, se observó un incremento en la corriente faradaica en el segundo proceso de oxidación, el cual correspondió a la oxidación del fenol.



F-53. Actividad electrocatalítica del electrodo CA231Ox.

Volviendo a los resultados de la electrólisis exhaustiva realizada con el electrodo CA231Ox mostrados en la tabla T-10, con este electrodo se logra una degradación del 91% del fenol en disolución.

Una vez concluido el experimento se lavó el electrodo con agua y se determinó que no existió pasivación (medición de conductividad), por otro lado el lavado con acetona de la superficie, no reflejó presencia de fenol.

Por este motivo, se puede considerar que éste tipo de modificaciones puede ser aplicado a la degradación de contaminantes orgánicos ya que no son resistentes a la pasivación, sin embargo, en el caso del fenol, se vuelve a presentar que el producto de reacción es hidroquinona y como ya se mencionó, se incrementa la toxicidad del sistema.

4.2.3 Degradación de fenol por reducción

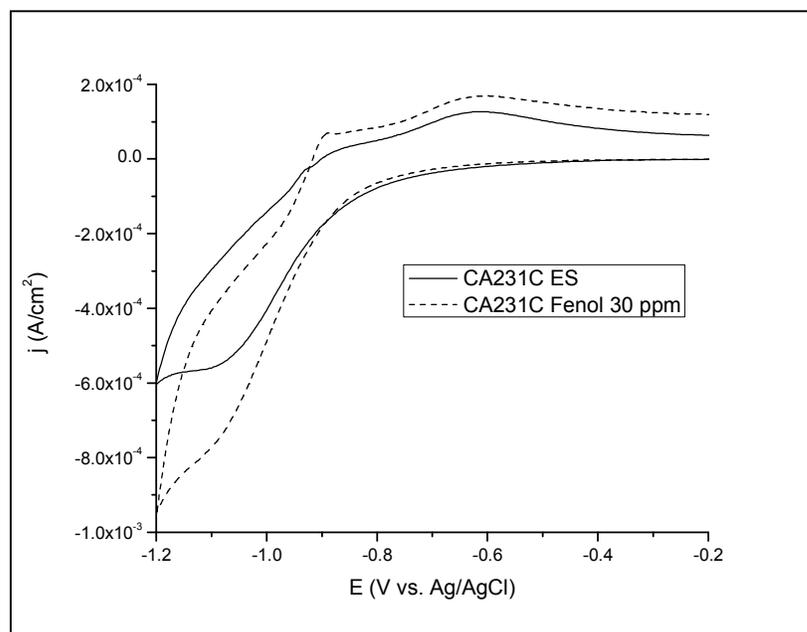
El objetivo de este trabajo fue obtener superficies modificadas con aleaciones de cobalto y molibdeno que confirieran a la superficie del conductor electroquímico actividad electrocatalítica. Por esta razón, al observar los resultados experimentales de la oxidación del fenol sobre este tipo de superficies, fue necesario buscar procesos en los que dichos electrodos degradaran fenol.

Una vez determinado que los depósitos son fácilmente oxidables, se consideró que los electrodos modificados tendrían un mejor desempeño si se utilizaran para la reducción de fenol. Está documentado el uso de este tipo de aleaciones como electrodos en celdas de combustible. Esto se debe a su capacidad para facilitar la evolución de hidrógeno [62-64].

Al analizar el comportamiento de este tipo de electrodos por voltamperometría cíclica, figura F-54, se observa que el proceso de reducción del fenol está enmascarado con el proceso de reducción de los diferentes óxidos de molibdeno.

En la disolución con 30 ppm de fenol se observó el aumento en la corriente faradaica a -1.0 V, lo cual denotando que la superficie modificada está reaccionando con el fenol presente en la disolución.

Este comportamiento solo se presenta sobre el electrodo modificado sobre el conductor electrónico de CVi.



F-54. Actividad electrocatalítica del electrodo CA231C sobre CVi en ausencia y presencia de fenol.

4.2.3.1 Cuantificación de la degradación de fenol

La electrólisis exhaustiva se realizó a $-1.2 \text{ V vs Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$. La degradación del fenol, se monitorizó mediante la técnica de UV-Vis antes descrita. Los electrodos utilizados están reportados en la tabla T-11 y los resultados de la electrólisis exhaustiva de fenol se presentan en la tabla T-12.

