



Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo “A” en la adsorción de 2-clorofenol

Aurora Molina¹, Carlos Villavicencio², Lenys Fernández²

- 1) Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela, 1080-A
2) Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas-Venezuela, 1080-A

(*) lfernandez@usb.ve

Recibido: 12/06/2009

Revisado: 23/07/2009

Aceptado: 26/08/2009

Resumen:

Se reporta la evaluación de electrodos de carbón vítreo modificados con Zeolita tipo “A” en la adsorción de 2-clorofenol (2-CF). La zeolita se sintetizó bajo condiciones hidrotérmicas utilizando caolín calcinado como materia prima. El material fue sujeto a intercambio catiónico con iones calcio y posteriormente modificado con el surfactante catiónico CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) ó con el surfactante no iónico Tritón X-100 (octilfenoxi-polietoxietanol). El proceso de adsorción se evaluó a través de la señal de electro-oxidación del 2-clorofenol, una vez adsorbido sobre el electrodo modificado. Los ensayos electroquímicos revelan que las películas de zeolitas modificadas con los surfactantes, particularmente con CTAB, son capaces de adsorber el 2-clorofenol en medio acuoso a pH básico. Para promover la adsorción en el electrodo modificado, se debe garantizar una buena adherencia de la película de zeolita sobre la superficie electródica, mediante un proceso adecuado de pulimento y limpieza de la superficie de carbón vítreo, el cual depende del tipo de surfactante utilizado.

Palabras clave: electrodos modificados con zeolita; oxidación de 2-clorofenol; preconcentración.

Abstract

Glassy carbon electrodes modified with Zeolite “A” were studied in order to evidence the adsorption of 2-chlorophenol. Synthesis of zeolite was undertaken by a hydrothermal method using calcined kaolin as raw material. The zeolite was first exchanged with calcium ions. Then, it was modified with the cationic surfactant CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) or the non-ionic surfactant Triton X-100 (t-octylphenoxy-polyethoxyethanol). Adsorption of 2-chlorophenol was evaluated by cyclic voltammetry, once it was adsorbed onto the modified electrode. Electrochemical results indicated that the films surfactant-zeolites were able to adsorb the 2-chlorophenol from an aqueous alkaline medium. The best results were achieved when the cationic surfactant CTAB was used. The importance of electrode surface cleaning to guarantee the complete adherence between the vitreous carbon and the modified surfactant zeolite was determined. Polishing and cleaning processes depend on the type of surfactant used.

Keywords: zeolite-modified electrodes; 2-chlorophenol oxidation; preconcentration

Introducción

Las zeolitas son materiales naturales o sintéticos, cristalinos y microporosos conformados por una extensa red tridimensional de tetraedros TO_4 (con $T = Si, Al$ u otro elemento que los sustituya), que pueden adoptar una variada gama de configuraciones de las que se conocen más de doscientos tipos. La estructura particular que tienen las zeolitas, las dotan de extraordinarias propiedades que les permiten actuar como catalizadores, intercambiadores catiónicos y adsorbentes. Debido a ello, están involucradas

en muchas aplicaciones que incluyen el control de contaminación de aguas, aire y suelos, refinación de petróleo, ablandadores de agua, etc. La mayoría de las zeolitas no muestran afinidad por aniones, debido a que su estructura está cargada negativamente. Bowman y colaboradores¹, propusieron utilizar surfactantes catiónicos para modificar esta característica, los cuales deben añadirse en proporciones que garantizaran la formación de una bi-capa de modo que la carga positiva de la zona hidrofílica del surfactante quede expuesta hacia zonas

externas (Figura 1). De esta manera, se podría tomar ventaja de la elevada área superficial de las zeolitas y permitir su uso como adsorbente de contaminantes inorgánicos (catiónicos y aniónicos) presentes normalmente en aguas servidas. Esta propuesta ha encontrado eco en varios investigadores^{2,3}, quienes se han dedicado a la tarea de remover aniones de diferente naturaleza e incluso compuestos orgánicos no polares, virus y bacterias con zeolitas naturales o sintéticas, modificadas con surfactantes.

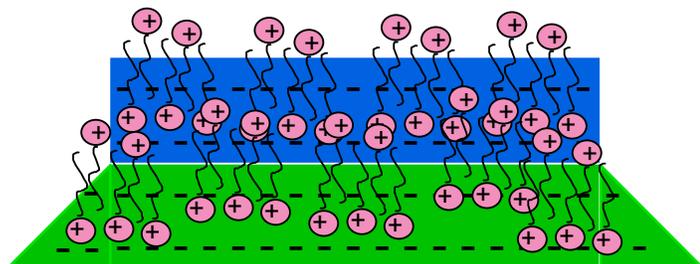
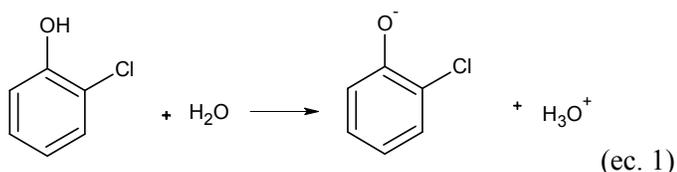


