

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD
DEL CUSCO**

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**“DEGRADACIÓN ANÓDICA DEL HERBICIDA PARAQUAT
UTILIZANDO ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADOS
CON NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y PALADIO”**

Tesis presentada por:

Br. MILTON ALEX PAUCCAR HUARHUA

Para optar al Título Profesional de Químico

Asesor:

Ing. DANIEL COAVOY FERRO

Co-Asesora:

Dra. LYDA LA TORRE RIVEROS

TESIS FINANCIADA POR EL PROGRAMA “YACHAYNINCHIS WIÑARINAMPAQ”
CONTRATO N° 013-2018-UNSAAC

CUSCO – PERÚ

2021

DEDICATORIA

Dedico este trabajo de Tesis a mis queridos padres: Alejandro Paucar Huaman e Hilda Huarhua Huayllahuaman y a mis hermanos Beatriz y Jefferson, por el apoyo incondicional brindado durante mi formación profesional.

Milton Alex.

AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo a la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco por acogerme y brindarme conocimiento científico por parte de su plantel de docentes destacados, que me permitieron culminar mi formación profesional. A mis docentes, compañeros y amigos mis más sinceros agradecimientos. En especial a las personas que colaboraron conmigo en el desarrollo de esta tesis.

A mis padres, por estar siempre a mi lado, por ese sustento durante mi vida universitaria que incansable e incondicionalmente me apoyaron en todo momento, mi agradecimiento a ellos.

A mi asesor, Ing. Daniel Coavoy Ferro, quien, con su desprendimiento, experiencia, paciencia y dedicación me ayudó a terminar mi trabajo de tesis.

A la Dra. Lyda La Torre Riveros, por haberme dado la oportunidad de conformar parte del proyecto **“Degradación anódica y detección de herbicidas en el río Urubamba-localidad Echarati”**, financiado por la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco en el marco de la convocatoria **“Proyecto de Investigación Intermedio 2017-2-UNSAAC” [Contrato N° 013-2018]** a través de su programa **“Yachayninchis Wiñarinampaq”** para desarrollar este trabajo de tesis.

A la Dra. Emilia Morallón Núñez y al Dr. Raúl Berenguer Betrián, por haberme permitido realizar mi capacitación durante dos meses en su grupo de investigación GEPE Alicante-España. Por compartir sus experiencias y colaborar con la caracterización de las nanopartículas.

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo la degradación anódica del herbicida Paraquat (PQT) en medio ácido utilizando electrodos de glassy carbon (CGE) modificados con nanopartículas (NPs) de níquel y paladio como catalizadores. Las NPs fueron sintetizadas a partir de sus sales por métodos químicos utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH_4) y citrato de sodio como agente dispersante. Las NPs se caracterizaron por las técnicas TEM, XPS y voltametría cíclica (VC). La ventana de potencial para la VC fue para Ni/CGE (-0.2 a 0.8 V en NaOH 0.1M) y Pd/CGE fue (-0.2 a 1.2 V en H_2SO_4 0.1M). Se elaboró una curva patrón estándar de PQT en donde se interpoló las absorbancias de los analitos de PQT a diferentes tiempos de electrólisis (concentración inicial de PQT 20 ppm en H_2SO_4 0.5M), aplicando una corriente anódica constante de 3.5mA para un área geométrica de electrodo de trabajo de 0.070 cm^2 durante cinco horas.

Los resultados de TEM mostraron que los tamaños de las NPs de Ni varían de 25 a 80 nm, y de Pd de 1.8 a 9 nm. Mientras los resultados XPS indican los estados de oxidación de las NPs. Para el Ni^0 , Ni^{2+} y Ni^{3+} son a ≈ 852.68 eV, 855.48 eV y 857.28 eV, respectivamente; para las NPs de Pd^{2+} y Pd^{4+} están a ≈ 335.8 eV y 337.5 eV, respectivamente. Los resultados de VC del níquel nos muestran los picos de oxidación y reducción a 0.50 V y 0.333 V, respectivamente. La VC del paladio presenta dos picos de oxidación a 0.60 V y 0.85 V y un pico de reducción a 0.420 V. Según los resultados obtenidos por UV-Vis, el electrodo modificado más eficiente en la degradación del PQT fue Ni/CGE (70.41 %) comparado con Pd/CGE (9.93 %). Finalmente, los resultados de HPLC permitieron confirmar la disminución de la concentración de PQT después de la electrólisis, donde las concentraciones finales fueron de 6.418 mg/L, 4.440 mg/L y 16.972 mg/L para las soluciones residuo con CGE, Ni/CGE y Pd/CGE respectivamente.

Palabras clave: Nanopartículas de Ni y Pd, Paraquat, Voltametría cíclica, Oxidación anódica.

ABSTRACT

The objective of this work is the anodic degradation of the herbicide Paraquat (PQT) in an acid medium using glassy carbon (CGE) electrodes modified with nickel and palladium nanoparticles (NPs) as catalysts. The NPs were synthesized from their salts by chemical methods using sodium borohydride (NaBH_4) as reducing agent and sodium citrate as dispersing agent. The NPs were characterized by TEM, XPS and cyclic voltammetry (VC) techniques. The potential window for VC was for Ni / CGE (-0.2 to 0.8 V in 0.1M NaOH) and Pd / CGE was (-0.2 to 1.2 V in 0.1M H_2SO_4). A standard PQT standard curve was elaborated where the absorbances of the PQT analytes were interpolated at different electrolysis times (initial concentration of PQT 20 ppm in 0.5M H_2SO_4), applying a constant anodic current of 3.5mA for a geometric area of 0.070 cm^2 working electrode for five hours.

The TEM results showed that the sizes of the Ni NPs vary from 25 to 80 nm, and of Pd from 1.8 to 9 nm. While the XPS results indicate the oxidation states of the NPs. For Ni^0 , Ni^{2+} and Ni^{3+} are at ≈ 852.68 eV, 855.48 eV and 857.28 eV, respectively; for the NPs of Pd^{2+} and Pd^{4+} they are at ≈ 335.8 eV and 337.5 eV, respectively. Nickel VC results show oxidation and reduction peaks at 0.50 V and 0.333 V, respectively. The VC of palladium presents two oxidation peaks at 0.60 V and 0.85 V and a reduction peak at 0.420 V. According to the results obtained by UV-Vis, the most efficient modified electrode in the degradation of PQT was Ni / CGE (70.41%) compared to Pd / CGE (9.93%). Finally, the HPLC results confirmed the decrease in the PQT concentration after electrolysis, where the final concentrations were 6,418 mg / L, 4,440 mg / L and 16,972 mg / L for the residual solutions with CGE, Ni / CGE and Pd / CGE respectively.

Keywords: Ni and Pd nanoparticles, Paraquat, Cyclic voltammetry, Anodic oxidation.

ABREVIATURAS

AO	Oxidación anódica
AOP	Procesos de oxidación avanzada
CFT	Tratamiento clásico Fenton
CGE	Electrodo de glassy carbón o electrodo de carbón vítreo
DQO	Demanda química de oxígeno
DSA	Ánodos dimensionalmente estables
EAOP	Procesos electroquímicos de oxidación avanzada
EF	Electro Fenton
ESCA	Espectroscopía de electrones para el análisis químico
GC	Glassy carbon o carbón vítreo
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
LMP	Límite máximo permisible
MINAM	Ministerio del ambiente
MV	Metilo de viológeno
Ni/CGE	Electrodo de glassy carbón modificado con nanopartículas de níquel
NiNPs	Nanopartículas de níquel
NPs	Nanopartículas
OER	Reacción de desprendimiento de oxígeno
Pd/CGE	Electrodo de glassy carbón modificado con nanopartículas de paladio
PdNPs	Nanopartículas de paladio
PEF	Foto electro Fenton
PQT	Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio)
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
UV-Vis	Ultravioleta visible
VC	Voltametría cíclica

ÍNDICE DE GRÁFICAS Y FIGURAS

GRÁFICAS

Gráfica 1: Comparación de absorbancias máximas de las diferentes concentraciones de PQT para la construcción de la curva patrón.....	47
Gráfica 2: Curva patrón y su correspondiente ecuación con los datos obtenidos.....	48
Gráfica 3: Distribución de tamaños de las nanopartículas de níquel.....	57
Gráfica 4: Distribución de tamaños de las nanopartículas de paladio.....	59
Gráfica 5: Espectros XPS del nivel Ni2p _{1/2} y Ni2p _{3/2} de las NPs de níquel.....	60
Gráfica 6: Espectro XPS del nivel Pd3d _{3/2} y Pd3d _{5/2} de las NPs de paladio.....	62
Gráfica 7: Voltamogramas cíclicos de los diferentes electrodos: A) CGE 20 ciclos a 0.1 V/s, B) CGE 3 ciclos a 0.005 V/s, C) Ni/CGE 10 ciclos a 0.1 V/s y D) Ni/CGE 3 ciclos a 0.005 V/s.....	64
Gráfica 8: Voltamogramas cíclicos de los electrodos de trabajo: A) CGE 10 ciclos a 0.1 V/s, B) CGE 3 ciclos a 0.005 V/s, C) Pd/CGE 3 ciclos a 0.004 V/s y D) Pd/CGE 3 ciclos a 0.005 V/s.....	66
Gráfica 9: Voltamograma cíclico del electrodo CGE antes de la electrólisis en medio H ₂ SO ₄ 0.1 M; ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 10 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.1 V/s.....	67
Gráfica 10: Voltamograma cíclico del electrodo CGE después de la electrólisis en medio H ₂ SO ₄ 0.1M. ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.1 V/s.....	68
Gráfica 11: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el CGE.....	69
Gráfica 12: Comparación de voltamogramas cíclicos de: CGE en H ₂ SO ₄ 0.1M antes de la electrólisis (línea negra) y CGE después de la electrólisis (línea roja) ambos a una ventana de potencial de 0 a 0.8 V, 3 ciclos de escaneo y una velocidad de escaneo de 0.1 V/s.....	70

Gráfica 13: Espectros UV-vis de la solución de PQT a 257 nm y diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).	71
Gráfica 14: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con CGE.	72
Gráfica 15: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el CGE.....	73
Gráfica 16: Voltamograma cíclico del electrodo CGE antes de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1M; ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V;10 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.....	73
Gráfica 17: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE antes de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.26 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.	74
Gráfica 18: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE después de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.01 V/s.....	75
Gráfica 19: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE después de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.....	76
Gráfica 20: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el Ni/CGE	77
Gráfica 21: Comparación de voltamogramas cíclicos en NaOH 0.1M de CGE y Ni/CGE antes y después de la electrólisis de PQT; ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.	78
Gráfica 22: Espectros UV-vis de la solución de PQT de diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el Ni/CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).	79

Gráfica 23: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el electrodo Ni/CGE.....	80
Gráfica 24: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con Ni/CGE.	81
Gráfica 25: Voltamograma cíclico del electrodo CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s. .	82
Gráfica 26: Voltamograma cíclico del electrodo de CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.1 V/s.....	83
Gráfica 27: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 5 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.01 V/s.....	84
Gráfica 28: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 2 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.....	85
Gráfica 29: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M después de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 5 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.01 V/s.....	86
Gráfica 30: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H ₂ SO ₄ 0.1 M después de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 1 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.....	87
Gráfica 31: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el Pd/CGE.	88
Gráfica 32: Comparación de voltamogramas cíclicos de CGE y Pd/CGE en H ₂ SO ₄ 0.1M; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 2 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.	89

Gráfica 33: Espectros UV-vis de la solución de PQT de diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el Pd/CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).	90
Gráfica 34: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el electrodo Pd/CGE.	91
Gráfica 35: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con Pd/CGE.	92
Gráfica 36: Curva patrón realizado por el HPLC con 5 concentraciones diferentes de PQT estándar	94
Gráfica 37: Cromatograma de las diferentes concentraciones de PQT para la elaboración de la curva patrón.	95
Gráfica 38: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas.....	97
Gráfica 39: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.	98
Gráfica 40: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental)	100
Gráfica 41: Comparación de barras de concentración del PQT analizada por HPLC.....	101
Gráfica 42: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 1ª electrólisis.	103
Gráfica 43: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 2ª electrólisis.	104
Gráfica 44: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 3ª electrólisis.	105
Gráfica 45: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas.....	117

Gráfica 46: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas.....	117
Gráfica 47: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.	117
Gráfica 48: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.	118
Gráfica 49: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental).....	118
Gráfica 50: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental).....	118

FIGURAS

Figura 1: Derivados del Paraquat. A) monopiridona con el par de (Pt vs Co_2FeO_4); B) dipiridona con el par de (Pt vs acero) (Cartaxo et al., 2015)	5
Figura 2: Estructura Química del Paraquat (<i>Florêncio et al., 2004</i>)	9
Figura 3: Ciclo redox del Paraquat en la interacción en la membrana celular de una planta (Blanco-Ayala et al., 2014).....	10
Figura 4: Esquema representando los procesos de oxidación de compuestos orgánicos propuesto por Comninellis (<i>Martínez-Huitle et al., 2006</i>).	11
Figura 5: La pila de Daniell o celda de Daniell.	12
Figura 6: Tipos de convenciones de la voltametría cíclica (Elgrishi et al., 2017).....	14
Figura 7: Voltamograma cíclico de una solución 6 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M de KNO_3 (Skoog et al., 2008).	14
Figura 8: Métodos de síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas (Valencia Barrón, 2013).....	15
Figura 9: Representación esquemática de la estructura cristalina tipo rutilo (Betrián, 2010).	17
Figura 10: Esquema para un tratamiento de oxidación directa.....	18
Figura 11: Cronopotenciograma correspondiente a la electroreducción de una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio en disolución acuosa (Baeza, 2010).....	20
Figura 12: Esquema de la celda electroquímica de tres de electrodos con conexión al potencióstato.	21
Figura 13: Esquema del proceso XPS o ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones (Douglas A. Skoog-sexta edición. 2007).	22

Figura 14: Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico (Douglas A. Skoog, 2007).	24
Figura 15: Partes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión.	25
Figura 16: Lentes de un microscopio electrónico de transmisión (fuente: servicios técnicos UA)	26
Figura 17: Aperturas de diferentes tamaños para seleccionar diferentes haces de electrones (fuente: servicios técnicos UA).	26
Figura 18: Patrón de difracción de una muestra X (fuente: servicios técnicos UA).	27
Figura 19: Tipos de patrón de difracción (fuente: Servicios Técnicos UA).	27
Figura 20: Rejillas de cobre o porta muestras TEM (fuente: servicios técnicos UA).	28
Figura 21: Diseño instrumental de un fotómetro de doble haz (Skoog et al., 2008).	30
Figura 22: El principio de utilidad de HPLC según Bentham.	31
Figura 23: Imágenes del pulido del CGE en forma de ocho sobre la alúmina.	40
Figura 24: Modificación del electrodo de glassy carbon con NPs de Ni y Pd (fuente: elaboración propia).	42
Figura 25: Prueba de DUMMY CELL realizado en el potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB antes de realizar cualquier prueba electroquímica.	42
Figura 26: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VC): A) Software Nova 2.1, B) Potenciostato/Galvanostato de marca AUTOLAB y C) Celda electroquímica de tres electrodos.	44
Figura 27: Equipo UV-Vis marca BIOBASE modelo BK-D580 de doble celda utilizado para la medición de absorbancias de la solución de PQT.	52
Figura 28: Equipo HPLC marca Agilent Technologies modelo 1200 series utilizado para la determinación de los posibles productos intermediarios de la oxidación anódica de PQT.	54

Figura 29: A) NPs sintetizadas de paladio, B) NPs de paladio y níquel en sus respectivos frascos.	55
Figura 30: Micrografías TEM de NiNPs a escalas diferentes. A) 200 nm, B) 20 nm, C) 100 nm y D) 0.1 μm	56
Figura 31: Micrografías TEM de PdNPs a diferentes escalas: A) 200 nm, B) 100 nm, C) 20 nm y D) 5nm.	58

Índice de esquemas

Esquema 1: Proceso de obtención de NPs de níquel y paladio.	36
Esquema 2: Diagrama de flujo de la síntesis química de nanopartículas por reducción con borohidruro de sodio.	37

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Lista de muestras para el análisis por HPLC.....	53
Tabla 2: Comparación de la concentración, absorbancia máxima y porcentaje de degradación del PQT en las tres electrólisis a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el CGE.....	72
Tabla 3: Medida de las concentraciones, absorbancias máximas y porcentaje de degradación del PQT a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.....	80
Tabla 4: Medida de las concentraciones, absorbancias máximas y porcentaje de degradación del PQT a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.....	91
Tabla 5: Datos extraídos de área de pico y concentración de la curva patrón mediante el HPLC	94
Tabla 6: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M1(Residuo de la electrólisis con el electrodo de CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC.	96
Tabla 7: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M2 (Residuo de la electrólisis con el electrodo de Ni/CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC	97
Tabla 8: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M3 (Residuo de la electrólisis con el electrodo de Pd/CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC	99
Tabla 9: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 1ª electrólisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos.....	102
Tabla 10: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 2ª electrólisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos.....	103

Tabla 11: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 3ª electrolisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos. 104

Tabla 12: Datos experimentales de la concentración y absorbancia del análisis mediante el equipo UV-Vis. 120

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE GRÁFICAS Y FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	xii
INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	3
OBJETIVOS	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO I	5
MARCO TEÓRICO	5
1.1 ANTECEDENTES	5
1.2 CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AGUA	7
1.2.1 Compuestos orgánicos tóxicos	7
1.2.2 Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio)	8
1.2.3 Modo de acción del Paraquat sobre las plantas	9
1.2.4 Mecanismo de oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos	10
1.3 CONCEPTOS BÁSICOS	12

1.3.1 Electroquímica.....	12
1.3.2 Caracterización electroquímica.....	13
1.3.3 Voltametría cíclica.....	13
1.3.4 Superficie electroquímicamente activa.....	15
1.3.5 Nanopartículas inorgánicas.....	15
1.3.6 Electrodo de óxidos metálicos.....	16
1.3.7 Oxidación anódica.....	17
1.3.8 Cronopotenciometría.....	18
1.3.9 Celda electroquímica de tres electrodos.....	20
1.4 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS...	21
1.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	21
Microscopía de transmisión de electrones (TEM).....	25
1.5 TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN	
ELECTROQUÍMICA DEL PARAQUAT	28
1.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.....	28
1.5.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	31
CAPITULO II	32
2. DISEÑO METODOLÓGICO.....	32
2.1 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	32
2.2 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	32
2.3 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	33
2.3.1 Equipos y materiales.....	33

2.3.2	Reactivos.....	33
2.4	OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y PALADIO....	35
2.4.1	Síntesis química de nanopartículas.....	35
2.5	CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS QUÍMICAMENTE	38
2.5.1	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	38
2.5.2	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	38
2.5.3	Caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo.....	38
2.6	DEGRADACIÓN ANÓDICA DEL HERBICIDA PARAQUAT (PQT)	44
2.6.1	Curva patrón de paraquat (PQT) con la técnica de UV-vis.	44
2.6.2	Resultados de la curva patrón de Paraquat.	47
2.6.3	Electrólisis (oxidación anódica) de la solución estándar de PQT 20 ppm en H ₂ SO ₄ 0.5 M.	49
2.6.4	Espectroscopia ultravioleta-visible.	52
2.7	ANÁLISIS CON LA TÉCNICA DE HPLC DE LAS SOLUCIONES RESIDUO DE PARAQUAT DESPUÉS DE LA ELECTRÓLISIS	53
2.7.1	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).	53
	CAPÍTULO III.....	55
3.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	55
3.1	RESULTADOS DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS.....	55
3.2	RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ..	56
3.2.1	Resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM).	56

3.2.2	Resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	60
3.2.3	Resultados de la voltametría cíclica de los electrodos modificados con nanopartículas.....	64
3.3	RESULTADOS DE LA ELECTRÓLISIS DE PARAQUAT POR OXIDACIÓN ANÓDICA	67
3.3.1	Electrólisis con el electrodo de CGE.....	67
3.3.2	Electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.....	73
3.3.3	Electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.	82
3.4	RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR HPLC DE LAS SOLUCIONES RESIDUO DE CADA UNA DE LAS ELECTRÓLISIS DE PQT CON LOS DIFERENTES ELECTRODOS.	93
3.4.1	Curva de calibración graficada (concentración vs área) del Paraquat por HPLC.....	94
3.4.2	Análisis de PQT en la solución residuo de la electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.	97
3.4.3	Análisis de PQT en la solución residuo de la electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.....	99
3.5	ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DEGRADACIÓN DE PQT CON LOS DIFERENTES ELECTRODOS EN LAS TRES ELECTRÓLISIS.....	102
3.6	ESTUDIO COMPARATIVO PARA VER LA PRECISIÓN Y EXACTITUD ENTRE LAS TÉCNICAS DE UV-VIS Y HPLC	106
	CONCLUSIONES.....	108
	SUGERENCIAS.....	110

BIBLIOGRAFÍA.....	111
ANEXOS.....	116

INTRODUCCIÓN

El agua es una sustancia básica e indispensable para la vida, es así que este recurso es utilizado a diario para satisfacer las necesidades en diferentes ámbitos. El control y reducción de los contaminantes en este recurso es uno de los desafíos de los científicos debido al alto riesgo para la salud del ser humano, los animales y nuestro ecosistema (Alza-Camacho, García-Colmenares, & Chaparro-Acuña, 2016).

Debido a la importancia de la calidad del agua, surge la necesidad de desarrollar nuevos métodos y tecnologías de purificación de aguas que coadyuven a las existentes (oxidación térmica, cloración, etc.). Sobre todo, en la degradación y remoción de compuestos orgánicos tóxicos como los herbicidas y sus productos intermediarios que son utilizados en las actividades agrícolas. La acumulación de estos contaminantes en los ríos y otras fuentes puede matar peces o acumularse en sus tejidos, poniendo en peligro la salud de los consumidores (Rojas, 2018).

El Paraquat (PQT), dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio y también conocido como viológeno de metilo, es un herbicida de acción rápida, de contacto sistémico más tóxico y ampliamente utilizado en el mundo. Aunque está prohibido por la Unión Europea, todavía se usa en países en desarrollo. Como herbicida de contacto no selectivo, el PQT ha estado disponible para los agricultores durante más de 40 años y está presente como un contaminante ambiental tanto en el suelo como en las aguas superficiales. La presencia de PQT representa una amenaza para la salud humana porque incluso a dosis muy bajas, este herbicida puede atravesar algunos pasos en una planta de tratamiento de agua y llegar a los sistemas de distribución de agua (Cartaxo, Borges, Pereira, & Mendonça, 2015).

Uno de los tratamientos más adecuados que se puede realizar a un efluente que contiene contaminantes de elevada toxicidad es la oxidación anódica (AO) directa, para lo cual existen dos opciones, una para la degradación completa de los contaminantes orgánicos a CO₂ y H₂O (la llamada *incineración* o *combustión electroquímica*) o para su transformación (*conversión*

electroquímica) en otros residuos orgánicos menos tóxicos, como por ejemplo, la transformación de compuestos aromáticos en ácidos carboxílicos, a los que se puede realizar tratamientos biológicos (Betrián, 2010).

En los últimos años las NPs metálicas han atraído un interés considerable debido a sus propiedades fisicoquímicas intrigantes, entre todas las NPs las de plata son las más comerciales y están en un 55,4% en el mercado chino para el uso en productos antibacteriales. Las NPs de plata fueron sintetizadas químicamente usando como agente reductor el borohidruro de sodio o también llamado tetrahidrobórato de sodio y citrato trisódico como agente dispersante (Agnihotri, Mukherji, & Mukherji, 2014).

Estudios reportados sobre la síntesis de PdNPs y NiNPs informan que el tamaño de las partículas fue controlado en el rango de 5-200 nm sintetizados con NaBH_4 como agente reductor. Estas NPs se caracterizaron con técnicas de TEM y VC para ser empleadas como microelectrónicos, bio-sensores, en catálisis y celdas de combustible (El-Sharnouby, Boparai, Herrera, & O'Carroll, 2018).

El objetivo de esta investigación es la degradación anódica del PQT por electrólisis utilizando CGE (carbón vítreo) modificado con NiNPs y PdNPs sintetizadas químicamente con NaBH_4 como agente reductor.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Perú es un país en donde se desarrolla con amplitud la actividad agrícola, la región Cusco no es ajena a ella, debido a la alta producción de una variedad de productos en los diferentes niveles geográficos. Una de las preocupaciones más álgidas de los agricultores es la existencia de malas hierbas que atacan o se apoderen de los productos que trabajan (cereales, tubérculos, etc.). Es por eso que, el uso de herbicidas es fundamental y de gran ayuda para combatir estas malezas. Muchos de estos herbicidas tienen como compuesto activo el PQT y el uso descontrolado de éste y otros productos que son altamente tóxicos que perjudican al hombre, flora y fauna. Para lo cual es necesario contar con estudios para poder degradar este tipo de contaminantes haciendo uso de los procesos de oxidación avanzada, la AO es uno de estos procesos, el cual planteamos aplicar en la degradación del herbicida PQT utilizando electrodos de carbón vítreo modificados con nanopartículas de níquel y paladio.

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

En los últimos años la contaminación del agua por compuestos orgánicos tóxicos ha crecido de manera considerable en el Cusco, Perú y el mundo. Para lo cual es necesario contar con estudios que contribuyan a la reducción y recuperación de ambientes contaminados mediante tratamientos rápidos, eficaces y económicos. Este trabajo de investigación permitirá aplicar métodos electroquímicos como la oxidación anódica en la degradación y eliminación de los compuestos orgánicos tóxicos presentes en el agua.

Además, en el presente trabajo de investigación se tomará énfasis en la preparación de electrodos de carbón vítreo modificado con nanopartículas de níquel y paladio sintetizadas químicamente, para usar en la degradación del herbicida PQT. Teniendo en cuenta que existen trabajos anteriores revisados en la bibliografía (Cartaxo et al., 2015; Dhaouadi & Adhoum, 2009).

OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar la degradación anódica del herbicida Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio) en solución estándar utilizando electrodos de carbón vítreo (CGE) modificados con nanopartículas de níquel y paladio.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de níquel y paladio a partir de sus sales (NiCl_2 , PdCl_2) con borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas con técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Modificar el electrodo de carbón vítreo con nanopartículas de níquel y paladio, para la caracterización electroquímica (voltametría cíclica).
- Realizar la degradación de PQT (solución estándar) por oxidación anódica con cada uno de los electrodos preparados.
- Comprobar la efectividad de oxidación del PQT (solución estándar) mediante la técnica de espectroscopía UV-Visible.
- Analizar la solución residual de la degradación anódica por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) para analizar los posibles productos intermediarios.

FORMULACIÓN DE HIPÓTESIS

La degradación por oxidación anódica del herbicida Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio) en solución estándar, es posible con técnicas electroquímicas utilizando electrodos (ánodos) de carbón vítreo modificados con nanopartículas de níquel y paladio sintetizados químicamente.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

Existen diferentes métodos químicos para la degradación de los contaminantes emergentes como: “procesos de oxidación avanzada (AOP)” y “oxidación electroquímica”. En este último se trabajó con el herbicida PQT utilizando electrodos de Pt y Co_2FeO_4 granulados en soluciones acuosas a temperatura ambiente. La electrólisis se llevó a cabo mediante una corriente constante y se controló mediante UV-Vis midiendo las absorbancias. Estas electrólisis se hicieron a diferentes tiempos y diferente par de electrodos (Pt vs Co_2FeO_4) y (Pt vs acero) obteniendo así diferentes resultados en la oxidación del PQT. Según este trabajo los principales productos de la oxidación intermedia fueron derivados de monopiridona y dipiridona respectivamente (Cartaxo et al., 2015).

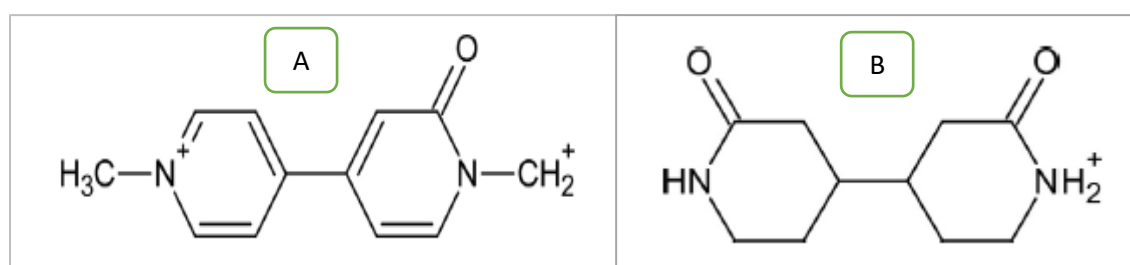


Figura 1: Derivados del Paraquat. A) monopiridona con el par de (Pt vs Co_2FeO_4); B) dipiridona con el par de (Pt vs acero) (Cartaxo et al., 2015)

También hay trabajos (Danaee, Jafarian, Forouzandeh, Gobal, & Mahjani, 2008; Dhaouadi & Adhoum, 2009), donde se aplicaron varios procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOP) que incluyen métodos de oxidación anódica (AO), electro Fenton (EF) y fotoelectro Fenton (PEF) para estudiar la degradación del PQT (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio), un herbicida altamente tóxico y ampliamente usado. El proceso de oxidación se realizó en solución ácida acuosa a pH 3 y el control del proceso se realizó mediante la técnica de demanda

química de oxígeno (Cartaxo et al., 2015). Los resultados indican que el proceso de AO y tratamiento clásico Fenton (CFT) fueron los métodos menos eficientes, produciendo menos de 64% y 51% de reducción de DQO respectivamente. El CFT exhibió la velocidad de eliminación inicial más rápida, debido a la generación rápida del OH^- durante los primeros minutos de tratamiento. Por otro lado, PEF y EF mostraron los tratamientos más eficientes (produciendo un 97% y 94% de descomposición de DQO, respectivamente), con el PEF siendo un poco más eficiente debido al efecto adicional de la irradiación UV. Se formaron tres productos aromáticos intermedios en la degradación y posteriormente se degradaron, aunque no siempre completamente, dando lugar a ácidos carboxílicos de cadena corta (oxálico, fórmico, acético y succínico) e iones nitrato. Finalmente se concluyó que solo el PEF y el EF son procesos de degradación suficientemente poderosos y efectivos para el herbicida PQT (Dhaouadi & Adhoum, 2009).

En la Universidad Nacional de Ingeniería en Lima en 2013, Lázaro Rubio fabricó electrodos de SnO_2 sin dopar y dopados con Sb, Ru y Ti. Los cuales fueron preparados mediante impregnación, síntesis y tratamiento térmico empleando la técnica de precursor polimérico (Pechini). Estos fueron comparados con electrodos obtenidos a partir de la descomposición térmica de una disolución precursora (Lázaro Rubio & Gómez, 2013). Las caracterizaciones de dichos electrodos se realizaron mediante la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y voltametría cíclica (VC); su estabilidad electroquímica fue realizada y evaluada mediante cronopotenciometría (Lázaro Rubio & Gómez, 2013).

Pinkas et al (2019), sintetizaron nanopartículas de plata y níquel. Este último es de gran interés debido a que tiene importantes aplicaciones que van desde catalizadores y electrocatalizadores hasta sensores magnéticos y dispositivos de almacenamiento de datos. (Pinkas et al., 2019) menciona que la síntesis de estas nanopartículas se puede realizar por métodos físicos y químicos tales como la reducción de sales metálicas con borohidruro de

sodio, radiolisis, molienda mecánica, descomposición térmica, plasma por arco anódico, entre otros.

Para la caracterización de las NPs se utilizan diferentes técnicas como la XPS tal como usaron en este trabajo (Prieto et al., 2012). La estructura química de las NPs de plata, níquel y plata-níquel bimetálicas (NPs de Ag, Ni y AgNi), con tamaños ≤ 35 nm, obtenidas mediante el método de crecimiento, fueron estudiados mediante un análisis comparativo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) que nos da información de los niveles centrales de Ag 3d, Ni 2p y O1s en combinación con difracción de rayos X y espectroscopía de absorción óptica en el rango visible. El análisis de XPS indica que las superficies de las NPs de Ag no están oxidadas, mientras que las NPs de Ni están claramente oxidadas a óxido e hidróxido de níquel. Las absorbancias a 384 y 600 nm en el espectro óptico de Ni son consistentes con la presencia de níquel en estado oxidado; sin embargo, la presencia de señal de Ni 2p metálico en el espectro de XPS de Ni indica que todavía está presente un núcleo de níquel metálico. En el caso de las NPs de AgNi bimetálicas, los resultados de XPS son consistentes con la presencia de un núcleo de plata metálico rodeado por una capa de NiO + Ni(OH)₂ (Prieto et al., 2012).

1.2 CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AGUA.

1.2.1 Compuestos orgánicos tóxicos.

Actualmente existe gran interés en la oxidación de los contaminantes emergentes, ya que provienen de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente causa problemas en el mismo y representa un riesgo para la salud (Gil, Soto, Usma, & Gutiérrez, 2012). Uno de los grupos de contaminantes emergentes son los compuestos orgánicos tóxicos, que son componentes principales de muchos productos como detergentes, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, edulcorantes y pesticidas. Dentro de este último tenemos una variedad de productos como herbicidas, insecticidas, plaguicidas, bactericidas, etc. Los cuales son también considerados como contaminantes debido a que generan un

desequilibrio en el ambiente debido a su origen sintético. La persistencia en el medio acuático se debe a sus propiedades químicas como: solubilidad, volatilidad, absorción, biodegradación, polaridad y estabilidad. En el Perú todas estas sustancias están legisladas mediante el decreto supremo N° 004-2017-MINAM del estado peruano el cual aprueba estándares de calidad ambiental (ECA) para agua y establecen disposiciones complementarias (MINAM, 2017).

1.2.2 Paraquat (dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio).

El Paraquat ($C_{12}H_{14}N_2Cl_2$) es denominado según la IUPAC como dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, también conocido como metilo hidrato de dicloruro de viológeno (MV)(Trovó, Gomes Junior, Machado, Borges Neto, & Silva, 2013). El paraquat (PQT) es un compuesto activo fundamental en los herbicidas más tóxicos y ampliamente utilizados en los países en desarrollo como los de nuestro continente. Es un herbicida de contacto, no selectivo y de acción rápida; el PQT ha estado disponible para los agricultores durante más de 40 años y está presente como un contaminante ambiental tanto en el suelo como en aguas superficiales. Representa una amenaza para la salud de los humanos, porque incluso en dosis muy bajas este herbicida puede superar algunos procesos en las plantas de tratamiento de agua y llegar a sistemas de distribución de agua.

En el Cusco se encontró una herbicida llamada GRAMOXONE super el cual tiene como compuesto activo el PQT. Además, se ofrecen otros tipos de herbicidas que están formuladas a base del glifosato que es otro compuesto orgánico muy tóxico. Según la información brindada por las Agro veterinarias en la calle Tres Cruces de la ciudad del Cusco, las herbicidas a base de PQT se utilizan para combatir las malas hierbas sistémicamente (elimina desde la raíz a cualquier mala hierba).

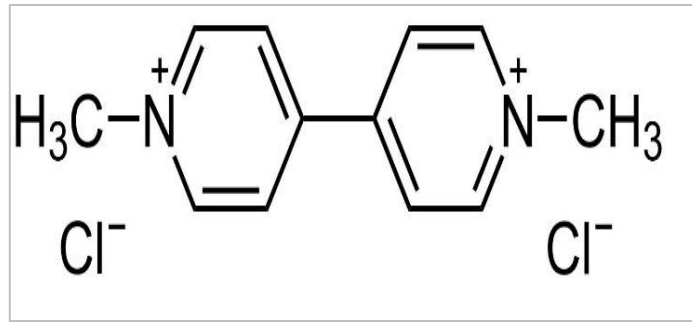


Figura 2:Estructura Química del Paraquat (*Florêncio et al., 2004*)

1.2.3 Modo de acción del Paraquat sobre las plantas

La toxicidad del PQT se debe principalmente a su ciclo redox, donde hay la producción de aniones superóxido en los organismos, lo que conduce a un desequilibrio al proceso redox de la célula de las plantas provocando la oxidación, daño y muerte celular en las plantas. El herbicida interfiere en el proceso de fotosíntesis de transferencia de electrones intracelulares a través de la inhibición del fosfato de dinucleótido de nicotinamida y adenina oxidada (NADP) reducción a fosfato de dinucleótido de nicotinamida y adenina reducido (NADPH), en cambio el ion PQT^{2+} se reduce al radical monocatiónico PQT^{1+} que a su vez puede reaccionar espontáneamente con el oxígeno, formando superóxidos, estas especies reaccionan con las membranas de las células vegetales provocando peroxidación de lípidos y finalmente la muerte celular tal como se observa en la siguiente figura 3 (Blanco-Ayala, Andérica-Romero, & Pedraza-Chaverri, 2014).

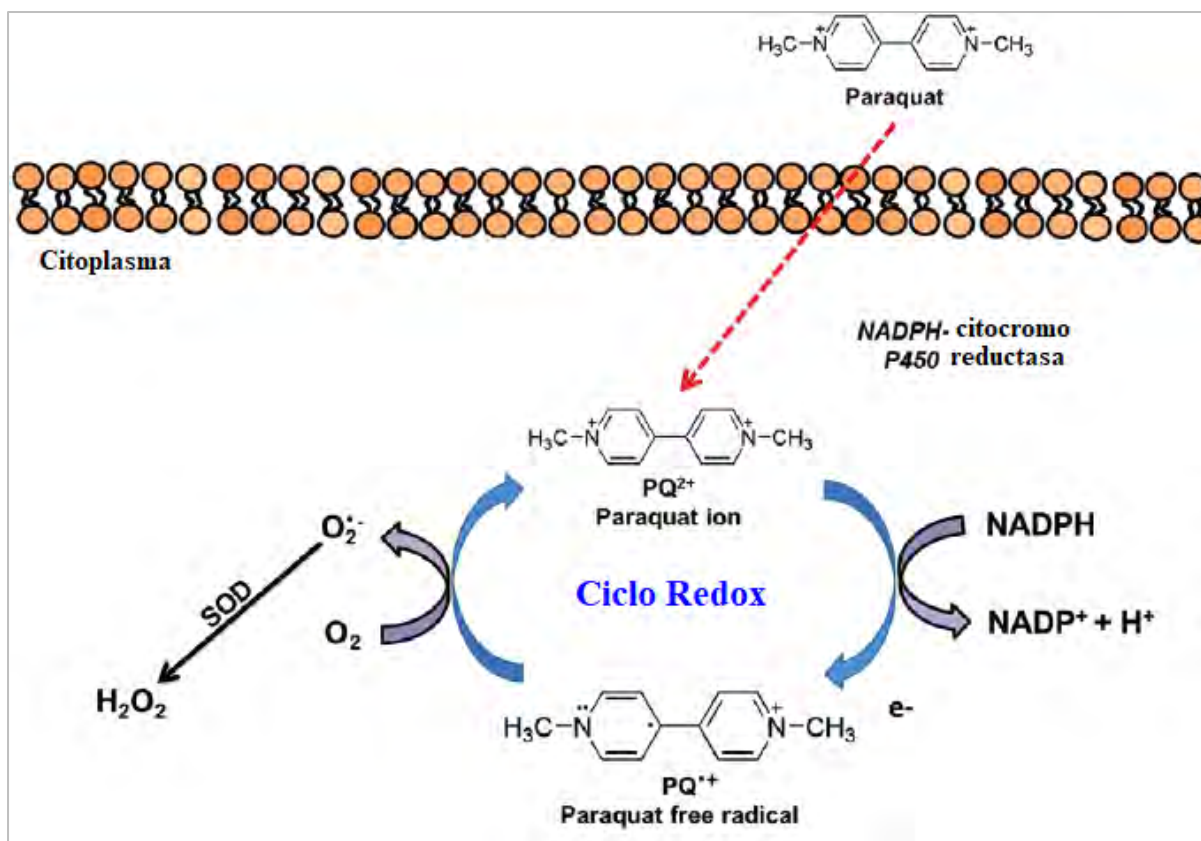


Figura 3: Ciclo redox del Paraquat en la interacción en la membrana celular de una planta (Blanco-Ayala et al., 2014).