T-11. Electrodos utilizados para la reducción de fenol

Electrodo	Relación Co:Mo	ES	CE	E V	Pasos	Tiempo s
CA Co	100:0	Citrato	CVi	-1.100	1	300
CA231C	2.3:1	Citrato	CVi	-1.100	1	300
CA231Ox	2.3:1	Na ₂ SO ₄	CVi	-1.100	1	300
CA 201C	20:1	Citrato	CVi	-1.100	1	300
CA 201Ox	2.3:1	Na ₂ SO ₄	CVi	-1.100 v	1	300

T-12. Porcentaje de degradación de fenol durante la reducción

Tiempo	CACo	CA 231C	CA 231Ox	CA 201C	CA 201Ox
0	0	0	0	0	0
20	28.24	82.72	22.92	31.89	1.66
40	39.87	87.71	23.92	34.88	24.92
60	50.17	90.37	28.90	38.87	28.24
120	56.81	95.35	36.21	47.52	52.49
180	67.44	97.00	37.54	74.42	65.45

Al analizar los resultados obtenidos se pudo constatar que el electrodo modificado CA231C, presentó la mayor actividad electrocatalítica para la degradación por reducción del fenol.

Por esta razón y para comprobar tanto la reproducibilidad del experimento, así como la influencia del conductor electrónico que soporta la aleación, se realizaron electrólisis exhaustivas utilizando los electrodos descritos en la tabla T-13.

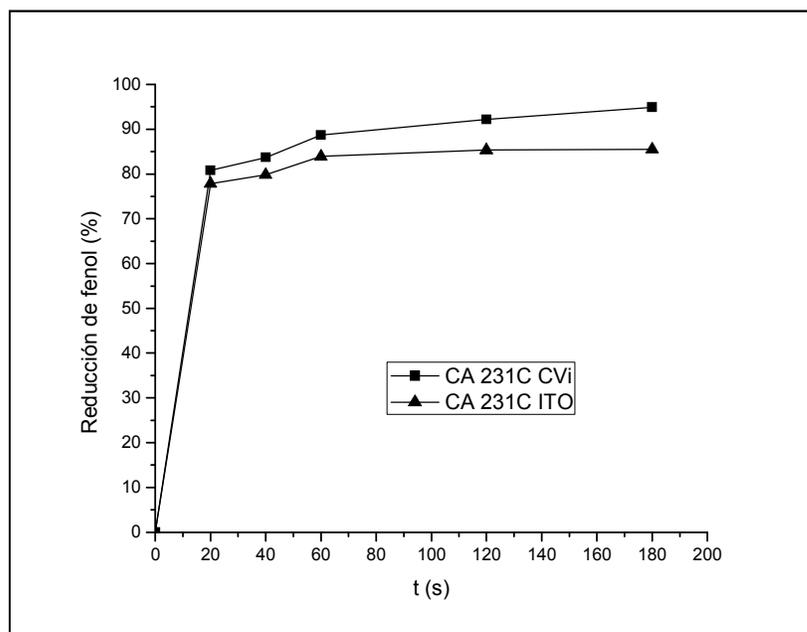
T-13. Electrodos utilizados para la electrólisis exhaustiva de fenol

Electrodo	Relación Co:Mo	ES	CE	E, V	Pasos	Tiempo s
CA231	2.3:1	Citrato	CVi	-1.100	1	300
CA231	2.3:1	Citrato	ITO	-1.100	1	300

La figura F-55 muestra la degradación de fenol durante la reducción y la degradación se aprecia más detalladamente con la tabla T-14.

La electrólisis utilizando CVi reticulado como soporte de la aleación degradó casi un 10% más aquella que utilizó como soporte electrónico al ITO.

Durante la electrólisis se observó la formación de burbujas sobre la superficie de los dos electrodos de estudio. Dichas burbujas, que se deben a la formación de hidrógeno, cambian el pH superficial del electrodo y aunque no logran redissolver el depósito, es notorio que la aleación electrodepositada va perdiendo adherencia al substrato, ya que al lavar el electrodo, el recubrimiento se cae. Cabe mencionar que todas las electrólisis se realizaron por triplicado.