Figura 1: Adsorción de CTAB sobre de la zeolita

El fenol y sus derivados son compuestos ligeramente solubles en agua, que muestran un cierto carácter ácido en solución, según lo establece la siguiente reacción⁴:



Existe una gran cantidad de efluentes industriales que contienen compuestos fenólicos clorados (CFCs). Estos contaminantes son considerados como prioritarios ya que dañan el ecosistema y son capaces de acumularse en la cadena alimenticia⁴. Tienen efectos negativos sobre numerosas formas de vida acuática y resultan altamente tóxicos a la salud humana, tanto es así que la ingestión por vía oral de un gramo de estos compuestos es considerada dosis letal con síntomas que incluyen: debilidad muscular, temblores, pérdida de la coordinación, paro respiratorio, y los sistemas hepático y cardíaco puede señalar sufrir alteraciones⁵. Basado en el alto grado de toxicidad de los CFCs, el trabajo de Ezerkis⁶, reporta que los efluentes industriales contienen hasta 18 mg/L de estos contaminantes, mientras que las aguas residuales municipales contienen entre 1 y 21 mg/L. En Venezuela, la normativa vigente en materia de gestión ambiental establece que la concentración de CFCs en el agua destinada a consumo humano no debe exceder el valor de 0,02 mg/L⁷.

Los métodos electroquímicos representan una alternativa para la detección y el tratamiento de CFCs, debido a la dificultad que existe de tratarlos por métodos como: incineración, y tratamiento biológico⁸. Utilizando estas técnicas además de su detección, se pueden convertir estos compuestos en materia orgánica biocompatible, la cual podría recibir posteriormente un tratamiento biológico más eficaz⁶. En el siguiente trabajo se plantea estudiar la absorción de 2-CF, sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita la detección sintética tipo "A"⁹⁻¹², a su vez modificada con surfactantes. El seguimiento se realizó mediante la técnica electroquímica voltametría cíclica, obteniéndose electrodos con características útiles en de este compuesto.

Procedimiento experimental

Reactivos: todos los reactivos utilizados en la síntesis de la Zeolita A, la modificación superficial de la misma, la preparación del electrodo de trabajo y los ensayos electroquímicos fueron de grado analítico: hidróxido de sodio 99% (EKA Nobll), cloruro de calcio (Fisher Scientific Company), cloruro de sodio (Merck), clorofenol (Aldrich Chemicals), ciclohexano 99 % (Merck), bromuro de cetiltrimetilamonio; 95 % (Hopkin & Williams), tritón X-100 (Riedel-de Haën), acetato de sodio trihidratado; 99% (Riedel-de Haën), perclorato de sodio trihidratado, 99% (Merck), ferricianuro de potasio; 99% (Merck), ferrocianuro de potasio; 99% (Merck), ácido clorhídrico; 37% (Industrias Químicas Erba), nitrato de plata (Vensilver)

Equipos: se analizaron las muestras de zeolitas por la técnica de difracción de Rayos-X, utilizando un Difractómetro Phillips X'pert, con tubo de cobalto como fuente de radiación. Las microscopías electrónicas de barrido fueron realizadas utilizando un microscopio de barrido marca Hitachi, modelo S-500, con potencial de aceleración de 20kV. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de un compartimiento y tres electrodos: un electrodo de carbón vítreo (CV) de área geométrica 0,035 cm², sin modificar o modificado, como electrodo de trabajo; una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato modelo PAR-273A, empleando NaClO₄ como electrolito soporte. Todas las soluciones se prepararon con agua desmineralizada a una resistencia específica \geq de 15 M Ω -cm y se purgaron con N₂ durante 20 -25 minutos.

Síntesis de la zeolita: la Zeolita A empleada en este estudio fue sintetizada a partir de un caolín natural procedente de un yacimiento ubicado en el Km. 88 de la parroquia San Isidro, Municipio Autónomo Sifontes, del Edo. Bolívar-

Venezuela. Dicho material fue previamente calcinado a 700 °C y posteriormente mezclado con una solución alcalina 5,5 M de NaOH, envejecido con agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente cristalizado en baño térmico a 90 °C por 6 horas. Con la finalidad de corroborar el producto obtenido, se sintetizó una Zeolita A a partir de reactivos puros, siguiendo el procedimiento descrito por la Asociación Internacional de Zeolitas¹³.

Modificación de la zeolita: con el fin de homogeneizar la adsorción de surfactantes sobre la zeolita, se realizó en primer lugar un intercambio catiónico con iones Ca^{2+} . Para ello se mezclaron 1,50 g de la zeolita seleccionada con 25,00 mL de una solución de CaCl_2 (84%) 1,0 M. Se agitó magnéticamente por un período de 12 a 14 horas para garantizar un total intercambio. Por otro lado, se prepararon soluciones 0,01M de los surfactantes CTAB y Triton X-100 y se formaron suspensiones con una relación sólido líquido de 1:10, para promover la adherencia del surfactante sobre la superficie de la zeolita.