1.2.4 Mecanismo de oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos.

El tratamiento electroquímico del agua se subdivide en dos categorías: 1) oxidación anódica directa y 2) oxidación indirecta usando oxidantes formados anódicamente como: cloro, hipoclorito, peróxido, ozono, reactivos de Fenton y peroxidisulfato (Bes, Silva, & Bengoa, 2018). Cominellis propuso un esquema en donde da a conocer la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de acuerdo al tipo de material anódico. Este esquema explica claramente el mecanismo y se clasifica en dos tipos de materiales anódicos como “activos” y “no activos”. Los “activos” tienen propiedades catalíticas adsorbiendo los reactivos y/o productos en su superficie, mientras que los electrodos “no activos” no interactúan con los reactivos en su superficie (Martínez-Huitl, Hernandez, Ferro, Quiroz-Alfaro, & De Battisti, 2006).

En el esquema (figura 4) presentado por Comninellis, a, b, c y d representan a los procesos de oxidación de los compuestos en el electrodo denominado “activos” y (a, e, f) representan el proceso de oxidación de compuestos orgánicos en los electrodos “no activos”. Y se explica de la siguiente manera: a) formación de iones oxhidrilo por la ruptura de las moléculas de agua, b) formación de óxidos metálicos superior, c) oxidación parcial de los compuestos orgánicos, d) evolución de oxígeno a través de la descomposición química del oxido metálico superior, e) combustión de los compuestos orgánicos a través de los radicales hidroxilos, f) evolución del oxígeno por la oxidación electroquímica de los radicales hidroxilos (Martínez-Huitile et al., 2006). Como R representa a los compuestos orgánicos, entonces la oxidación anódica de PQT se desarrolla en los procesos c y e como observamos en la figura 4. En el proceso (c) hay una degradación parcial, mientras que en el proceso (e) hay una degradación total (mineralización completa de los compuestos orgánicos).

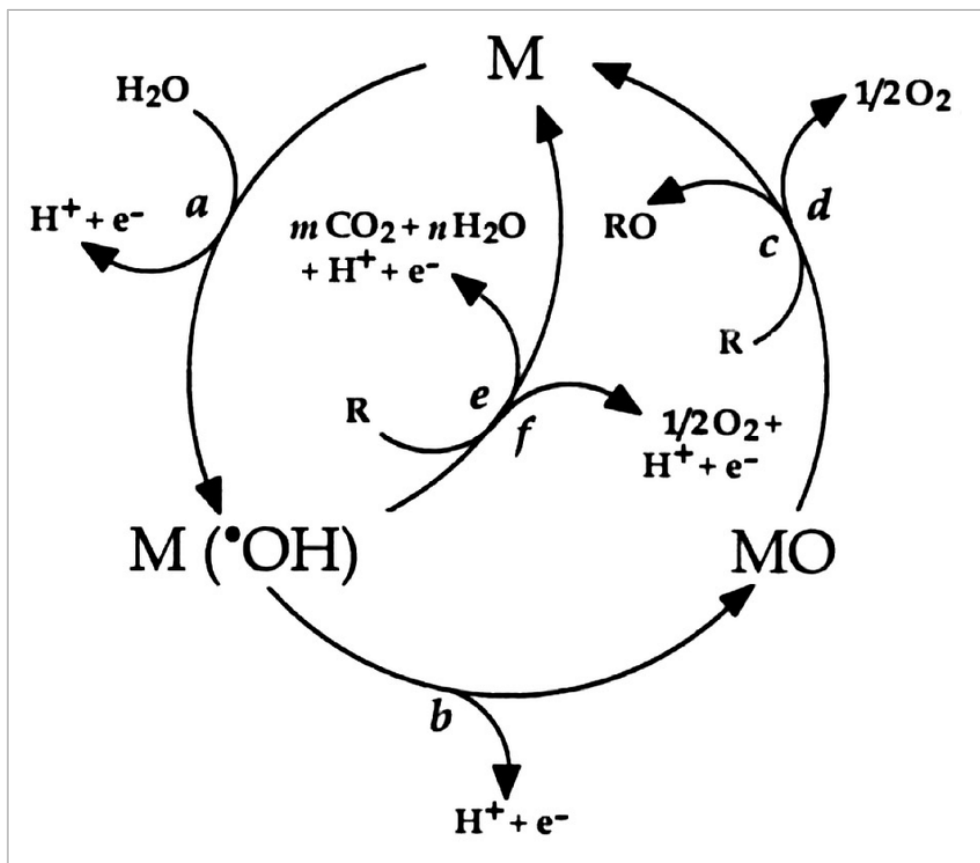


Figura 4: Esquema representando los procesos de oxidación de compuestos orgánicos propuesto por Comninellis (Martínez-Huitile et al., 2006).

1.3 CONCEPTOS BÁSICOS

1.3.1 Electroquímica.

La electroquímica es la rama de la química relacionada con la interrelación de los efectos eléctricos y químicos (Allen & Larry, 2001). Gran parte de este campo se ocupa del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por reacciones químicas (Allen & Larry, 2001). El campo de la electroquímica abarca una gran variedad de diferentes fenómenos (por ejemplo, electroforesis y corrosión), dispositivos (pantallas electrocrómicas, sensores electro analíticos, baterías y pilas de combustible) y tecnologías (la galvanoplastia de metales y la producción a gran escala de aluminio y cloro). Los principios básicos de la electroquímica, se aplican a todos estos fenómenos, el énfasis principal en este trabajo de tesis, es la aplicación de métodos electroquímicos para la oxidación de compuestos orgánicos tóxicos como es el PQT (Allen & Larry, 2001).

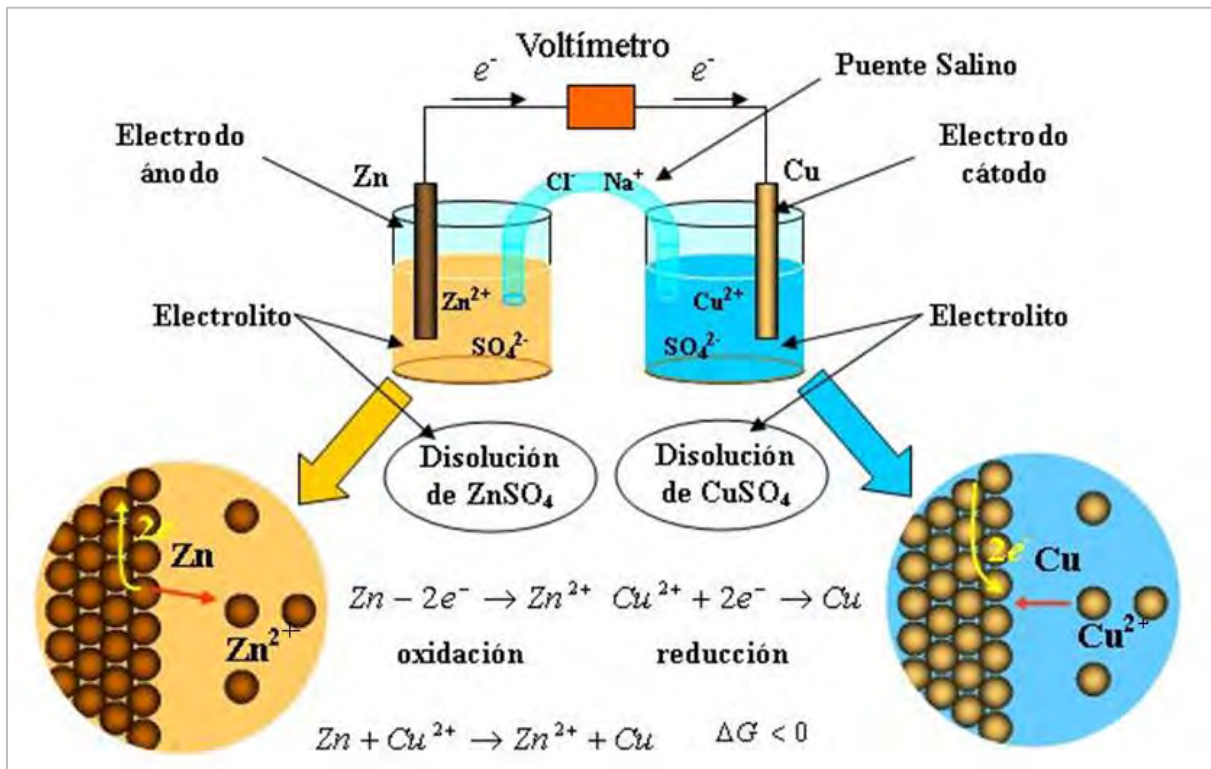


Figura 5: La pila de Daniell o celda de Daniell.

La figura 5 nos muestra a una celda galvánica con los pares Cu (II)/Cu⁰ y Zn (II)/Zn⁰. Al cual se le denomina la pila de Daniell, en esta celda se muestra la reacción redox que tiene lugar en cada una de las semiceldas cuando se ponen en contacto directo oxidante y reductor de ambos pares. Además, se observa la oxidación de zinc y la reducción de cobre conectados al puente salino que contiene solución NaCl saturado. En todos los casos, el potenciómetro mide el potencial del dispositivo montado (Milla González, 2013).

1.3.2 Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica se realiza por varias técnicas que nos permite ver la estabilidad, selectividad y actividad electrocatalítica de los metales, óxidos metálicos. Estas técnicas electroquímicas se utilizan principalmente por sus propiedades del material que están determinadas por la composición y naturaleza de los componentes activos en la capa de óxidos, así como por el área superficial activa, los cuales dependen mucho del proceso de preparación (Betrián, 2010). La caracterización electroquímica se puede referir a varias técnicas, una de ellas es la voltametría cíclica el cual será utilizada en la caracterización de NiNPs y PdNPs.

1.3.3 Voltametría cíclica.

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica poderosa comúnmente empleada para entender los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares. La VC también es invaluable para estudiar reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones como la catálisis. Es así que el eje X representa el potencial aplicado (E) que es impuesta al sistema, mientras que el eje Y representa la corriente resultante (I) que es la respuesta que ofrece el sistema (Elgrishi et al., 2017). Se utilizan comúnmente dos convenciones para informar datos de VC, la convención de EE. UU y la convención IUPAC que se muestran en la figura 6. En las dos se observa una flecha que indica la dirección en la que se escaneó el potencial para registrar los datos. Además, la flecha indica el comienzo y la

dirección de barrido del primer segmento (o "exploración hacia adelante"), y el título indica las condiciones del experimento (Elgrishi et al., 2017).

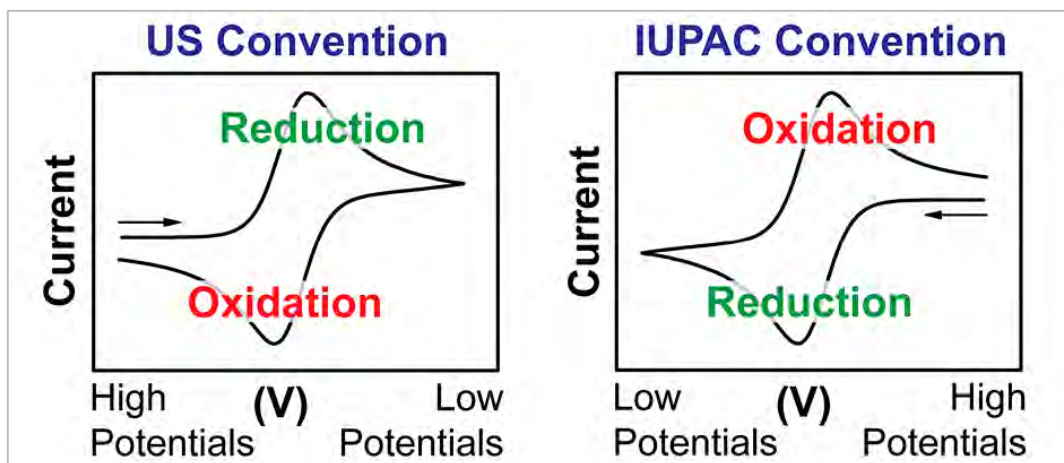


Figura 6: Tipos de convenciones de la voltametría cíclica (Elgrishi et al., 2017).

Mientras que en la figura 7 se observa la respuesta de la corriente de la solución de 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1 M de KNO_3 , donde el electrodo de trabajo es platino pulido y el de referencia es de calomel saturado (ECS). Las variables más importantes que se deben tener cuenta en un voltamograma cíclico se muestran en la figura 7 en donde el potencial catódico es el pico E_{pc} , el potencial anódico pico E_{pa} , la corriente catódica pico i_{pc} , y la corriente anódica pico i_{pa} (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

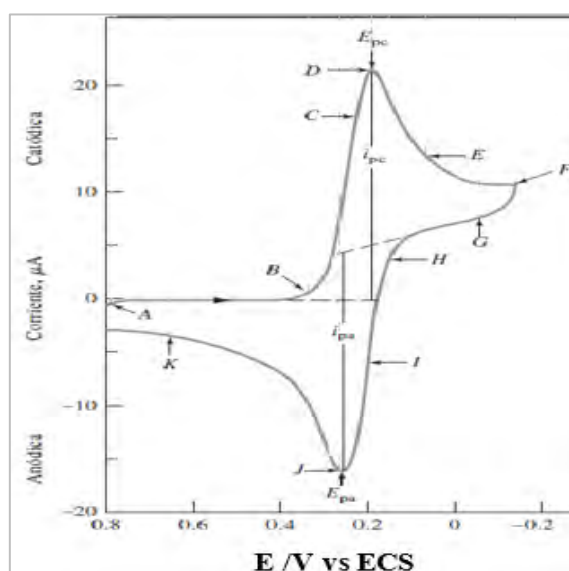


Figura 7: Voltamograma cíclico de una solución 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ en 1 M de KNO_3 (Skoog et al., 2008).

1.3.4 Superficie electroquímicamente activa

Se refiere al área del electrodo de trabajo el cual está en contacto con la solución electrolito, donde hay ese intercambio de carga (en este caso carga de origen capacitivo). De esta forma esa corriente que se transfiere al electrodo es conducida al potenciostato/galvanostato y luego es graficado *Potencial (V) vs Intensidad de Corriente (A)* por el software disponibles para cada equipo de diferentes marcas, lo que nos representara la VC característica del electrodo utilizado (Binniger, Fabbri, Kötzt, & Schmidt, 2013).

1.3.5 Nanopartículas inorgánicas.

Los objetivos centrales de la nanociencia son construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nano dispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las NPs inorgánicas son particularmente muy atractivas como piezas de construcción para tales objetivos, esto es posible debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas. Además, estas partículas pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño y forma sin cambiar la composición del material. Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias de química húmeda, para la síntesis de NPs de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, incluyendo oro, plata, y otros metales semiconductores (Corzo Lucioni, 2012).

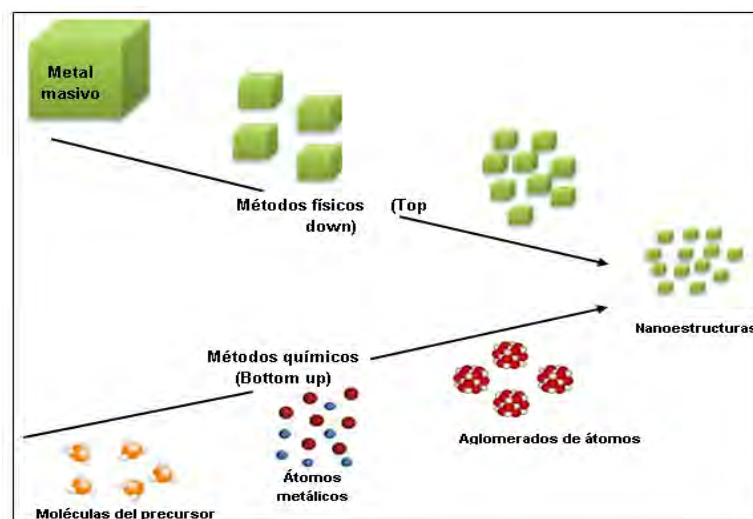


Figura 8: Métodos de síntesis generales para la obtención de nanoestructuras metálicas (Valencia Barrón, 2013).

Otro aspecto fundamental de la síntesis de las NPs es su estabilidad, de tal manera que pueda mantener su tamaño y forma en función del tiempo. Los métodos de síntesis de NPs se muestran en la figura 8, básicamente suelen ser métodos Físicos (Top down) y Químicos (Bottom up). La primera consiste en la división de sólidos másicos en proporciones más pequeñas mediante procesos como molienda, desgaste. La segunda consiste en la fabricación de NPs a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. La segunda síntesis es mucho más popular en la obtención de NPs. Además, las NPs pueden ser soportadas o no, a muchas NPs los soportes le dan estabilidad (Zanella, 2012).

1.3.6 Electrodo de óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos constituyen una familia de materiales que presentan numerosas aplicaciones tecnológicas en áreas de gran importancia, como los materiales cerámicos, la catálisis, los semiconductores, etc. Una de estas aplicaciones es la preparación de electrodos de óxidos metálicos, que normalmente se basan en el concepto de electrodo DSA (ánodo dimensionalmente estable). Esto se debe a la enorme versatilidad que ofrecen los óxidos metálicos a la hora de optimizar las propiedades electrocatalíticas, la estabilidad o el precio de los electrodos, mediante la elección adecuada de los diferentes componentes metálicos, así como la posibilidad de prepararlos y depositarlos sobre diferentes soportes por multitud de técnicas sencillas y económicas (Betrián, 2010).

Existe una gran variedad de técnicas para el desarrollo de óxidos conductores. Las propiedades de estos depósitos dependerán, fundamentalmente, de su estructura, morfología superficial y de la naturaleza de las sustancias empleadas; parámetros que están relacionados con la técnica que se utilice para la realización del depósito. Entre las más utilizadas tenemos: evaporación en vacío, bombardeo (sputtering), depósito químico en fase vapor (chemical vapour deposition), pulverización más pirólisis (spray pyrolysis), técnica de mojado (dip

coating), pintado (brushing), crecimiento químico (chemical solution growth), etc (Lázaro Rubio & Gómez, 2013).

En la figura 9 mostramos la estructura cristalina de un óxido metálico de tipo rutilo. Estos óxidos pueden ser de los diferentes metales como del bloque *p* (Sn, Pb, Ge, Te y Si) y como metales de transición de las series 3d, 4d y 5d (Ti, Cr, Mn, Nb, Ru, Ni, Pd y algunos más). La estructura apropiada de estos óxidos metálicos puede aumentar su conductividad, estabilidad y/o actividad catalítica (Betrián, 2010).

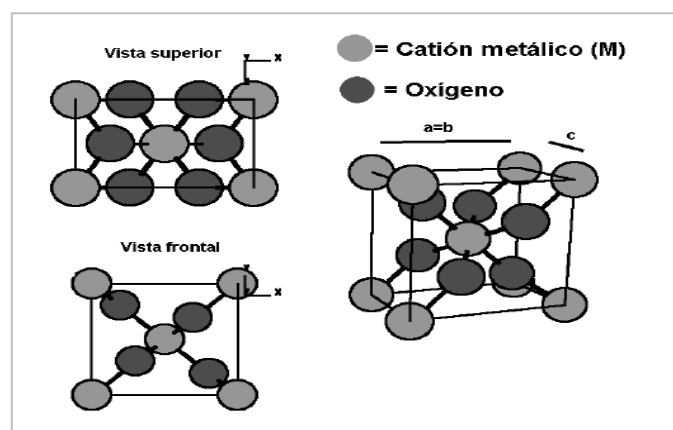


Figura 9: Representación esquemática de la estructura cristalina tipo rutilo (Betrián, 2010).

1.3.7 Oxidación anódica.

La oxidación anódica es uno de los procesos electroquímicos más estudiado hasta el momento, porque nos permite la oxidación de contaminantes en la superficie de un ánodo/electrocatalizador adecuado. El método también es llamado “combustión electroquímica” porque mineraliza completamente los contaminantes orgánicos en CO_2 y agua, ya sea por una suministración directa de un potencial positivo o por la formación de los radicales hidroxilos fisisorbidos que son electro generados de la descarga del agua en el ánodo (Alvarado Villar, 2017). Así como se observa en la figura 10.

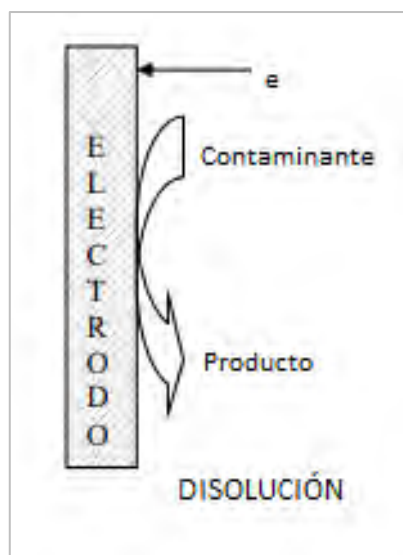
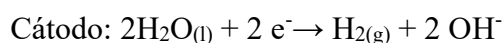
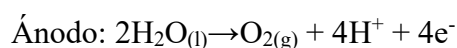


Figura 10: Esquema para un tratamiento de oxidación directa.

La oxidación electroquímica de todos los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) a partir de la oxidación del H₂O, pero en la práctica esta reacción de oxidación es muy lenta, consecuencia de las limitaciones cinéticas por consideraciones termodinámicas del ánodo. En todos estos procesos es fundamental contar con materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos orgánicos, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica y si es posible un bajo coste de producción (Betrián, 2010).



1.3.8 Cronopotenciometría.

Es una técnica electroquímica en donde la corriente es controlada y es constante, que pasa por dos electrodos (ánodo y cátodo), el potencial se convierte en una variable dependiente que es determinada en función del tiempo. Al mantener la corriente constante la electrólisis se efectúa a una velocidad constante y las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción

electroquímica comienzan a variar en la superficie del electrodo. Considerando la relación de Nernst para sistemas reversibles (Baeza, 2010).

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right) \quad \text{Ec (1)}$$

Donde:

E^0 es el potencial normal o estándar de la celda

E es el potencial aplicado

F es la constante de Faraday, $F = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$

T es la temperatura

n es el número de electrones transferidos

R es la constante de los gases

C_{ox} es la concentración del oxidante en la superficie del electrodo a un tiempo t

C_{red} es la concentración del reductor en la superficie del electrodo a un tiempo t

“Durante las mediciones de la cronopotenciometría, la concentración de la solución en la superficie de la membrana del compartimento del diluido decrece en el tiempo. Al aplicar corrientes mayores a la corriente límite, la concentración en la superficie de la membrana alcanzará el valor de cero donde habrá una variación de potencial brusco denominado “caída de potencial” luego de un intervalo de tiempo denominado tiempo de transición (T)” (Zuta & Pilco, 2018). La alimentación de una corriente constante durante la electrólisis también es análoga a una titulación potenciométrica en donde la solución titulante son los electrones (Baeza, 2010).

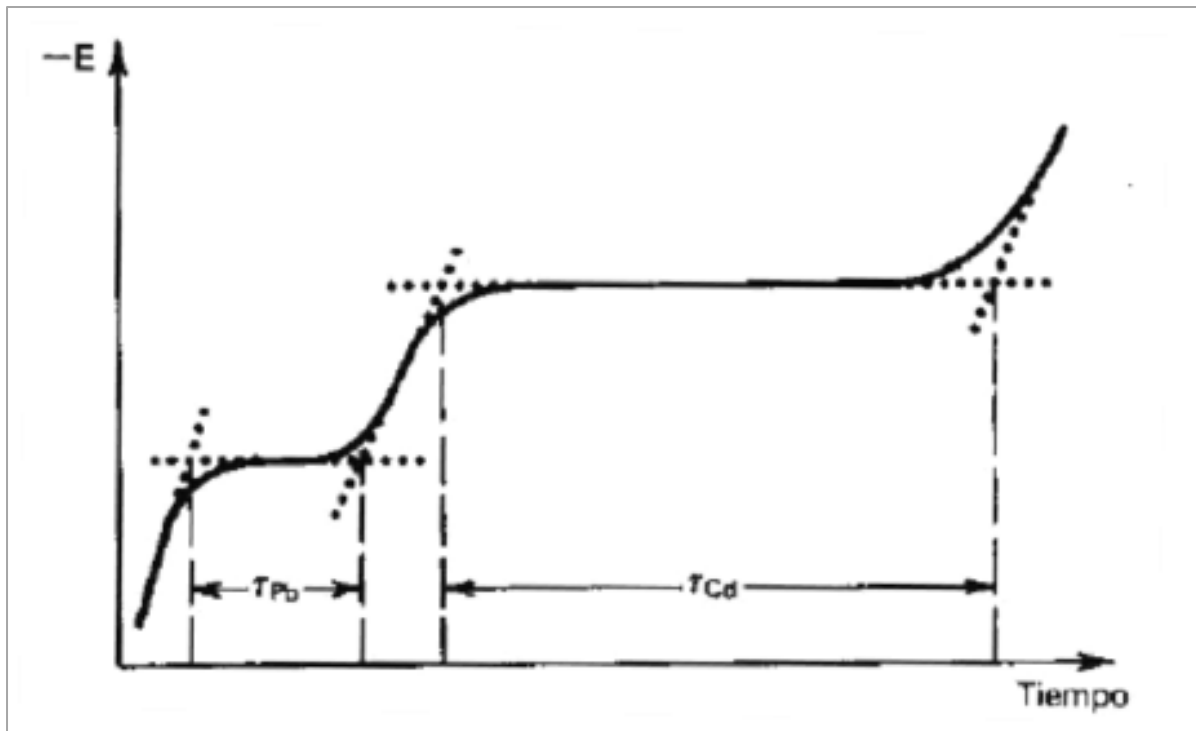


Figura 11: Cronopotenciograma correspondiente a la electroreducción de una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio en disolución acuosa (Baeza, 2010)

En la gráfica 11 podemos observar un ejemplo de la cronopotenciometría de la electroreducción de una mezcla de iguales concentraciones de plomo y cadmio en una disolución acuosa. En donde T_{Pb} es el tiempo de transición para el plomo a un potencial estable, mientras el T_{Cd} es el tiempo de transición para el cadmio a un potencial estable (Baeza, 2010).

1.3.9 Celda electroquímica de tres electrodos.

La celda electroquímica constituye el corazón de cualquier proceso electroquímico y su importancia es tal que la viabilidad industrial de un proceso depende del diseño de la celda (transporte de materia, distribución hidráulica, de corriente y potencial, geometría, eliminación de calor, conexión eléctrica, etc.) (Montilla, 2003). Además, podemos indicar que hay celdas electroquímicas con compartimiento (separado con una membrana iónica) y sin compartimiento.

Uno de estas celdas electroquímicas con más utilidad en la industria es la celda filtro-prensa. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizará una célula electroquímica fabricada en vidrio

pírex, sin separación de compartimientos, así como de la figura 12, que se compone de tres partes:

- Luggin: capilar que pone en contacto el electrodo de referencia con la disolución de trabajo.
- Pasador de gases: dispositivo que permite la desoxigenación de la disolución y la generación de una atmósfera inerte mediante el burbujeo de un gas inerte (N_2 o Ar).
- Cuerpo de la celda: es un recipiente de vidrio que contiene la disolución de trabajo, de diferentes formas, cantidad y tamaño de bocas de entrada.

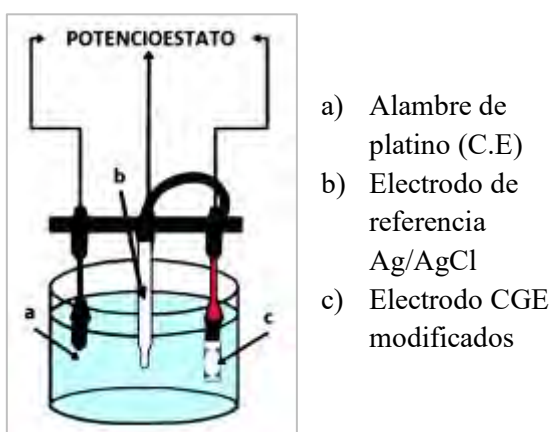


Figura 12: Esquema de la celda electroquímica de tres de electrodos con conexión al potencioestato.

1.4 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

1.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Existen tres tipos de espectroscopia de electrones para el estudio de las superficies y el más común se basa en la irradiación de la superficie de la muestra con radiación X de tipo monocromática, esta se llama *espectroscopia fotoelectrónica de rayos X*, (XPS, por sus siglas en ingles), también denominado espectroscopia de electrones para el análisis químico (ESCA) (Skoog et al., 2008). Este tipo de espectroscopia se ha aplicado bastante y con mucho éxito en análisis de muestras en estados gaseosas, sólidas y recientemente en estados líquidos.

La utilización de esta técnica fue introducida por el físico sueco K. Siegbahn (premio nobel en física en 1981), quien lo denominó así, debido a que esta daba información relacionada con la composición atómica de la muestra, la estructura y el estado de oxidación de los compuestos estudiados (Skoog et al., 2008). En la figura 13 se muestra de cómo se desarrolla este proceso físico del XPS o ESCA.

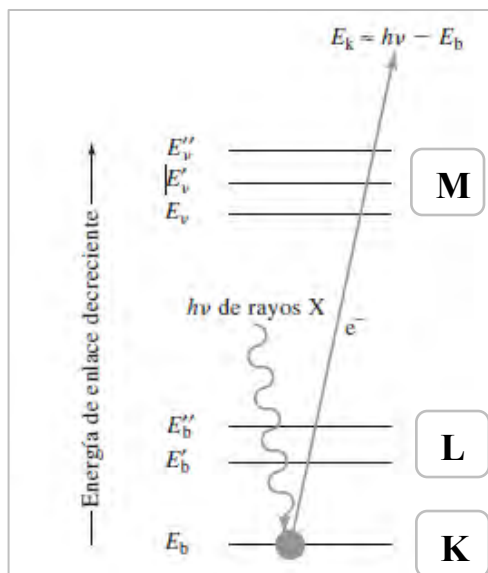
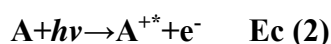


Figura 13: Esquema del proceso XPS o ESCA. El haz incidente está constituido por rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones (Douglas A. Skoog-sexta edición.2007).

Las tres líneas designadas con E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Mientras las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia (Skoog et al., 2008). Como se muestra en la figura 13, uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X con una energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón (e^-) de un orbital K de energía E_b . El proceso se puede representar mediante la siguiente ecuación 2.



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A (ver la ecuación 2). La energía cinética del

electrón emitido E_k se mide en un espectrómetro de electrones (Skoog et al., 2008). La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ec (3)}$$

En esta ecuación 3, w es la función de trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide. Existen varios métodos para determinar el valor de w . La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa (Feliu Jr; Skoog et al., 2008).

Instrumentación

Muchos de los espectrómetros de electrones se fabrican con componentes cuyas funciones son análogas a las que hay en los instrumentos espectroscópicos ópticos. En la figura 14 se muestran estas partes que tienen estos instrumentos: 1) una fuente, 2) un portamuestras, 3) un analizador (que tiene la misma función que un monocromador), 4) un detector y 5) un procesador de señales o un dispositivo de lectura (Skoog et al., 2008).

- 1) **Fuente:** Las fuentes de rayos X normalmente son tubos equipados con blanco de magnesio o aluminio que actúan como filtros.
- 2) **Portamuestras:** Las muestras sólidas se colocan en una posición fija lo más cerca posible de la fuente de electrones o de fotones y de la rendija de entrada del espectrómetro. Con el propósito de mantener la atenuación del haz de electrones, el comportamiento de muestras debe mantenerse al vacío, a una presión de 10^{-5} torr o incluso menor.
- 3) **Analizadores:** Este instrumento consta de la lente o lentes de recolección y el analizador de energía del electrón, el cual dispersa los electrones emitidos de acuerdo con su energía cinética. Por lo regular, el sistema de lentes facilita un ángulo amplio de recolección ($\sim 30^\circ$) para lograr una alta efectividad (Skoog et al., 2008).

- 4) **Transductores:** Los espectrómetros de electrones más modernos se basan en los multiplicadores de electrones de canal de estado sólido, que consisten en tubos de vidrio que han sido dopados o contaminados con plomo o vanadio.
- 5) **Sistemas de información:** Los instrumentos más modernos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X tienen casi todo controlado por un software instalado en una computadora. Por tanto, los cañones de electrones, los cañones de iones, válvulas, voltajes de las lentes, posición de la muestra y parámetros del analizador son seleccionadas por el ordenador. Además de esto incluyen determinador de picos, identificación de los mismos y medición de su intensidad (Skoog et al., 2008).

Por tanto, podemos indicar que esta técnica puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. Además, proporciona a menudo información estructural de gran utilidad (Skoog et al., 2008).

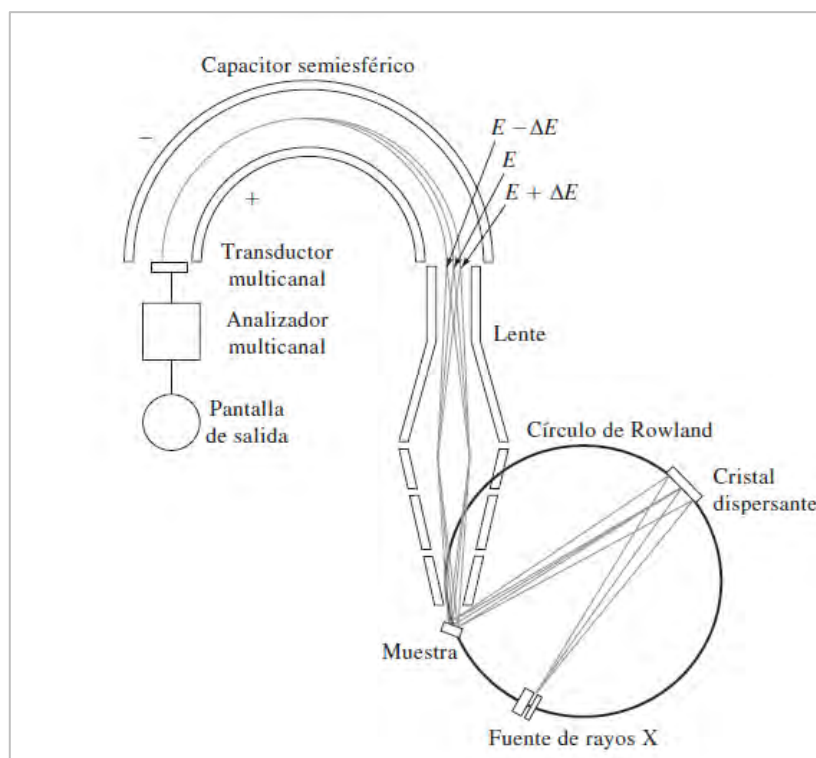


Figura 14: Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico (Douglas A. Skoog, 2007).

Microscopía de transmisión de electrones (TEM).

El TEM es una técnica de imagen, que proporciona información sobre la morfología y composición de la superficie de la muestra mediante un haz de electrones que se centra en un espécimen. Estos electrones son generados por una descarga termoiónica de una energía muy alta (100 a 200 KeV), que a continuación son acelerados por un campo eléctrico y concentrado por campos eléctricos y magnéticos en la muestra, la intensidad de los electrones de transmisión se detecta usando una película fotográfica o pantalla fluorescente (Betrián, 2010).

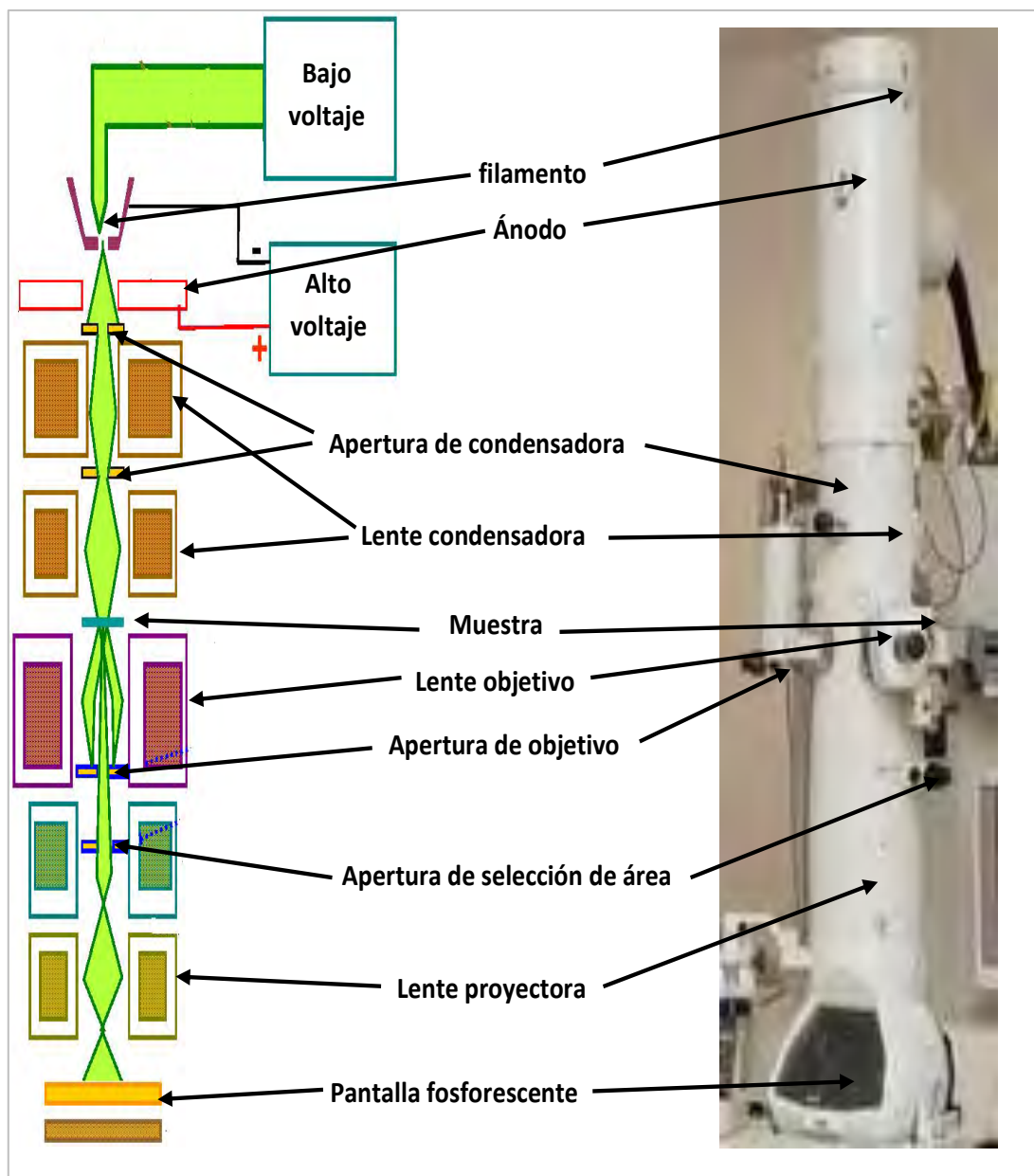


Figura 15: Partes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión.

Instrumentación

Lentes: Su posición en la columna es fija y son todas convergentes. Enfocan y aumentan cambiando la intensidad (voltaje) de la corriente que pasa a través de ellas, tal como se muestra en la siguiente figura 16 (Feliu Jr).