F-55. Degradación de fenol en la electroreducción

T-14. Degradación de fenol durante la electrólisis exhaustiva

Tiempo Min	CA 231 CVi reticulado		CA 231 ITO	
	Degradación %	Desviación estándar	Degradación %	Desviación estándar
0	0.00	0.00	0.00	0.00
20	80.77	1.75	77.84	0.54
40	83.68	4.25	79.79	0.41
60	88.70	1.51	83.91	0.34
120	92.15	2.77	85.34	1.29
180	94.87	1.86	85.50	1.91

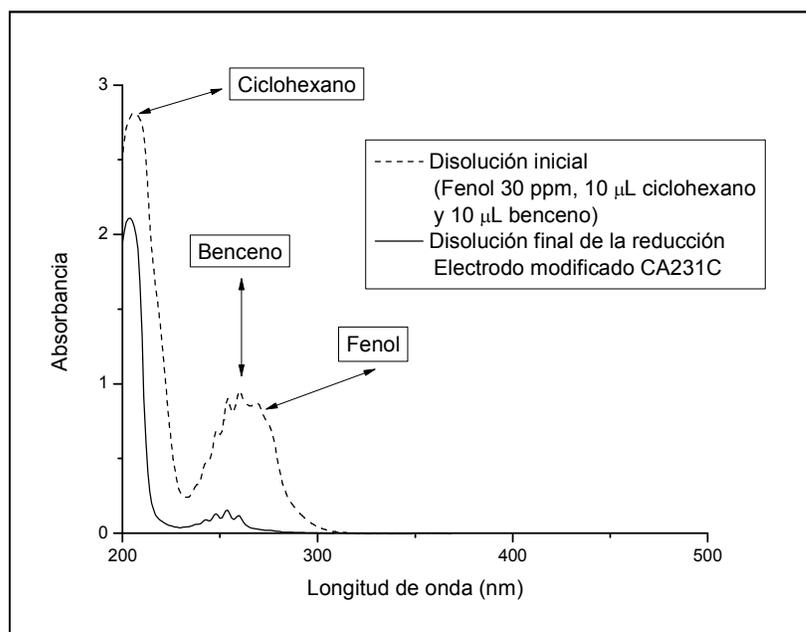
Al analizar los productos de reacción se observó que las muestras tomadas durante la electrólisis presentaron una ligera capa insoluble.

Por esta razón, para determinar la naturaleza de esa fase se realizó un análisis por UV-Vis de la muestra, previa agitación con ultrasonido.

Los resultados mostraron la formación de dos compuestos orgánicos, los cuales, al observar las transiciones que presentaron y analizar la literatura, se consideró que podría tratarse de una mezcla de benceno y ciclohexano.

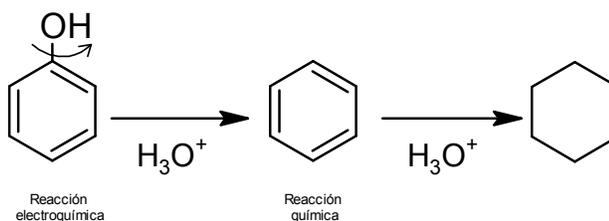
Para corroborar esto, se obtuvo el espectro de UV-Vis de las disoluciones inicial y final, con la particularidad de que a la inicial se le adicionaron 10 μL de benceno y 10 μL de ciclohexano.

Como se puede observar en la figura F-56, las absorbancias que están presentes en la disolución final, coinciden con las transiciones de benceno y ciclohexano que se colocaron como testigo en la disolución inicial.



F-56. Espectro UV-vis de la disolución inicial y la disolución final obtenida al concluir la degradación de fenol en la electroreducción utilizando CA231C.

No hay documentación sobre el mecanismo de reducción de fenol sobre superficies de una aleación de Co–Mo, sin embargo, analizando los mecanismos propuestos para la evolución de hidrógeno sobre estas superficies, se propone el siguiente mecanismo (F-57).



F-57. Mecanismo propuesto para la degradación de fenol en la electroreducción utilizando los electrodos modificados con la aleación Co–Mo

Partiendo de una disolución cuyo pH es 10, en el momento de que el fenoxido se adsorbe en la superficie del electrodo, sufre un decremento brusco de pH debido a la producción de hidrógeno sobre la superficie.

La deshidratación del fenol ocurre por vía electroquímica y al ser tan estable el anillo bencénico, la ruptura del enlace OH destruye la aromaticidad y se da lugar a la formación de productos energéticamente menos estables.

Esta inestabilidad y el exceso de hidrógeno en la disolución pueden permitir la formación de ciclohexano ya que las condiciones en la superficie electródica impiden la polimerización de los subproductos [101].

Sobre la base de los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación se demostró que la aleación Co–Mo modificó la superficie del conductor electrónico de carbón vítreo así como del ITO.

Los electrodos modificados presentaron la capacidad para degradar fenol pues la aleación Co–Mo favorece tanto la oxidación como la reducción del fenol, sin embargo, la susceptibilidad de la aleación a la redisolución enfocó la degradación de fenol hacia la reducción.