Preparación del electrodo de trabajo: previo a la modificación de los electrodos de CV con las películas de zeolitas, se procedió a limpiar su superficie utilizando dos procedimientos:

- Agua/Alumina: se emplearon suspensiones acuosas de alúmina (primero 1,0 μm y después 0,3 μm) para pulir los electrodos sobre paño de mesa de billar. Al finalizar la pulitura con cada una de estas suspensiones, los electrodos fueron sometidos a baño ultrasónico (Branson Ultrasonics Cleaner), por 5 minutos. Primero en una mezcla etanol/agua 1:1, y luego en agua desmineralizada solamente. Por último se pulieron en sobre un paño de mesa de billar, sin alúmina y se dejaron en baño ultrasónico en agua desmineralizada por 2 minutos.
- Ciclohexano/Alúmina: se emplearon suspensiones de alúmina en ciclohexano (primero 1,0 μm y después 0,3 μm) para pulir los electrodos sobre tela de mesa de billar. Al finalizar la pulitura con cada una de estas suspensiones, los electrodos fueron sometidos al baño ultrasónico por 5 minutos en ciclohexano puro. Luego se colocaron en un desecador hasta que la superficie se secase por completo.

Las películas fueron depositadas por goteo, sobre la superficie del electrodo de CV, de 20 μL de las suspensiones de zeolita modificada descritas anteriormente, sometidas a ultrasonido inmediatamente antes de preparar dichas películas.

Ensayos electroquímicos: se preconcentró el 2-CF en la superficie del electrodo de trabajo recubierto con las películas de zeolita. Luego, el electrodo se introdujo en

una solución electrolítica libre del fenol, para monitorear, mediante voltametría cíclica, la adsorción del analito sobre la superficie electrodo. Se realizaron barridos de potencial desde 0 mV hasta 1400 mV.

Discusión de resultados

Caracterización del material

Difracción de rayos X

La Figura 2a muestra el difractograma del caolín utilizado como materia prima en la síntesis de la zeolita A.

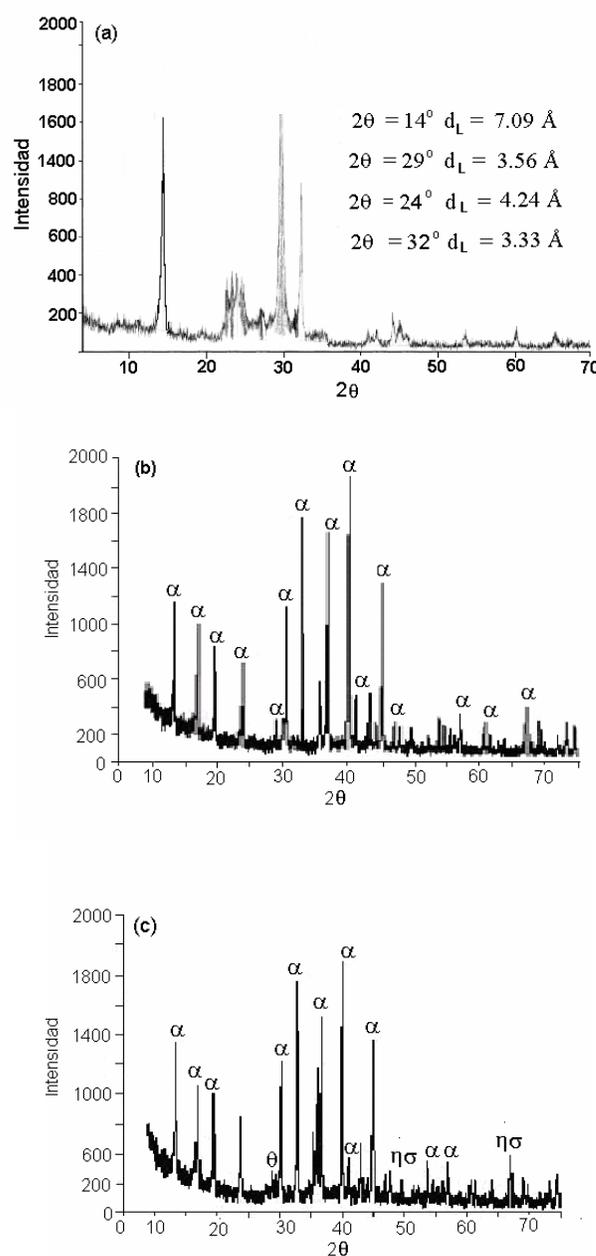


Figura 2 Difractogramas de: a) caolín, b) zeolita A pura, c) zeolita sintetizada a partir del caolín. Nomenclatura de los picos identificados: θ : cuarzo, α : zeolita A, $\eta\sigma$: zeolita HS.