Figura 16: Lentes de un microscopio electrónico de transmisión (fuente: servicios técnicos UA)

Aperturas: Es un diafragma de entre 10 y 300 micras. Selecciona diferentes haces de electrones para formar la imagen, modificando así el contraste, o para formar el patrón de difracción. Algunas de las aperturas se muestran en la figura 17 (Feliu Jr).

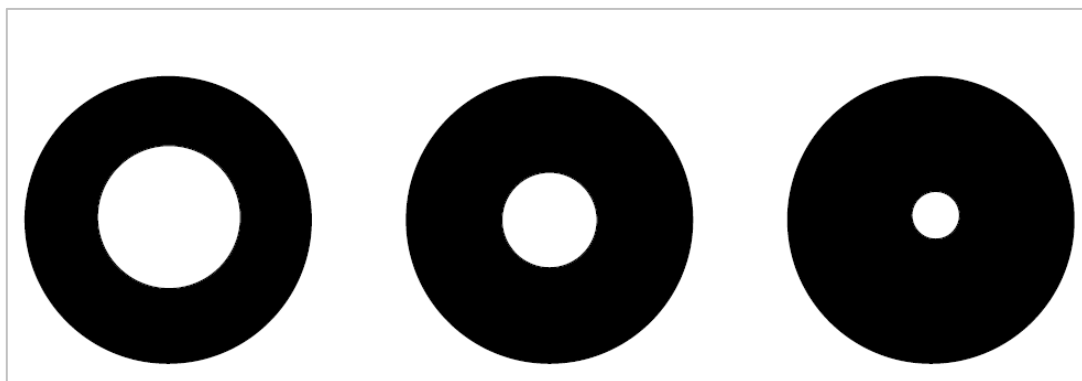


Figura 17: Aperturas de diferentes tamaños para seleccionar diferentes haces de electrones (fuente: servicios técnicos UA).

Formación de la imagen: La formación de las imágenes en el análisis con el TEM en dos campos uno en el campo claro y el otro en el campo oscuro. En el campo claro se forma la imagen usando el haz central y unos pocos haces difractados. En el campo oscuro la imagen

se forma usando uno de los haces dispersados. La formación de la imagen depende mucho del contraste, la cual surge debido a la dispersión del haz incidente por la muestra

Patrón de difracción: Proporciona información de la estructura cristalina de la muestra.

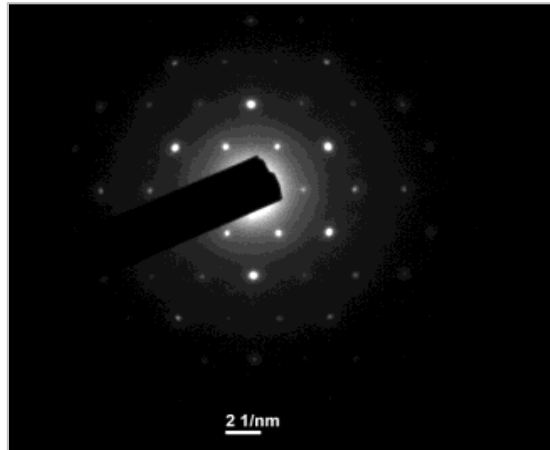


Figura 18: Patrón de difracción de una muestra X (fuente: servicios técnicos UA).

La distancia del haz central a cada uno de los puntos del patrón es inversamente proporcional al espaciado cristalino. Existen tres tipos de patrón de difracción como se observa en la figura 19, estos patrones son distintos según la naturaleza de las muestras que se analiza en el equipo TEM.

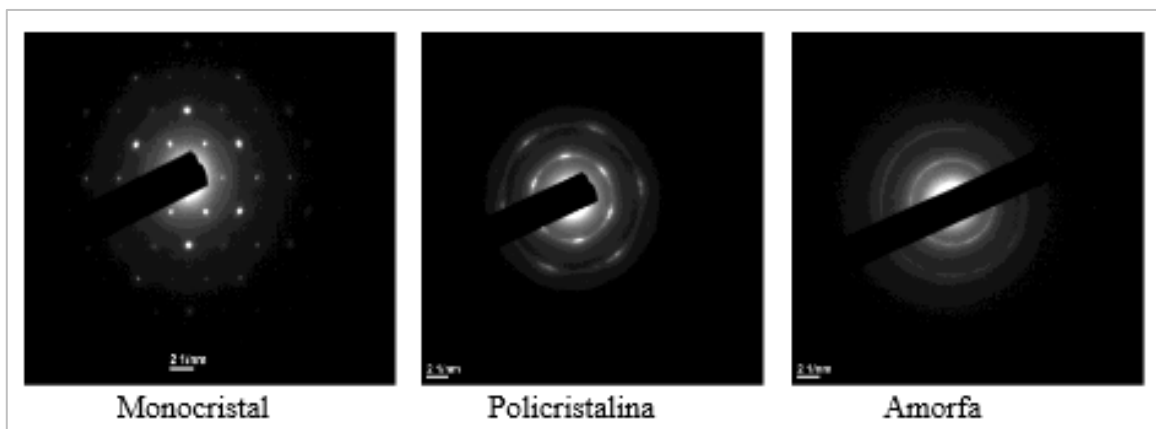


Figura 19: Tipos de patrón de difracción (fuente: Servicios Técnicos UA).

Preparación de la muestra

La muestra debe ser extremadamente fina < 150 nm de tamaño para lo cual se puede llevar a trituration con la ayuda de un mortero con pilón de ágata y luego ponerlo en suspensión en un solvente volátil (etanol absoluto), se toma una gota y se deposita sobre la rejilla de cobre con holey carbón. En la siguiente figura 20 se observa la rejilla de cobre y la rejilla de cobre con holey carbón.

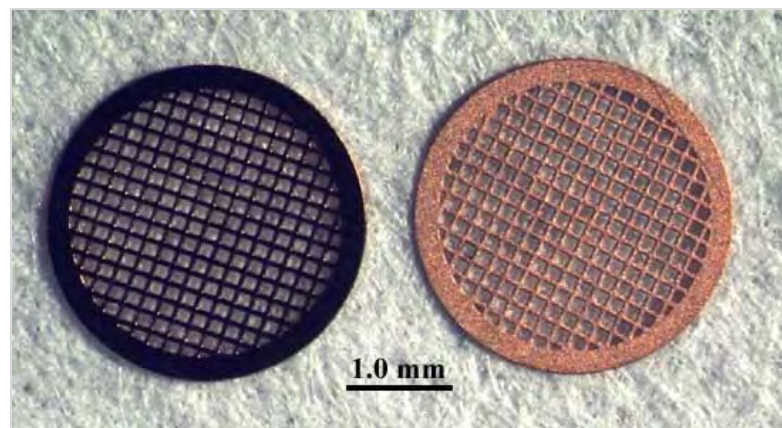


Figura 20: Rejillas de cobre o porta muestras TEM (fuente: servicios técnicos UA).

1.5 TÉCNICAS PARA EL ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL PARAQUAT

1.5.1 Espectroscopía ultravioleta-visible.

La espectroscopía por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de las soluciones que están en celdas transparentes llamadas cubetas que tienen una longitud de trayectoria de b en centímetros. La radiación UV-Vis es capaz de producir transiciones en los niveles energéticos de los electrones de valencia de átomos y moléculas (espectroscopía atómica o molecular). En el caso de la espectroscopía UV-Vis molecular, la absorción de la radiación electromagnética en el rango UV-Vis por parte de las moléculas de una muestra puede utilizarse para la identificación de compuestos, así como para el análisis

cuantitativo de muestras mediante la aplicación de la Ley de Beer (Ec 4) y la comparación con patrones de concentración conocida (Betrián, 2010).

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Ec (4)}$$

Donde:

A es absorbancia experimental.

P_0 es la potencia de la radiación después de atravesar una celda que contiene el solvente.

P es la potencia después de atravesar una celda idéntica con la solución del analito.

ϵ es la absorptividad molar expresada en $\text{litro/mol} \cdot \text{cm}$.

C es la concentración expresada en moles/litro.

b es la longitud de camino óptico, se expresa en cm.

Es así que la interacción entre la radiación y las paredes del recipiente es inevitable, produciendo pérdidas de potencia de cada interfase como resultado de las reflexiones y la absorción. Estas pérdidas por reflexión son muy importantes y también pueden ser producidas por la heterogeneidad del solvente. Para recompensar estas pérdidas por reflexión se compara la potencia de haz de la solución absorbente (P) con el haz que pasa por la misma celda que contiene solo solvente (P_0) y luego determinar la absorbancia experimental mediante la ecuación 4 antes mencionada.

Instrumentación

Por lo general en estos tiempos encontramos equipos modernos que vienen de doble celda (figura 21), una celda para el solvente y la otra celda para la muestra. Para lo cual hay un divisor de haces que divide el haz de luz para las dos celdas antes mencionadas. En el laboratorio se cuenta con un equipo de estas características de Marca BIOBASE modelo BK-D850 con el cual trabajamos en esta tesis. Los instrumentos para medir la absorción de la radiación ultravioleta, visible y en los demás rangos de longitud de onda están compuestos por uno o más de los siguientes componentes: 1) fuentes, 2) selectores de longitud de onda, 3) recipientes de la muestra, 4) transductores de radiación y 5) procesadores de señal y dispositivos de lectura.

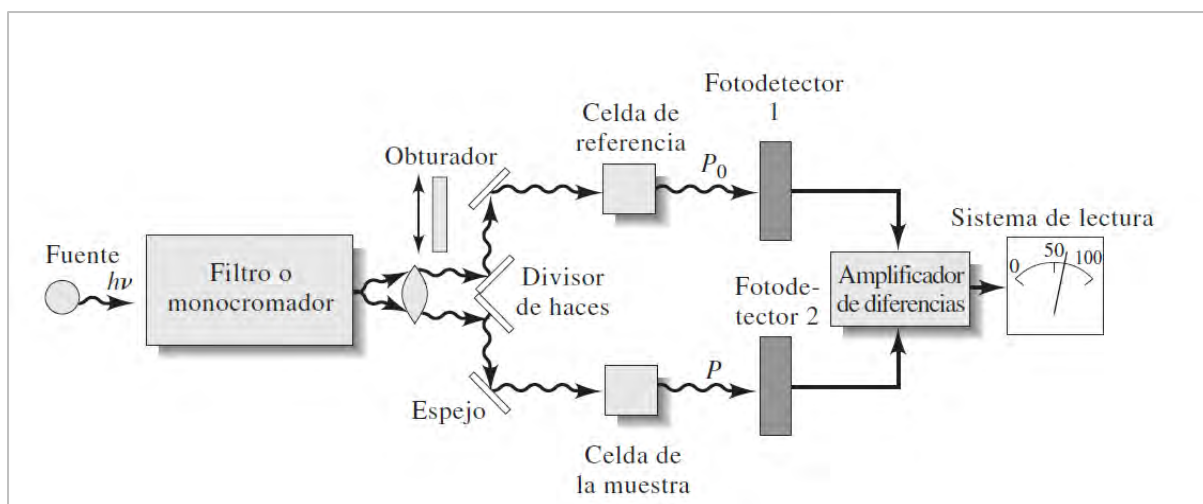


Figura 21: Diseño instrumental de un fotómetro de doble haz (Skoog et al., 2008).

- 1) **Fuente:** En la fuente podemos encontrar las lámparas de deuterio e hidrógeno que produce un espectro continuo en la región ultravioleta y son de bajo voltaje. El deuterio da una esfera algo más grande y brillante que el hidrógeno, lo que justifica su uso tan extendido.
- 2) **Monocromador:** Se le puede denominar también selector de longitud de onda, está formado principalmente por lentes o espejos que enfocan a una rendija la radiación y la separación de las longitudes de onda de la radiación policromática procedente de la fuente. Existen dos tipos de dispersores el prisma y la rejilla de difracción. Esta primera se utiliza satisfactoriamente en la región ultravioleta y visible, también se puede utilizar en la región infrarroja. En la región visible se puede utilizar prismas o lentes de vidrio, pero en el ultravioleta se utilizan de cuarzo o sílice fundido (Christian, 2009).
- 3) **Recipiente para la muestra:** Todos los elementos ópticos en un instrumento de absorción las celdas o cubetas en las que se colocan las muestras tienen que ser de material transparente que dejen pasar la radiación de la luz en la región espectral de interés. Normalmente las celdas de cuarzo se utilizan para la región ultravioleta y con longitudes de trayectoria (de paso) de 0.1 a 1 cm, por la propiedad de ser inalterado por el agua y la mayor parte de los disolventes (Skoog et al., 2008).

4) **Detectores:** Los detectores varían en función a la longitud de onda que se va a medir. En las regiones ultravioleta y visible es común el uso de un fototubo o fotocelda. Esto consiste de un cátodo fotoemisor y un ánodo, se aplican altos voltajes entre estos. Cuando un fotón entra por la ventana del tubo y llega al cátodo se emite un electrón que es atraído hacia el ánodo, haciendo que pase una corriente que se puede amplificar y medir. Esta respuesta del fotoemisor dependerá de la longitud de onda (Skoog et al., 2008).

1.5.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La cromatografía de alta eficiencia se encuadra dentro de la cromatografía de elución. En ésta, un líquido (fase móvil) circula en íntimo contacto con un sólido u otro líquido inmisible (fase estacionaria); al introducir una mezcla de sustancias (analito) en la corriente de la fase móvil, cada analito avanzará a lo largo del sistema con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases. El secreto de su éxito son las partículas pequeñas y uniformes que producen poca difusión arremolinante y su rápida transferencia de masa entre la fase estacionaria y la fase móvil. En donde tanto la fase móvil y la estacionaria son productos o reactivos de alta pureza (Gary, 2009).

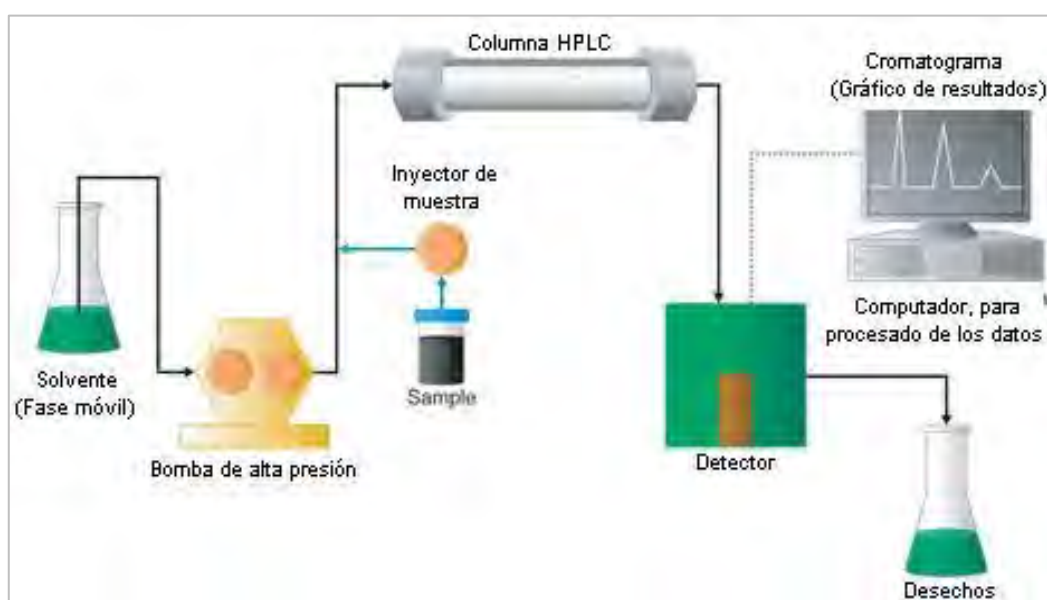


Figura 22: El principio de utilidad de HPLC según Bentham.

CAPITULO II

DISEÑO METODOLÓGICO

2.1 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Se plantea el presente proyecto exploratorio y ambiental, sabiendo que en la actualidad existen pocos estudios con métodos electroquímicos, para el tratamiento y eliminación de los residuos generados por el uso de los herbicidas en la región. Además, existen trabajos de investigación en otras universidades del mundo que nos motivan a desarrollar este trabajo.

2.2 DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

Diseño experimental.

En el presente trabajo se caracterizaron los electrodos de CGE, Ni/CGE y Pd/CGE mediante técnicas electroquímicas, espectroscópicas y microscópicas. Luego los electrodos fueron utilizados para la degradación de PQT mediante la oxidación anódica, dicha degradación fue monitoreada por técnicas como UV-Vis y los posibles productos intermediarios por la técnica de HPLC.

VARIABLES:

Dependientes

Degradación anódica del Paraquat

Independientes

Intensidad de corriente suministrada

Tiempo de electrólisis de la solución

Tipo de electrodo a utilizar.

Matriz de consistencia: (ver anexo N°. 1)

2.3 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

2.3.1 Equipos y materiales.

- Potenciostato/Galvanostato 128 N, marca AUTOLAB con software Nova 2.1.
- Baño de ultrasonido, marca BIOBASE.
- Balanza analítica HR-250AZ marca AND rango (250 g/0.1 mg).
- Espectrofotómetro UV-VIS BK-D580, marca BIOBASE.
- Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) marca Agilent Technologies modelo 1200 series.
- Bomba de vacío FPP-LabV1 con accesorios.
- Agitador magnético THERMO SCIENTIFIC.
- Celda electroquímica (cónica)
- Electrodo de trabajo (glassy carbón modificados con NPs de Ni y Pd)
- Electrodo de referencia (Ag/AgCl)
- Contraelectrodos/auxiliar (alambre de Pt de 99.9 %)
- Conexiones cocodrilo
- Accesorios de pulido (pañó sólido, alúmina de 0.05 mm y 0.3 mm)
- Papel de pesada
- Espátulas de pesada

2.3.2 Reactivos.

- Ácido sulfúrico, p.a. 95-97 %, Merck.
- Alcohol isopropílico, J.T. Baker.
- Alambre de platino de 99.9 % de pureza.
- Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) p.a. Merck.

- Cloruro de paladio (PdCl_2) > 99.9 %, Sigma-Aldrich.
- Nafion®
- Gas nitrógeno.
- Paraquat estándar, 98 %, Sigma-Aldrich.
- Borohidruro de sodio, 96 % P.A. Merck
- Hidróxido de sodio, Pellets 98 % J.T. Baker
- Citrato de sodio di hidratado, grado reactivo de 99.5 % Scharlau.

2.4 OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y PALADIO

2.4.1 Síntesis química de nanopartículas.

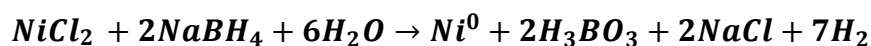
Se empleó un método químico a partir de sales precursoras de NiCl₂, PdCl₂, utilizando el borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor y citrato de sodio dihidratado como agente dispersante. Las cantidades de los reactivos fueron calculadas según la siguiente reacción química balanceada.



Cálculos realizados para cada sal precursora a partir de su estequiometria de reacción.

- Para el caso de las nanopartículas de níquel:

a) Cantidad de Cloruro de níquel



PM NiCl₂= 129.6 g/mol

PM NiCl₂.6H₂O=237.66 g/mol

PM Ni=58.69 g/mol

PM NaBH₄= 37.83 g/mol

Entonces: 129.6 g NiCl₂ -----58.69 g Ni

X g NiCl₂-----1 g Ni

$$X=2.2082 \text{ g NiCl}_2$$

237.66 g NiCl₂.6H₂O -----129.6 g NiCl₂

X g NiCl₂.6H₂O ----- 2.2082 g NiCl₂

$$X= 4.0493 \text{ g NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$$

b) Cantidad del reductor borohidruro de sodio

Cálculo de la cantidad de Borohidruro de sodio (NaBH₄) para 4.0493 g de NiCl₂.6H₂O

237.66 g de NiCl₂.6H₂O —————> 75.66 g NaBH₄

4.0493 g de NiCl₂.6H₂O —————> Y g NaBH₄

$$Y= 1.2891 \text{ g NaBH}_4$$

- Para el caso de las nanopartículas de paladio:

a) Cantidad de Cloruro de paladio



PM PdCl₂= 177.33 g/mol

PM Pd=106.42 g/mol

PM NaBH₄= 37.83 g/mol

Entonces: 177.33 g PdCl₂ —————> 106.42 g Pd

X —————> 1 g Pd

X= 1.6663 g PdCl₂

b) Cantidad del reductor borohidruro de sodio

Cálculo de la cantidad de Borohidruro de sodio (**NaBH₄**) para 1.6663 g de PdCl₂

177.33 g PdCl₂ —————> 75.66 g NaBH₄

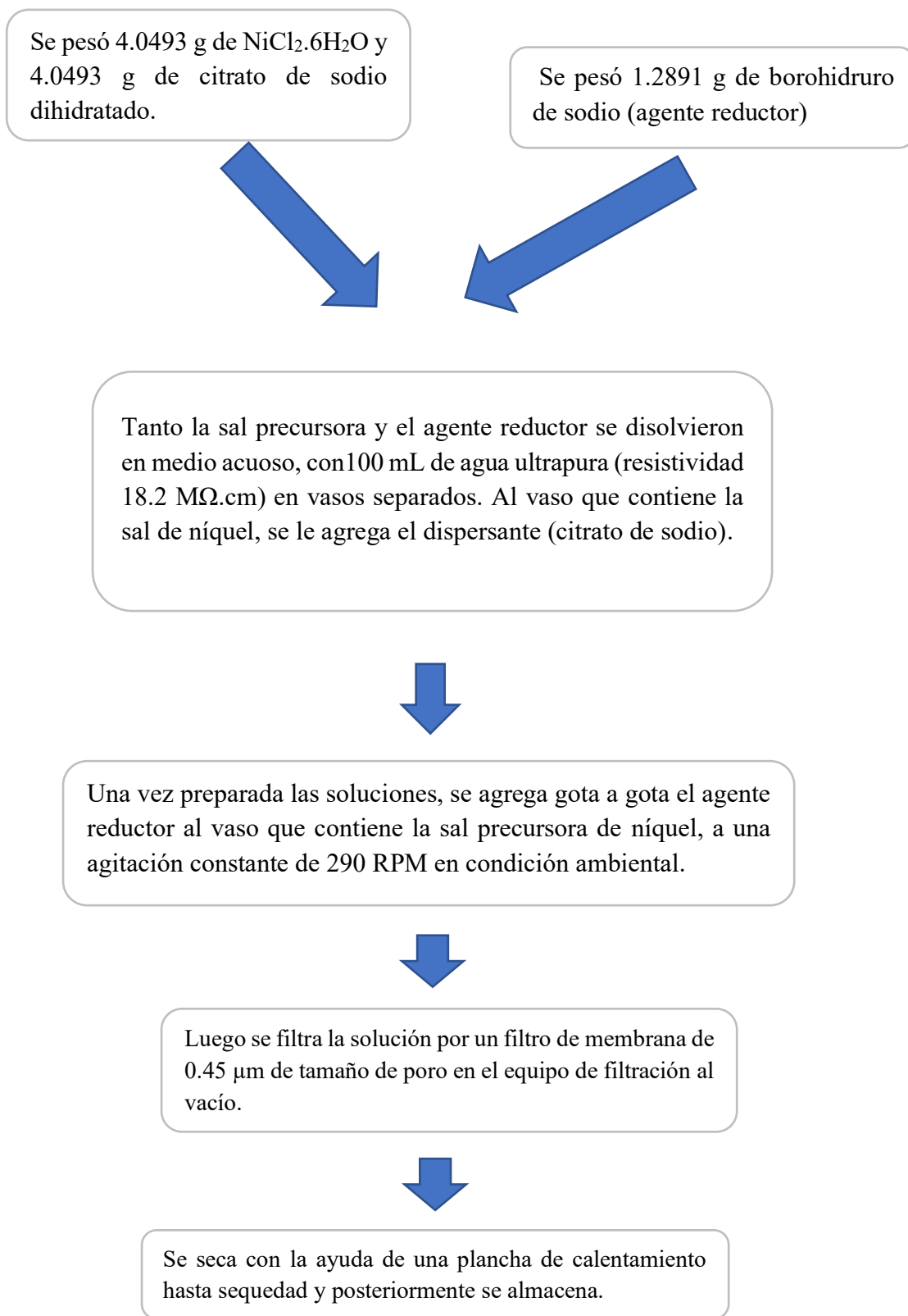
1.6663 g PdCl₂ —————> Y g NaBH₄

Y=0.7109 g NaBH₄

En el esquema 1 representamos mediante imágenes el proceso de obtención de las NPs de Ni y Pd. Mientras que en el esquema 2 mostramos un diagrama de flujo del proceso de síntesis de las NiNPs, el mismo procedimiento se realiza para la síntesis química de las PdNPs considerando las cantidades de reactivos calculados anteriormente.



Esquema 1: Proceso de obtención de NPs de níquel y paladio.



Esquema 2: Diagrama de flujo de la síntesis química de nanopartículas de níquel por reducción con borohidruro de sodio.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS QUÍMICAMENTE

2.5.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros XPS presentados en este trabajo han sido obtenidos con un espectrómetro de electrones VG-Microtech Multilab, que son equipos de los servicios técnicos de la Universidad de Alicante- España. Para lo cual se llevaron muestras de las NPs sintetizadas químicamente y previamente pulverizadas con la ayuda de un mortero con pilón de ágata y embazadas en tubos PCR con tapa de 5 ml de marca eppendorf.

2.5.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Esta técnica TEM nos permitió ver la morfología y el tamaño de las NiNPs y PdNPs sintetizadas químicamente. Se usó el equipo modelo JOEL JEM-2010 con lampara de lantano, de los servicios técnicos de la Universidad de Alicante-España. Previo al análisis de las muestras se realizó el vacío a todo el túnel del equipo para quitar cualquier material suspendido en el túnel, por el cual va pasar la radiación de fotones. Las NPs fueron suspendidas en etanol absoluto para evitar aglomeración excesiva entre ellas (NiNPs o PdNPs) para luego ser soportadas en rejillas de cobre que sostienen la muestra (NPs) y que son colocadas en la portamuestras del equipo para su correspondiente análisis.

2.5.3 Caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo.

A. Preparación de soluciones electrolito para la caracterización de los electrodos de glassy carbon y los electrodos modificados.

Preparación de la solución de NaOH 0.1 M.

Cálculos

Datos:

PM del NaOH = 40 g/mol

Cantidad de solución a preparar= 1 L

Cálculos:

$$M = \frac{X \text{ g de soluto}}{PM \text{ soluto} \times \text{Litros de solución}}$$

$$0.1 \text{ M} = \frac{X \text{ g de NaOH}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1 \text{ L}} \longrightarrow X \text{ g de NaOH} = 0.1 \text{ mol/L} \times 40 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}$$

$$X = 4 \text{ g de NaOH}$$

Por lo tanto, para preparar una solución de NaOH 0.1 M en una cantidad de 1 litro de solución se pesó 4.0 g de NaOH sólido, se disolvió y aforó en un matraz (fiola) de 1 litro.

Preparación de la solución de H₂SO₄ 0.1 M.

Cálculos

Datos:

PM del H₂SO₄ = 98.075 g/mol

Cantidad de solución a preparar = 1 L

Densidad del H₂SO₄ = 1.84 g/mL

Pureza del H₂SO₄ = 96.5 %(p/p)

Cálculos:

$$M = \frac{X \text{ g de soluto}}{PM \text{ soluto} \times \text{Litros de solución}}$$

$$X \text{ g de H}_2\text{SO}_4 = 0.1 \text{ mol/L} \times 98.075 \text{ g/mol} \times 1 \text{ L}$$

$$X \text{ g de H}_2\text{SO}_4 = 9.8075$$

Si: 1.84 g -----1 mL

9.8075 g -----Y mL

$$Y \text{ mL} = 9.8075 \text{ g} \times 1 \text{ mL}/1.84 \text{ g}$$

$$Y \text{ mL} = 5.33 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4$$

Por último, recalculamos los mL de H₂SO₄ teniendo en cuenta su pureza.

$$5.33 \text{ mL} \times \frac{100}{96.5} = 5.52 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4.$$

Por lo tanto, para preparar H_2SO_4 0.1 M se midió 5.52 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$ en una fiola y luego se aforó en un matraz (fiola) de 1 litro.

B. Modificación del electrodo glassy carbon con nanopartículas de níquel y paladio.

a) Limpieza del electrodo glassy carbon y/o carbon vítreo (CGE)

Es importante debido a que la superficie tiene que estar limpia y uniforme para realizar la caracterización electroquímica y posteriormente se modifique con las NPs de níquel y paladio. Esta limpieza del CGE consistió en un proceso mecánico llamado “pulido” se trata de presionar el CGE en forma de 8 sobre una tela en donde hay alúmina de diferentes tamaños (0.3 y 0.05 μM de tamaño de partícula), hasta tener una superficie bien liza, brillante y uniforme. Se repite este proceso las veces que sean necesarias. Una vez pulida se enjuaga con agua ultrapura (resistividad 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), después se sonicó durante 5 minutos para quitar los restos de alúmina que pudieran estar adheridas en la superficie del CGE.

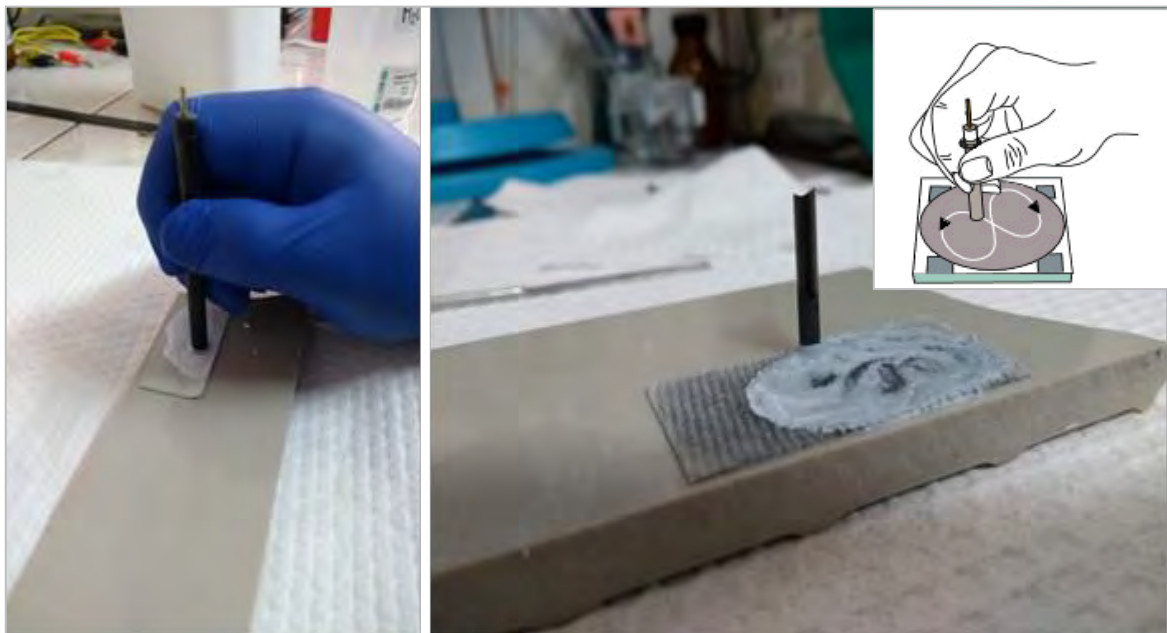


Figura 23: Imágenes del pulido del CGE en forma de ocho sobre la alúmina.

b) Preparación de pastas para modificar el GCE.

Para la caracterización de los electrodos de Glassy Carbon modificados con las NPs de níquel y paladio es muy importante tener en cuenta el proceso de modificación de la superficie del CGE, esta puede depender mucho de la preparación de la pasta. Esta modificación se hizo de dos diferentes maneras:

Primera: Se suspendió aproximadamente 1 mg de NPs de níquel o paladio en 3 mL de alcohol isopropílico y 8 μ L de Nafion[®] en un vaso de precipitado, se sonicó durante 30 minutos y se formó una mezcla homogénea, esta mezcla homogénea (pasta) se impregnó gota a gota sobre la superficie del CGE con la ayuda de una micropipeta (rango de 0.5 a 10 μ L de capacidad), para una distribución homogénea de las NPs en la superficie del CGE, y posteriormente se caracterizaron electroquímicamente mediante la VC.

Cantidades de material y sustancias utilizadas para la preparación de la suspensión:

- 1 mg de muestras de nanopartículas.
- Nafion[®] (8 μ L, 5%)
- Alcohol isopropílico (3 mL)
- La suspensión obtenida fue sonicada durante 30 minutos
- Se dejó secar a temperatura ambiente al aire libre.

Segunda: Un 1 mg de NPs de níquel o de paladio se colocó encima de un material con una superficie lisa (en nuestro caso se utilizó una plancha de porcelana) para después agregarle los 8 μ L de Nafion y con la ayuda del mismo CGE se mezcló hasta formar una pasta homogénea. Luego con el mismo CGE se presionó con fuerza de forma vertical sobre la pasta preparada. Consecuencia de esta presión es que las NPs se quedan pegadas en la superficie del CGE y luego se dieron unos pequeños golpecitos al electrodo para poder quitar las posibles NPs que

no se pegaron lo suficientemente bien. De esta manera ya está listo nuestro electrodo de trabajo para su caracterización electroquímica.



Figura 24: Modificación del electrodo de glassy carbon con NPs de Ni y Pd (fuente: elaboración propia).

C. Voltametría cíclica.

Se realizó la prueba DUMMY CELL (figura 25), que es una manera de revisar toda la conexión del equipo y su correspondiente calibración. La VC de los electrodos preparados se realizó considerando los VC teóricos existentes en la bibliografía especializada (Diculescu, Chiorcea-Paquim, Corduneanu, & Oliveira-Brett, 2007; Raouf, Ojani, & Hosseini, 2013; Vidotti, Salvador, & de Torresi, 2009).

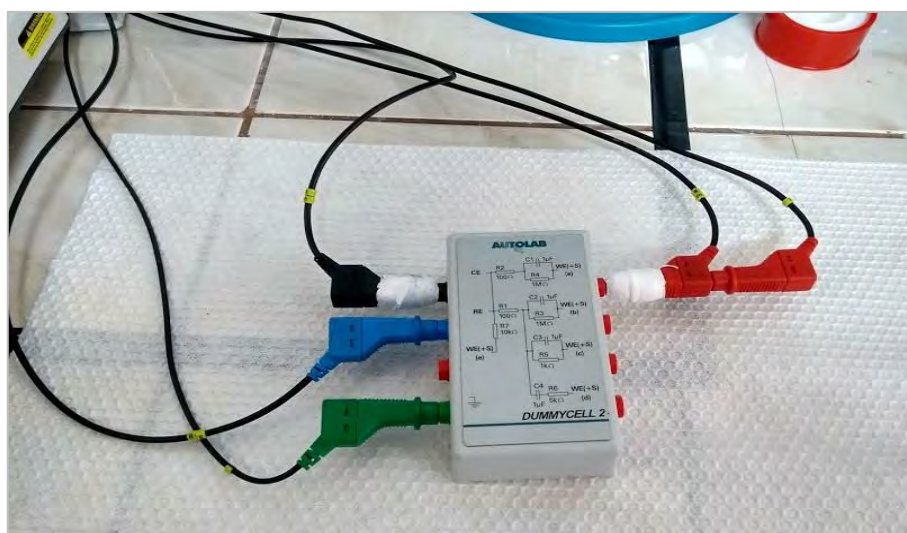


Figura 25: Prueba de DUMMY CELL realizado en el potenciómetro/galvanostato marca AUTOLAB antes de realizar cualquier prueba electroquímica.

Condiciones de caracterización electroquímica de todos los electrodos de trabajo:

1. Los análisis electroquímicos (voltametría cíclica) de los electrodos fabricados se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos (electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo), conectada a un potenciostato- galvanostato modular de marca AUTOLAB con software propio de Nova 2.1.
2. Se utilizaron soluciones de NaOH 0.1 M y H₂SO₄ 0.1 M como electrolitos, ambos preparados con agua ultra pura (resistividad 18.2 MΩ.cm) para evitar interferencias de iones presentes en el agua. Así mismo, deben estar libres de oxígeno para lo cual se burbujeó con gas nitrógeno durante 5 minutos antes de realizar cada experimento (Elgrishi et al., 2017).
3. Los electrodos utilizados fueron: alambre de platino de alta pureza como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia, y como electrodos de trabajo fueron el GCE, el CGE modificados con NiNPs y PdNPs que se sintetizaron químicamente.
4. Para el CGE se trabajó una ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V, diferentes velocidades de escaneo de 0.1 V/s y 0.005 V/s y diferentes electrolitos; para modificar el CGE con NiNPs se caracterizó en NaOH 0.1 M, mientras que para modificar el CGE con PdNPs se caracterizó en H₂SO₄ 0.1M.
5. Para el Ni/CGE se trabajó una ventana de potencial de 0.0 V a 0.8 V vs Ag/AgCl en una solución de NaOH 0.1 M a velocidades de escaneo de 0.005 V/s y 0.004 V/s, mientras más lenta era la velocidad de escaneo, más intenso es el pico de reducción y oxidación que se explicara en el capítulo III (Análisis y discusión de resultados).
6. Para el electrodo de Pd/CGE se trabajó en una ventana de potencial de 0.00 a 1.2 V vs Ag/AgCl en solución de 0.1 M de H₂SO₄ a diferentes velocidades de escaneo (0.005 V/s y 0.004 V/s), mientras más lenta era la velocidad de escaneo, la intensidad de pico anódico y catódico aumentan lo cual se detallará en el capítulo III (Análisis y discusión de resultados).

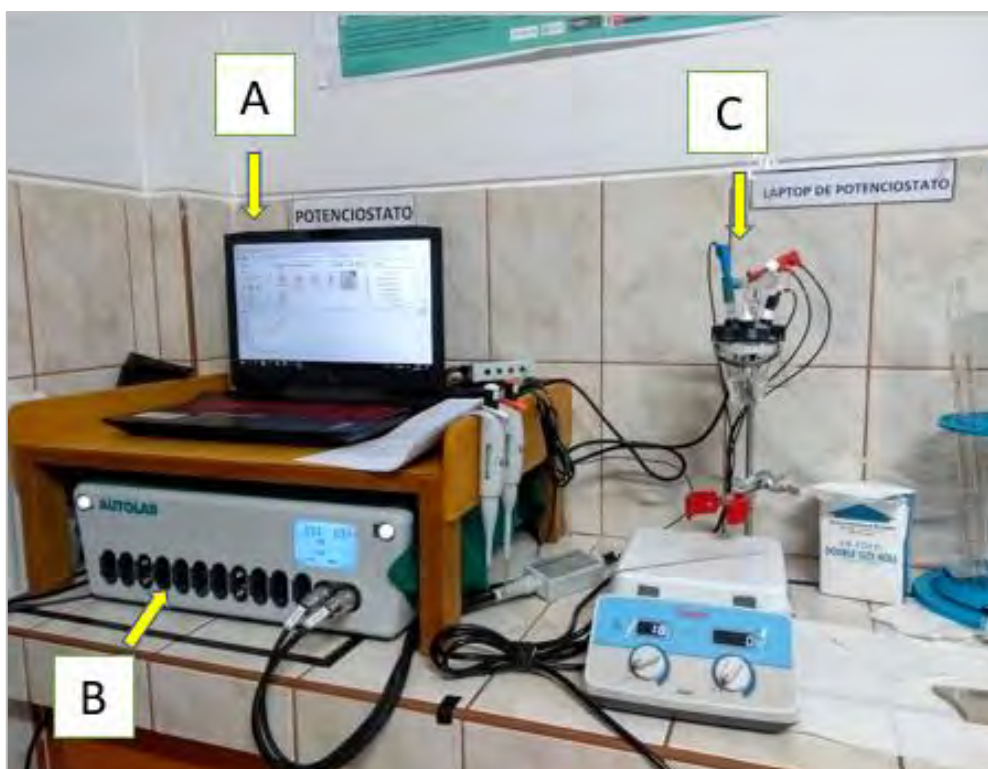


Figura 26: Sistema armado para realizar la caracterización electroquímica (VC): A) Software Nova 2.1, B) Potenciostato/Galvanostato de marca AUTOLAB y C) Celda electroquímica de tres electrodos.