La reducción de fenol sobre la superficie de los electrodos modificados produjo como productos de reacción benceno y ciclohexano. Estos compuestos, al ser insolubles en agua podría ser conveniente encontrar las condiciones que permitieran la separación de fases.

5. Conclusiones

- La aplicación de las técnicas electroquímicas de cronoamperometría y cronopotenciometría en las condiciones descritas en este trabajo, permiten modificar conductores electrónicos de ITO y de CVi con nanopartículas de cobalto y molibdeno.
- La técnica de voltamperometría cíclica permite determinar el comportamiento electroquímico de los diferentes sistemas estudiados (Co:Mo 50:50, 2.3:1, 80:20, 90:10 y 20:1 con sulfato de sodio y Co:Mo 2.3:1 y 20:1 con citrato de sodio como electrolito soporte). Los datos obtenidos son los siguientes:
 - En todos los sistemas, el proceso de reducción del Mo^{6+} está controlado por transferencia de carga y en disoluciones acuosas no puede reducirse a su estado elemental por sí solo, el proceso de reducción del Co^{2+} es de naturaleza cuasi reversible y no está controlado totalmente por difusión.
 - La influencia del pH en todos los sistemas es una variable decisiva ya que a valores de pH mayores a ocho, el hidróxido de cobalto precipita sobre la superficie del electrodo y a pH ácido, menores a cuatro, la superficie del conductor electrónico de ITO se daña.
 - Todos los sistemas presentaron el lazo característico del proceso de nucleación y el intervalo de electrodeposición tanto de óxidos estables como de la aleación Co–Mo se definió entre -0.900 y -1.1 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$.
 - El uso de un agente complejante es determinante para la formación de las aleaciones de Co-Mo. En este caso, el agente complejante fue el citrato de

sodio, el cual funciona como electrolito soporte y como agente complejante.

- La caracterización de los depósitos sobre el conductor electrónico de ITO demostró que los depósitos presentan estructuras nanométricas.
 - En las relaciones Co:Mo 50:50 y 20:1 con sulfato de sodio, el depósito está formado por óxidos de molibdeno y pequeñas islas de cobalto. El depósito, en la mayoría de la superficie, presenta nanoplatos cuyo espesor oscila entre los 15 y los 25 nm y el largo oscila entre los 100 y 500 nm. En algunas zonas del depósito, las nanopartículas electrodepositadas se aglomeran y forman nanoflores cuyo tamaño oscila entre los 100 y 500 nm.
 - En la relación Co:Mo 20:1 con citrato de sodio, el depósito está formado por nanopartículas en forma de racimo de una aleación de Co-Mo tetragonal como la reportada por Gómez y colaboradores [71].
 - En la relación Co:Mo 2.3:1 con citrato de sodio, el depósito está formado por nanopartículas cristalinas amorfas aglomeradas en racimos. La composición de estas partículas es una mezcla de Co_2Mo_3 y óxido mixto de CoMoO_3 .
- La electrólisis exhaustiva para la oxidación de fenol con los electrodos modificados CA1 y CP1 (condiciones de modificación presentes en la tabla T-6) conducen a la disminución de la concentración de fenol en un 86% pero tiene lugar la polimerización de este sobre la superficie del electrodo.

- La caracterización de las muestras al final de la electrólisis exhaustiva oxidativa, revela la aparición de un compuesto a un tiempo de retención de 2.6 min que responde a la formación de hidroquinona como producto de reacción, el cual tiene mayor grado de toxicidad que el fenol.
- La modificación de los electrodos con aleaciones de cobalto y molibdeno CACo, CA231C y CA201C (condiciones de electrodeposición en la tabla T-6) y su aplicación para la oxidación de fenol, muestra que este tipo de aleaciones son sensibles a la oxidación y se disuelven. Por esta razón, las aleaciones de Co-Mo obtenidas en esta investigación no son aptas para la degradación oxidativa de fenol.
- Se encontraron las condiciones para modificar electrodos con óxidos estables CA231Ox (condiciones de electrodeposición en la tabla T-6) que permiten la degradación del 90% de fenol en disolución. El electrodo modificado con una relación Co:Mo 2.3:1 (condiciones de electrodeposición en la tabla T-6) tiene propiedades electrocatalíticas para la oxidación de fenol, su superficie es resistente a la pasivación, sin embargo, aunque se trabajó a pH 10, el depósito se redisolvió y también se encontró que se forma como producto de la reacción, la hidroquinona, aumentando así la toxicidad del medio.
- La electrorreducción permite utilizar las aleaciones de Co:Mo para degradar fenol; el electrodo modificado con una relación Co:Mo 2.3:1 **CA231C**, tiene propiedades electrocatalíticas para la reducción de fenol. La aplicación de este electrodo modificado para la electrólisis exhaustiva a potencial