Se aprecian los picos más intensos a $2\theta = 14$ y 29° (correspondiente a las distancias interplanares (d_L) de 7,17 Å y 3,57 Å, respectivamente), representativos de la fase caolinita. Además, la comparación de los picos obtenidos con la base de datos del jcpds, reveló que los picos a $2\theta = 24$ y 32 (correspondientes a las distancias interplanares 4,24 Å y 3,33 Å) están asociados al mineral cuarzo¹⁴. En la naturaleza es común encontrar el caolín en coexistencia con otras fases tales como el cuarzo, el cual se compone de una compleja y estable red de silicatos (SiO_2). No obstante, a pesar de la presencia de cuarzo la intensidad de los picos correspondiente a caolinitas son mayores, lo que indica el predominio de esta fase en el mineral. Comparando los difractogramas de las Figuras 2 b y 2c, podemos afirmar que el producto zeolítico obtenido del caolín es efectivamente zeolita A, aún cuando la cristalinidad es ligeramente menor. Pese a la presencia de

cuarzo (θ) y zeolita HS ($\eta\sigma$), los picos característicos de zeolita A son significativamente mayoría y más intensos que estos.

Infrarrojo (IR)

Los espectros IR de la muestra de caolín, la zeolita sintetizada a partir de reactivos puros y zeolita sintetizada a partir del caolín se muestran en la Figura 3. El IR del caolín (Figura 3a) presenta cuatro bandas vibracionales características de este tipo de mineral^{15, 16}: estiramiento O-H ($3700\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$), estiramiento Si-O ($1122\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$), flexión Al-O ($942\text{-}910\text{ cm}^{-1}$), flexión SiO_2 ($550\text{-}565\text{ cm}^{-1}$) y la banda a 456 asignada a la deformación vibracional del enlace Si-O. El espectro muestra además fuertes bandas a 796 , 754 y 697 cm^{-1} las cuales fueron asociadas a las vibraciones Si-O, en el cuarzo¹⁷.