2.6 DEGRADACIÓN ANÓDICA DEL HERBICIDA PARAQUAT (PQT)

2.6.1 Curva patrón de paraquat (PQT) con la técnica de UV-vis.

Se prepararon soluciones estándar de PQT en medio H_2SO_4 0.5 M a diferentes concentraciones (0.5, 1, 2, 5, 10, 15 y 20 ppm) a partir de una solución madre preparada de PQT 20 ppm en medio H_2SO_4 0.5 M. Estas soluciones estándar de PQT se prepararon en ácido debido a que el PQT es más estable en este medio. Las soluciones preparadas de PQT de diferentes concentraciones nos sirvieron para la elaboración de una curva patrón necesaria para la cuantificación de PQT durante la electrólisis (oxidación anódica).

Todas estas soluciones se prepararon con agua ultra pura (resistividad 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) en medio H_2SO_4 0.5 M. Este medio ácido (pH 3) es importante en el proceso de degradación (electrólisis), porque ayuda en la formación de iones oxhidrilo, estos iones son fundamentales

para la formación de óxidos metálicos, los cuales actuaran en la degradación de compuestos orgánicos como el PQT.

El volumen de las soluciones de PQT a diferentes concentraciones fue de 10 mL el cual es suficiente para las mediciones en el espectrofotómetro UV-Vis.

Realización de cálculos.

Cálculo para preparar solución de PQT 20 ppm en medio ácido (H₂SO₄ 0.5M) en un volumen de 50 mL de solución.

$$1 \text{ mg} \text{-----} 1000 \text{ mL} \text{-----} 1 \text{ ppm}$$

$$X \text{ mg} \quad \text{-----} 50 \text{ mL} \text{-----} 20 \text{ ppm}$$

$$X = \frac{1 \text{ mg} \times 50 \text{ mL} \times 20 \text{ ppm}}{1000 \text{ mL} \times 1 \text{ ppm}}$$

$$X = 1 \text{ mg de PQT}$$

Preparación de la solución de H₂SO₄ 0.5 M a partir de H₂SO₄ (pureza 96.5 %).

Datos: PM del H₂SO₄ = 98.075 g/mol

Cantidad de solución a preparar = 0.05 L

Densidad del H₂SO₄ = 1.84 g/mL

Pureza del H₂SO₄ = 96.5 %(p/p)

Cálculos:

$$M = \frac{X \text{ g de soluto}}{PM \text{ soluto} \times \text{Litros de solución}}$$

$$X \text{ g de H}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ mol/L} \times 98.075 \text{ g/mol} \times 0.05 \text{ L}$$

$$X \text{ g de H}_2\text{SO}_4 = 2.4518$$

$$\text{Si:} \quad 1.84 \text{ g} \text{-----} 1 \text{ mL}$$

$$2.4518 \text{ g} \text{-----} Y \text{ mL}$$

$$Y \text{ mL} = 2.4518 \text{ g} \times 1 \text{ mL} / 1.84 \text{ g}$$

$$Y \text{ mL} = 1.3325 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4$$

Por último, recalculamos los mL de H₂SO₄ teniendo en cuenta su pureza.

$$1.3325 \text{ mL} \times \frac{100}{96.5} = 1.38 \approx 1.4 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4.$$

La solución de PQT se preparó de la siguiente manera: Se pesó 1 mg de PQT, se colocó con mucho cuidado en un matraz aforado de 50 mL, se agregó 1.38 mL de H₂SO₄ del 96.5 %, aforándose con agua ultra pura (resistividad 18.2 MΩ.cm).

Los cálculos para diluciones de otras concentraciones requeridas para construir la curva patrón de PQT se observan en el ANEXO N° 3.

Medición de las absorbancias de las soluciones en el equipo de UV-Vis.

Para la medición de las absorbancias de las soluciones de PQT por la técnica UV-Vis se procedió como sigue:

Primero: El equipo fue encendido 30 minutos antes de realizar las mediciones, esto es para que la lámpara que utiliza nuestro equipo esté caliente y en óptimas condiciones. Dentro de estos 30 minutos también se realizó la calibración de manera automática del equipo.

Segundo: Se abrió el software “UVProfessional” (Double Beam) del equipo UV-Vis, dicho software nos permite elegir el modo de análisis e ingresar el rango de longitud de onda (190 a 400 nm), rango de absortividad definida como absorbancia (0 a 3) expresada en unidades arbitrarias y nombre del archivo.

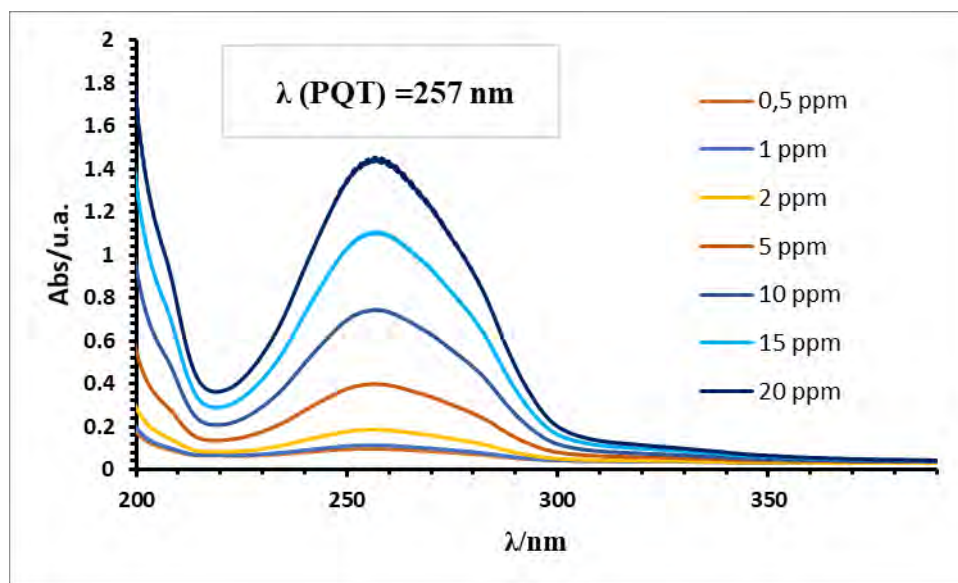
Como nuestra solución de PQT está en medio ácido, es importante considerar este medio para la medición de nuestros analitos. Para lo cual se preparó H₂SO₄ 0.5 M (pH 3) como blanco. Todas estas mediciones se realizaron en cubetas de cuarzo, debido a que las cubetas de plástico influyen en la medición de soluciones o muestras sin color (Christian, 2009).

La medición de soluciones de PQT preparadas para la curva patrón fue de menor a mayor concentración para no afectar la concentración de las soluciones a medir posteriormente. El

rango de la longitud de onda en el cual se mide el PQT es de 190 a 400 nm. Pero en la graficas se consideró de 200 nm hasta 350 nm, debido a que presenta otros picos de absorbancia excepto a una longitud de onda de 257.0 nm donde se observa un pico de absorbancia que corresponde según bibliografía para el PQT (Cartaxo et al., 2015).

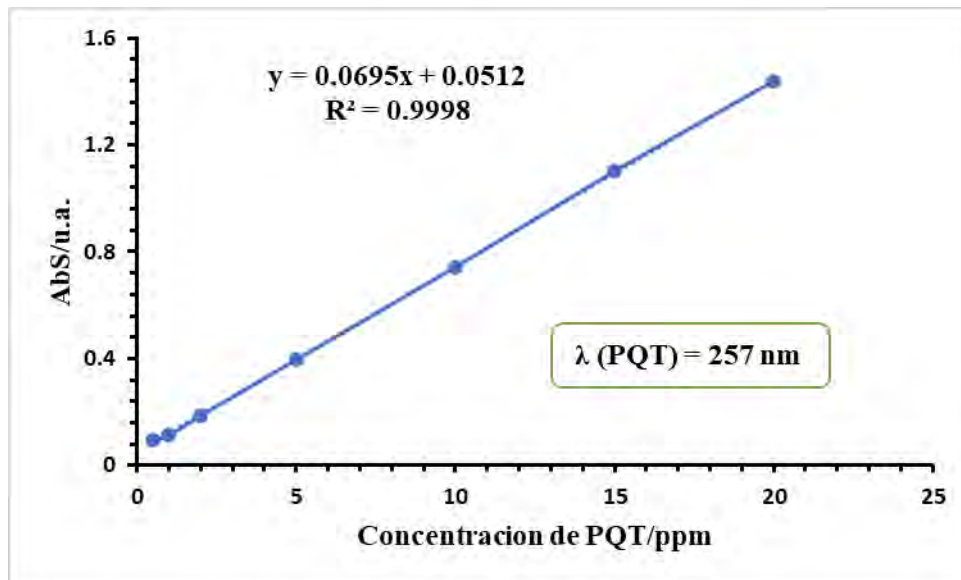
2.6.2 Resultados de la curva patrón de Paraquat.

En la gráfica 1 se observa los picos de absorbancia para las soluciones de PQT de diferentes concentraciones. Efectivamente se puede ver el crecimiento de las absorbancias a medida que aumenta la concentración de la solución estándar de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm que corresponde para el PQT según bibliografía.



Gráfica 1: Comparación de absorbancias máximas de las diferentes concentraciones de PQT para la construcción de la curva patrón.

Las absorbancias varían de acuerdo a las concentraciones de las soluciones preparadas. Con los datos obtenidos se trazó la curva patrón (absorbancia vs concentración) que se muestra en la gráfica 2.

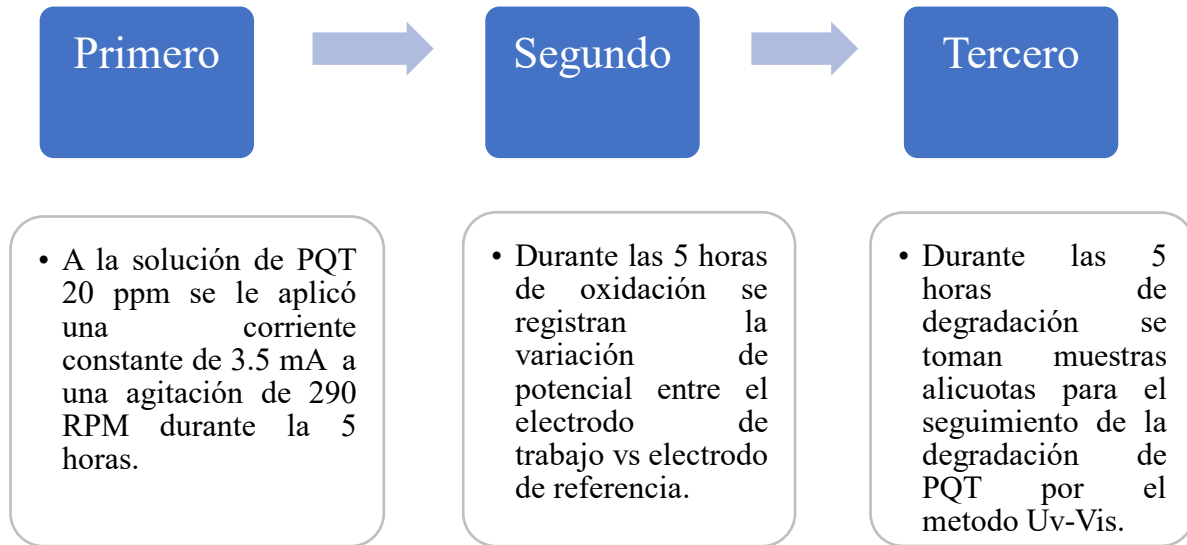


Gráfica 2: Curva patrón y su correspondiente ecuación con los datos obtenidos.

La curva patrón (gráfica 2) fue de mucha utilidad, porque permitió interpolar las absorbancias leídas usando su ecuación linealizada y obtener la concentración de las muestras a diferentes tiempos de la electrólisis con los diferentes ánodos utilizados en el presente trabajo. Cuando se linealiza una curva, R^2 es el coeficiente de correlación. Mientras más cercano a 1 el valor de R^2 es más aceptable la recta y nos indica la correcta distribución de los puntos de absorbancia en forma lineal con respecto a la concentración.

2.6.3 Electrólisis (oxidación anódica) de la solución estándar de PQT 20 ppm en H₂SO₄ 0.5 M.

Pasos de la oxidación anódica de PQT:



Las electrólisis de la solución de PQT 20 ppm se desarrolló en el laboratorio del Grupo de Investigación en Electroquímica y Materiales (GIEM) de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Para la electrólisis del PQT se empleó la técnica de cronopotenciometría durante un tiempo de 5 horas y una corriente fija de 3.5 mA. Además, se realizó la VC de los electrodos modificados antes y después de cada electrólisis para ver su comportamiento de los electrodos durante la electrólisis de PQT 20 ppm.

Se caracterizó antes y después de la electrólisis por VC el CGE en medio H₂SO₄ 0.1 M a una ventana de potencial de 0.0 V a 0.8 V vs Ag/AgCl y una velocidad de escaneo de 0.005 V/s.

Para el caso de electrólisis de PQT con el electrodo de Ni/CGE también se realizó la caracterización electroquímica de VC antes y después de la electrólisis de PQT (oxidación anódica). Antes se caracterizó por VC al CGE a una ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V; una velocidad de escaneo de 0.005 V/s. Luego se modificó con las NiNPs al CGE limpio y caracterizado, luego este Ni/CGE fue caracterizado por VC a una ventana de potencial de -0.2

a 0.8 V; velocidad de escaneo de 0.005 V/s. Ambas caracterizaciones se desarrollaron en medio básico NaOH 0.1M el cual tenía un pH 13 tal como se evidencia en los datos bibliográficos(Sierra, Méndez, Sarria, & Cortés, 2008).

De igual manera para realizar la electrólisis de PQT con el Pd/CGE, se caracterizó electroquímica por VC antes y después de la electrólisis de PQT (oxidación anódica). Primero se caracterizó el CGE a una ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V; una velocidad de escaneo de 0.005 V/s. Luego se modificó el CGE con la PdNPs para ser caracterizado electroquímicamente. Una vez modificado el electrodo CGE con PdNPs se procede a caracterizar por VC al Pd/CGE en H₂SO₄ 0.1 M; a una ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V vs Ag/AgCl; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.

La electrólisis de PQT se realizó en una celda electroquímica que contiene la solución madre de PQT (20 ppm concentración inicial) en H₂SO₄ 0.5 M y conectada a tres electrodos (electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo) como electrodos de trabajo utilizamos el CGE y CGE modificado con NPs de níquel y paladio; como electrodo de referencia el Ag/AgCl y alambre de platino como contraelectrodo. Todos ellos conectados a un potencióstato/galvanostato 128N marca AUTOLAB, de donde se suministró una corriente fija de 3.5 mA. La cantidad de corriente a suministrar se calculó según al área geométrica del CGE (0.070 cm²) tomando como referencia 20 cm² / 1 A (Betrián, 2010). Tal como se muestra el siguiente cálculo:

$$\text{Si para } 20 \text{ cm}^2 \text{-----} 1 \text{ A}$$

$$0.070 \text{ cm}^2 \text{-----} X$$

$$X = 3.5 \times 10^{-3} \text{ A} = 3.5 \text{ mA}$$

Se utilizó 25 mL de solución 20 ppm de PQT en H_2SO_4 0.5 M, la solución se agitó a 290 RPM con un agitador magnético (marca THERMO) adecuado y cómodo para nuestro recipiente a una temperatura ambiente durante 5 horas. Se tomó ese tiempo de electrólisis y la cantidad de corriente según trabajos existentes (Betrián, 2010; Montilla, 2003).

Durante el experimento se tomaron muestras alícuotas de 3 mL con una pipeta serológica de $5 \text{ mL} \pm 0.05$ a diferentes tiempos de 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 300 minutos para determinar la absorbancia con el equipo UV-vis de la solución de PQT y con ella el cálculo de la concentración en partes por millón de PQT. Luego de la medida la solución se devolvió a la celda electroquímica lo más rápido posible para que no varíe el volumen de la solución durante la electrólisis. La variación de potencial del ánodo con respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl) fue registrada por el software (Nova 2.1) del potencióstato/galvanostato (marca AUTOLAB) para su posterior interpretación.

ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN (OXIDACIÓN ANÓDICA) DEL HERBICIDA PQT.

2.6.4 Espectroscopia ultravioleta-visible.

El seguimiento de la degradación de PQT se realizó con la técnica UV-Vis durante las 5 horas de electrólisis, esta técnica se realizó en el laboratorio de Grupo de Investigación de Electroquímica y Materiales (GIEM) de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, utilizando un espectrofotómetro marca BIOBASE modelo BK-D580 de doble celda. A medida que se va realizando la electrólisis de PQT a diferentes tiempos, se tomaron muestras alícuotas de 3 mL de solución de PQT, las cuales se llevan a la cubeta de cuarzo para ser analizadas a una longitud de onda de 257 nm característico del PQT. Luego, los datos de absorbancia obtenidos se interpolaron en la curva patrón obtenida en un rango de 2.5 a 20 ppm de PQT en H_2SO_4 0.5M para determinar las concentraciones de las muestras alícuotas de PQT. Con las concentraciones obtenidas durante la electrólisis se hicieron tablas comparativas (9, 10 y 11) para cada uno de los electrodos (CGE y CGE modificados con níquel y paladio). También, se construyeron tablas (2, 3 y 4) comparativos entre concentración de PQT vs tiempo después de realizar el análisis de UV-Vis de las electrólisis de la solución de PQT 20 ppm con los diferentes electrodos.



Figura 27: Equipo UV-Vis marca BIOBASE modelo BK-D580 de doble celda utilizado para la medición de absorbancias de la solución de PQT.

2.7 ANÁLISIS CON LA TÉCNICA DE HPLC DE LAS SOLUCIONES RESIDUO DE PARAQUAT DESPUÉS DE LA ELECTRÓLISIS

2.7.1 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La técnica de HPLC se empleó para verificar la degradación de la solución de PQT (concentración inicial 20 ppm) después de la electrólisis (oxidación anódica) con los tres electrodos: CGE; Ni/CGE y Pd/CGE. Para este análisis se solicitó los servicios del Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Preparación de la muestra

La preparación de la muestra consistió en filtrar las soluciones residuales de la electrólisis realizada con tres electrodos CGE, Ni/CGE y Pd/CGE. Se utilizaron filtros de membrana de 0.45 μm de tamaño de poro, en un equipo de filtración. Luego se verificaron los valores de pH de cada una de las soluciones que no estén por debajo de 3, esto debido a que las soluciones con pH bajos podrían dañar la columna cromatográfica. Este filtrado y verificación de pH se realizó para poder quitar las partículas que pudieran dañar la columna cromatográfica. La cantidad de solución filtrada fue aproximadamente de 15 mL lo suficiente para un análisis por HPLC. Luego se codificaron las muestras según la siguiente tabla 1.

Tabla 1: Lista de muestras para el análisis por HPLC.

Código		
Nº	muestra	Descripción
1	M1	Residuo filtrado de la electrólisis con el electrodo de CGE 3.5 mA
2	M2	Residuo filtrado de la electrólisis con el electrodo de Ni/CGE 3.5 mA
3	M3	Residuo filtrado de la electrólisis con el electrodo de Pd/CGE 3.5 mA

Esta tabla 1 nos muestra la codificación de las muestras filtradas para el análisis de HPLC de las soluciones residuo después de la electrólisis con los diferentes electrodos.

Método de análisis mediante HPLC

Según la información brindada por el Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, se usó el equipo HPLC de marca Agilent Technologies modelo 1200 series, con un volumen de inyección de muestra de 10 μ L y usando un detector de tipo diode array detector (DAD). La separación se realizó usando una columna cromatográfica ODS-18 (5 μ m, 25 cm x 4.6 mm (i,d)) suministrada la fase reversa por Supelco (Supelco, Inc., Bellefonte, PA) y una fase móvil que consistió en una solución de 0.1 % de heptane 1 sulfonic acid sodium salt disueltos en acetonitrilo/agua (25/75, v/v) entregado a un flujo de 1 mL/min. El pH de esta fase fue ajustado a pH 2.5 con ácido fosfórico(c). La longitud de onda del detector se estableció en un rango de 220-280 nm para el PQT y sus principales productos de degradación (Hong et al., 2016).

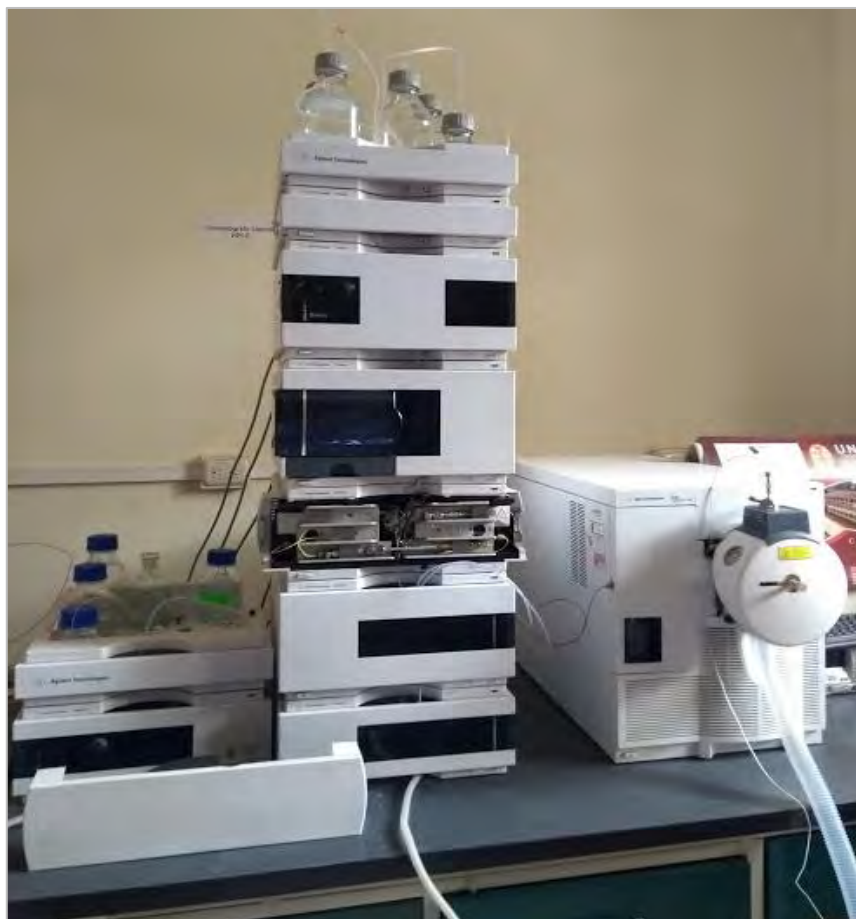


Figura 28: Equipo HPLC marca Agilent Technologies modelo 1200 series utilizado para la determinación de los posibles productos intermedios de la oxidación anódica de PQT.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 RESULTADOS DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS

En la figura 29 se observan las NPs de níquel y paladio, que se han obtenido mediante síntesis química, las que fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y microscópica.

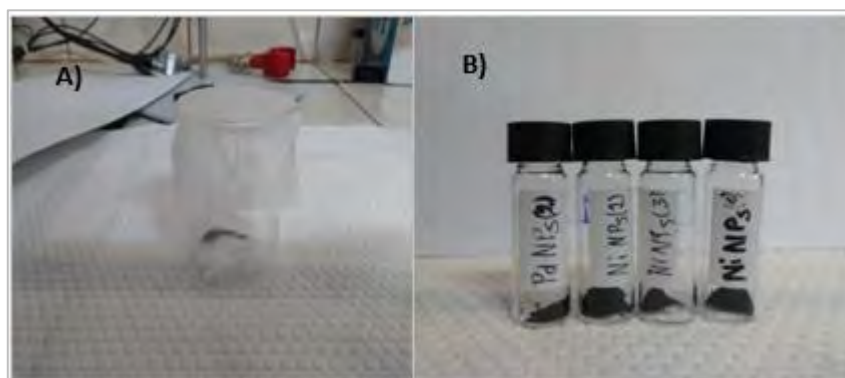


Figura 29: A) NPs sintetizadas de paladio, B) NPs de paladio y níquel en sus respectivos frascos.

En la figura 29 se observa que las NPs son opacas (negras) y están aglomeradas en pequeños grupos. Estas aglomeraciones es posiblemente a la poca actividad del agente dispersante y el lavado de las NPs o a sus propiedades magnéticas tal como indican los datos bibliográficos (Prieto et al., 2012).

El almacenamiento de las NPs es muy importante tanto para la caracterización por métodos espectroscópicos, electroquímicos y microscópicos. Es por ello que una vez obtenidas las NPs se depositaron en viales con tapa hermética y almacenadas en un desecador para evitar que adquieran la humedad del ambiente.

3.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

3.2.1 Resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Nanopartículas de níquel.

En la figura 30 se observan las micrografías TEM de las NPs de níquel a escalas de $0.1\mu\text{m}$; 200 nm; 100 nm y 20 nm. Con una distribución heterogénea sobre la malla de cobre con holey carbon, donde las NPs se ven agrupadas en la micrografía del equipo TEM. Además, se observa que las NPs son de diferentes tamaños. Finalmente podemos también observar en la figura 30 que hay presencia de impurezas en las NPs de níquel que son residuos subproductos de la síntesis y que no se lavaron bien.

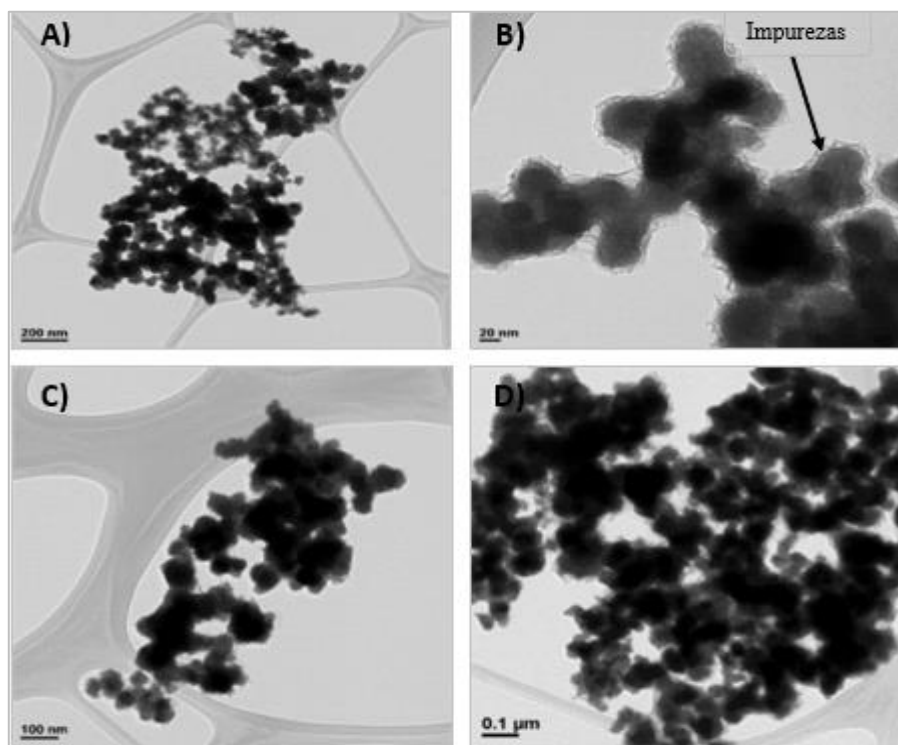
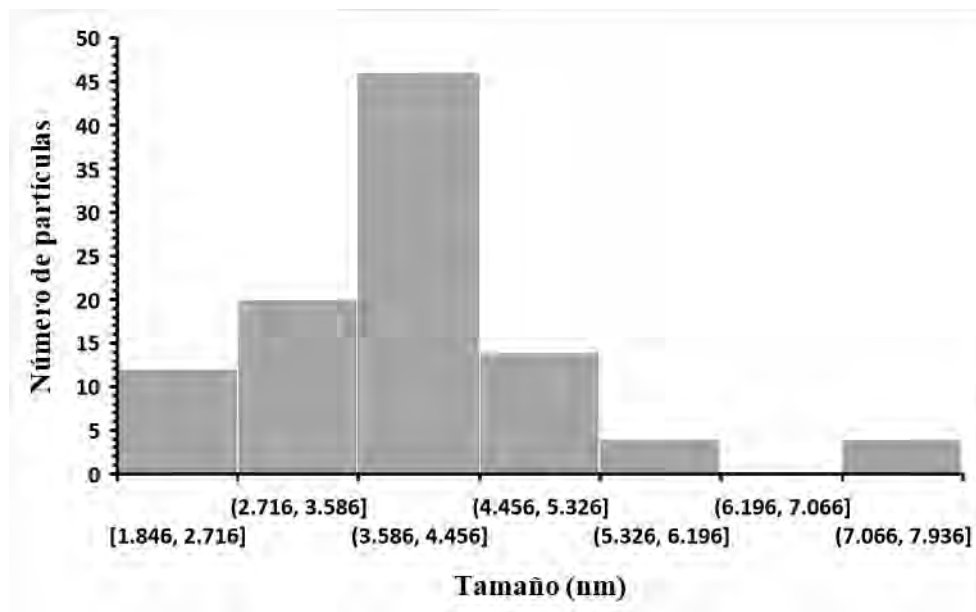


Figura 30: Micrografías TEM de NiNPs a escalas diferentes. A) 200 nm, B) 20 nm, C) 100 nm y D) $0.1\mu\text{m}$.

Se determinó el promedio del tamaño de NPs en base a 100 NPs contadas al azar, en donde los tamaños de las NPs varían de 25 a 85 nm tal como se observa en la gráfica 3. El tamaño de las NPs de níquel entre 33.75 a 58.95 nm están en mayor proporción, seguida de 25.35 a 33.7

nm y 67.35 a 84.15 nm que están en menores proporciones, todos estos tamaños fueron determinados con el software de ImageJ.



Gráfica 3: Distribución de tamaños de las nanopartículas de níquel.

Nanopartículas de paladio.

Las micrografías TEM A, B, C y D de la figura 31 muestran que las PdNPs dispersadas en la malla de cobre con holey carbon, son bastante uniformes en el tamaño y que son más pequeñas que las NiNPs.

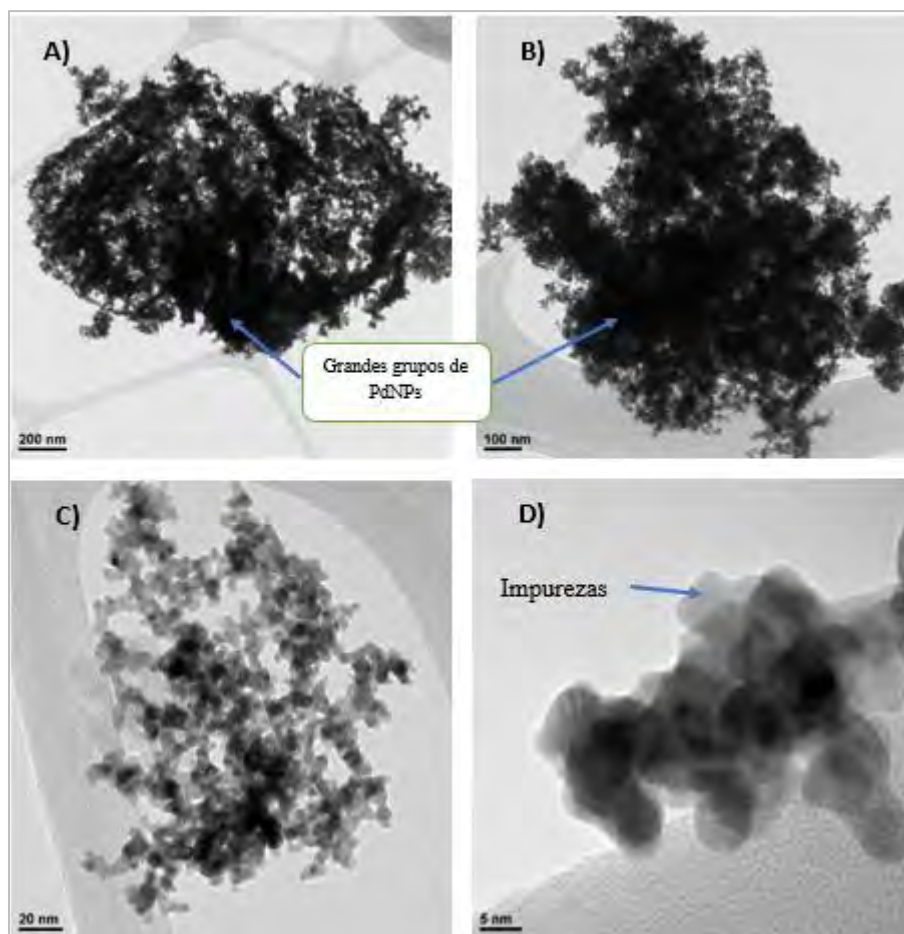


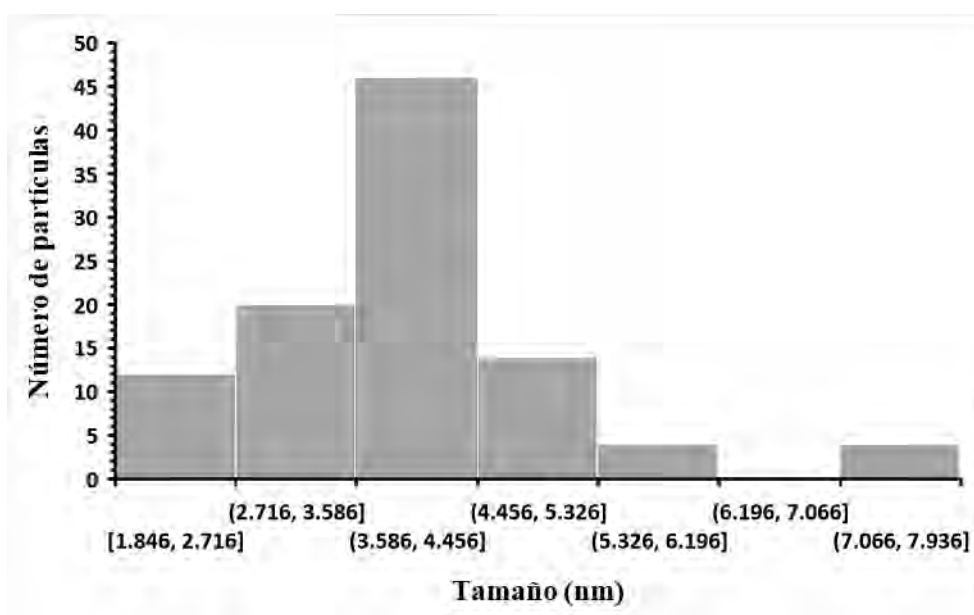
Figura 31: Micrografías TEM de PdNPs a diferentes escalas: A) 200 nm, B) 100 nm, C) 20 nm y D) 5nm.

Es importante mencionar que las PdNPs son de diferentes formas y que su tamaño varía de 1.8 a 7.9 nm (ver gráfica 4). En las micrografías TEM A) y B) de la figura 31 se muestran dos grupos grandes de PdNPs, estas PdNPs están más aglomeradas que las NiNPs. También observamos que las PdNPs son opacas al igual que las NiNPs.

Las micrografías TEM C y D de la figura 31 muestran la presencia de impurezas alrededor de algunas de las NPs que pueden afectar en la actividad catalítica cuando estas NPs se usen para modificar el CGE como ánodo para la degradación del herbicida PQT. En caso de C y D

son micrografías de grupos de PdNPs más pequeños en el cual podemos observar con más claridad la presencia de impurezas que pueden ser productos intermedios de la reacción en la síntesis química de las NPs. Además, cuando la micrografía TEM se ve a una escala de 5 y 20 nm, se observa mayor presencia de estas impurezas en las PdNPs (figura 31C y 31D).

La gráfica 4 nos muestra la distribución de los tamaños de las PdNPs que varían de 1.8 a 7.9 nm. Se graficó en base a 100 NPs contadas aplicando el software de “IMAGE J”, teniendo un mayor porcentaje de PdNPs de un tamaño de 3.58 a 4.45 nm.



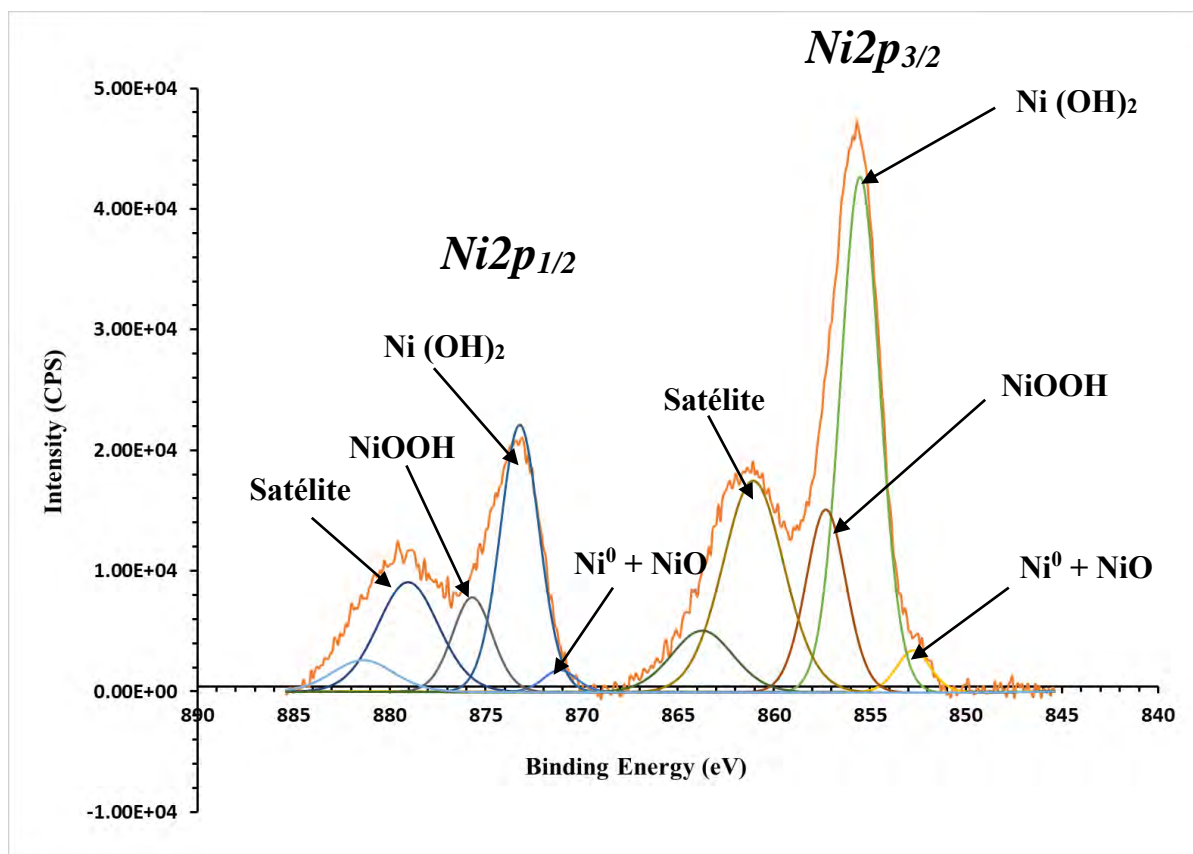
Gráfica 4: Distribución de tamaños de las nanopartículas de paladio.