controlado de -1.20 V vs $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}$, disminuye la concentración de fenol un 95 % después de 3 h. Los productos de reacción fueron benceno y ciclohexano. Estos subproductos tienen una DL_{50} más alta que la del fenol, por tal motivo, es posible utilizar este tipo de electrodos para la degradación de fenol, incluso aunque no se llegue a la mineralización. Adicionalmente a esto, tanto el benceno como el ciclohexano son insolubles en agua, por lo que pueden ser separados del sistema una vez electrolizado.

6. Recomendaciones

Las recomendaciones que derivan de esta investigación son las siguientes:

1. Trabajar en la obtención de aleaciones de Co-Mo utilizando otros agentes complejantes, por ejemplo, glutamato de sodio.
2. Trabajar en los parámetros de diseño de la celda de electrólisis con la intención de mejorar la eficiencia del proceso de electrólisis de contaminantes orgánicos.
3. Trabajar en el mecanismo de degradación del fenol.
4. Encontrar el sistema Co:Mo que permita la obtención de electrodos modificados con aleaciones de Co-Mo presenten buena adherencia y resistencia a la oxidación .
5. Determinar las condiciones de trabajo bajo las cuales los electrodos modificados con aleaciones de Co-Mo puedan facilitar la reacción de reducción del fenol, el benceno y el ciclohexano.
6. Trabajar en la obtención de electrodos modificados con una aleación de Co-Ni o una aleación trimetálica de Co-Mo-Ni para determinar si lo electrodos modificados son resistentes a la oxidación y con ellos se pueden degradar compuestos orgánicos contaminantes por electrólisis exhaustiva a potencial controlado.

7. Referencias

1. Martínez J. **Estudio de la contaminación por pesticidas en aguas ambientales de la provincia de Almería**, *Ecosistemas*, 13, 3, (2004), 30-38.
2. Jüttner K. **Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation**, *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 2575-2594.
3. Yavuz Y. **Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods**, *Desalination*, 258, 1-3, (2010), 201-205.
4. Foran B. **A bigger Australia teeters on the edge: comparing the 2010 “physical implications” and 2002 “future dilemmas” studies of population growth options**, *People and Place*, 18, 4,(2010), 48-58
5. Cole M. **Examining the impact of demographic factors on air pollution**, *Population and Environment*, 26, 1, (2004), 5-21
6. Jiu Huy Q. **The current state of water quality and technology development for water pollution control in China**, *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 40, (2010), 519–560.
7. Van Rooijen D. **Urban growth, wastewater production and use in irrigated agriculture: a comparative study of Accra, Addis Ababa and Hyderabad**, *Irrig. Drainage Syst*, 24, (2010), 53–64.
8. Ebestein A. **The consequences of industrialization: Evidence from water pollution and digestive cancers in China**, *The Review Economics and Statics*, 10, 7, (2010), 1-46.
9. Zhou M. **Study of control for phenol and chlorophenols sudden pollution in drinking water by using PAC adsorption**, *Advanced Materials Research*, 236, 238, (2011), 2410-2413.

10. Harrigan J. **Reregistration eligibility decision for phenol and salts**, EPA 739-R-08-010, Case 4074, lista D, (2009).
11. Frumkin H. **Toxicological profile for phenol, "Phenol health effects"**, U.S. Department of Health and Human Services, Agency of toxic substances and disease registry, (2008), cap. 3, 21-86.
12. Health effects information used in cancer and noncancer risk characterization, www.epa.gov/iris, Nov. (2005).
13. Ayranci E. **Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes**, *J. Electroanal. Chem.*, 513, (2001), 100-110.
14. Escalada J. **Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxynil and dichlorophen in the presence of riboflavin, as a model of their natural photodecomposition in the environment**, *J. Hazard Mater.*, 186, 1, (2011), 466-472.
15. Ahmed S. **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in waste water: A review on current status and developments**, *Desalination*, 261, 2, (2010), 3-18.
16. **National report on human exposure to environmental chemicals**, Mayo (2008), USA.
17. Völkel W. **Metabolism and kinetics of bisphenol a in humans at low doses following oral administration**, *Chem. Res. Toxicol.*, 15, 10, (2002), 1281–1287.
18. Nakanishi J. **Bisphenol. A risk assessment document**, *New Energy and Industrial Technology Development Organization, AIST*, AIST Risk Assessment Document Series No. 4, Nov. (2007).
19. McCalla I. **Effects of phenol on barrier function of a human intestinal epithelial cell line correlate with altered tight junction protein localization**, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 241, 1, (2009), 61-70