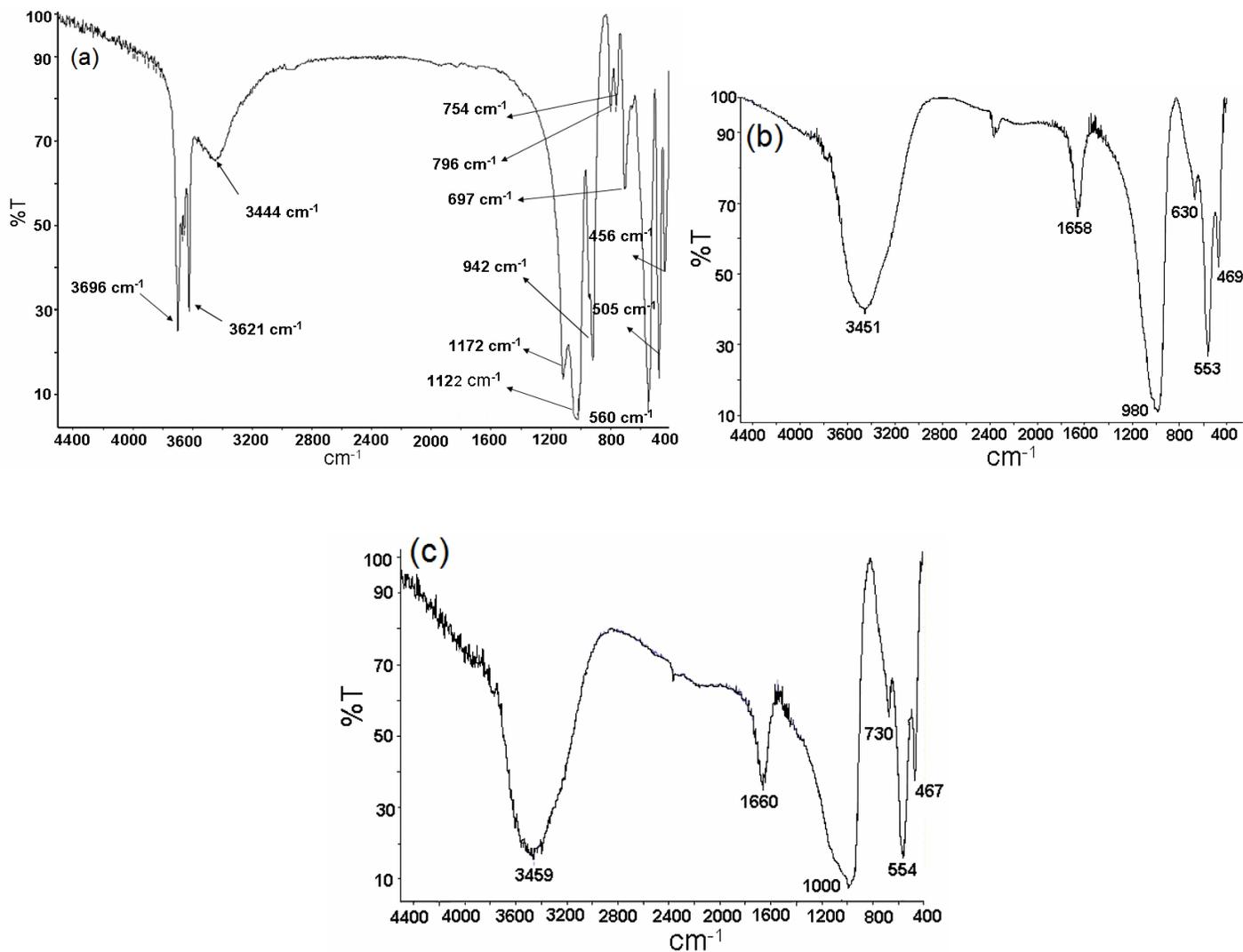


Figura 3: Espectros IR de: a) muestra de caolín; b) muestra de zeolita sintetizada a partir de reactivos puros, c) muestra de zeolita sintetizada a partir del caolín.

El espectro IR de la zeolita sintetizada a partir de reactivos puros (Figura 3b), muestra las bandas típicas para una zeolita A, las cuales están representadas por: bandas de estiramientos asimétrico Al-O localizado en la región de $1250-950\text{ cm}^{-1}$ y simétrico entre $770-630\text{ cm}^{-1}$, bandas en la región $650-500\text{ cm}^{-1}$ relacionadas a la presencia de dobles anillos en la estructura, bandas entre $500-420\text{ cm}^{-1}$ asignadas a la vibración de los enlaces Si-O y Al-O del tetraedro interno y la banda a 469 cm^{-1} asignada a la vibración TO_4 (T= Si o Al). El espectro de la zeolita A obtenida a partir del caolín (Figura 3c), muestra la desaparición del material de partida en el producto obtenido. Se aprecia la coincidencia con el análisis del IR de la zeolita A pura, confirmando nuevamente su obtención.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 4a, muestra la fotomicrografía del caolín, donde pueden observarse los agrupamientos en forma de láminas apiladas, característicos de los filosilicatos, grupo mineral al que pertenece el caolín¹⁸. En la imagen de MEB correspondiente a la muestra de zeolita sintetizada a partir de reactivos puros (Figura 4b), se observan partículas en forma de cubos, las cuales son típicas de zeolita tipo A. En el producto obtenido a partir del caolín (Figura 4c), se observan igualmente las partículas cúbicas típicas de zeolita A que, tal como se demostró previamente, constituye el componente mayoritario. Sin embargo, se aprecia en la Figura 4d que el crecimiento de esta fase también puede ocurrir sobre la estructura laminar de la caolinita no totalmente transformada durante la síntesis. Esto indica que el producto final constituye una mezcla de fases, tal como lo sugirió el espectro de difracción de rayos X.