3.2.2 Resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la gráfica 5, que corresponde al espectro XPS de las NiNPs se observa la presencia de níquel en sus diferentes estados de oxidación, como NiO y Ni(OH)₂ que actúan como Ni²⁺ y NiOOH (Ni³⁺) que están a energías de enlace de 854.68 eV y 856.18 eV respectivamente. También se observa la contribución del Ni⁰ a una energía de enlace de 852.68 eV, así como se ha visto en las revisiones bibliográficas (Grosvenor, Biesinger, Smart, & McIntyre, 2006; Prieto et al., 2012).

En la gráfica 5 también podemos ver los picos satélites que son producto de las contribuciones de NiO y Ni(OH)₂, ya que es difícil de distinguir entre los satélites de cada contribución por separado, porque están dentro de aproximadamente 0,5 eV entre sí (Prieto et al., 2012).

Nanopartículas de níquel.



Gráfica 5: Espectros XPS del nivel Ni2p_{1/2} y Ni2p_{3/2} de las NPs de níquel.

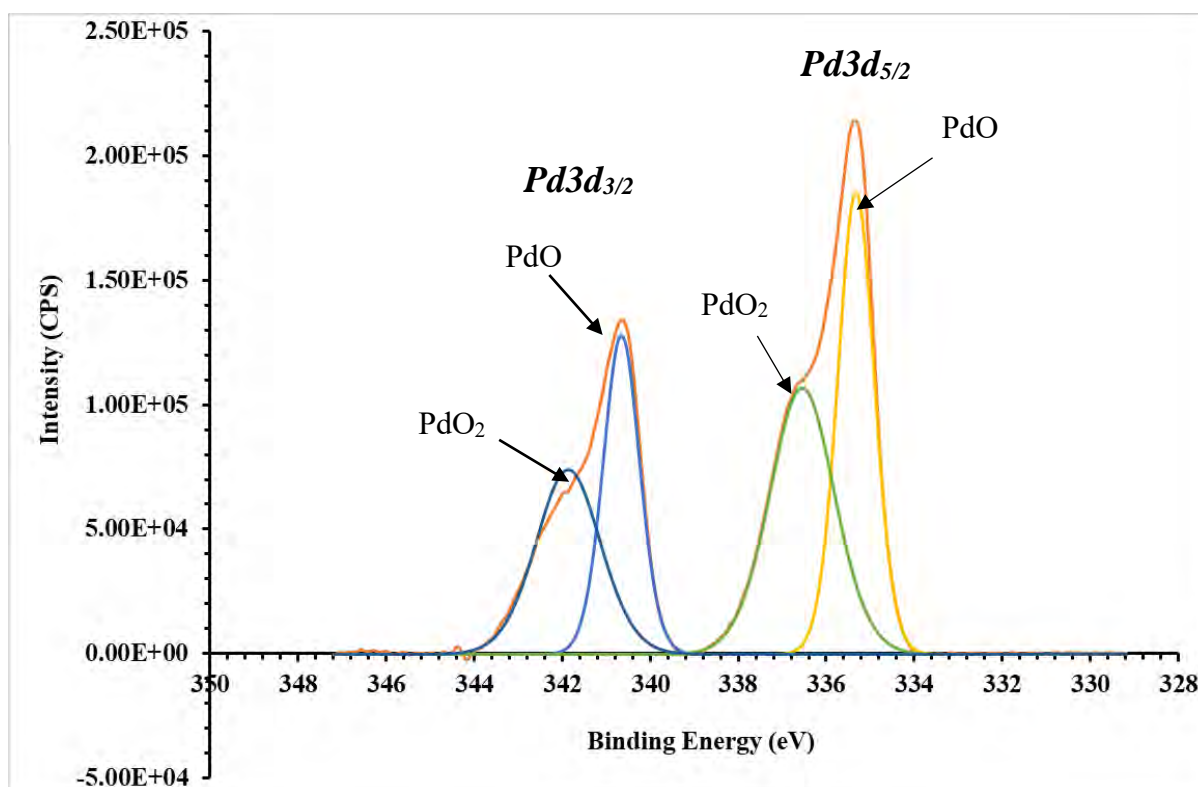
Entonces podemos indicar la concentración de níquel en sus diferentes estados de oxidación química es de 4.53, 70.37 y 25.1 % para Ni metálico, óxido de níquel II (NiO) o hidróxido de níquel II Ni (OH)₂ y oxihidróxido de níquel III (NiOOH) respectivamente. Estos cálculos de concentración se hicieron tomando en cuenta el área debajo de la cada curva calculado con el programa **originPro8**. Esta concentración es de la capa externa de las NPs de níquel (Prieto et al., 2012).

Área para: Ni⁰ + NiO es 7130.2167 mm²
 Ni (OH)₂ es 110696.514 mm²
 NiOOH es 39470.03555 mm²

Según (Prieto et al., 2012) hicieron cálculos de las concentraciones relativas en porcentaje, el cual nosotros también realizamos estos cálculos matemáticos en donde el área total es la suma de las tres áreas es igual a 100 %. Es así que el área total es 157296.76625 mm². En seguida se realizan los cálculos de concentración relativa para las diferentes especies de níquel en porcentaje como continua:

157296.76625 mm ² -----100%	157296.76625 mm ² -----100%
110696.514 mm ² ----- % de NiO	39470.03555 mm ² -----% de NiOOH
% de Ni (OH)₂= 70.37	% de NiOOH= 25.1
% de Ni ⁰ + NiO = 100-(70.37 +25.1)	
% de Ni⁰ + NiO = 4.53	

Nanopartículas de paladio.



Gráfica 6: Espectro XPS del nivel Pd3d_{3/2} y Pd3d_{5/2} de las NPs de paladio.

De la gráfica 6 se puede observar las curvas de los dos niveles de energía Pd3d_{3/2} y Pd3d_{5/2} del paladio. Además, es importante mencionar que la intensidad de los picos es mayor en 334 eV a 338 eV de energía de enlace (Binding Energy) lo cual pertenece al nivel de energía de Pd3d_{5/2}, mientras que para el nivel de Pd3d_{3/2} los picos son menos intensos en unidades de conteos de electrones por segundo al igual que lo mencionan en trabajos anteriores (Song et al., 2015). Esto debido a la interacción del fotón con los electrones de las diferentes capas de energía. Dentro de cada nivel de energía podemos ver que hay presencia de dos picos correspondientes al paladio en sus diferentes estados de oxidación. El pico de mayor intensidad se observa a una energía de enlace de 335.28 eV pertenece a PdO que es como un óxido primario que es más estable que el PdO₂ que se encuentra en 336.38 eV de energía de enlace que son muy cercanos tal como se identificó en trabajos anteriores (Zelaya, Carbajal-Ramos, Condó, Gennari, & Bengió, 2014). Analizando en porcentaje los dos estados de oxidación del

paladio vemos que están distribuidos en un 49.32 y 50.68 % para PdO y PdO₂ respectivamente. Estos cálculos se realizaron a partir del área bajo la curva que es calculada con el programa **originPro8**, los cálculos de concentración en porcentaje se realizaron de la siguiente manera de acuerdo a la literatura existente (Prieto et al., 2012).

Área para: PdO es 193604.5855 mm²

PdO₂ es 198916.401 mm²

Entonces para calcular la concentración en porcentajes a partir de las áreas se ha supuesto que la suma de las dos áreas es igual a 100 %. Es así que el área total de los dos picos es 392520.9865 mm².

En seguida se realizan los cálculos de concentración relativa para las diferentes especies de paladio en porcentaje como continua:

$$392520.9865 \text{ mm}^2 \text{-----} 100\%$$

$$193604.5855 \text{ mm}^2 \text{-----} \% \text{ de PdO}$$

$$\% \text{ de PdO} = 49.32$$

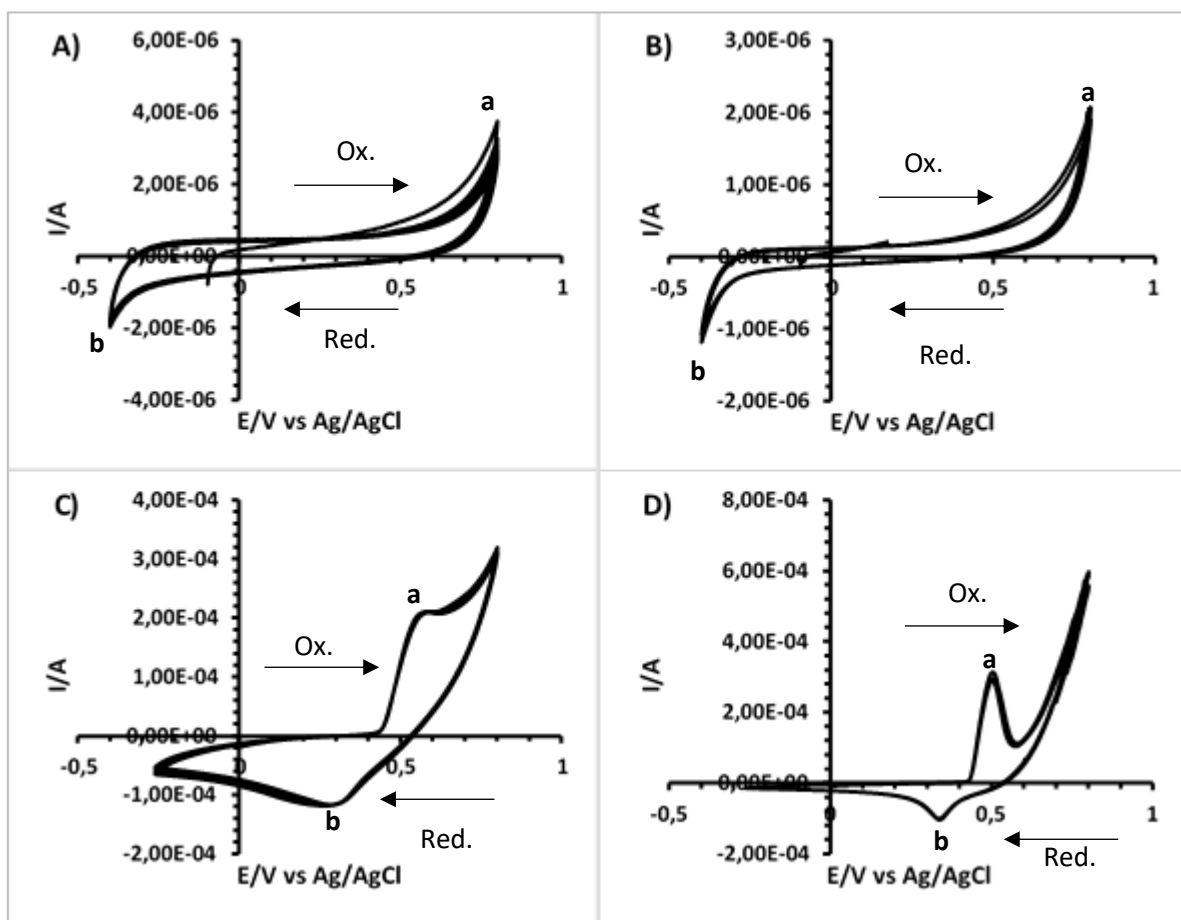
$$392520.9865 \text{ mm}^2 \text{-----} 100\%$$

$$198916.401 \text{ mm}^2 \text{-----} \% \text{ de PdO}_2$$

$$\% \text{ de PdO}_2 = 50.68$$

3.2.3 Resultados de la voltimetría cíclica de los electrodos modificados con nanopartículas.

Electrodos Glassy carbón (CGE) y Ni/CGE en medio básico (NaOH 0.1 M)



Gráfica 7: Voltamogramas cíclicos de los diferentes electrodos: A) CGE 20 ciclos a 0.1 V/s, B) CGE 3 ciclos a 0.005 V/s, C) Ni/CGE 10 ciclos a 0.1 V/s y D) Ni/CGE 3 ciclos a 0.005 V/s.

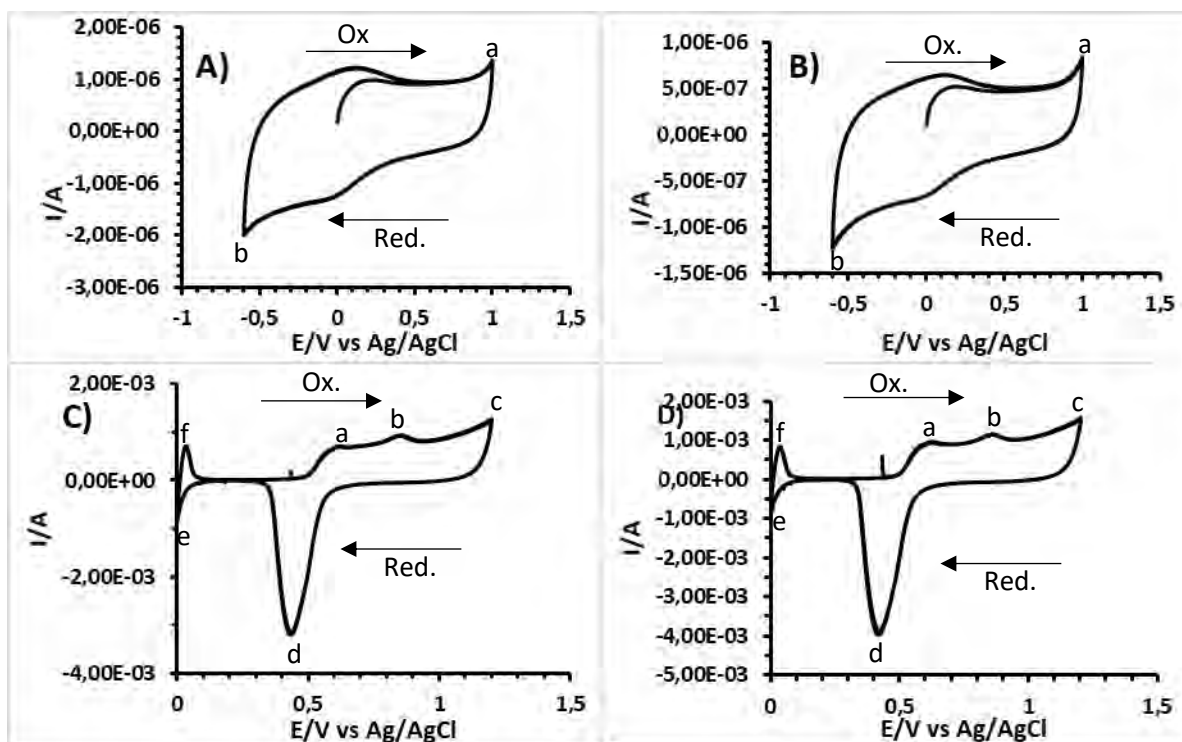
La gráfica 7 muestra la VC de los electrodos de CGE (A y B) y Ni/CGE (C y D) a diferentes velocidades de escaneo y con variación en número de ciclos de los cuales podemos darle las siguientes interpretaciones:

En las gráficas 7A y 7B se observan las VCs de CGE a diferentes velocidades de escaneo (0.1 V/s y 0.005 V/s) y una ventana de potencial de -0.4 V a 0.8 V. En donde la corriente anódica (pico a) corresponde a la producción de oxígeno y la corriente catódica (pico b) corresponde a la producción de hidrógeno, a potenciales de 0.8 V y -0.4 V respectivamente. Así mismo, es importante mencionar que en los VCs A y B de la gráfica 7 no hay presencia de

picos de oxidación y reducción de ninguna otra especie química, a parte de los picos **a** y **b** mencionados anteriormente que corresponden a la producción de oxígeno e hidrógeno. Entonces, podemos concluir que el electrodo CGE está limpio para ser modificado con las NPs de níquel.

Mientras que los VCs **C** y **D** de la gráfica 7 son de las NiNPs a diferentes velocidades de escaneo (0.1 V/s y 0.005 V/s). Es así que en la gráfica 7C y 7D se observa la corriente anódica pico **a** en un potencial de 0.5 V que corresponde a la formación de óxidos de níquel (NiO y NiO (OH)) y la corriente catódica pico **b** en un potencial de 0.34 V que corresponde a la reducción de los óxidos formados anteriormente (Sierra et al., 2008). De tal manera podemos interpretar que los picos de óxido-reducción mencionados anteriormente pertenecen para el par de Ni(II) y Ni(III) como se tiene en los datos bibliográficos (Sierra et al., 2008).

Electrodos Glassy carbón (CGE) y Pd/CGE en medio ácido (H_2SO_4 0.1 M).



Gráfica 8: Voltamogramas cíclicos de los electrodos de trabajo: **A)** CGE 10 ciclos a 0.1 V/s, **B)** CGE 3 ciclos a 0.005 V/s, **C)** Pd/CGE 3 ciclos a 0.004 V/s y **D)** Pd/CGE 3 ciclos a 0.005 V/s.

En la gráfica 8 vemos los VCs del CGE y Pd/CGE ambos en H_2SO_4 0.1M como solución electrolito. Las gráficas 8A y 8B nos muestra un pico anódico **a** y un pico catódico **b** que corresponden a la generación de oxígeno e hidrógeno respectivamente, a consecuencia de la electrolisis del agua. Estos picos se observan en los extremos del VC de la gráfica 8, a potenciales de 0.96 V para el pico anódico **a** donde hay generación de oxígeno y a un potencial de -0.6 V pico catódico **b** para la generación de hidrógeno, todo esto producto de la electrólisis del agua en medio H_2SO_4 0.1M.

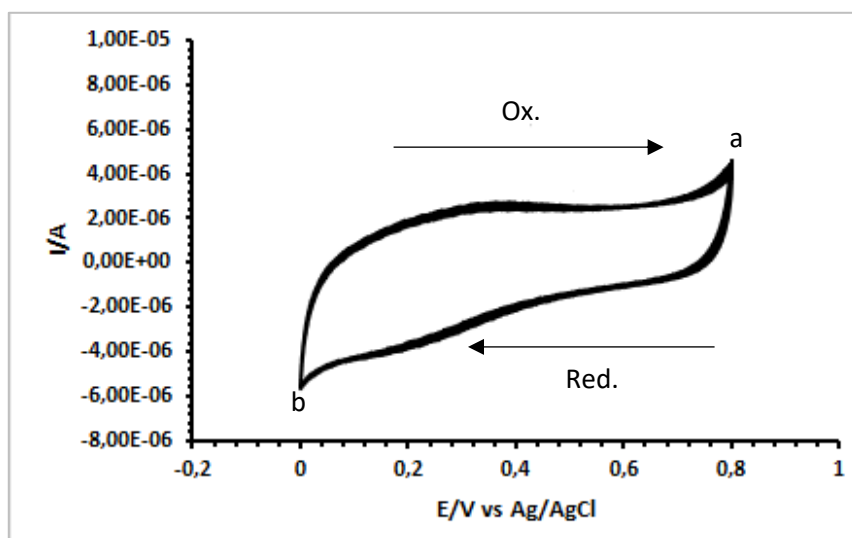
En los VCs de la gráfica 8C y 8D, se observa el potencial de inicio a 0.43 V con dirección hacia el lado positivo, mientras avanza el potencial de escaneo hacia lado positivo observamos los picos anódicos **a** y **b** a potenciales de 0.62 V y 0.87 V correspondientes a la formación de óxidos de Pd^{2+} (PdO) y Pd^{4+} (PdO_2) respectivamente, en tanto el pico anódico **c** a un potencial de 1.20 V correspondiente a la generación de oxígeno. Mientras que a un escaneo hacia el lado negativo se

observa un pico catódico **d** a un potencial de 0.43 V correspondiente a la reducción de los óxidos de paladio formados anteriormente tal como indican algunos trabajos (Diculescu et al., 2007; Grigoriev et al., 2006). Además, se observa los picos **e** y **f** ambos a un potencial de 0.041 V, que corresponde a la adsorción y desorción de hidrógeno en la superficie del contraelectrodo (alambre de Pt) por la propia electrólisis del agua.

3.3 RESULTADOS DE LA ELECTRÓLISIS DE PARAQUAT POR OXIDACIÓN ANÓDICA

3.3.1 Electrólisis con el electrodo de CGE.

Voltametría cíclica del CGE antes de la electrólisis en H_2SO_4 0.1 M.

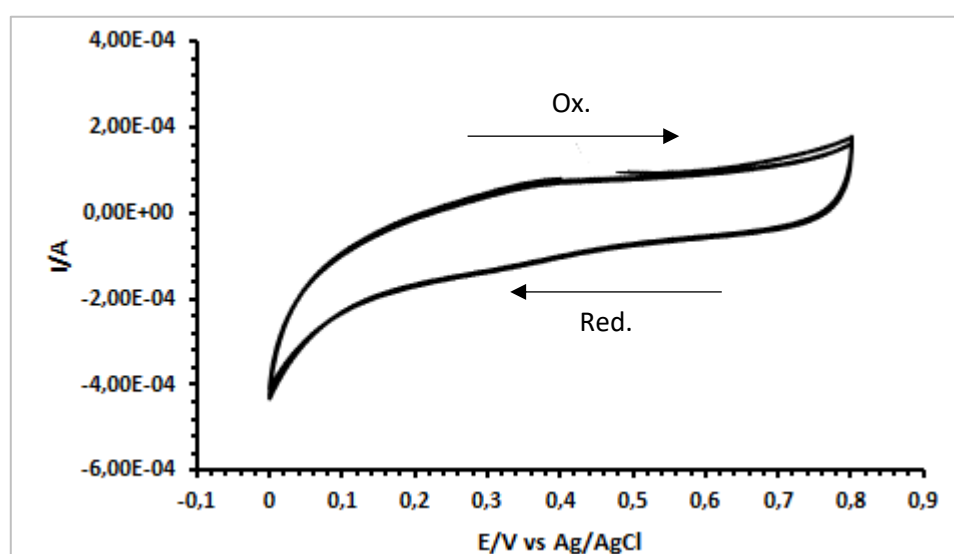


Gráfica 9: Voltamograma cíclico del electrodo CGE antes de la electrólisis en medio H_2SO_4 0.1 M; ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 10 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.1 V/s.

Al VC de la gráfica 9 se puede dar la interpretación siguiente, en la superficie del CGE antes de la electrólisis, no hay una especie que muestra una señal de oxidación y reducción. Es importante mencionar que el VC del GCE se realizó en una ventana de potencial de 0 a 0.8 V (vs. Ag/AgCl). Además, es muy importante señalar que la dirección de escaneo del VC (gráfica 9) primero va en dirección hacia la derecha y luego hacia el lado contrario. Los picos **a** y **b** a potenciales de 0.8 V y 0.0 V corresponden a la generación de moléculas de oxígeno e hidrógeno respectivamente.

Voltametría cíclica del CGE después de la electrólisis en H₂SO₄ 0.1 M.

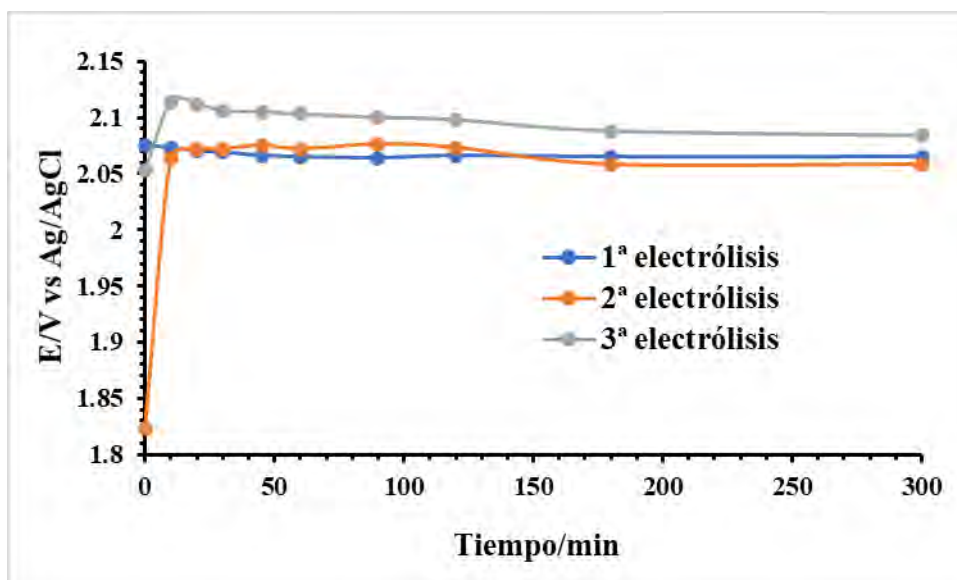
El VC del CGE después de la electrólisis (gráfica 10) no presenta ningún pico de oxidación y reducción de otras especies, estos VCs están realizados a las mismas condiciones como la velocidad de escaneo a 0.1 V/s. Entonces podemos afirmar que durante la electrólisis del PQT 20 ppm en medio H₂SO₄ 0.1M, no se ha fijado ningún producto intermedio en el electrodo al realizar la electrólisis del PQT. Ahora al comparar las gráficas 9 y 10 podemos ver que no son idénticas y que no tienen las mismas características debido a que se va desactivando la superficie del electrodo durante la electrólisis. Esta comparación la hacemos y lo representamos en la gráfica 12.



Gráfica 10: Voltamograma cíclico del electrodo CGE después de la electrólisis en medio H₂SO₄ 0.1M. ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.1 V/s.

Por lo tanto, decimos que el CGE no se mantiene estable durante la electrólisis de la solución de PQT en medio ácido (pH 3) al aplicar 3.5 mA de corriente tal cual nos indican los VCs de las gráficas 9 y 10.

Respuesta de la variación de potencial durante la electrólisis con CGE.



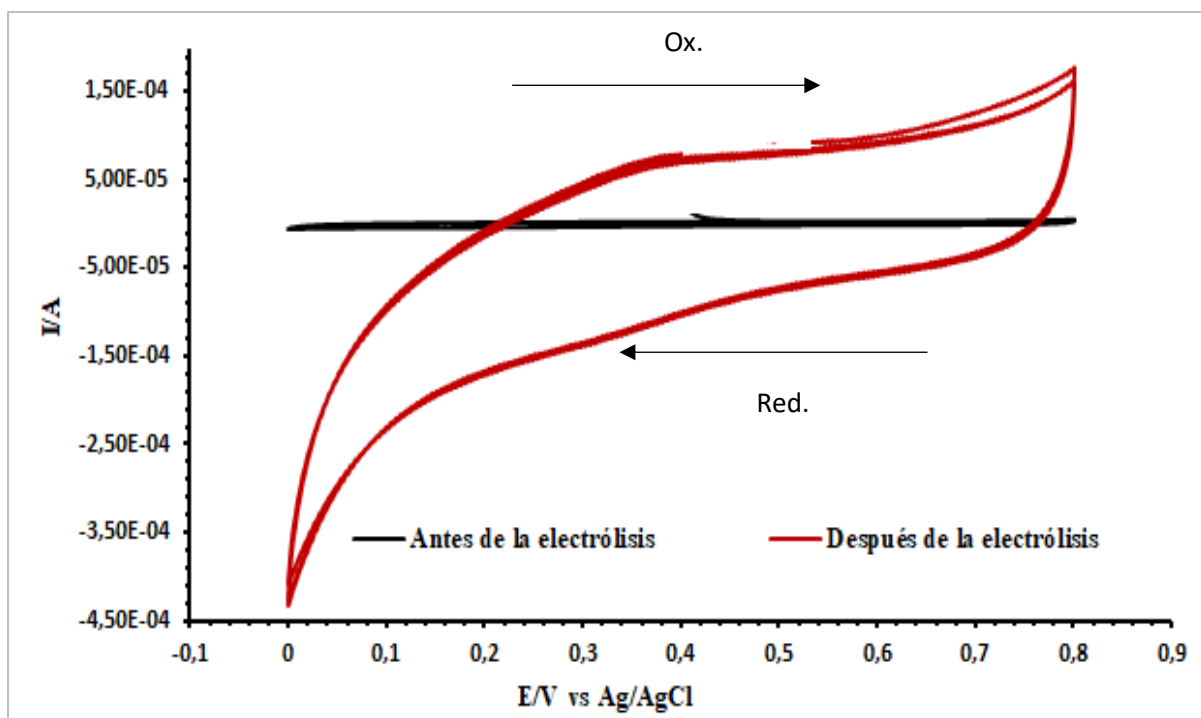
Gráfica 11: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el CGE.

Una manera de ver la estabilidad de la superficie del electrodo de trabajo (ánodo) durante la electrólisis es mediante la verificación de la variación de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

La gráfica 11 muestra la variación de potencial en las tres electrólisis con CGE, en la primera electrólisis podemos ver la variación de potencial de 2.075 V a 2.065 V, la segunda electrólisis muestra la variación de potencial de 1.823 V a 2.058 V y la tercera electrólisis nos muestra la variación de potencial de 2.053 V a 2.084 V.

Esta variación nos permite decir que la variación de corriente entre el electrodo de trabajo (CGE) vs electrodo de referencia (Ag/AgCl) es muy inestable. Por lo tanto, disminuye su actividad catalítica en la degradación de PQT.

Esta inestabilidad es respaldada también al comparar los VCs del CGE antes y después de la electrólisis como se ve en la gráfica 12.

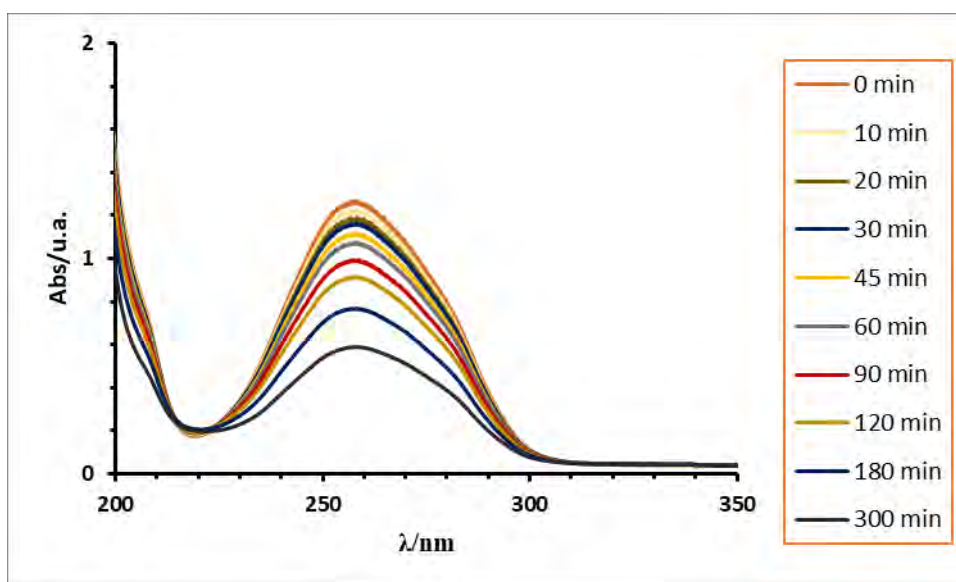


Gráfica 12: Comparación de voltamogramas cíclicos de: CGE en H_2SO_4 0.1M antes de la electrólisis (**línea negra**) y CGE después de la electrólisis (**línea roja**) ambos a una ventana de potencial de 0 a 0.8 V, 3 ciclos de escaneo y una velocidad de escaneo de 0.1 V/s.

En la gráfica 12 se muestra los VCs del CGE antes y después de la electrólisis y que son diferentes lo cual nos ratifica la inestabilidad del electrodo CGE al utilizarlo durante las 5 horas en la degradación anódica de PQT.

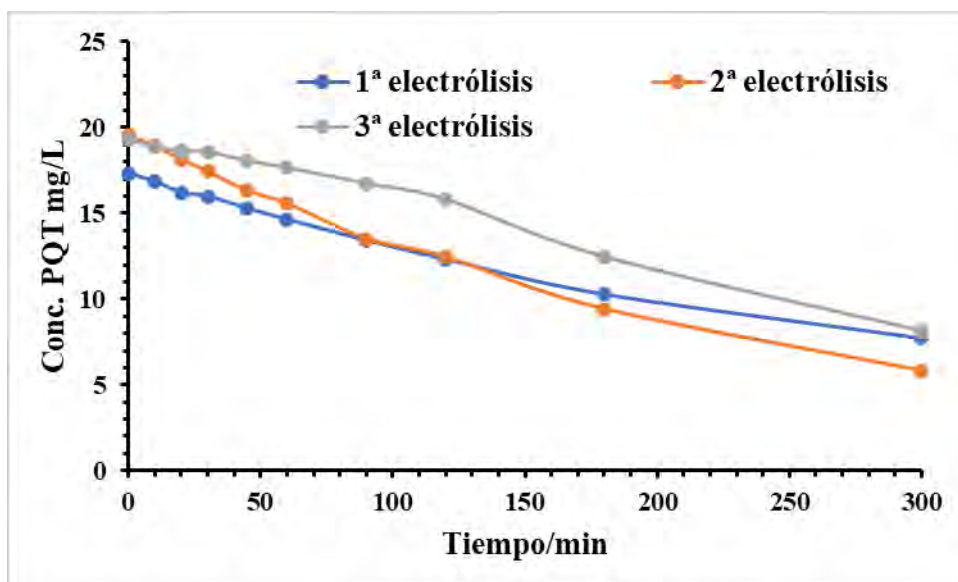
La modificación en las corrientes catódicas y anódicas que se muestra en el VC entre 0 a 0.8 V para el CGE podría deberse a la desactivación (perdida de actividad catalítica en la superficie químicamente activa) del electrodo CGE por la oxidación de los compuestos orgánicos como el PQT, por el cual el electrodo CGE se vuelve no activo. Esto se produce por los radicales OH^\cdot fisisorbidos, lo cual es el mismo mecanismo similar al de los electrodos de óxidos metálicos “No Activos” como indica Montilla en su tesis doctoral (Montilla, 2003).

Evaluación de la degradación con el electrodo CGE de Paraquat mediante UV-Vis



Gráfica 13: Espectros UV-vis de la solución de PQT a 257 nm y diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).

El barrido de UV-Vis se hizo desde 190 nm hasta 400 nm, se observó que a una longitud de onda de 257 nm hay presencia de un pico que corresponde al PQT tal como se observa en las gráficas 13 y 14, en donde observamos la disminución de intensidad de absorbancia y concentración respectivamente. Estos resultados nos indican la degradación del herbicida PQT durante las 5 horas de electrólisis. Esta disminución de la concentración de PQT en promedio fue de un 61.15 % con respecto a su concentración inicial tal como indica la tabla 2. La tabla 2 también nos muestra datos comparativos de absorbancia, concentración y porcentaje de degradación de PQT en las tres repeticiones de electrólisis con CGE.

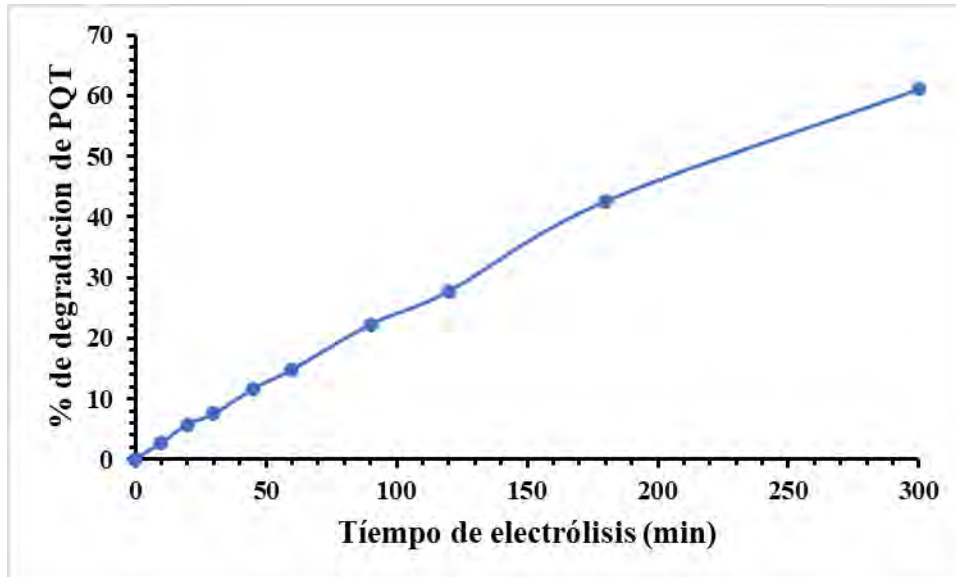


Gráfica 14: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con CGE.

En la gráfica 14 podemos ver que la 1ª electrólisis es diferente a la 2ª y 3ª electrólisis en el sentido de que la concentración de la solución inicial es de 17.31 mg/L, mientras para las electrólisis 2ª y 3ª es de 19.58 mg/L y 19.34 mg/L respectivamente. Esta variación se debe a la preparación de la solución madre en fechas diferentes. Además, de la tabla 2 podemos decir que el porcentaje de degradación en la 2ª electrólisis es mayor, esto debido a la posible utilización de un área mayor del electrodo de trabajo en la degradación de PQT.

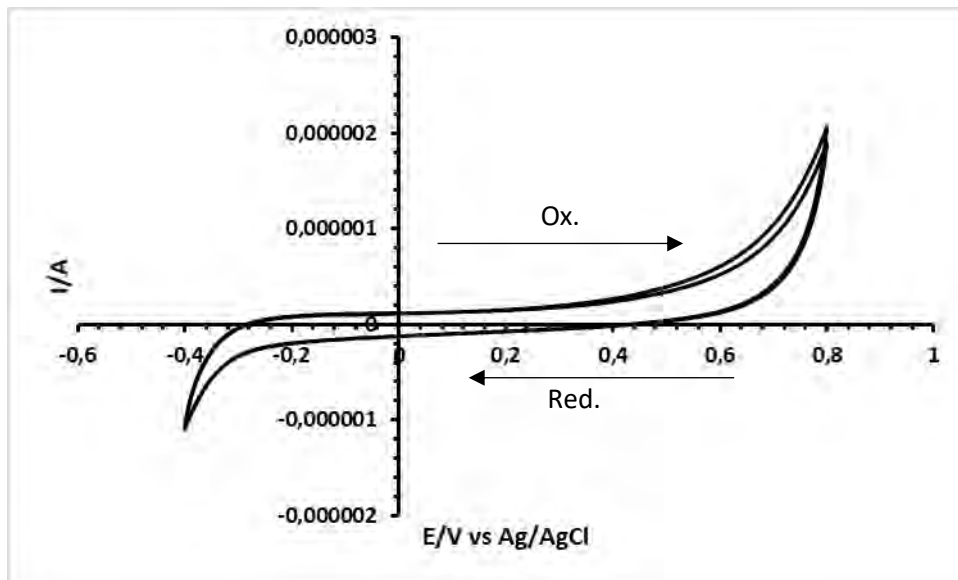
Tabla 2: Comparación de la concentración, absorbancia máxima y porcentaje de degradación del PQT en las tres electrólisis a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el CGE.