20. **The Columbia Encyclopedia**, 6a ed., (2001). Enciclopedia en línea. <http://www.encyclopedia.com/The+Columbia+Encyclopedia,+Sixth+Edition> (18 de febrero de 2011, 3:17 p.m.)
21. Rueda M. **Identification and determination of aromatic nitro-compounds by electron spin resonance spectrometry**, *Analytica Chimica Acta*, 446, (2001), 269-279.
22. Campanella E. **Analysis of the environmental impact of phenol wastewater treatment processes**, Congressional Room, Capital Hilton, (2008). <http://acs.confex.com/acs/green08/techprogram/P52951.HTM> (20 de febrero de 2011, 4:35 p.m.)
23. Polcaro A. **Electrochemical oxidation of chlorophenols**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36-5, (1997), 1791–1798.
24. Gattrell M. **A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis**, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 4, (1993), 904-911.
25. Kawagoe K. **Oxidation of phenol and benzene at Bi doped PbO electrodes in acidic solutions**, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 12, (1994), 3404-3415.
26. Sharifian H. **Electrochemical oxidation of phenol**, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 5, (2000), 923-934.
27. Oturan M. **Electrochemical oxidation of 2-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton technology**, *J. Environ. Eng. Manage*, 17, 2, (2007), 89-96.
28. Iniesta J. **Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode**, *Electrochimica Acta*, 46, (2001), 3573-3586.
29. Meckenstocka R. **Anaerobic degradation of non-substituted aromatic hydrocarbons**, *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 3, (2011), 406-414.

30. Woods S. **Characterization of chlorophenol and chloro methoxybenzene biodegradation during anaerobic treatment**, *Environ. Sci. Technol.*, 23, (1989), 62-70.
31. Kwon G. **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent**, *Wat. Res.*, 33, (1999), 2110-2118.
32. Levén L. **Molecular characterisation of two anaerobic phenol-degrading enrichment cultures**, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64, 6, (2010), 427-433.
33. Oturan M. **Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol**, *J. Electroanal. Chem.*, 507, (2001), 96-102.
34. Dapeng L. **The progress of catalytic technologies in water purification: A review**, *Sustainability Science and Engineering*, 2, (2010), 229-254.
35. Choi H. **TiO₂-Based advanced oxidation nanotechnologies for water purification and reuse**, *Sustainability Science and Eng.*, 2, (2010), 229-254
36. Trapido M. **Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater**, *Water Sci. Technol.*, 60, 7, (2009), 1795-1801.
37. Cabeza A. **Electrochemical treatment of landfill leachates using boron-doped diamond anode**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5, (2007), 1439-1446.
38. Simond O. **Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrode**, *Electrochim. Acta*, 42, (1997), 2009-2012.
39. Savitri L. **Photocatalytic degradation of phenol red using complexes of some transition metals and hydrogen peroxide**, *J. Serb. Chem Soc.*, 73, 6, (2008), 631-639.

40. Gong K. **Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction**, *Science*, 323, 5915, (2009), 760-764.
41. Devi R. **Efficient process for phenol removal from water by generating pulsed positive corona above the surface**, *Eco Servs. Int.*, 109, (2007), 3759-3763
42. Alves P. **Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 15, 5, (2004), 626-634.
43. Arias J. **Síntesis de polímeros conductores basados en anilinas substituidas y su aplicación en electrocatálisis**, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, España, (2007).
44. Shono T. **Electroreductive elimination of phenolic hydroxyl groups and a new syntheses of olivetol**, *J. Org. Chem.*, 44, 25, (1999), 4508-4511.
45. Makoto T. **Electroreduction of phenoxiacetones leading to the deprotection of phenols**, *Nippon Kagakkai Koen Yokoshi*, 76, 2, (1999), 833-892.
46. Ross N. **An investigation of the electrochemical reduction of pencachlorophenol with analysis by HPLC**, *J. Appl. Electrochem.*, 27, (1997), 51-57.
47. Sandmann G. **Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method**, *J. of Electroanalytical Chem.*, 491, (2000), 78-86.
48. Hoshino K. **One-Step template-free electrosynthesis of cobalt nanowires from aqueous $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution**, *Electrochemistry Communications*, 7, (2005), 821-828.