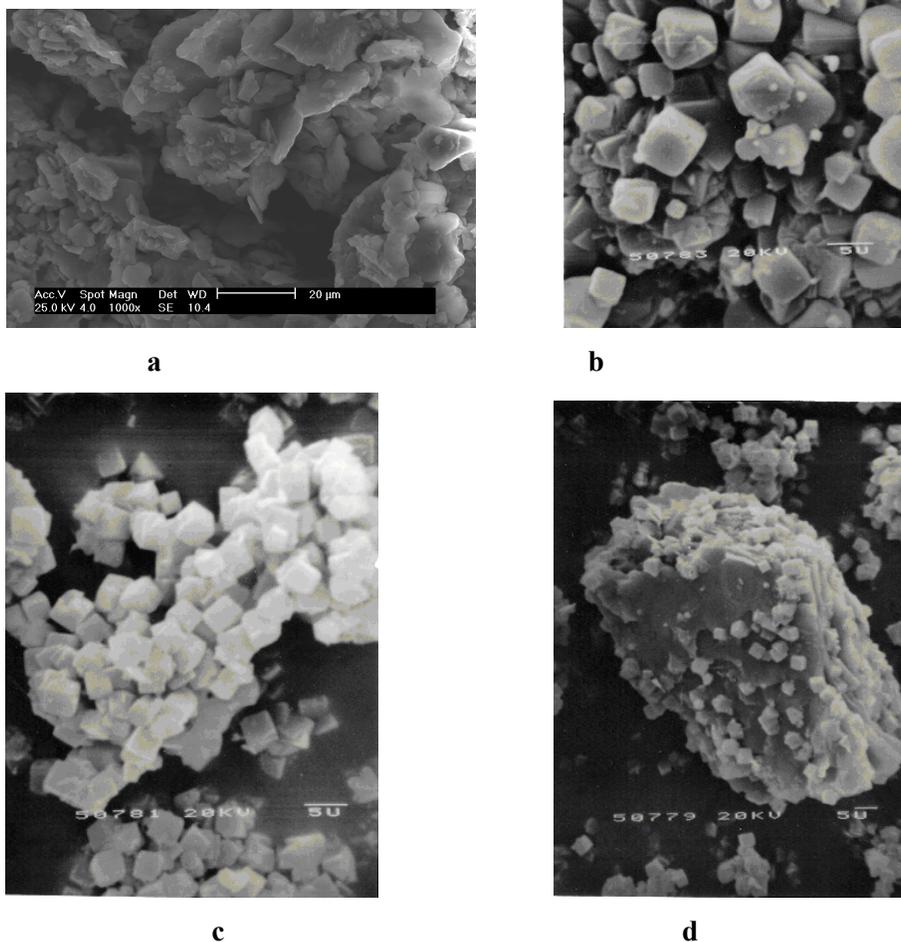


Figura 4: Fotomicrografías de MEB: a) muestra del caolín; b) zeolita A sintetizada a partir de reactivos puros; c) zeolita A sintetizada a partir de caolín d) producto sintetizado a partir del caolín en el que se evidencia restos de dicho mineral.

Estabilidad de las películas de zeolita sobre el electrodo de carbón vítreo

Antes de formar las películas de zeolita y zeolitas modificadas, la superficie de los electrodos de carbón vítreo (CV) fue sometida a dos rutinas de pulimento y limpieza. En la primera, el electrodo fue tratado con una mezcla agua/alúmina, metodología comúnmente utilizada para la limpieza de este tipo de superficies y en la segunda con una mezcla ciclohexano/alúmina. Cuando se realiza la limpieza con una suspensión de agua/alúmina¹⁹ la superficie del CV aún exhibe grupos carbonílicos y carboxílicos (Figura 5a), originalmente presentes en este tipo de material. Estos grupos le confieren una densidad de carga negativa elevada a la superficie electrodo. Cuando es tratada con una mezcla ciclohexano/alúmina la superficie queda liberada de esos grupos cargados negativamente (Figura 5b), disminuyendo la densidad de carga negativa presente en el electrodo.

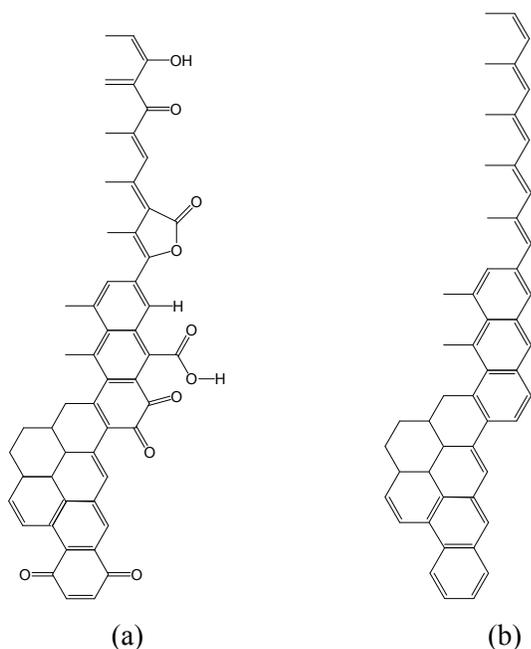


Figura 5: Superficies de carbón vítreo: (a) sometida a limpieza con la mezcla agua/alúmina (b) sometida a limpieza con la mezcla ciclohexano/alúmina.

En nuestra investigación, cuando una película de zeolita sin modificar se colocó sobre un electrodo de CV pulido con agua/alúmina, se generó un depósito inestable mecánicamente, el cual difícilmente se adhería de forma homogénea al electrodo. Este comportamiento se ha asociado a la repulsión electrostática entre la estructura de la zeolita, la cual presenta grupos hidroxílicos y átomos de oxígeno en su superficie que proveen a la estructura de este mineral de una densidad de carga negativa elevada, y la superficie del CV también cargada negativamente. Cuando la superficie del CV es tratada con una mezcla ciclohexano/alúmina el electrodo queda liberado de la densidad de carga negativa y de esta forma al colocar una película de zeolita las fuerzas de repulsión disminuyen y en consecuencia el depósito se estabiliza. En los experimentos electroquímicos con película de zeolita sin modificar la superficie de CV se limpió con mezcla ciclohexano/alúmina.