Tiempo (min)	1ª Electrólisis			2ª Electrólisis			3ª Electrólisis			Promedio degrad. (%)
	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	
0	1.254	17.31	0	1.412	19.58	0	1.396	19.34	0	0.00
10	1.222	16.85	2.65	1.367	18.93	3.31	1.364	18.88	2.37	2.78
20	1.177	16.2	6.41	1.313	18.16	7.25	1.348	18.64	3.61	5.76
30	1.163	15.99	7.62	1.264	17.45	10.87	1.342	18.57	3.98	7.49
45	1.114	15.29	11.66	1.185	16.31	16.7	1.307	18.06	6.61	11.66
60	1.07	14.65	15.36	1.134	15.58	20.42	1.278	17.65	8.73	14.84
90	0.985	13.43	22.41	0.991	13.52	30.94	1.214	16.73	13.49	22.28
120	0.909	12.34	28.71	0.917	12.46	36.36	1.15	15.81	18.25	27.77
180	0.767	10.3	40.49	0.706	9.42	51.88	0.918	12.47	35.52	42.63
300	0.589	7.74	55.28	0.455	5.81	70.32	0.618	8.15	57.85	61.15



Gráfica 15: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el CGE.

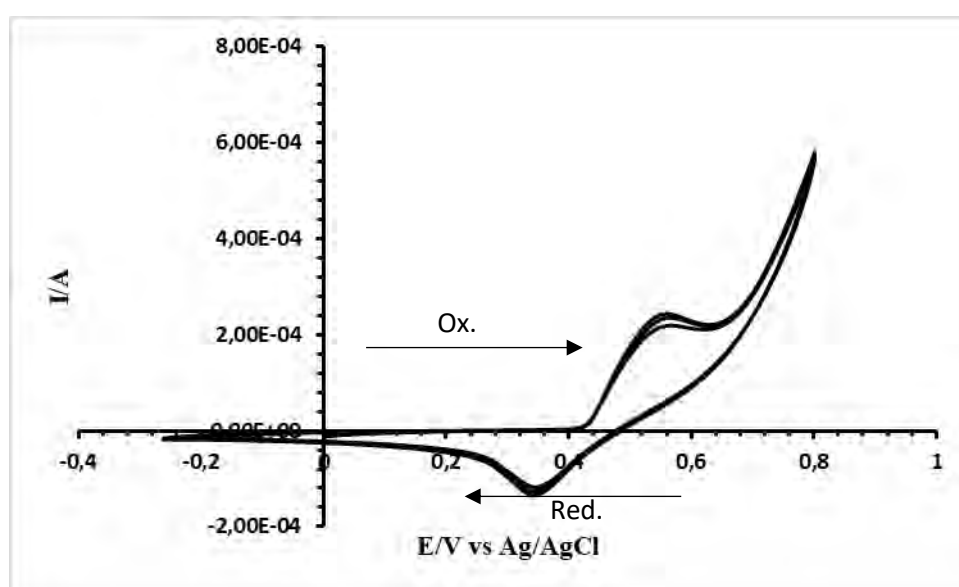
3.3.2 Electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.



Gráfica 16: Voltamograma cíclico del electrodo CGE antes de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1M; ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V; 10 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.

Es importante hacer las VC de los electrodos antes y después de la electrólisis (Oxidación anódica). Como resultado se tiene la gráfica 16, que corresponde al VC del electrodo CGE en medio básico (NaOH 0.1M) antes de la electrólisis de la solución de PQT (20 ppm en medio H₂SO₄ 0.5M) con el electrodo de Ni/CGE. Donde a un potencial de -0.4 V vs Ag/AgCl se

observa el pico correspondiente a la producción de hidrógeno y la producción de oxígeno se genera en el otro extremo a un potencial de 0.7 V vs Ag/AgCl. Además, es importante indicar que en el VC no hay presencia de picos de reducción u oxidación de otras especies que sean resaltantes (rango de potencial de -0.3 a 0.6 V vs Ag/AgCl), por lo tanto, podemos establecer que la superficie del CGE está limpia para modificarla con las NPs de níquel. La caracterización de este electrodo de glassy carbón fue en medio básico (NaOH 0.1M) al igual que el electrodo de Ni/CGE como se reportó en los estudios anteriores (Danaee et al., 2008).

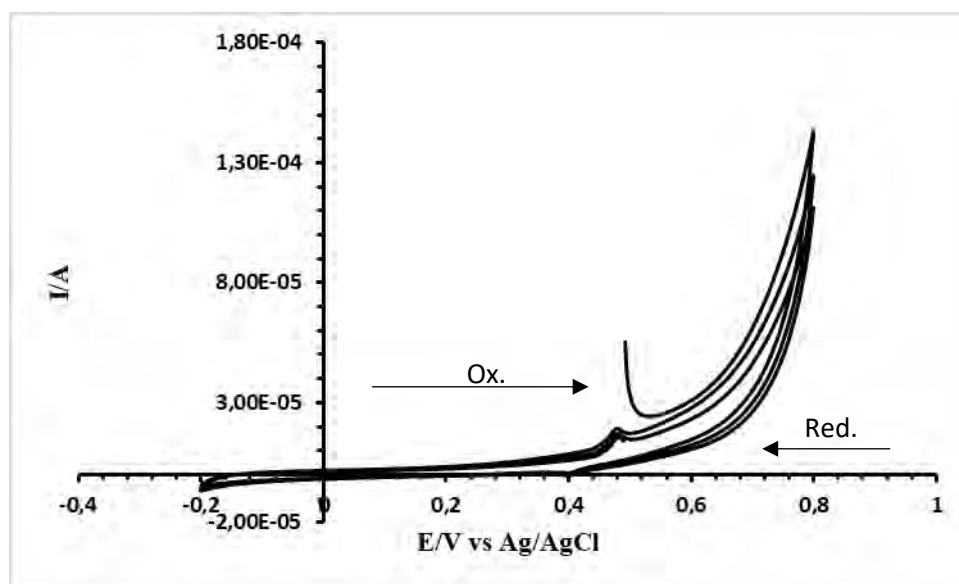


Gráfica 17: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE antes de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.26 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.

En la gráfica 17 se observa el VC que corresponde al CGE modificado con las NPs de níquel en una banda de potencial de -0.26 V a 0.8 V; una velocidad de escaneo de 0.005 V/s y 3 ciclos de escaneo. En donde muestra un pico de oxidación (Ni^{2+} a Ni^{3+}) a un voltaje de 0.50 V y un pico de reducción (Ni^{3+} a Ni^{2+}) a un voltaje de 0.34 V (Guo, Huang, Zheng, & Weng, 2015).

Hablamos de Ni^{2+} debido a que el níquel metálico al estar en contacto con medio alcalino suele disolverse espontáneamente y de inmediato formar una película de hidróxido de níquel (II) la cual implica que el níquel está como Ni^{2+} . Muy a pesar de que la solución alcalina no es

de una concentración muy alta como en otros trabajos de investigación que usaron NaOH 1 M (Guo et al., 2015; Sierra et al., 2008).

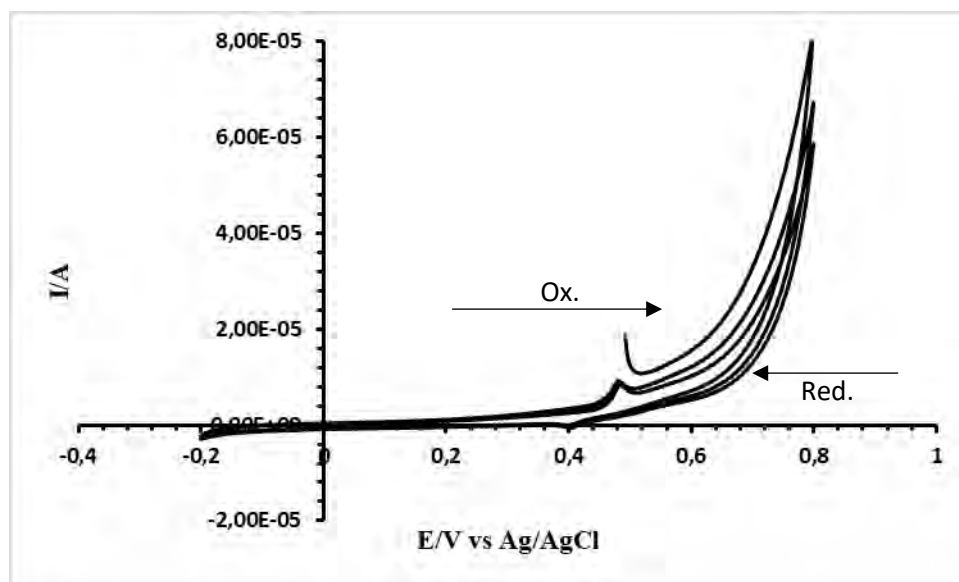


Gráfica 18: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE después de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.01 V/s.

Teniendo en cuenta el VC anterior (gráfica 17) correspondiente al electrodo de Ni/CGE antes de la electrólisis se vio que efectivamente que el VC nos mostraba los picos de oxidación y reducción para el níquel. En la gráfica 18 se observa el VC del electrodo Ni/CGE a una velocidad de escaneo de 0.01 V/s, en donde vemos que los picos anódicos, catódicos correspondientes a la oxidación y reducción del níquel tienen la intensidad del pico anódico (**ipa**) y la intensidad del pico catódico (**ipc**) menores. En comparación a la gráfica 19 donde observamos el VC del Ni/CGE a una velocidad de escaneo de 0.005 V/s que es más lenta y que su **ipa** y **ipc** es ligeramente mayor.

De manera general podemos indicar que los VCs del electrodo de Ni/CGE antes y después de la electrólisis (gráficas 17 y 19) presentan picos de oxidación y reducción de níquel diferentes tal como se observa en la gráfica 21. Esta diferencia de los VCs es debido a la disminución de las intensidades de los picos anódicos de oxidación y los picos catódicos de

reducción que esta dado por la pérdida de la actividad catalítica de las NPs de níquel durante la oxidación anódica del PQT 20 ppm. La gráfica 17 está en las mismas condiciones que la gráfica 19 que corresponde al VC del Ni/CGE antes y después de la electrólisis respectivamente a una velocidad de escaneo de 0.005 V/s las cuales los comparamos en la gráfica 21.



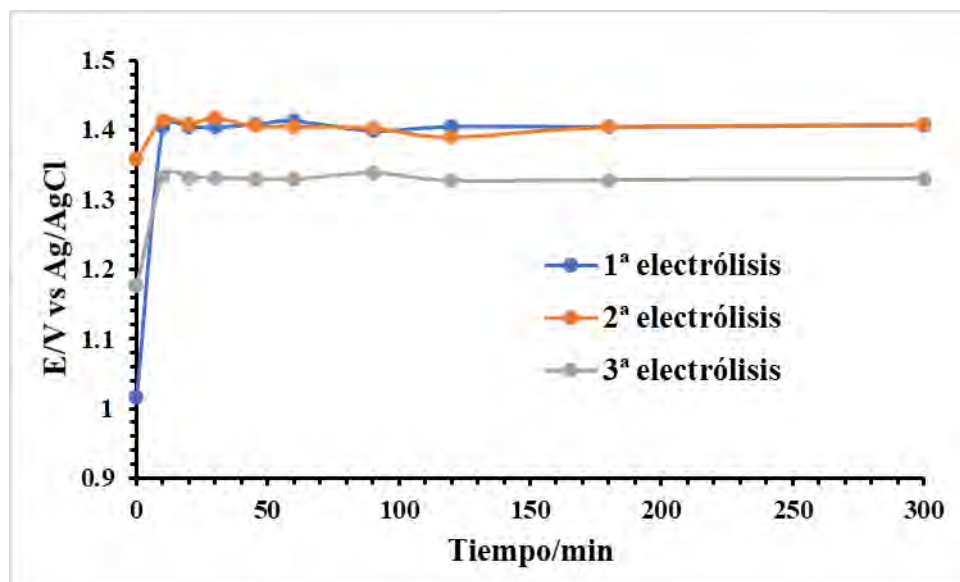
Gráfica 19: Voltamograma cíclico del electrodo Ni/CGE después de la electrólisis en disolución de NaOH 0.1 M; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.

Cuando se realizó la VC del Ni/CGE después de la electrólisis de PQT se observa que hay un ligero desplazamiento del pico de oxidación de 0.50V (gráfica 17) a 0.48 V (gráficas 18 y 19) y el pico de reducción de 0.34 V (gráfica 17) a 0.40 V (gráficas 18 y 19), que corresponde a la oxidación y reducción de Ni (II) y Ni (III) respectivamente (Guo et al., 2015; Raoof et al., 2013). También es importantes resaltar que la disminución de la corriente del pico anódico (oxidación) y la corriente del pico catódico (reducción) de las NPs de níquel es debido a la disminución de la actividad catalítica en la oxidación del PQT 20 ppm durante las 5 horas de electrólisis.

Claramente los VCs de las gráficas 18 y 19 nos muestran un desgaste en la actividad catalítica de las NPs de níquel después de la electrólisis (oxidación anódica) del herbicida PQT

con respecto a la gráfica 17 que corresponde a la VC Ni/CGE antes de la electrólisis de PQT. Esta pérdida de la actividad catalítica del electrodo Ni/CGE es evidenciada por la disminución del potencial entre el ánodo (Ni/CGE) vs electrodo de referencia (Ag/AgCl). Tal como se observa en la siguiente gráfica 20 donde muestra la disminución de potencial.

Respuesta de la variación de potencial durante la electrólisis con Ni/CGE.

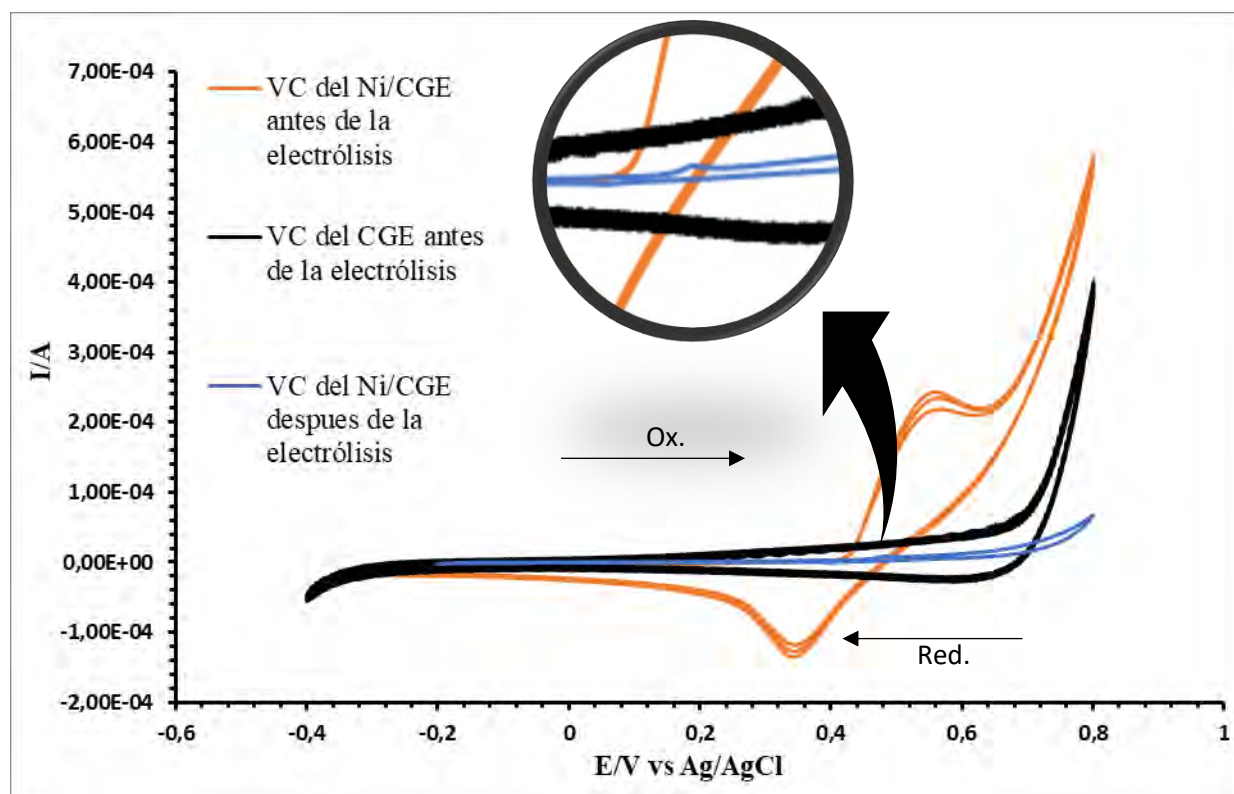


Gráfica 20: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el Ni/CGE

La gráfica 20 que corresponde a la variación del potencial (entre el electrodo de Ni/CGE (ánodo) y la de referencia de (Ag/AgCl) nos da una respuesta sobre la actividad catalítica del electrodo Ni/CGE. Se observa una leve disminución del potencial a diferentes tiempos en los cuales han tomado los datos.

Esta variación de potencial entre el electrodo de trabajo (Ni/CGE) vs el electrodo de referencia (Ag/AgCl) nos permite interpretar que efectivamente el electrodo pierde la actividad catalítica durante la electrólisis. Esto posiblemente porque la superficie del electrodo de trabajo va siendo cubierta por subproductos generados en la degradación del PQT.

Entonces está perdida de la actividad catalítica se puede también definir al ver los voltamogramas antes y después de la electrólisis que efectivamente varía una vez utilizado el electrodo en la degradación del PQT.



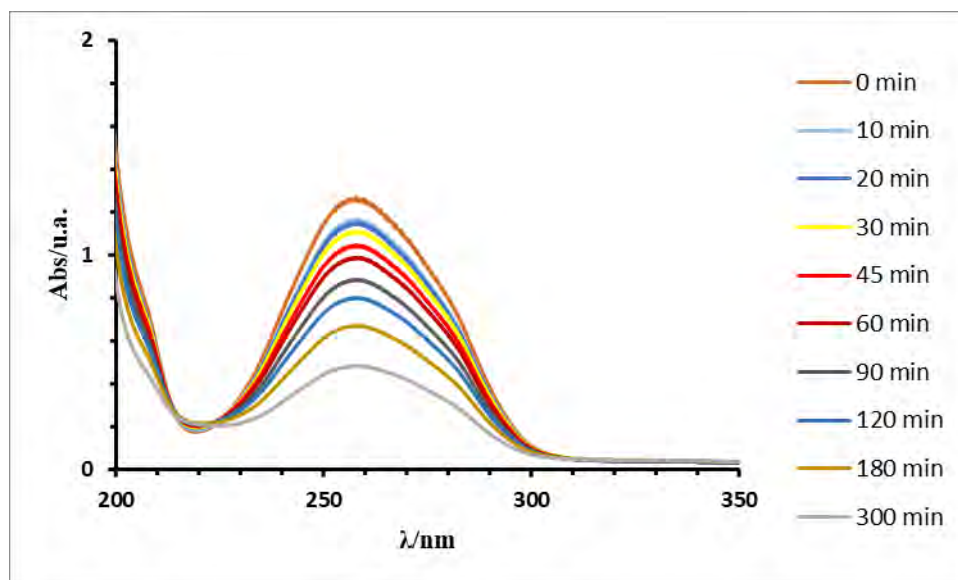
Gráfica 21: Comparación de voltamogramas cíclicos en NaOH 0.1M de CGE y Ni/CGE antes y después de la electrólisis de PQT; ventana de potencial de -0.4 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.

Esta gráfica 21 muestra la comparación de los VCs de CGE antes de la electrólisis (línea negra), el VC de Ni/CGE antes de la electrólisis (línea naranja) y el VC de Ni/CGE después de la electrólisis (línea azul). Como podemos ver en el VC de Ni/CGE después de la electrólisis, la intensidad de corriente del pico anódico (oxidación) y la intensidad de corriente del pico catódico (reducción) de níquel disminuye con mucha claridad a comparación que el VC del Ni/CGE antes de la electrólisis tal como se ve en la gráfica 21.

Es por eso se hizo un aumento en la gráfica 21 en el rango de potencial de 0.4 V a 0.55 V para que se pueda observar los picos de oxidación y reducción de níquel en el VC de Ni/CGE después de la electrólisis (línea azul) y que está representada por una imagen en forma circular

sobre la gráfica 21. Hay una posibilidad de que el electrodo de trabajo (Ni/CGE) pierda la actividad catalítica durante las 5 horas de electrólisis o haya una posible adsorción de subproductos de la degradación en la superficie del electrodo Ni/CGE utilizado.

Evaluación de la degradación de paraquat con el electrodo Ni/CGE mediante UV-Vis



Gráfica 22: Espectros UV-vis de la solución de PQT de diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el Ni/CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).

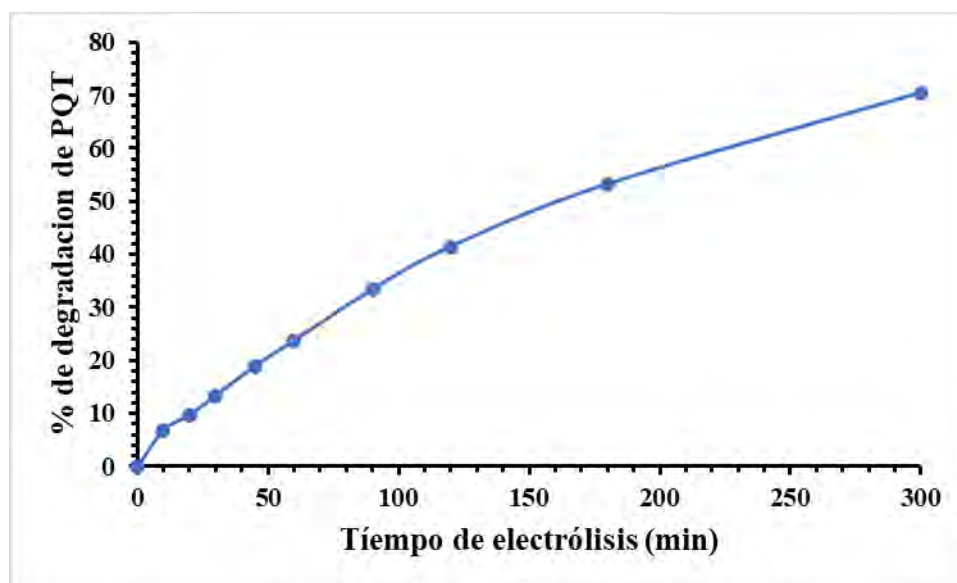
Los resultados de la gráfica 22 muestran las curvas de absorbancia máxima a una longitud de onda de 257 nm que corresponde al PQT para diferentes tiempos de muestreo variando desde 0 minutos hasta los 300 minutos de electrólisis con el electrodo de Ni/CGE. Efectivamente, en la gráfica 22, se puede ver que hay disminución de la absorbancia a medida que va pasando el tiempo de electrólisis el cual nos indica que hay una disminución de la concentración.

La tabla 3 nos muestra la absorbancia, la concentración y el porcentaje de degradación de las tres electrólisis del PQT por un tiempo de 5 horas a una corriente constante de 3.5 mA. De esta misma tabla 3 se tomó datos para la gráfica 24 que compara la disminución de la

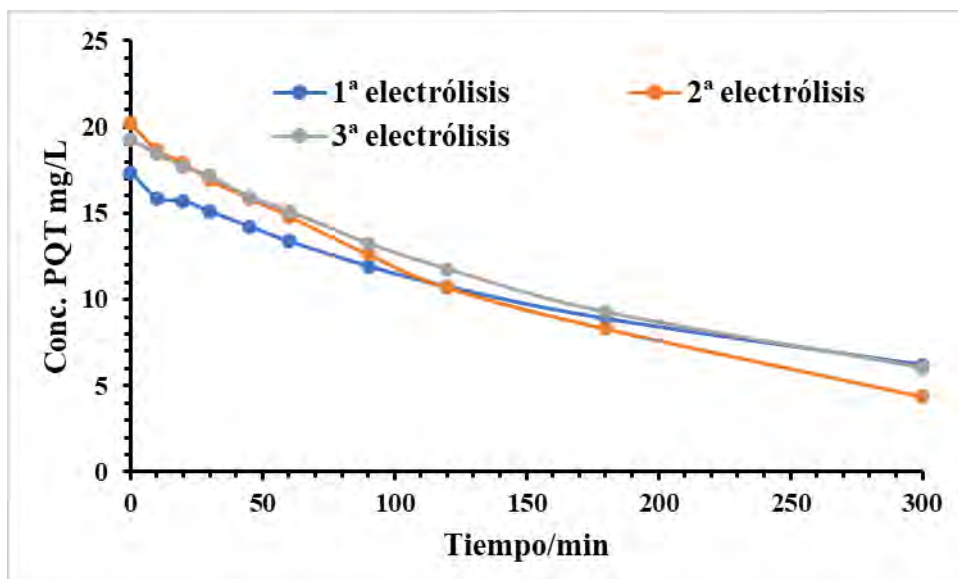
concentración de PQT en función al tiempo de electrólisis en las tres repeticiones de electrólisis.

Tabla 3: Medida de las concentraciones, absorbancias máximas y porcentaje de degradación del PQT a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.

Tiempo (min)	1ª Electrólisis			2ª Electrólisis			3ª Electrólisis			Promedio Degrad. (%)
	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	
0	1.258	17.36	0	1.455	20.20	0	1.392	19.29	0	0.00
10	1.155	15.88	8.52	1.349	18.67	7.57	1.333	18.44	4.4	6.83
20	1.144	15.72	9.44	1.298	17.94	11.18	1.281	17.69	8.29	9.64
30	1.102	15.11	12.96	1.228	16.93	16.18	1.244	17.16	11.04	13.39
45	1.041	14.24	17.97	1.155	15.88	21.38	1.16	15.95	17.31	18.89
60	0.981	13.37	22.98	1.082	14.83	26.58	1.102	15.11	21.66	23.74
90	0.881	11.93	31.27	0.928	12.62	37.52	0.973	13.26	31.25	33.35
120	0.798	10.74	38.13	0.794	10.69	47.07	0.869	11.76	39.03	41.41
180	0.669	8.88	48.84	0.629	8.31	58.86	0.696	9.27	51.94	53.21
300	0.482	6.19	64.34	0.356	4.39	78.26	0.472	6.05	68.63	70.41



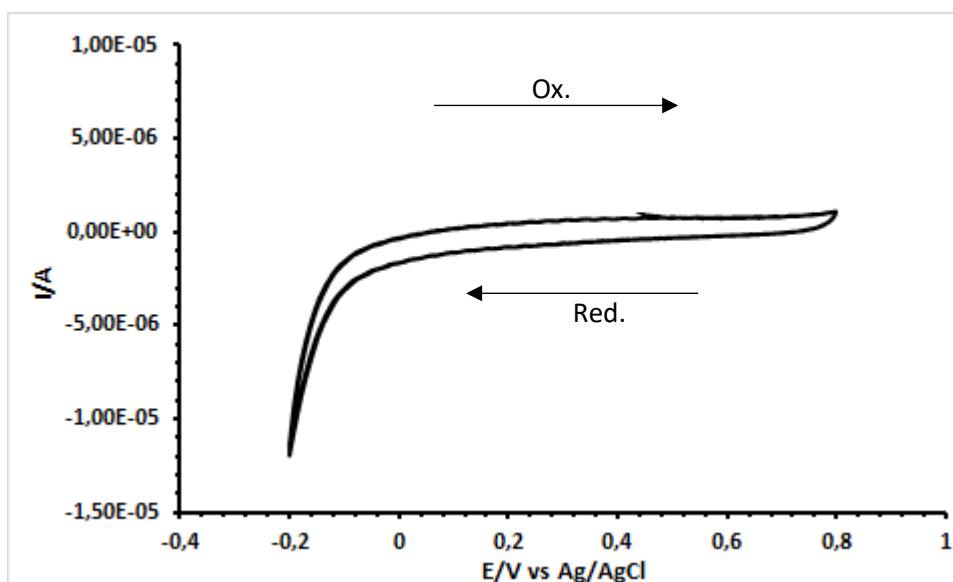
Gráfica 23: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el electrodo Ni/CGE.



Gráfica 24: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con Ni/CGE.

En la gráfica 24 se observan las curvas de concentración vs tiempo de electrólisis de tres repeticiones de degradación durante 5 horas con el Ni/CGE a la solución de PQT 20 ppm en H_2SO_4 0.5 M. La concentración promedio disminuye hasta en un 70.41 % con respecto a su concentración inicial lo que se observa en la tabla 3. Esta disminución de concentración del PQT indica que efectivamente el electrodo de Ni/CGE ayuda aún más en la degradación de PQT en comparación al electrodo de GC (61,15 %).

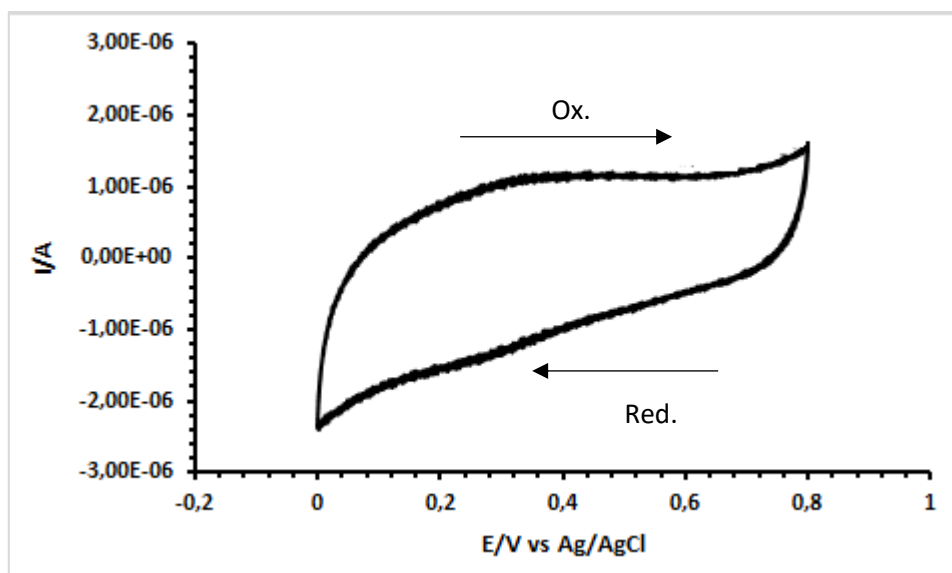
3.3.3 Electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.



Gráfica 25: Voltamograma cíclico del electrodo CGE en H_2SO_4 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.

Con respecto a la electrólisis de PQT 20 ppm con el electrodo de Pd/CGE, de la misma forma se realiza las caracterizaciones de los electrodos, primero el de CGE y posteriormente cuando el CGE se modifica con las nanopartículas de paladio. Estas caracterizaciones se desarrollaron en medio ácido debido a que la reacción redox del paladio se desarrolla mejor en medio ácido que en medio básico según lo reportado en la bibliografía (Diculescu et al., 2007).

La gráfica 25, corresponde al VC del CGE antes de realizar la electrólisis de PQT a una velocidad de escaneo de 0.005 V/s, en el cual no hay presencia de picos de oxidación y reducción de otras especies, pero al igual que en los VCs anteriores se observa que hay picos en los extremos que corresponden a la generación de oxígeno (0.8 V) e hidrógeno (-0.2 V) en la solución electrolito.

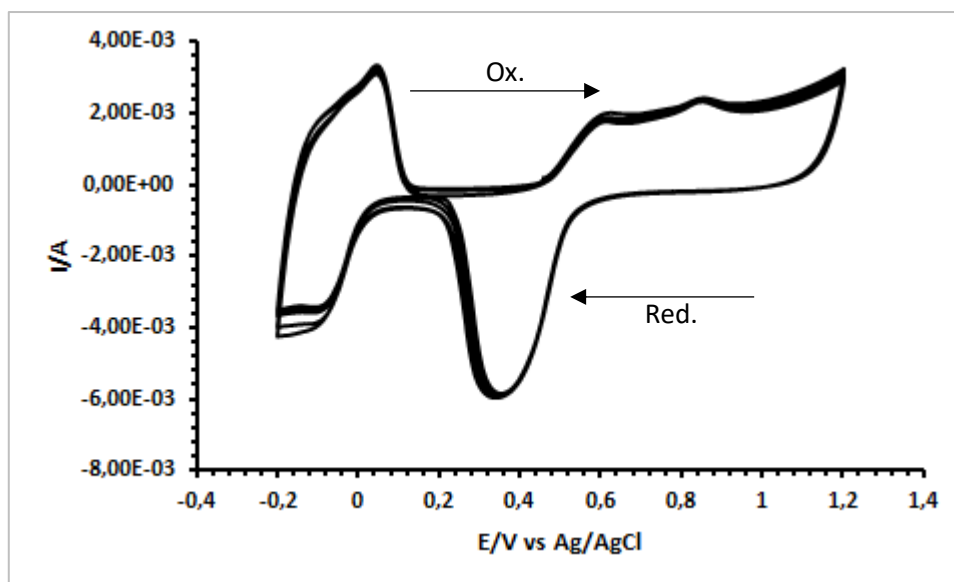


Gráfica 26: Voltamograma cíclico del electrodo de CGE en H_2SO_4 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de 0 a 0.8 V; 3 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.1 V/s.

La gráfica 26 corresponde al VC del CGE antes de la electrólisis en una ventana de potencial más corta (0 V a 0.8 V) y una velocidad de escaneo de 0.1 V/s. Mientras que la VC de la gráfica 25 está a una ventana de potencial de -0.2 V a 0.8 V y una velocidad de escaneo de 0.005 V/s. Por lo tanto, se observa que mientras más amplia la ventana de potencial tiende a aumentar la intensidad de corriente del pico anódico (generación de oxígeno) y la intensidad de corriente del pico catódico (generación de hidrógeno).

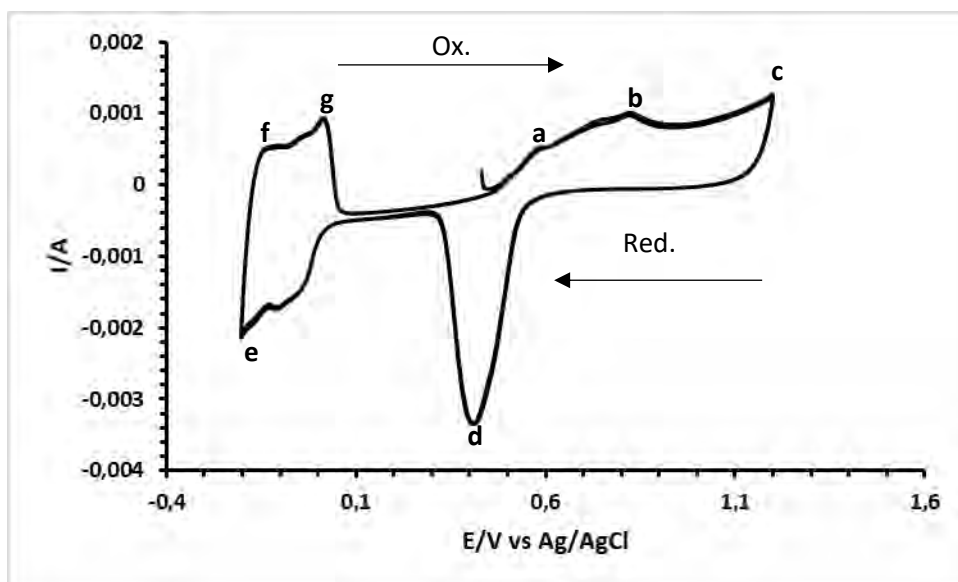
En los tres ciclos de escaneo de la gráfica 26 se observa la repetibilidad de los VCs, el cual indica la estabilidad del electrodo de CGE en medio H_2SO_4 0.1 M. Una vez vista esta estabilidad del electrodo CGE, está listo para ser modificado con las NPs de paladio sintetizadas químicamente.

Las VCs a diferentes velocidades de escaneo de Pd/CGE antes de la electrólisis se muestran en las gráficas 27 y 28 con una velocidad de escaneo de 0.01 V/s y 0.005 V/s respectivamente. Mientras que las gráficas 29 y 30 corresponden a los VCs a diferentes velocidades de Pd/CGE después de electrólisis del PQT 20 ppm, en estas gráficas 29 y 30 se observan algunos ligeros cambios.



Gráfica 27: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H_2SO_4 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 5 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.01 V/s.

En la gráfica 27 se observa la VC del electrodo de Pd/CGE a una ventana de potencial de -0.2 V a 1.2 V, con una velocidad de escaneo de 0.01 V/s. Todos estos parámetros medidos están con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl, en donde presenta picos de oxidación en dos diferentes potenciales tal como es 0.6 V y 0.88 V vs Ag/AgCl que corresponden a la oxidación de especies de paladio (formación de óxidos de paladio II y IV). Posiblemente paladio metálico y óxidos de paladio respectivamente. Pero estos picos no tienen mucha intensidad de corriente como la que tiene el pico de reducción a un potencial de 0.38 V vs Ag/AgCl, que corresponde a la reducción de Pd^{4+} a Pd^{2+} y/o Pd^{2+} a Pd^0 como se reporta en estudios anteriores (Diculescu et al., 2007).

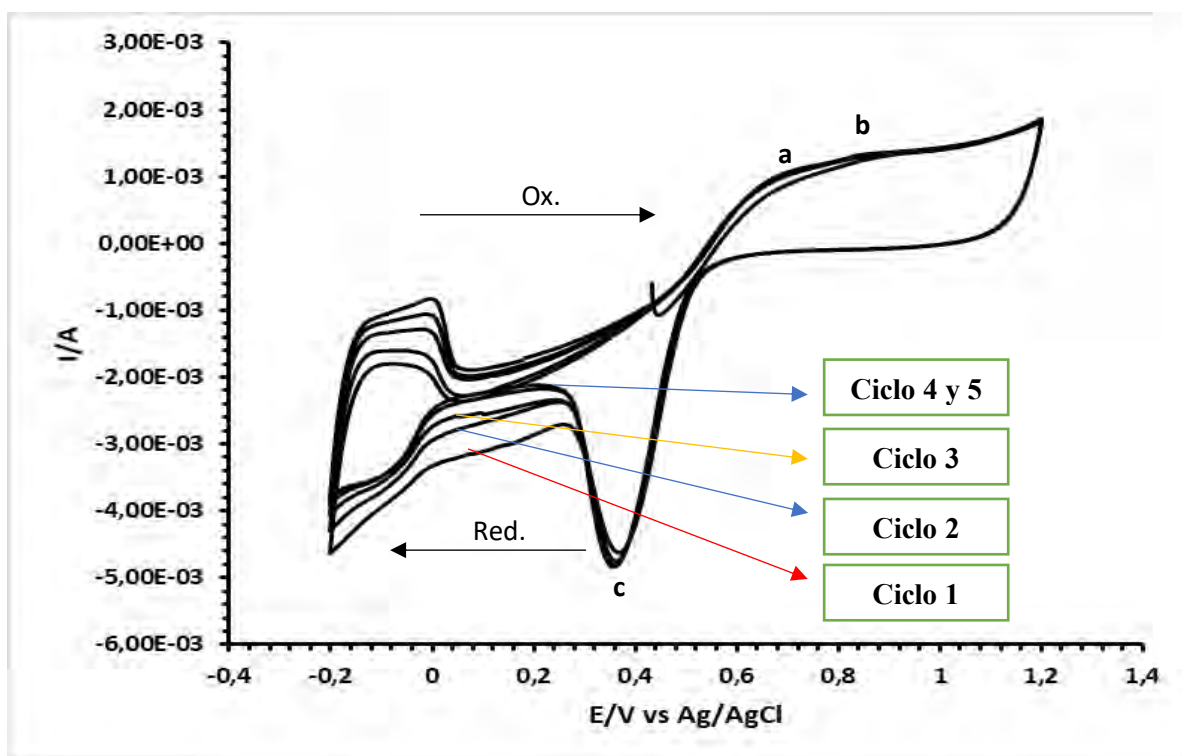


Gráfica 28: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H_2SO_4 0.1 M antes de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 2 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.