49. Jingbiao C. **Defect control and its influence on the exciton emission of electrodeposited ZnO nanorods**, *J. Phys. Chem. B.*, 112, (2008) 10385-10388.
50. Yapi-Abé S. **Nucleation and growth mechanism of polycarbazole deposited by electrochemistry**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 3, (2007), 601-606.
51. Ilangovan G. **Electrochemical preparation and EPR studies of Li phtalocyanine: Evaluation of nucleation and growth mechanism and evidence for potential-dependent phase formation**, *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000), 4047-4057.
52. Xincun D. **Abnormal growth of electrodeposited BiSb alloy nanotubes**, *J. Phys. Chem. C.*, 112, (2008), 8167-8171.
53. Avner S. **Introducción a la metalurgia física**, *McGraw-Hill*, 2^a ed., 1992, 117-200.
54. Zhou Bo. **Controllable synthesis of one-dimensional chainlike superstructures on homogeneous Bi_{100-x}Sb_x alloys via a template-free electrodeposition**, *Crystal Growth & Design*, 107, 11, (2007), 2276-2278.
55. Da-ling Lu. **Electrodeposited Au-Fe, Au-Ni and Au-Co alloy nanoparticles from aqueous electrolytes**, *Langmuir*, 18, (2002), 3226-3232.
56. Hua Li. **Effects of annealing temperature on magnetic property and structure of amorphous Co₄₉Pt₅₁ alloy nanowire arrays prepared by direct-current electrodeposition**, *J. Phys. Chem. B.*, 109, (2005), 3759-3763.
57. Vilchenski M. **Electrodeposition of Co and Co-Fe films on platinum and on copper substrates**, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 21, (2003), 33-47.

58. Cuevas. F. **Electrodeposición de nanopartículas de Pt y Ni**, Tesis de Maestría, FCQ, División Graduados, UANL, (2006).
59. Dennis J. **Ni y Cr Plating**, Ed. Woodhead Publising, (1993), 374-377.
60. Plieth W. **Electrochemistry for Materials Science**, Ed. Elsevier, 1a ed., 231-257, (2008).
61. Sidel'nikova S. **Electrochemical obtaining of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: Composition, structure and micromechanical properties**, *Surface Engineering and Applied Electrochem.*, 43, 6, (2007), 425-430.
62. Kuznetsov V. **Electrocatalytic properties of Co-Mo alloy deposits in the H₂ evolution reaction**, *Russian J. of Electrochem.*, 44, 22, (2008), 1350-1358.
63. Kuznetsov V. **Electrodeposition of Co-Mo alloy from an ammonia-citrate electrolyte**, *Russian J. of Electrochem.*, 43, 3, (2007), 349-354.
64. Kuznetsov V. **Kinetics of cathodic reactions in the electrodeposition of cobalt-molybdenum alloy**, *Russian J. of Electrochem.*, 46, 4, (2010), 401-410.
65. Gómez E. **Properties of Co-Mo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6**, *J. Solid State Electrochem*, 8, (2004), 497-504.
66. Gómez E. **Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition**, *J. of Electroanalytical Chem.*, 580, (2005), 238-244.
67. Gómez E. **Electrodeposited Co-Mo magnetic materials**, *J. of Electroanalytical Chem*, 517, (2001), 109-116.

68. Gómez E. **Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of Co-Mo electrodeposition**, *J. of Applied Electrochem.*, 33, (2003), 245-252.
69. Gómez E. **A model for potentiostatic current transient during alloy deposition: Co-Mo alloy**, *J. of Electroanalytical Chem.*, 517, (2001), 109-116.
70. Gómez E. **Electrodeposition of soft magnetic Co-Mo coatings containing low Mo percentages**, *J. of Electroanalytical Chem.*, 568, (2004), 29-36.
71. Gómez E. **Influence of the bath composition and the pH on the induced Co-Mo electrodeposition**, *J. of Electroanalytical Chem.*, 556, (2003), 137-145.
72. López G. **Electrodeposición de nanopartículas de Pt sobre Si para su aplicación en procesos de fotoelectrorreducción**, Tesis de Licenciatura, Departamento de Química, ITESM, Mayo 2003.
73. Gouxun L. **Electrochemical reduction of molybdenum from $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ molten salt system**, *Transactions of NFsoc*, 1, 1, 1991, 39-43.
74. Subramania A. **Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 14, (2007), 2843-2847.
75. Garza M. **Modeling and simulation of CO adsorption y Pt and $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ catalysts**, *Nanotrends: A Journal of Nanotechnology and its Applications*, 4, (2008), 59-63.
76. Garza M. **Comparison of Pt and $\text{Co}_{50}\text{Mo}_{50}$ composites for sulfur poisoning**, *Nanotrends: A Journal of Nanotechnology and its Applications*, 4, (2008), 51-54.
77. Garza M. **Catalytic Properties of $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$ and a Comparison of its Experimental and Theoretical Structure**, *The Open Inorganic Chemistry Journal*, 2, (2008), 34-38.