Para el caso de las películas de zeolita modificada con surfactantes, la situación varió de acuerdo al tipo de surfactante adherido al material. La metodología de limpieza con agua/alúmina favoreció la adherencia de las películas *Zeo-Ca-CTAB*, mientras la limpieza con ciclohexano/alúmina resultó el más adecuado para la formación de películas con las suspensiones de *Zeo-Ca-TX100*. Este comportamiento puede explicarse basado en la naturaleza iónica de cada surfactante. El CTAB por ser un surfactante catiónico, se intercambia con los iones de calcio presentes en la superficie de la zeolita. De esta manera, se promueve la formación de una bi-capa, cuya carga positiva queda expuesta en la superficie, (Figura 1). Consecuentemente, se estaría disminuyendo el carácter negativo de la zeolita, lo que favorece que una película con estas características sea estable en una superficie de CV tratada con agua/alúmina (limpieza que genera grupos cargados negativamente en esta superficie). Cuando se usa TX100 como modificador, el mecanismo de adsorción se modifica debido a que este surfactante no presenta cargas en su cadena. Se sugiere que este surfactante establece una interacción con la zeolita mediante puentes de hidrógeno,

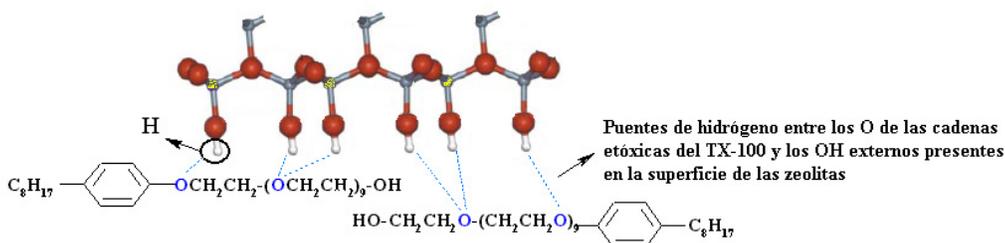


Figura 6: Adsorción de TX-100 sobre zeolita

entre los oxígenos de las cadenas etóxicas que conforman su estructura y grupos hidroxilos de la superficie de la zeolita (Figura 6), originando una película *Zeo-Ca-TX100* de carácter hidrofóbico, que presenta más afinidad por el CV libre de grupos carbonilos e hidroxilos (lograda con la limpieza de ciclohexano/alúmina).

En los experimentos que a continuación se presentan, las superficies de CV de los electrodos modificados, fueron tratadas previamente de acuerdo a los resultados obtenidos que se han descrito.

Caracterización electroquímica de los electrodos modificados

El comportamiento de las películas en un sistema redox conocido, se realizó siguiendo las voltametrías cíclicas del hexacianoferrato (III) de potasio ($K_3Fe(CN)_6$) sobre la superficie de CV modificada y sin modificar. La especie $K_3Fe(CN)_6$ es un complejo metálico estable, donde el catión Fe^{3+} sufre la reducción electroquímica a Fe^{2+} y posterior oxidación del Fe^{2+} a través de la reacción reversible de esfera externa representada mediante la siguiente ecuación: $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$. En la Figura 7, se muestra los voltagramas cíclicos para la reducción de $K_3[Fe(CN)_6]$ sobre los electrodos de CV, *Zeo-Ca/CV*, *Zeo-Ca-CTAB/CV* y *Zeo-Ca-TX100/CV*. Realizando ciclos repetitivos, en general las corrientes en cada electrodo, decrecen en un 10% después de cinco ciclos (datos no mostrado), posteriormente no se observaron cambios de este parámetro en los voltagramas, lográndose la estabilidad de los mismos.

En el voltagrama del carbón vítreo sin modificar (Figura 7a), se puede apreciar el pico de reducción del Fe^{3+} (288 mV) y el de oxidación del Fe^{2+} (200 mV). Estas mismas ondas se encontraron sobre el electrodo *Zeo-Ca-TX100/CV* (Figura 7c), pero con un desplazamiento del valor de potencial de 200 mV para la señal de oxidación del Fe^{2+} en relación al CV sin modificar, comportamiento asociado a la resistividad originada por el soporte arcilloso de esta especie catiónica a la superficie electródica. El voltagrama sobre la superficie modificada *Zeo-Ca-CTAB/CV* (Figura 7b) presentó tres ondas de reducción a 670, 436 y 322 mV y una onda de oxidación a 200 mV. La presencia de las ondas de reducción adicionales puede ser explicada por las diferentes interacciones de la especie $Fe(CN)_6^{3-}$, con diferentes sitios en la película²⁷. Así, de acuerdo a la composición del depósito, una fracción del complejo $Fe(CN)_6^{3-}$ podría interactuar con los átomos de Si y Al presentes en los sitios de la red cristalina, mientras que otra fracción interactúa con los sitios que contienen moléculas de surfactante²⁸.

Los voltagramas obtenidos muestran que la presencia de las películas *Zeo-Ca* y *Zeo-TX100* sobre el CV, conllevan a una disminución en los picos de oxidación-reducción en comparación con la señal obtenida para el electrodo desnudo (Figura 7a). Esto era de esperarse, ya que el material obstruye el libre acceso de la especie electroactiva a la superficie electródica. Sin embargo, la película *Zeo-CTAB* generó un pico de oxidación mayor que el generado sobre el electrodo sin modificar, lo que pareciera indicar mayor acumulación de la especie $Fe(CN)_6^{4-}$ sobre esta superficie que en los demás electrodos.