La gráfica 28 en comparación a la gráfica 27 varía la velocidad de escaneo de 0.01 V/s a 0.005 V/s en donde se observa el aumento de la intensidad de corriente de los picos anódicos y catódicos. En la VC del Pd/CGE antes de la electrólisis (gráfica 28) en H_2SO_4 0.1 M el barrido se inició a un potencial de 0.43 V, con la dirección al potencial positivo y la ventana de potencial es de -0.2 a 1.2 V. Donde a potenciales de 0.58 V y 0.82 V se observan dos picos anódicos **a** y **b** los cuales corresponden a la formación de óxidos de Pd(II) y Pd(IV) respectivamente (Diculescu et al., 2007), además se presencia el pico anódico **c** que corresponde a la generación de oxígeno en la superficie del electrodo producto de la electrólisis de la solución electrolito (H_2SO_4 en agua) . Mientras que en el escaneo hacia el lado negativo se observa la formación de un pico catódico **d** de mayor intensidad de corriente a un potencial de 0.40 V que corresponde a la reducción de los óxidos formados anteriormente(Diculescu et al., 2007; Grigoriev et al., 2006).

Es muy probable que los picos **e** y **f** que aparecen a potenciales de -0.13 V a -0.2 V correspondan a la adsorción y desorción de hidrógeno (Grigoriev et al., 2006). Además,

podemos ver un pico anódico **g** a un potencial de 0.02 V que corresponde a la formación de Pd metálico en la superficie de CGE producto de la reducción de PdO (Diculescu et al., 2007).

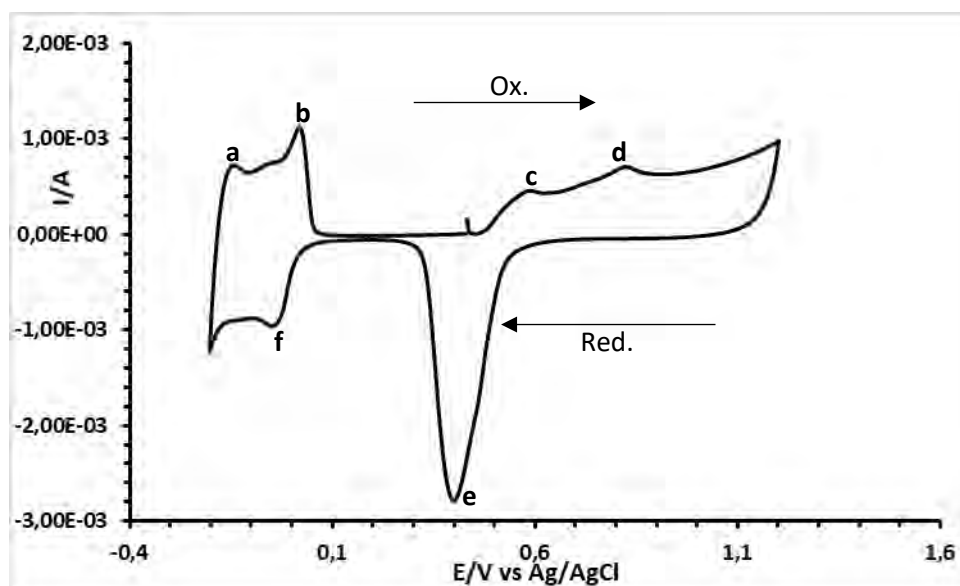


Gráfica 29: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H_2SO_4 0.1 M después de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 5 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.01 V/s.

La gráfica 29 muestra el VC del Pd/CGE después de la electrólisis con electrodo mencionado de la solución de PQT 20 ppm a una velocidad de 0.01 V/s en una ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V. El VC obtenido es típico del paladio en medio ácido y se caracteriza por la presencia de los diversos procesos redox reversibles. Dicho voltamograma es muy similar al obtenido por otros autores para el paladio en medio ácido (Diculescu et al., 2007). Además, en la gráfica 29 mostramos el VC en donde hay variación en su forma debido al efecto de la limpieza del mismo electrodo mientras se realiza más ciclos de barrido, hasta llegar a estabilizarse y salir repetitivo como se observa en los ciclos 4 y 5 de la gráfica 29.

En cuanto a los picos anódicos (**a** y **b**) que nombramos en la gráfica 28, estos picos no se notan con mucha claridad en la gráfica 29 a potenciales de 0.58 V y 0.82 V. Además, el pico

catódico e un potencial de 0.40 V (gráfica 28) se desplaza a un potencial de 0.36 V (gráfica 29).



Gráfica 30: Voltamograma cíclico del electrodo Pd/CGE en H_2SO_4 0.1 M después de la electrólisis; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 1 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo 0.005 V/s.

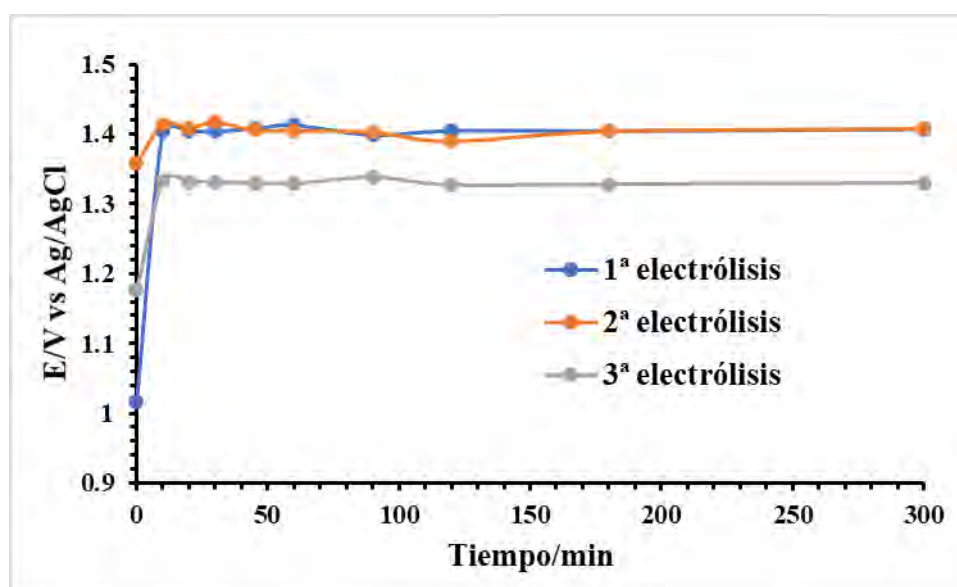
Luego de realizar los primeros ciclos de escaneo del electrodo de Pd/CGE después de la electrólisis (gráfica 29), se hizo el VC del mismo electrodo de Pd/CGE (gráfica 30) a una velocidad de escaneo más lenta de 0.005 V/s, donde se observa una estabilidad del electrodo de Pd/CGE debido a la repetibilidad del VC del electrodo. Por lo tanto, en el VC del electrodo de Pd/CGE después de la electrólisis de PQT 20 ppm se observó las mismas características al VC de electrodo de Pd/CGE antes de la electrólisis. Por esa similitud podemos dar la misma interpretación al igual que a la gráfica 28. Donde el pico (e) a un potencial de 0.40V correspondiente a la reducción de los óxidos de paladio que se formaron anteriormente. Tal como se observó en el trabajo de Diculescu y colaboradores en donde muestran VCs para el paladio tanto en medio alcalino, neutro y ácido (Diculescu et al., 2007).

La velocidad de barrido tiene que ver mucho en el aumento de esta intensidad corriente de los picos de oxidación y reducción para el paladio tal como se vio en el caso del níquel. Esto

debido que, a menor velocidad de barrido, el flujo de electrones es lento, permitiendo así la medida de corriente con más eficiencia entre la solución electrolítica y el electrodo de trabajo.

El barrido se realizó en la dirección positiva empezando a un potencial de 0.43 V, observando primero los picos (c y d) que corresponde a la formación de óxidos del Pd(II) y Pd(IV) que aparecen a potenciales de 0.58 V y 0.82 V respectivamente (Diculescu et al., 2007).

Respuesta de la variación de potencial durante la electrólisis con Pd/CGE.

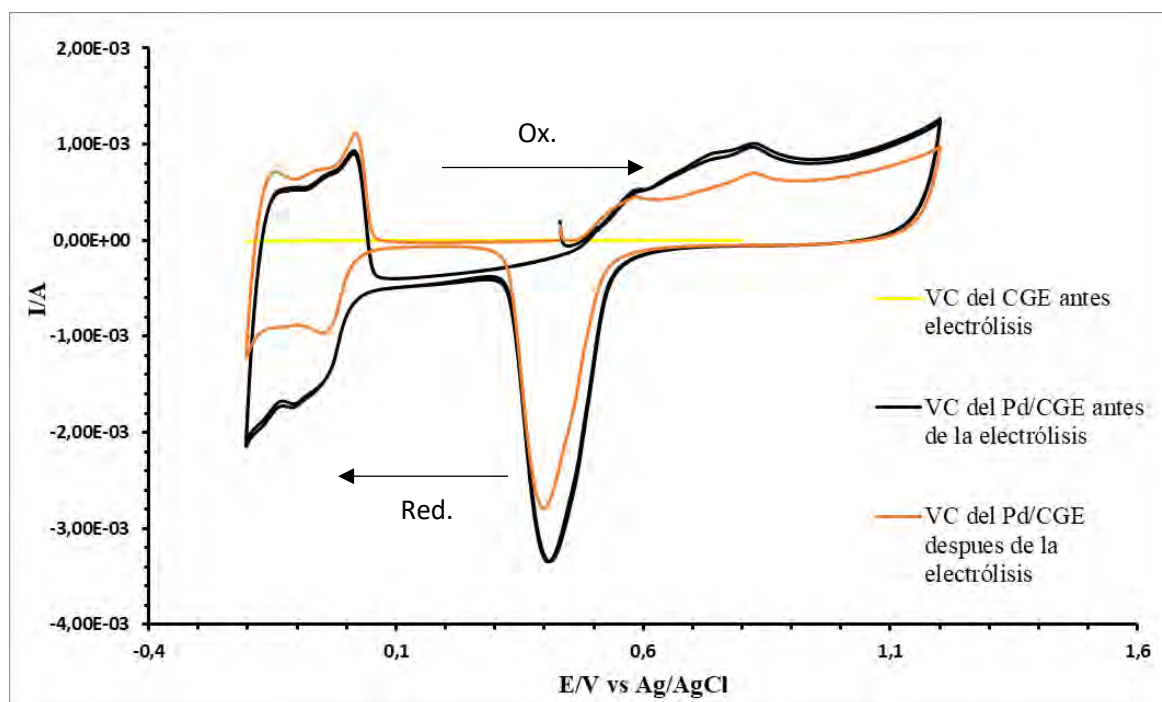


Gráfica 31: Variación del potencial a medida que se realiza la electrólisis de PQT con el Pd/CGE.

A diferencia que los otros electrodos, el Pd/CGE ofrece mayor estabilidad de potencial de celda durante las 5 horas de electrólisis tal como se ve en la gráfica 31. La variación del potencial es mínima entre electrodo de trabajo (Pd/CGE) y electrodo de referencia (Ag/AgCl) en las tres repeticiones. Tal que en la primera electrólisis varía de 1.404 V a 1.407 V; en la segunda electrólisis varía de 1.414 V a 1.408 V; tercera electrólisis varía de 1.333 V a 1.330 V.

La gráfica 31 también nos indica sobre la estabilidad de las PdNPs en la superficie del CGE. La actividad catalítica del electrodo Pd/CGE en la electrólisis de la solución de PQT 20 ppm por 5 horas es también estable debido que la variación de potencial se mantiene constante.

Comparando esta estabilidad de potencial con los electrodos de Ni/CGE y CGE se puede decir que el electrodo de Pd/CGE es más estable. Pero su actividad catalítica es menor a los dos electrodos anteriores utilizados en la degradación del PQT 20 ppm, así como se observa en la gráfica 33 la poca disminución de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis. Una forma de ver esta estabilidad del ánodo (Pd/CGE) es también viendo los VCs del Pd/CGE antes y después de la electrólisis, el cual vemos en la gráfica 32.

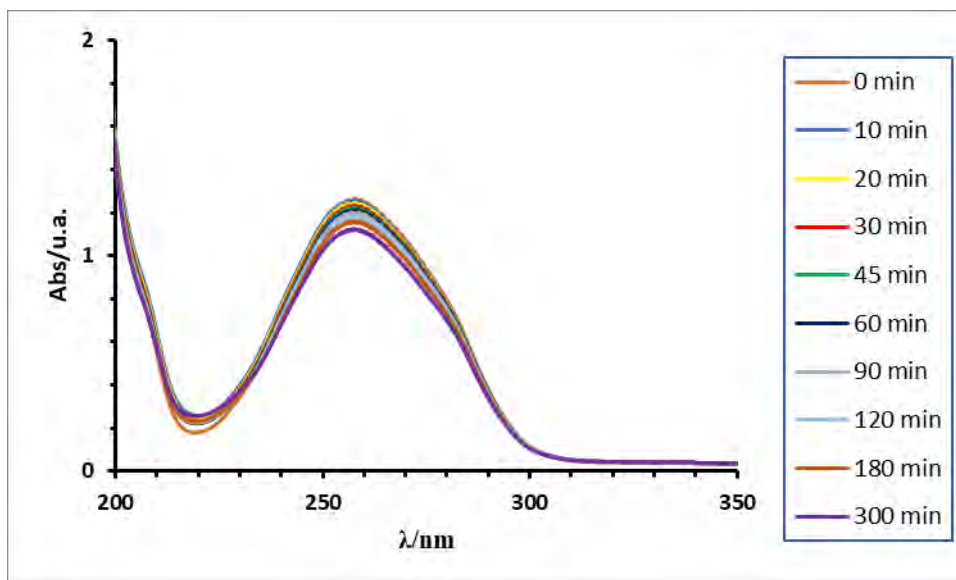


Gráfica 32: Comparación de voltamogramas cíclicos de CGE y Pd/CGE en H_2SO_4 0.1M; ventana de potencial de -0.2 a 1.2 V; 2 ciclos de escaneo; velocidad de escaneo de 0.005 V/s.

Como lo indicamos anteriormente se ve la estabilidad de los VCs de Pd/CGE antes y después de la electrólisis. Aunque al fijarnos a detalle la intensidad de corriente de los picos de oxidación y reducción de paladio disminuyen ligeramente después de 5 horas de electrólisis.

En la gráfica 32 se comparó las VCs del Pd/CGE antes y después de la electrólisis. Se escogieron las gráficas 25, 27 y 30 que corresponden a las VCs de los electrodos: CGE antes de la electrólisis de PQT, Pd/CGE antes de las electrólisis de PQT y Pd/CGE después de la electrólisis de PQT respectivamente.

Evaluación de la degradación de Paraquat mediante UV-Vis



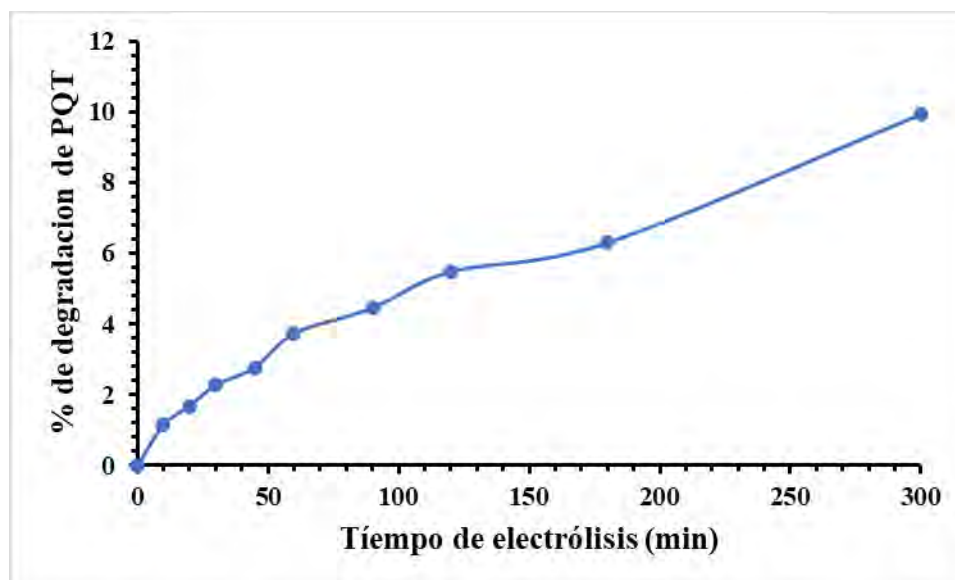
Gráfica 33: Espectros UV-vis de la solución de PQT de diferentes tiempos de la 1ª electrólisis con el Pd/CGE durante 5 horas a 3.5 mA con agitación magnética (290 RPM).

En cuanto a la gráfica 33 correspondiente a la variación de las absorbancias a diferentes tiempos de electrólisis, se puede observar las curvas de absorbancias máximas a 257 nm en diferentes tiempos de muestreo del analito (solución de PQT 20 ppm) en el cual no hay mucha variación de los picos lo que implica que a medida que se va haciendo la electrólisis no hay una disminución considerable de la concentración del PQT, solo según la tabla 4 se observa una disminución de 9.93 % de su concentración inicial de PQT. Debido a este resultado podemos decir que la actividad catalítica del paladio no ayuda notablemente en la degradación del herbicida PQT que planteamos en este trabajo.

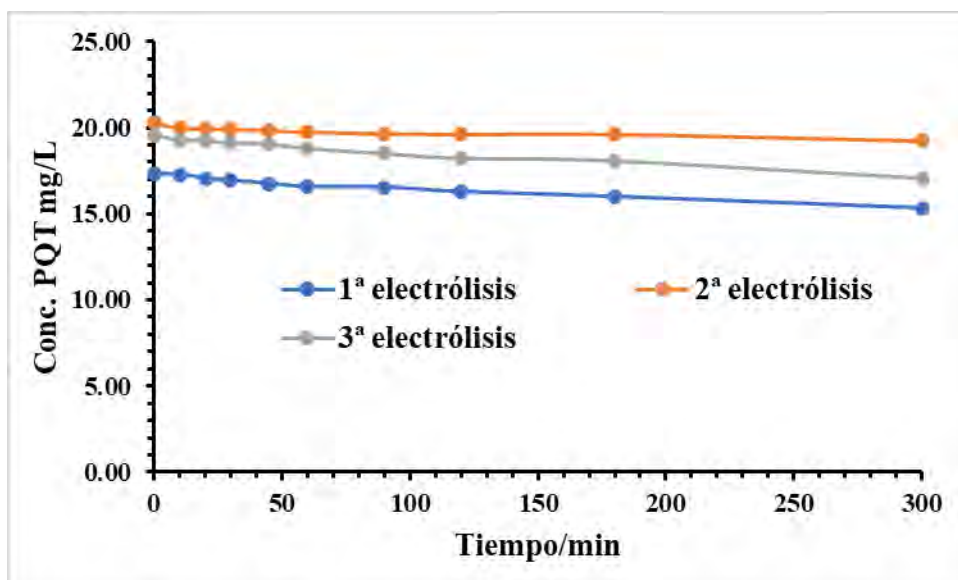
En la tabla 4 se observa datos de absorbancias máximas a una longitud de onda de 257 nm, la disminución de la concentración a diferentes tiempos de electrólisis y el porcentaje de degradación con respecto a su concentración inicial de la solución de PQT, realizada de las tres electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.

Tabla 4: Medida de las concentraciones, absorbancias máximas y porcentaje de degradación del PQT a una longitud de onda fija de 257 nm a diferentes tiempos de electrólisis con el electrodo de Pd/CGE.

Tiempo (min)	1ª Electrólisis			2ª Electrólisis			3ª Electrólisis			Promedio Degrad. (%)
	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	Abs (u.a)	Conc. mg/L	degrad. (%)	
0	1.256	17.34	0.00	1.462	20.30	0.00	1.413	19.59	0.00	0.00
10	1.252	17.28	0.33	1.441	20.00	1.49	1.391	19.28	1.62	1.15
20	1.237	17.06	1.58	1.438	19.95	1.70	1.389	19.25	1.76	1.68
30	1.228	16.93	2.32	1.435	19.91	1.91	1.378	19.09	2.57	2.27
45	1.216	16.76	3.32	1.431	19.85	2.20	1.375	19.05	2.79	2.77
60	1.203	16.57	4.40	1.424	19.75	2.69	1.357	18.79	4.11	3.73
90	1.201	16.54	4.57	1.418	19.67	3.12	1.336	18.49	5.65	4.45
120	1.183	16.28	6.06	1.415	19.62	3.33	1.317	18.21	7.05	5.48
180	1.163	16.00	7.72	1.415	19.62	3.33	1.306	18.05	7.86	6.30
300	1.117	15.34	11.54	1.388	19.23	5.25	1.236	17.05	13.00	9.93



Gráfica 34: Variación del porcentaje de degradación de PQT en función al tiempo de electrólisis con el electrodo Pd/CGE.



Gráfica 35: Variación de la concentración de PQT durante las 5 horas de electrólisis con Pd/CGE.

El porcentaje promedio de degradación se observa en la tabla 4, donde varía de 0 % a 9.93 % en un tiempo 5 horas de electrólisis. Este porcentaje de degradación promedio con el electrodo de Pd/CGE es bajo con respecto al porcentaje de degradación promedio de los electrodos de CGE (61.15 %) y Ni/CGE (70.41 %).

La tabla 4 nos hace ver que la degradación promedio de PQT es hasta un 9.93 % de su concentración inicial antes de la electrólisis. Esta poca disminución en la concentración del PQT nos indica la poca eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos como es el PQT.

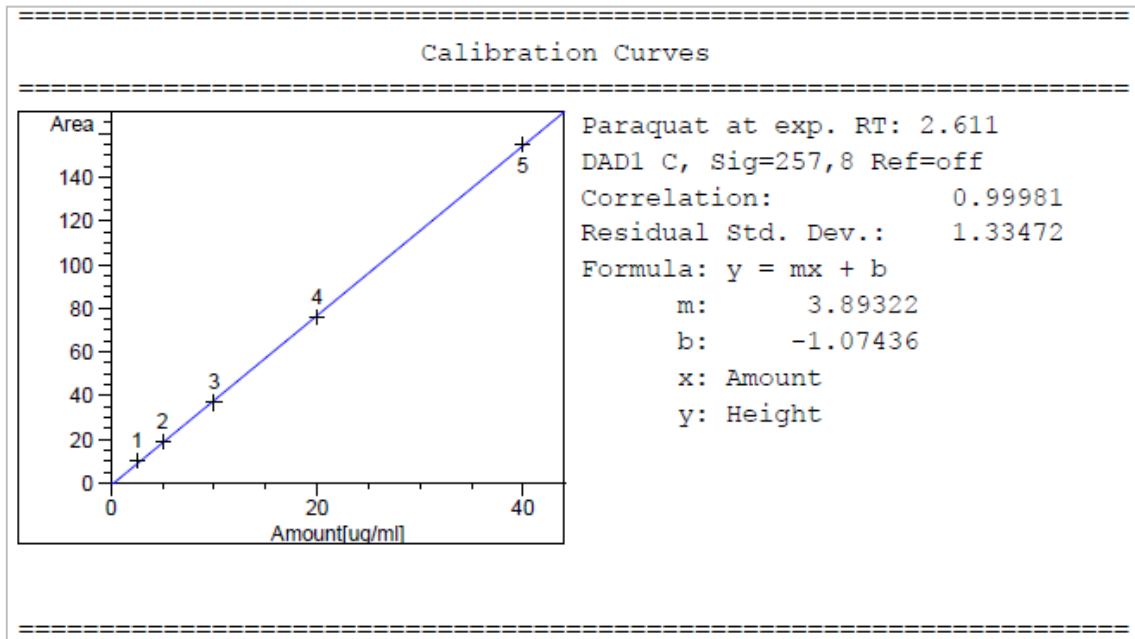
Además, en la gráfica 35 podemos ver los valores de concentración inicial en la 2ª y 3ª electrólisis son muy cercanos, debido a que se utilizó la misma solución madre de PQT en estas electrólisis. Mientras que la primera electrólisis se utilizó una solución madre diferente al que se usó en la 2ª y 3ª electrólisis.

3.4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR HPLC DE LAS SOLUCIONES RESIDUO DE CADA UNA DE LAS ELECTRÓLISIS DE PQT CON LOS DIFERENTES ELECTRODOS.

Para comprender mejor la degradación electroquímica (oxidación anódica) del herbicida PQT, se analizaron las soluciones residuo de cada electrólisis (oxidación anódica) con los diferentes electrodos modificados mediante la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acoplado a un detector del tipo DAD y usando una columna cromatográfica ZORBAX Eclipse XDB-C18, tal como usaron en trabajos de la bibliografía (Hong et al., 2016). Estos resultados cromatográficos nos ayudaran a identificar la presencia o ausencia de los posibles productos intermedios de PQT después de 5 horas de electrólisis a una corriente constante de 3.5 mA. Además, nos darán resultados de la concentración (mg/L) de PQT en los residuos de cada electrólisis realizada con los diferentes electrodos empleados en este trabajo.

En primer lugar, se realizó la lectura de las soluciones de PQT a diferentes concentraciones (2.5,5,10,20 y 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$) preparadas para graficar la curva patrón, en donde serán interpolados los resultados de las muestras residuo de PQT y luego calcular la concentración de cada una de las muestras.

3.4.1 Curva de calibración graficada (concentración vs área) del Paraquat por HPLC.



Gráfica 36: Curva patrón realizado por el HPLC con 5 concentraciones diferentes de PQT estándar

Tabla 5: Datos extraídos de área de pico y concentración de la curva patrón mediante el HPLC

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ug/ml]	Area	Amt/Area	
2.611	1	1	2.50000	10.02483	2.49381e-1
		2	5.00000	18.62192	2.68501e-1
		3	10.00000	36.67831	2.72641e-1
		4	20.00000	75.59499	2.64568e-1
		5	40.00000	155.43269	2.57346e-1

Donde:

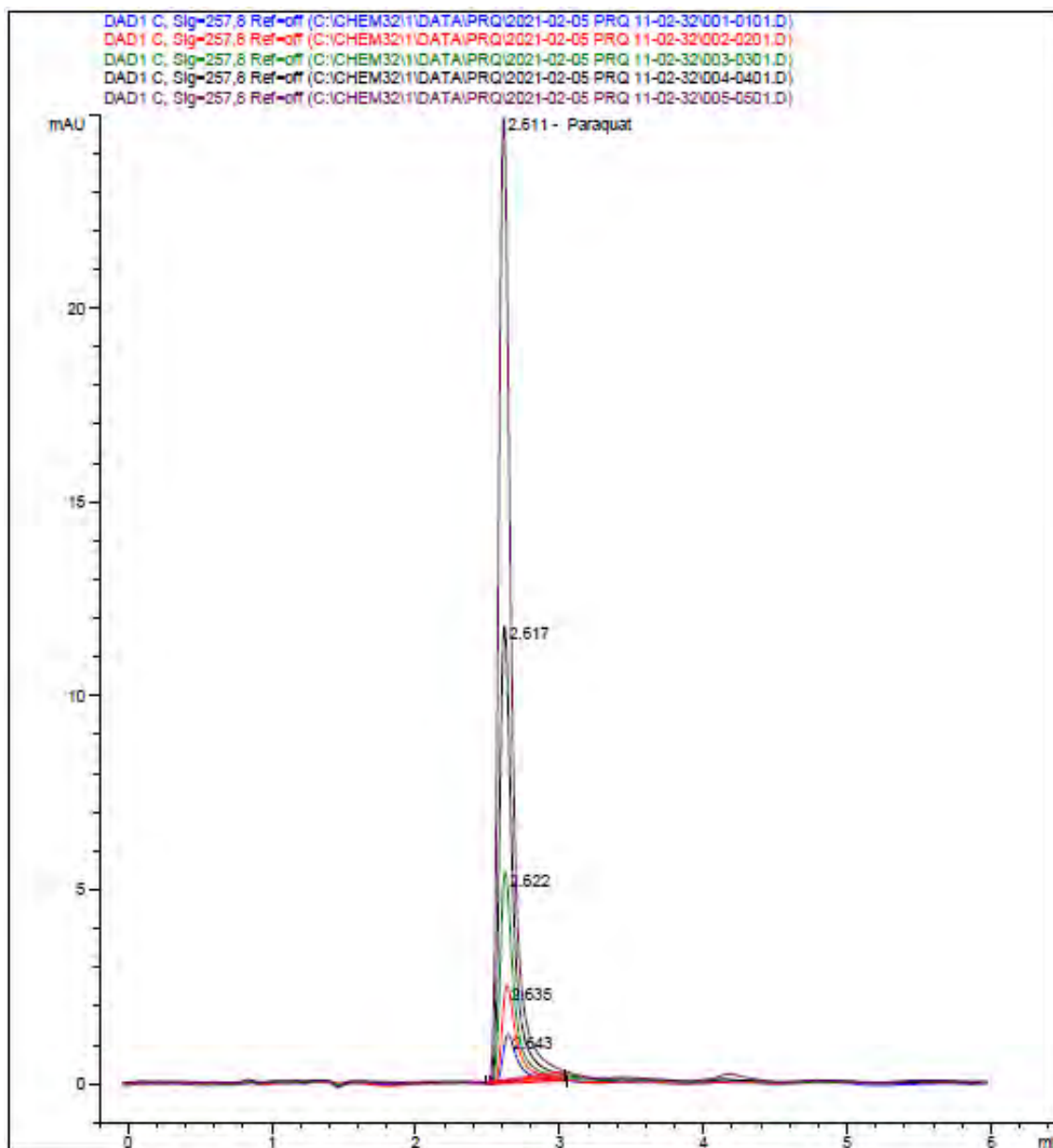
Run: se refiere al número de corridas

RetTime: es el tiempo de retención

Amount: es la cantidad de sustancia en µg/mL

Área: se refiere al área debajo de la curva.

Para la curva patrón se consideraron las concentraciones de PQT en un rango de 2.5 $\mu\text{g/mL}$ hasta 40 $\mu\text{g/mL}$, como se observa en la tabla 5. Para la elección de este rango de concentraciones se consideró la concentración inicial de la solución de PQT a degradar.



Gráfica 37: Cromatograma de las diferentes concentraciones de PQT para la elaboración de la curva patrón.

En la gráfica 37 se observa los cromatogramas de PQT para las diferentes concentraciones preparadas, en donde el propio equipo calcula el área bajo la curva y con ella se gráfica la curva patrón relacionando área vs concentración de PQT, tal como se observa en la anterior gráfica 36.

Análisis de PQT en la solución residuo de la electrólisis con el electrodo de CGE.

Tabla 6: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M1(Residuo de la electrólisis con el electrodo de CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC.

Compound: Paraquat (Signal: DAD1 C, Sig=257,8 Ref=off)							
Run #	Type	RetTime [min]	Amount [ug/ml]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Width [min]	Symm.
1	BBA	2.629	6.44385	24.01295	3.11016	0.1141	0.49
2	BBA	2.630	6.40426	23.85883	3.09029	0.1141	0.50
3	BBA	2.627	6.40776	23.87247	3.10673	0.1136	0.50
Mean:		2.629	6.41862	23.91475	3.10239	0.1139	0.50

Donde:

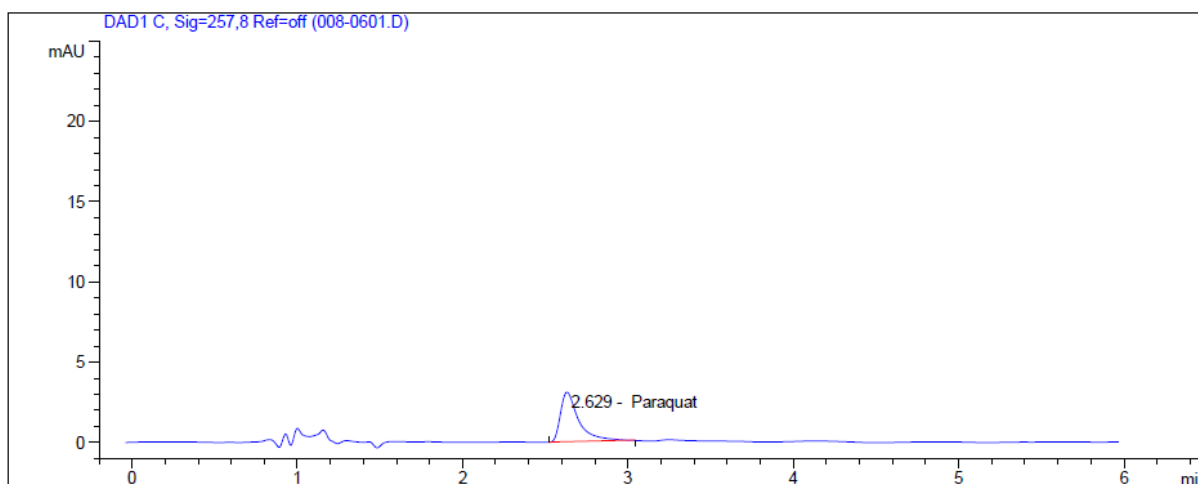
Run: se refiere al número de corridas.

RetTime: es el tiempo de retención

Amount: es la cantidad del analito en $\mu\text{g/mL}$.

Área: es el área debajo de la curva.

De la tabla 6 se puede indicar que la concentración promedio es $6.41862 \mu\text{g/mL}$ a un tiempo de retención promedio de 2.629 minutos. Esta concentración de $6.41862 \mu\text{g/mL}$ es el promedio que se calcula de los tres resultados obtenidos de las tres inyecciones de muestra que realiza inyector de muestras del equipo HPLC a la columna cromatográfica del mismo equipo. En la siguiente gráfica 38 podemos observar uno de los cromatogramas de una de las inyecciones (1) correspondiente a la muestra de la solución residuo de la electrólisis con el electrodo CGE a 3.5 mA de corriente (M1) a una longitud de onda de 257.8 nm.



Gráfica 38: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas.

3.4.2 Análisis de PQT en la solución residuo de la electrólisis con el electrodo de Ni/CGE.

Tabla 7: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M2 (Residuo de la electrólisis con el electrodo de Ni/CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC

Compound: Paraquat (Signal: DAD1 C, Sig=257,8 Ref=off)							
Run #	Type	RetTime [min]	Amount [ug/ml]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Width [min]	Symm.
1	BBA	2.622	4.46858	16.32280	2.02420	0.1181	0.46
2	BBA	2.629	4.43664	16.19844	2.03053	0.1171	0.48
3	BBA	2.627	4.41702	16.12206	2.04903	0.1158	0.49
Mean:		2.626	4.44074	16.21443	2.03459	0.1170	0.48

Donde:

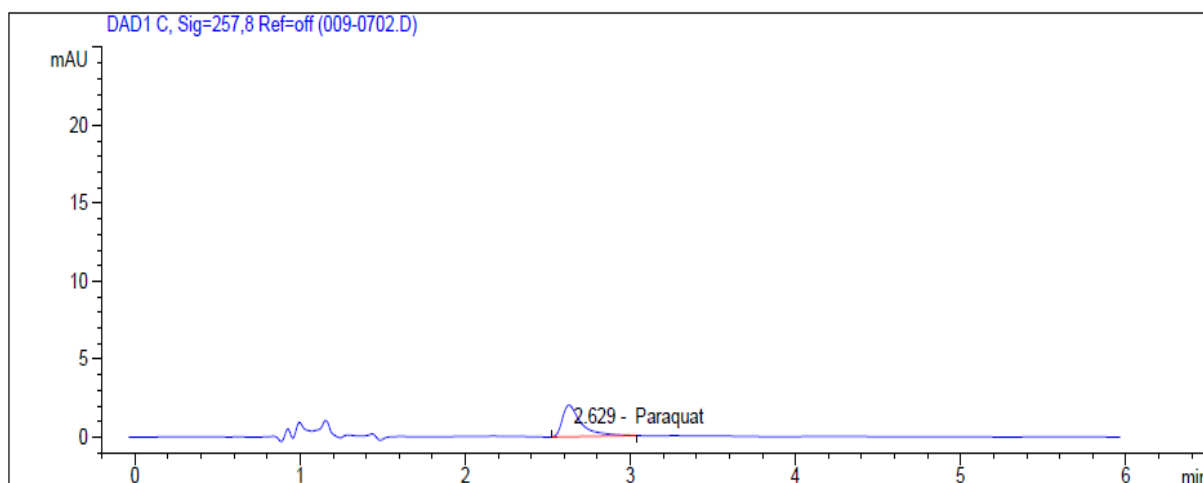
Run: se refiere al número de corridas.

RetTime: es el tiempo de retención

Amount: es la cantidad del analito en µg/mL.

Área: es el área debajo de la curva.

La tabla 7 corresponde a los datos del análisis por HPLC de las tres inyecciones que se tomaron de la solución residuo de la electrolisis con el electrodo de Ni/CGE 3.5 mA (M2), que corresponde a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas a una corriente constante de 3.5 mA. La tabla 7 muestra como concentración promedio de PQT de 4.44074 $\mu\text{g/mL}$ o ppm a un tiempo de retención promedio de 2.626 minutos. Estas concentraciones fueron calculadas por el mismo software del equipo HPLC al igual que otros resultados de la concentración de PQT tomando en cuenta la ecuación de la curva patrón realizada anteriormente en el Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. También mostramos la gráfica 39 que corresponde al cromatograma del PQT de la inyección 2 para M2 a una longitud de onda de 257.8 nm.



Gráfica 39: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.

3.4.3 Análisis de PQT en la solución residuo de la electrolisis con el electrodo de Pd/CGE.

Tabla 8: Datos extraídos de las tres repeticiones de la muestra M3 (Residuo de la electrolisis con el electrodo de Pd/CGE 3.5 mA) mediante el análisis HPLC

Compound: Paraquat (Signal: DAD1 C, Sig=257,8 Ref=off)							
Run #	Type	RetTime [min]	Amount [ug/ml]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Width [min]	Symm.
1	BBA	2.636	16.81440	64.38779	8.94239	0.1080	0.58
2	BBA	2.623	17.29802	66.27064	9.16483	0.1104	0.58
3	BBA	2.625	16.80443	64.34898	8.88168	0.1085	0.57
Mean:		2.628	16.97228	65.00247	8.99630	0.1090	0.58

Donde:

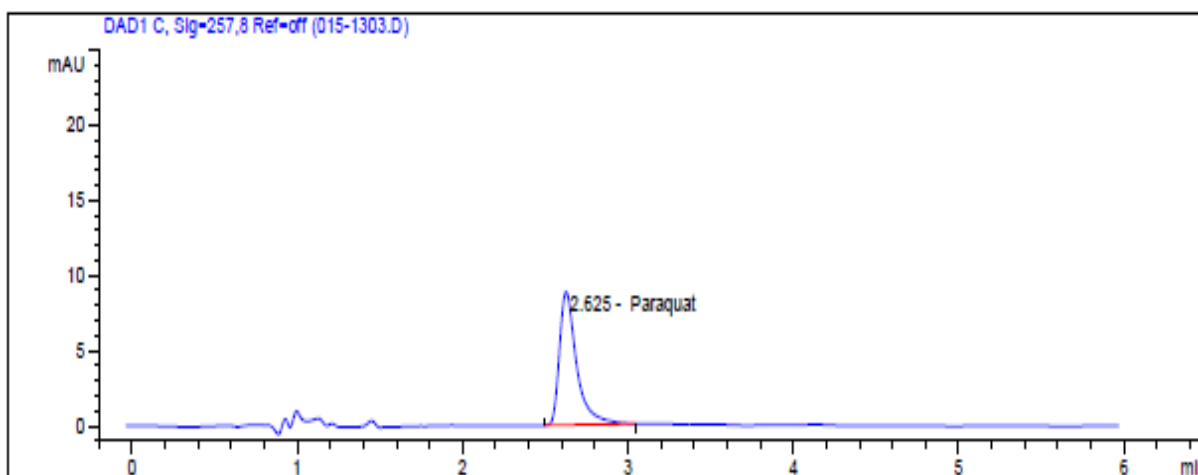
Run: se refiere al número de corridas.