78. Harris D. **Voltammetry in Quantitative Chemical Analysis**, Ed. W. H. Freeman, Chap. 19, N.Y., 2007.
79. Bard A. **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**, Ed. John Wiley and Sons Inc., (2001).
80. Gupta S. **An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFCs)**, *J. Chem. Sci.*, 117, 4, 2005, 337–344.
81. Kissinger P. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**, Ed. Marcel Dekker Inc., (1996).
82. Alonso N. **Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1a**, Ed. e-libro.net, (2003), 18-91 y 91-136.
83. Fletcher S. **The response of some nucleation/growth processes to triangular scan of potential**, *J. Electroanal. Chem.*, 159, (1983), 267-273.
84. Pritzker M. **Voltammetric response for the diffusion-controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei**, *J. Electroanal. Chem.*, 243, (1988), 57-69.
85. Despić A. **Modern Aspects of Electrochemistry, 27**, Ed. Plenum Press, N. Y., 1995.
86. Herman L. **The concept of planar diffusion zones. Theory of the potentiostatic transient for multiple nucleation on active sites with diffusion-controlled growth**, *Electrochim Acta*, 47, (2001), 905-924.
87. Landolt D. **Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition**, *Electrochimica Acta*, 39, 9, (1994), 1075-1090.
88. Dominguez M. **Electrocatalytic activity of nano-crystalline Ni-Co-Mo-Fe alloys on the oxygen evolution reaction**, *ECS Transactions*, 3, 9, (2006), 135-148.

89. Malyshev V. **Theoretical foundations and practical realization of Mo electrodeposition in ionic melts**, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 41, 3, (2007), 284-299.
90. Cesiulisa H. **Electrodeposition of CoMo and CoMoP alloys from the weakly acidic solutions**, *Engineering and Applied Electrochemistry*, 46, 5, (2010), 406–415.
91. Gucci L. **Bimetallic Co based catalysts**, *Catalysis Reviews: Science and Eng.*, 52, 2, (2010), 133-203.
92. Zolfaghari A. **Elucidation of the effects of competitive adsorption of Cl^- and Br^- ions on the initial stages of Pt surface oxidation by means of electrochemical nanogravimetry**, *Electrochim. Acta*, 47, (2002), 1173-1187.
93. Rodríguez P. **Estudio cinético de la oxidación electroquímica de p-metoxifenol sobre óxidos metálicos**, Tesis de Licenciatura, DEP, CQ, USB, (2003).
94. Tahar N. **Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations**, *J. App. Electrochem.*, 29, (1999), 277-283.
95. Popovic, N. **A ring-disk study of the competition between anodic oxygen-transfer and dioxygen-evolution reactions**, *Anal. Chem.*, 70, (1998), 468-472.
96. Tahar, A. **Phenol removal from water by hybrid processes: study of the membrane process step**, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998), 3427-3434.
97. Ezerskis Z. **Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography mass spectrometry**, *Pure Appl. Chem.*, 73, (2001), 1929-1940.

98. Gatrell M. **A Study of the Oxidation of Phenol at Platinum and Preoxidized Platinum Surfaces**, *J. Electrochem. Soc.*, 140, (1993), 1534-1540.
99. Durst H. **Química Orgánica Experimental**, *Ed. Reverté*, (2007), 456-460.
100. Góngora J. **Modificación del TiO₂ mediante complejos poliazas y su aplicación en la degradación de contaminantes en medio acuoso**, Tesis de Maestría, FCQ, División de Graduados, UANL (2010).
101. Borrás C. **Study of the oxidation of solutions of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO₂ electrodes by UV-Vis and FTIR in-situ spectroscopy**, *Electrochimica Acta*, 49, (2004), 641-648.
102. Chastain J. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**, *Perkin-Elmer Corporation*, (1992), 82, 83, 112 y 113.