RetTime: es el tiempo de retención

Amount: es la cantidad del analito en $\mu\text{g/mL}$.

Área: es el área debajo de la curva.

La tabla 8 muestra como resultado la concentración promedio de PQT de $16.97228 \mu\text{g/mL}$ a un tiempo de retención promedio de 2.628 minutos. La tabla también muestra las diferentes medidas como área, altura del pico, ancho del pico y la concentración, que se obtiene de las tres inyecciones tomadas para el análisis de la solución residuo de la electrolisis con el electrodo de Pd/CGE 3.5 mA (M3) a una longitud de onda de 257.8 nm en donde se desarrolla el pico con mayor intensidad y que en los ensayos del análisis de UV-Vis se tomó como referencia la longitud de onda de 257.0 nm y son bien cercanos que corresponden al PQT.

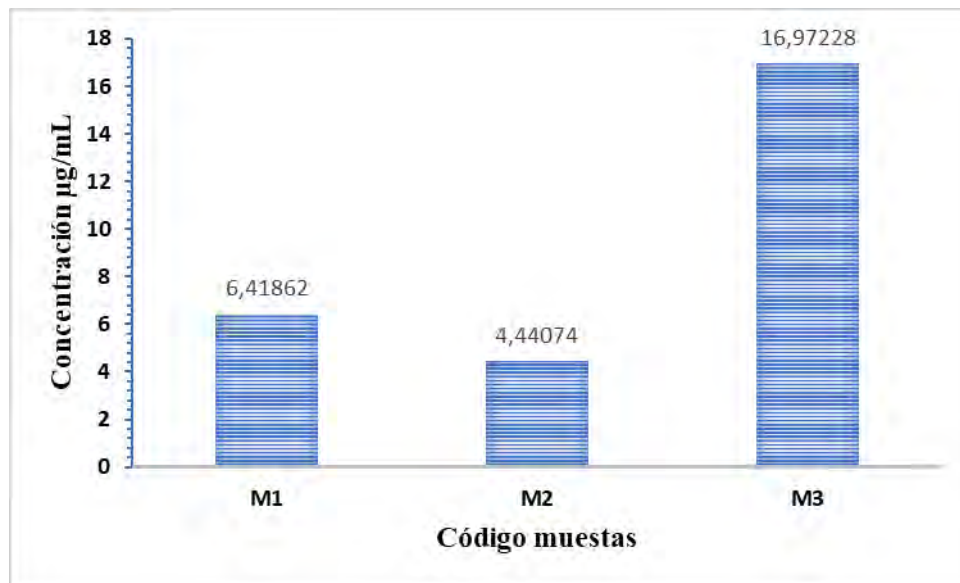


Gráfica 40: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental)

En las gráficas 38, 39 y 40 se observan los cromatogramas a tiempos de retención similares o muy cercanos, que ayudan en la interpretación. La gráfica 38 corresponde al cromatograma obtenido del residuo de PQT con CGE, la gráfica 39 corresponde al cromatograma del residuo de PQT con Ni/CGE y la gráfica 40 corresponde al cromatograma del residuo de PQT con Pd/CGE, estos tres cromatogramas son muy similares con unas pequeñas variaciones como es la intensidad de los picos correspondientes de PQT. A mayor área del pico, mayor es la concentración del PQT y según se ha visto los perfiles cromatográficos las concentraciones promedio son de 6.41862 $\mu\text{g/mL}$; 4.44074 $\mu\text{g/mL}$ y 16.97228 $\mu\text{g/mL}$ correspondiente a las muestras M1, M2 y M3 respectivamente, tal como se muestra en la gráfica 41.

Además, en los perfiles cromatográficos se observa que no hay presencia de otros picos durante el barrido, esto se debe a las siguientes posibilidades. Que los productos intermediarios estén en concentraciones muy pequeñas que es bien difícil de identificarlo con el detector DAD del equipo HPLC, la segunda posibilidad es la degradación completa de PQT (combustión electroquímica) dando como productos principales al CO_2 y H_2O . Y otra gran posibilidad es que estos productos intermediarios producto de la degradación de PQT necesitan una columna cromatográfica específica para su respectivo análisis con el cual no cuenta el laboratorio de

cromatografía de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Es por ello que no se pudo determinar con exactitud los posibles productos intermedarios que se pudieran generar durante la electrólisis del herbicida PQT 20 ppm en H_2SO_4 0.5 M durante 5 horas de electrólisis a una corriente fija de 3.5 mA, utilizando los diferentes ánodos (electrodos de CGE y CGE modificados con las NPs de níquel o paladio).



Gráfica 41: Comparación de barras de concentración del PQT analizada por HPLC.

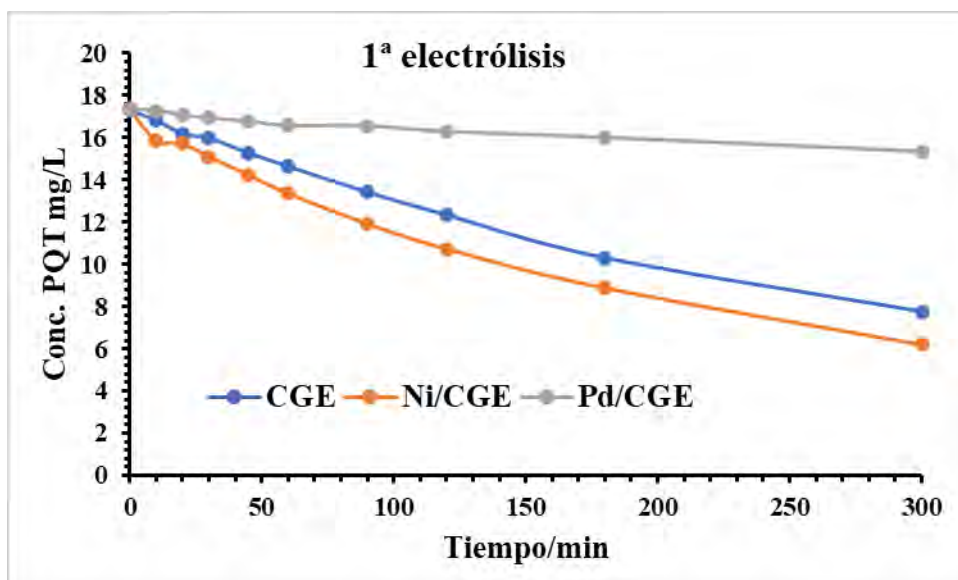
3.5 ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DEGRADACIÓN DE PQT CON LOS DIFERENTES ELECTRODOS EN LAS TRES ELECTRÓLISIS.

En la siguiente tabla 9 observamos las concentraciones de PQT a diferentes tiempos de electrólisis (degradación anódica) realizada con los diferentes electrodos preparados. Además, es preciso que estas concentraciones determinadas son resultado de la primera electrólisis de la solución de PQT 20 ppm.

Tabla 9: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 1ª electrólisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos.

Tiempo(min)	CGE mg/L	Ni/CGE mg/L	Pd/CGE mg/L
0	17.31	17.36	17.34
10	16.85	15.88	17.28
20	16.2	15.72	17.06
30	15.99	15.11	16.93
45	15.29	14.24	16.76
60	14.65	13.37	16.57
90	13.43	11.93	16.54
120	12.34	10.74	16.28
180	10.3	8.88	16.00
300	7.74	6.19	15.34

Producto de la tabla 9 podemos tener la gráfica 42 en cual observamos la disminución de la curva de la concentración del PQT con los tres electrodos en la 1ª electrólisis. Donde la degradación del PQT con Ni/CGE es mayor que con CGE y estos dos electrodos degradan en mayor cantidad que el electrodo Pd/CGE. Es decir, estos dos electrodos (CGE y Ni/CGE) son más eficientes que el Pd/CGE en la degradación del herbicida PQT.



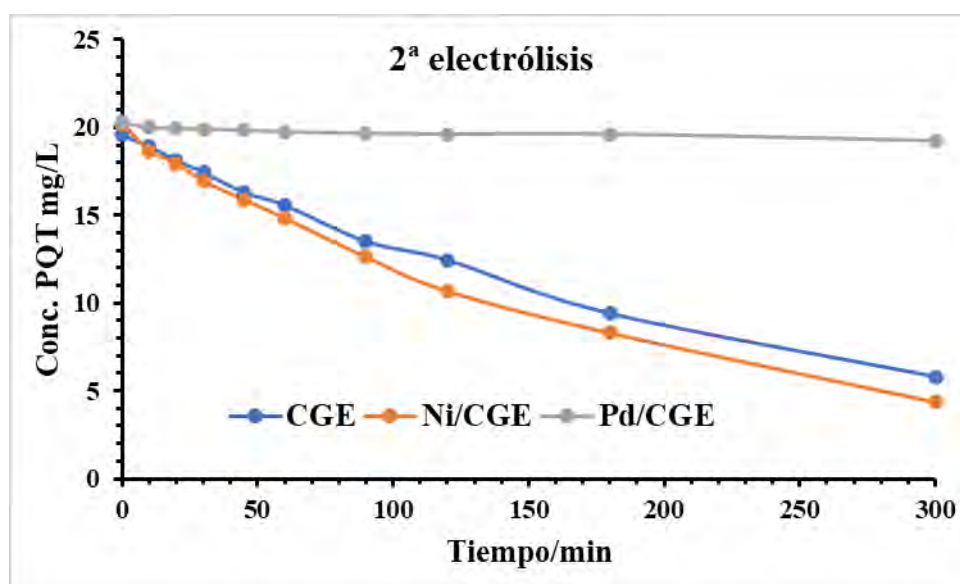
Gráfica 42: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 1ª electrólisis.

En cuanto a la segunda electrólisis de PQT con los diferentes electrodos, tenemos los resultados que se detallan en la siguiente tabla 10. En donde se observa que en la degradación de PQT con el electrodo de CGE, la concentración de PQT baja de un 19.58 mg/L hasta 5.81 mg/L; mientras que en la degradación de PQT con el Ni/CGE la concentración de PQT baja de 20.20 mg/L hasta 4.39 mg/L. Por último, en la degradación de PQT con el Pd/CGE la concentración de PQT baja de 20.30 mg/L hasta 19.23 mg/L.

Tabla 10: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 2ª electrólisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos

Tiempo(min)	CGE mg/L	Ni/CGE mg/L	Pd/CGE mg/L
0	19.58	20.20	20.30
10	18.93	18.67	20.00
20	18.16	17.94	19.95
30	17.45	16.93	19.91
45	16.31	15.88	19.85
60	15.58	14.83	19.75
90	13.52	12.62	19.67
120	12.46	10.69	19.62
180	9.42	8.31	19.62
300	5.81	4.39	19.23

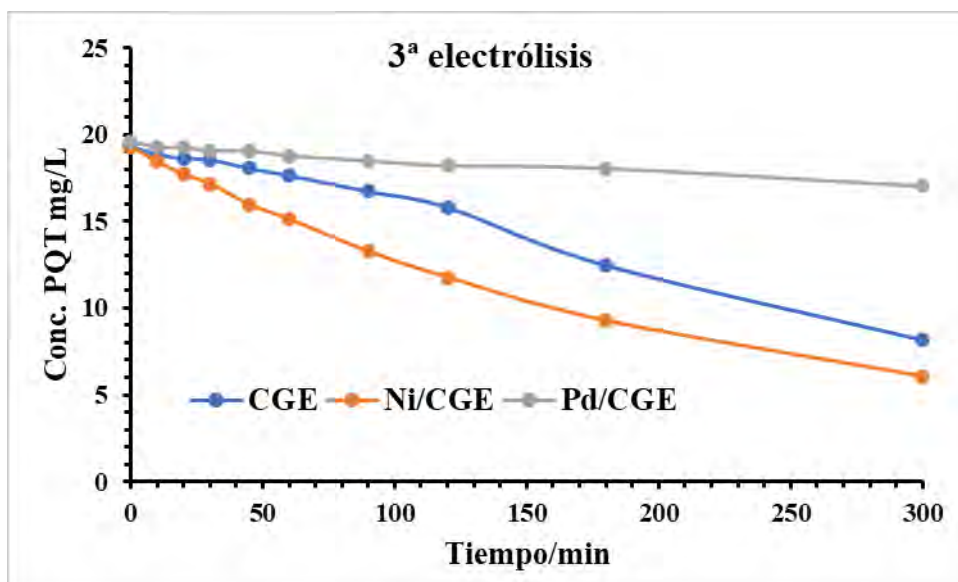
Con los datos de la tabla 10 se realizó la gráfica 43, en donde observamos la disminución de la concentración de PQT durante la 2ª electrólisis realizada con los tres electrodos diferentes, en donde se mantiene la eficiencia del electrodo de Ni/CGE con respecto a los electrodos de CGE y Pd/CGE. Viendo la gráfica 40 también podemos decir que las NPs de níquel efectivamente aumentan la actividad catalítica al CGE. Mientras que ocurre lo contrario con las PdNPs por la poca actividad en la degradación de la solución de PQT.



Gráfica 43: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 2ª electrólisis.

Tabla 11: Comparación de concentraciones determinadas con la técnica UV-vis a diferentes tiempos de la 3ª electrólisis de la solución de PQT a una longitud de onda fija de 257.0 nm con los tres diferentes electrodos.

Tiempo(min)	CGE mg/L	Ni/CGE mg/L	Pd/CGE mg/L
0	19.34	19.29	19.59
10	18.88	18.44	19.28
20	18.64	17.69	19.25
30	18.57	17.16	19.09
45	18.06	15.95	19.05
60	17.65	15.11	18.79
90	16.73	13.26	18.49
120	15.81	11.76	18.21
180	12.47	9.27	18.05
300	8.15	6.05	17.05



Gráfica 44: Comparación de la disminución de concentración de PQT utilizando los tres tipos de ánodos durante la 3ª electrólisis.

Es más evidente que ocurre lo mismo en la tercera electrólisis, el electrodo de Ni/CGE mantiene el mayor % en la degradación del PQT durante las horas de electrólisis, seguida del CGE y posteriormente un poco menos eficiente en la degradación, el electrodo de Pd/CGE, como se observa en la gráfica 43. Por lo tanto, la degradación del compuesto orgánico como el PQT es posible utilizando electrodos modificados con NPs de níquel.

3.6 ESTUDIO COMPARATIVO PARA VER LA PRECISIÓN Y EXACTITUD ENTRE LAS TÉCNICAS DE UV-VIS Y HPLC

En esta última parte se hace un estudio comparativo entre resultados de las técnicas de UV-Vis y HPLC. Se consideró los datos de la segunda electrólisis, debido a que la solución madre de 20 ppm de PQT fue medida por ambas técnicas analíticas y que esto nos faculta para que sean comparativas entre si con el fin de que se trata de la misma solución. De estos datos vamos a realizar los cálculos para definir cuál de las técnicas es precisa y exacta.

Cálculos de precisión y exactitud.

Datos:

Técnica	Conc. mg/L	promedio
UV-Vis	19,58	20,02
	20,2	
	20,3	
HPLC	23,74	23,78
	23,84	
	23,77	

Cálculos de desviación para ver la precisión de las dos técnicas:

$$\text{Desviación} = |\text{medida Conc. PQT} - \text{medida Conc. promedio}|$$

Para la técnica UV-Vis

$$\text{Desv.1} = |19,58 - 20,02| = 0,44$$

$$\text{Desv.2} = |20,20 - 20,02| = 0,18$$

$$\text{Desv.3} = |20,30 - 20,02| = 0,28$$

$$\text{Desv. Promedio} = \frac{\text{Desv.1} + \text{Desv.2} + \text{Desv.3}}{3}$$

$$\text{Desv. Promedio} = \frac{0,44 + 0,18 + 0,28}{3} = 0,30$$

Para la técnica HPLC

$$\text{Desv.1} = |23,74 - 23,78| = 0,04$$

$$\text{Desv.2} = |23,84 - 23,78| = 0,06$$

$$\text{Desv.3} = |23,77 - 23,78| = 0,01$$

$$\text{Desv. Promedio} = \frac{\text{Desv.1} + \text{Desv.2} + \text{Desv.3}}{3}$$

$$\text{Desv. Promedio} = \frac{0,04 + 0,06 + 0,01}{3} = 0,04$$

La desviación promedio hallada, define la precisión de cada una de las técnicas, es por ello que la desviación promedio de la técnica HPLC es menor que la de UV-Vis. Por lo tanto, la técnica HPLC es más precisa que el UV-Vis.

Cálculos de error absoluto para ver la exactitud de la medida de concentración de PQT:

$$\text{Error absoluto} = |\text{Medida Conc. promedio PQT} - \text{medida Conc. real PQT}|$$

Donde: Medida de Conc. real PQT: 20 mg/L

Medida Conc. promedio PQT UV-Vis: 20,02 mg/L

Medida Conc. promedio PQT HPLC: 23,78 mg/L

Para la técnica UV-Vis

$$\text{Error absoluto} = |20,02 - 20| = 0,02$$

Para la técnica HPLC

$$\text{Error absoluto} = |23,78 - 20| = 3,78$$

El error absoluto hallado nos permite interpretar sobre la exactitud entre ambas técnicas en la medición de la concentración de PQT. Efectivamente como vemos el error absoluto de la técnica de UV-Vis es más pequeño que la técnica HPLC, por lo tanto, podemos decir que el UV-Vis es más exacto que el HPLC.

CONCLUSIONES

PRIMERA: La síntesis de nanopartículas de níquel y paladio son muy sencillas y rápidas de realizar mediante procesos químicos. Estas síntesis se desarrollaron con éxito a partir de la disponibilidad de las sales precursoras.

SEGUNDA: Mediante la caracterización microscópica con TEM, las nanopartículas muestran diferentes tamaños nanométricos. Las NPs de níquel y paladio se aglomeran y presentan una forma aparentemente casi esférica.

TERCERA: En la caracterización por XPS se observó que el níquel se encuentra en tres formas: metálico, hidróxidos y oxihidróxido. Mientras las nanopartículas de paladio están en forma de Pd metálico, óxidos de Pd²⁺ y óxidos de Pd⁴⁺.

CUARTA: El segundo método de modificación del electrodo de CGE fue el más eficaz, debido a que las nanopartículas quedan mejor adheridas al electrodo de CGE. Por lo que la caracterización electroquímica de NPs de níquel y paladio muestran que los voltamogramas obtenidos para el NiNPs y PdNPs son comparables a los de la bibliografía.

QUINTA: En cuanto a la degradación del herbicida PQT, es posible degradar el PQT mediante el método de oxidación anódica (OA) utilizando una corriente baja de 3.5 mA durante 5 horas. El UV-Vis permitió comprobar esta degradación del herbicida mediante la medida de la absorbancia durante las 5 horas.

SEXTA: En cuanto a la eficiencia, el electrodo de Ni/CGE es más eficiente en la degradación del herbicida PQT comparado con el electrodo de Pd/CGE.

SÉPTIMA: En cuanto a la estabilidad, el electrodo de Pd/CGE es más estable que el electrodo de Ni/CGE, según los análisis de la variación de potencial de la celda durante la

electrólisis y los voltamogramas antes y después de la oxidación anódica (electrólisis) de PQT.

OCTAVA: El análisis por HPLC de las muestras residuo nos permitió ver la concentración de PQT después de la degradación. No ha sido posibles analizar los productos intermediarios debido a que hizo falta de la columna cromatográfica específica para analizar los posibles productos intermediarios.

NOVENA: Por el análisis estadístico hemos demostrado que la técnica de HPLC es más precisa que el UV-Vis. Mientras que la técnica UV-Vis es más exacta que la técnica de HPLC.

SUGERENCIAS

PRIMERA: Desarrollar e investigar la mezcla de NPs de níquel y paladio para modificar el electrodo de glassy carbon, para luego utilizarlo en la degradación del herbicida PQT. Lo que le daría eficiencia y estabilidad al electrodo durante la electrólisis.

SEGUNDA: Incluir el análisis de carbono orgánico total (COT) para el monitoreo de la disminución del carbono orgánico durante la electrólisis. Que es un parámetro que puede ayudar bastante en el monitoreo de la degradación más que todo en los compuestos orgánicos como es el caso del PQT.

TERCERA: Realizar un análisis cromatográfico más amplio que nos permita identificar y cuantificar los productos intermedarios después de la degradación del herbicida PQT.

CUARTA: Un análisis de cromatografía iónica nos ayudaría en la determinación de los productos intermedarios el cual se sugiere incluir en los posteriores trabajos.

BIBLIOGRAFÍA

- Agnihotri, S., Mukherji, S., & Mukherji, S. (2014). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *Rsc Advances*, 4(8), 3974-3983.
- Allen, J. B., & Larry, R. F. (2001). *Electrochemical methods fundamentals and applications*: John Wiley & Sons.
- Alvarado Villar, C. (2017). *Remoción de la demanda química de oxígeno en aguas residuales con presencia de pesticidas mediante el proceso de oxidación anódica*. Facultad de Ingeniería-Ingeniería Ambiental-UNICACH.
- Alza-Camacho, W. R., García-Colmenares, J. M., & Chaparro-Acuña, S. P. (2016). Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales. *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 17(3), 331-345.
- Baeza, A. (2010). 1.0 Principios de electroquímica analítica.
- Bes, S., Silva, A., & Bengoa, C. (2018). Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales. *España: CYTED*.
- Betrián, R. B. (2010). *Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales*. Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante.
- Binniger, T., Fabbri, E., Kötz, R., & Schmidt, T. J. (2013). Determination of the electrochemically active surface area of metal-oxide supported platinum catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3), H121.
- Blanco-Ayala, T., Andérica-Romero, A., & Pedraza-Chaverri, J. (2014). New insights into antioxidant strategies against paraquat toxicity. *Free radical research*, 48(6), 623-640.

- Cartaxo, M. A. M., Borges, C. M., Pereira, M. I. S., & Mendonça, M. H. (2015). Electrochemical oxidation of paraquat in neutral medium. *Electrochimica Acta*, 176, 1010-1018. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.099
- Christian, G. D. (2009). *Química analítica*: McGraw-Hill/Interamericana Editores.
- Corzo Lucioni, A. (2012). Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H [AuCl₄]. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 78(2), 79-90.
- Danaee, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F., & Mahjani, M. (2008). Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4367-4376. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.075
- Dhaouadi, A., & Adhoum, N. (2009). Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637(1-2), 33-42. doi:10.1016/j.jelechem.2009.09.027
- Diculescu, V. C., Chiorcea-Paquim, A.-M., Corduneanu, O., & Oliveira-Brett, A. M. (2007). Palladium nanoparticles and nanowires deposited electrochemically: AFM and electrochemical characterization. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(7), 887-898.
- El-Sharnouby, O., Boparai, H. K., Herrera, J., & O'Carroll, D. M. (2018). Aqueous-phase catalytic hydrodechlorination of 1, 2-dichloroethane over palladium nanoparticles (nPd) with residual borohydride from nPd synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 342, 281-292.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206. doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Feliu Jr, S. Técnicas espectroscópicas de análisis de superficies (XPS).

- Florêncio, M. H., Pires, E., Castro, A. L., Nunes, M. R., Borges, C., & Costa, F. M. (2004). Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates. *Chemosphere*, 55(3), 345-355.
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+ limpia*, 7(2).
- Grigoriev, S., Lyutikova, E., Martemianov, S., Fateev, V., Lebouin, C., & Millet, P. (2006). Palladium-based electrocatalysts for PEM applications. *WHEC Lyon Fr*, 16, 13-16.
- Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. S. C., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600(9), 1771-1779.
- Guo, H., Huang, Z., Zheng, Y., & Weng, S. (2015). Electrodeposition of nickel nanoparticles modified glassy carbon electrode for nonenzymatic glucose biosensing. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 10703-10712.
- Hong, G., Hu, L., Tang, Y., Zhang, T., Kang, X., Zhao, G., & Lu, Z. (2016). Prognosis and survival analysis of paraquat poisoned patients based on improved HPLC-UV method. *Journal of pharmacological and toxicological methods*, 80, 75-81.
- Lázaro Rubio, P. d. S., & Gómez, L. R.-T. (2013). Evaluación de electrodos basados en SnO₂ dopados con Sb, Ru y TiO₂, fabricados por la técnica Pechini. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(2), 150-161.
- Martínez-Huitle, C. A., Hernandez, F., Ferro, S., Quiroz-Alfaro, M. A., & De Battisti, A. (2006). Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. *Afinidad*, 63(521), 26-34.
- Milla González, M. (2013). Celdas electroquímicas: la pila Daniell.

- MINAM (Producer). (2017, junio 7). Sistema Nacional de Información Ambiental. *Estándares de Calidad Ambiental*. Retrieved from <https://sinia.minam.gob.pe/normas/aprueban-estandares-calidad-ambiental-eca-agua-establecen-disposiciones>
- Montilla, F. (2003). *Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa*.
- Pinkas, J., Sopoušek, J., Brož, P., Vykoukal, V., Buršík, J., & Vřešťál, J. (2019). Synthesis, structure, stability and phase diagrams of selected bimetallic silver- and nickel-based nanoparticles. *Calphad*, *64*, 139-148. doi:10.1016/j.calphad.2018.11.013
- Prieto, P., Nistor, V., Nouneh, K., Oyama, M., Abd-Lefdil, M., & Díaz, R. (2012). XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science*, *258*(22), 8807-8813. doi:10.1016/j.apsusc.2012.05.095
- Raouf, J. B., Ojani, R., & Hosseini, S. R. (2013). An electrochemical investigation of methanol oxidation on nickel hydroxide nanoparticles. *South African Journal of Chemistry*, *66*, 47-53.
- Rojas, M. M. (2018). Consecuencias ambientales y riesgos para la salud causados por el plaguicida Paraquat en Costa Rica. *Pensamiento Actual*, *18*(30), 56-66.
- Sierra, E. V., Méndez, M. A., Sarria, V. M., & Cortés, M. T. (2008). Electrooxidación de glifosato sobre electrodos de níquel y cobre. *Química Nova*, *31*(2), 220-226.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental 6ta edición. Ed. *Cengage Learning Editores. México DF*.
- Song, S., Wang, K., Yan, L., Brouzgou, A., Zhang, Y., Wang, Y., & Tsiakaras, P. (2015). Ceria promoted Pd/C catalysts for glucose electrooxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental*, *176*, 233-239.
- Trovó, A. G., Gomes Junior, O., Machado, A. E., Borges Neto, W., & Silva, J. O. (2013). Degradation of the herbicide paraquat by photo-Fenton process: optimization by

- experimental design and toxicity assessment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(1), 76-84.
- Valencia Barrón, J. P. (2013). *Síntesis y caracterización de cristales de oxicluro de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes*. Universidad Iberoamericana Ciudad de México. Departamento de Ingeniería y
- Vidotti, M., Salvador, R. P., & de Torresi, S. I. C. (2009). Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications. *Ultrasonics sonochemistry*, 16(1), 35-40.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5(1).
- Zelaya, A., Carbajal-Ramos, I., Condó, A., Gennari, F., & Bengió, S. (2014). *CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Zr POR XPS, TPR Y TEM*. Paper presented at the ANALES AFA.
- Zuta, L., & Pilco, A. (2018). Determinación de las propiedades de transporte de iones cobre y níquel en una membrana de intercambio catiónico. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(3), 291-302.

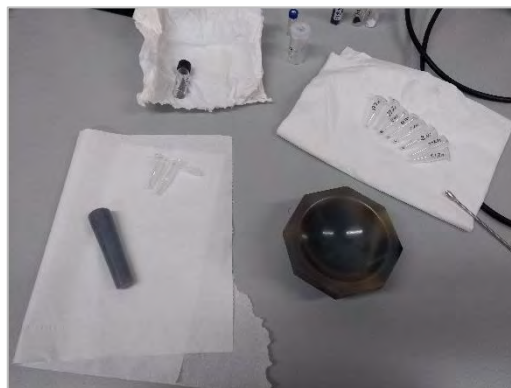
ANEXOS

ANEXO N° 1: FOTOGRAFÍAS DE LOS EXPERIMENTOS DESARROLLADOS

DURANTE LA TESIS.



Estándar de Paraquat utilizado marca Sigma Aldrich



Preparación de muestras para su caracterización por XPS



Proceso de lectura de absorbancias máximas mediante UV.



Proceso de electrólisis de la solución estándar de PQT.

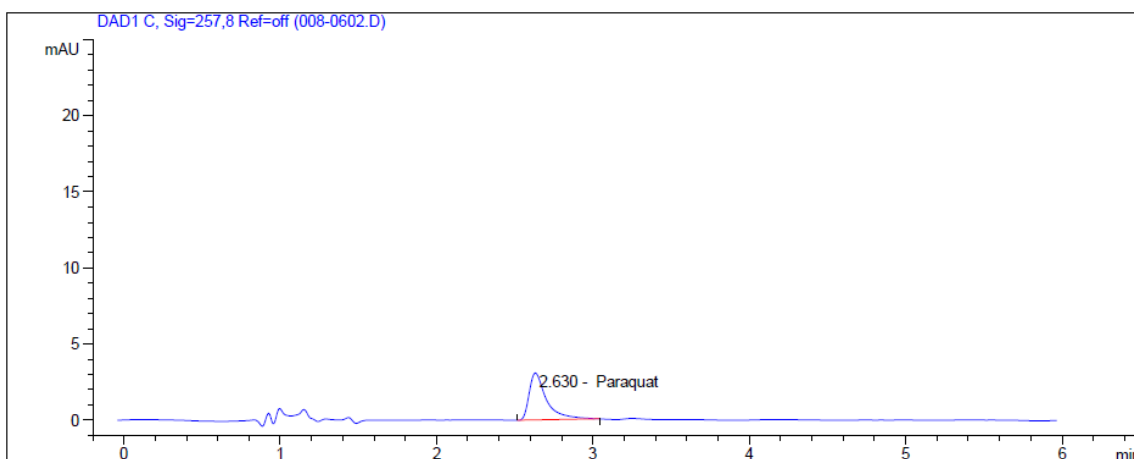


Imagen de los electrodos utilizado: Ag/AgCl, CGE modificado con NPs y el Alambre de Pt.

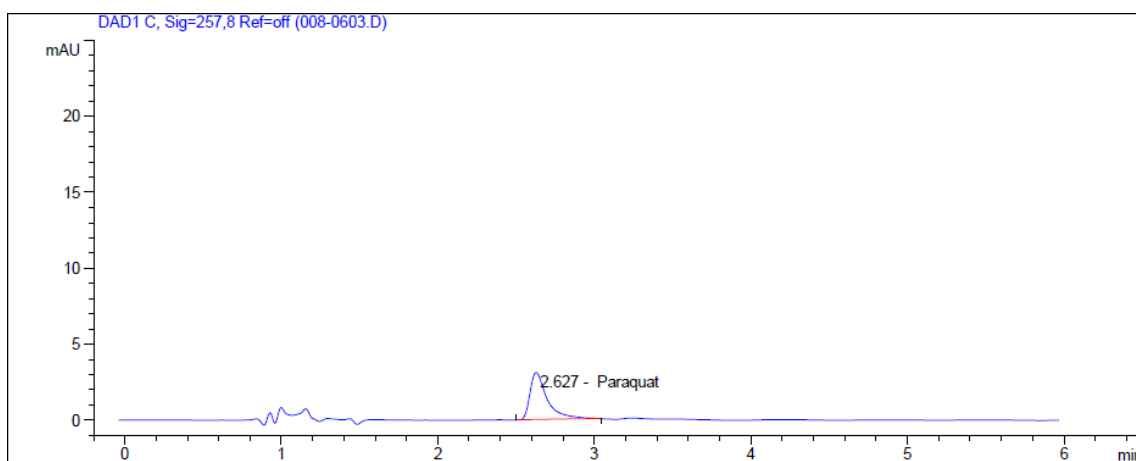


Imagen del electrodo de trabajo después de la electrólisis

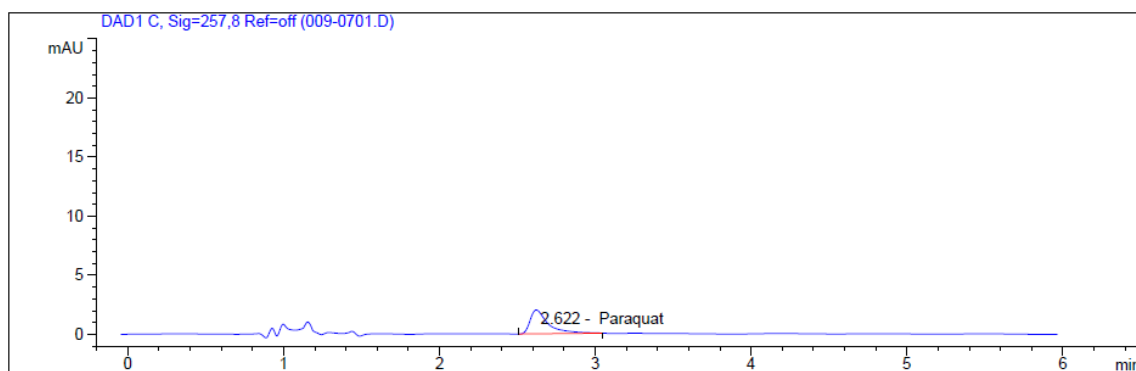
ANEXO N° 2: CROMATOGRAMAS DEL ANÁLISIS DE LA SOLUCION RESIDUAL DE PARAQUAT DE PQT.



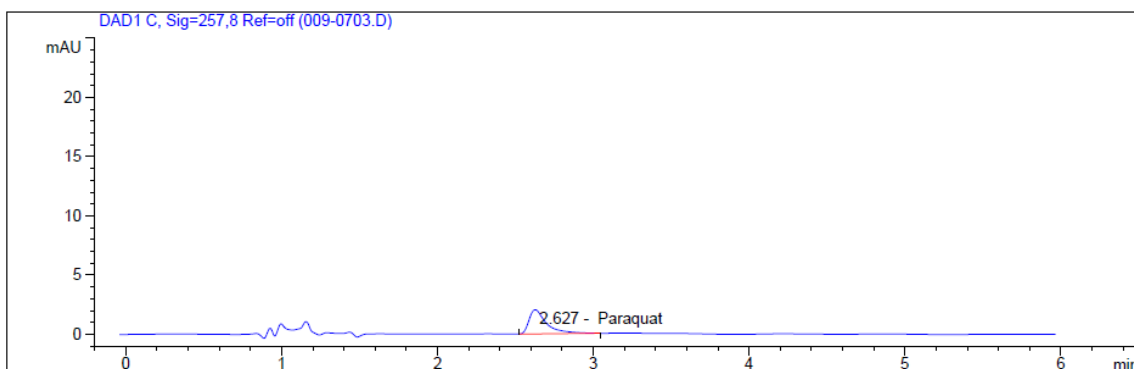
Gráfica 45: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas



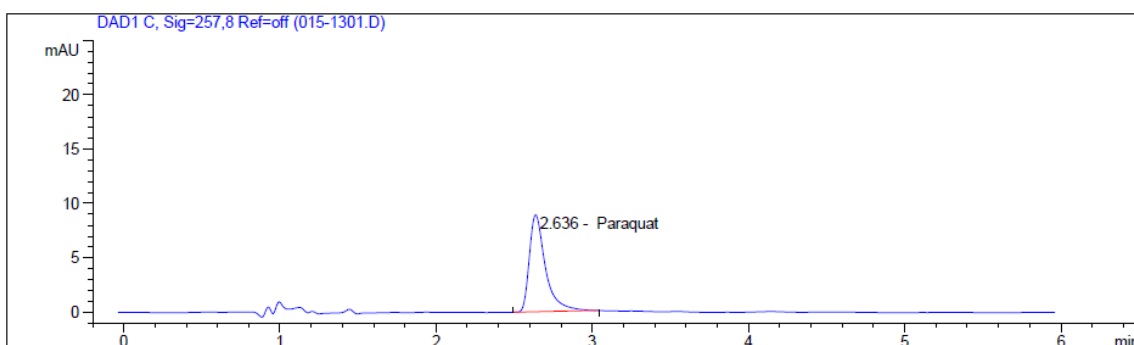
Gráfica 46: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M1 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo CGE durante 5 horas



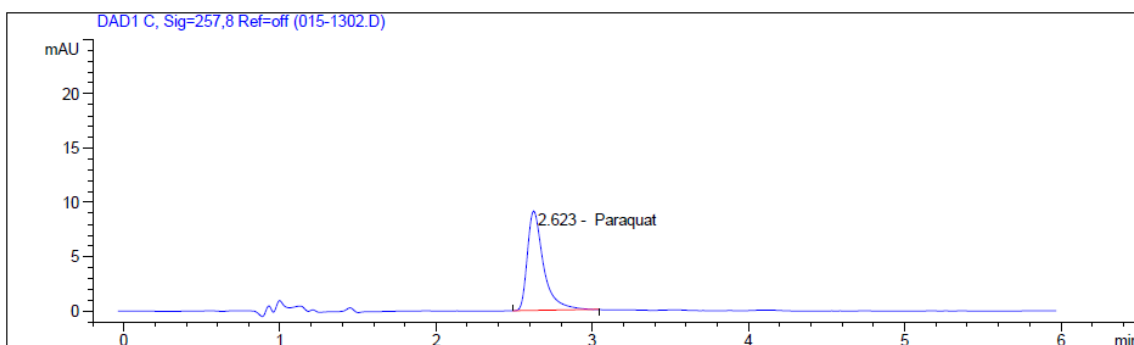
Gráfica 47: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.



Gráfica 48: Cromatograma de la inyección 3 de la muestra M2 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Ni/CGE durante 5 horas.



Gráfica 49: Cromatograma de la inyección 1 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental)



Gráfica 50: Cromatograma de la inyección 2 de la muestra M3 correspondiente a la solución residuo de PQT después de la electrólisis con el electrodo Pd/CGE durante 5 horas. (Fuente: Gráfica obtenida de la determinación experimental)

**ANEXO N° 3: CÁLCULO DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PQT
PARA LA ELAVORACION DE LA CURVA PATRÓN.**

La preparación de estas soluciones se realizó a partir de una solución madre de 20 ppm de PQT en medio de H₂SO₄ 0.5 M y se diluyo con una solución de H₂SO₄ 0.5 M preparada con agua ultrapura.

- Para 0.5 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 0.5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.25 \text{ mL}$$

- Para 5 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 2.5 \text{ mL}$$

- Para 1 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 1 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

- Para 10 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 5 \text{ mL}$$

- Para 2 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 2 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

- Para 15 ppm de PQT en 10 mL

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \text{ ppm} \times V_1 = 15 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 7.5 \text{ mL}$$

ANEXO N° 4: CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION DETERMINANDO EL RHO DE SPEARMAN.

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum D^2}{n(n^2 - 1)}$$

Ec (5)

Tabla 12: Datos experimentales de la concentración y absorbancia del análisis mediante el equipo UV-Vis.

N	Abs (u.a)	Conc. mg/L	rango (X) dx	rango (y) dy	d	d ²
1	0.5	0.097	1	1	0	0
2	1	0.114	2	2	0	0
3	2	0.187	3	3	0	0
4	5	0.396	4	4	0	0
5	10	0.743	5	5	0	0
6	15	1.101	6	6	0	0
7	20	1.438	7	7	0	0
					suma	0

Entonces Rho de Spearman se calcula de la siguiente manera:

$$R_s = 1 - \frac{6 \cdot 0}{7(7^2 - 1)}$$

$$R_s = 1$$

Cuando R= 1, esto indica que el coeficiente de correlación es PERFECTA.