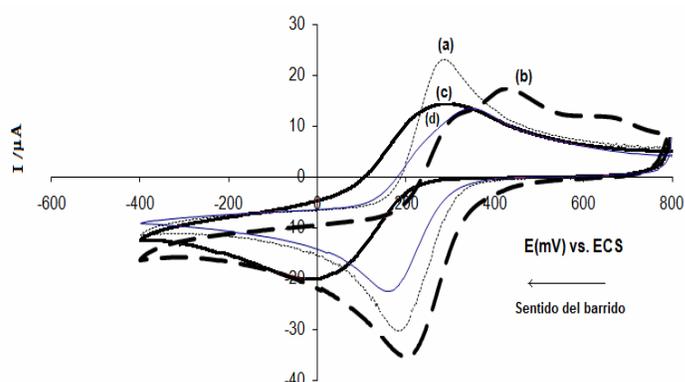


Figura 7: Voltametría cíclica de una solución 0,1 mM de $K_4[Fe(CN)_6]$ en 0,1 M de $NaClO_4$; $v = 100$ mV/s, (a) electrodo de carbón vítreo sin película y (b) electrodo *Zeo-Ca-CTAB/CV*, y (c) *Zeo-Ca-TX100/CV*.

Las corrientes voltamétricas obtenidas sobre un electrodo modificado con un aluminosilicato no conductor, deberían depender de la porosidad de la película. Por ello, la repuesta voltamétrica de la especie aniónica $Fe(CN)_6^{3-}$ puede usarse para la medida indirecta de este parámetro²⁰⁻²³. A partir del cociente entre la corriente de pico (I_p) de reducción obtenida sobre el electrodo modificado (a 436 mV sobre *Zeo-Ca-CTAB/CV* y a 288 mV sobre *Zeo-Ca-TX100/CV*) y la obtenida sobre el carbón vítreo desnudo (a 288 mV), se realizó una estimación del porcentaje de espacios disponibles en las superficies modificadas (lo cual incluye tanto porosidad como tortuosidad de la película). Los datos reportados en la Tabla 1 indican que el electrodo modificado con *Zeo-Ca-CTAB* fue el de mayor disponibilidad de espacios para que la especie $(Fe(CN)_6)^{3-}$ penetre la película y reaccione sobre el carbón vítreo.

Tabla 1 Porcentaje de sitios disponibles en los electrodos Surfactante/Zeolita/CV

Electrodo	% Espacios Disponibles
<i>Zeo-Ca/ CV</i>	55,22 (± 1)
<i>Zeo-Ca-CTAB/ CV</i>	74,95 (± 1)
<i>Zeo-Ca-TX-100/ CV</i>	61,95 ($\pm 0,9$)

Evaluación de la adsorción de 2-clorofenol sobre los electrodos modificados

La Figura 8, muestra los voltagramas para la oxidación del 2-CF en solución electrolítica a pH 9,2 para un tiempo de preconcentración de 15 min. Sobre los electrodos: CV, *Zeo-Ca/CV*, *Zeo-Ca-CTAB/CV* y *Zeo-Ca-TX100/CV*. El 2-CF posee un pKa entre 8,52–8,56 en medio acuoso, de tal manera que a pH 9,2 predomina la forma del clorofenolato, por lo cual las respuestas voltamétricas observadas se deben a dicho anión. En todos los voltagramas se presenta una sola onda de oxidación irreversible, debido al bien conocido proceso de la pérdida de un electrón para la formación del radical fenoxi²⁴.

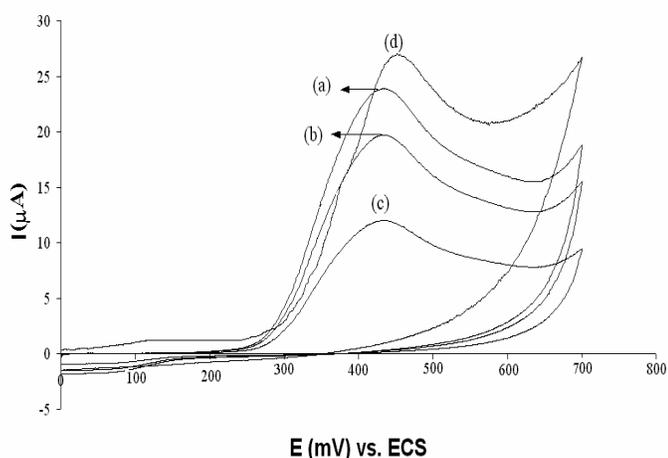


Figura 8: Voltagramas cíclicos (VCs) de la oxidación de 2-CF preconcentrado sobre los electrodos en NaClO_4 pH 9,2: (a) *Zeo-Ca-CTAB/CV*, (b) *Zeo-Ca-TX100/CV*, (c) *Zeo-Ca-/CV*, (d) CV sin recubrimiento, $t_p = 15$ min, $v = 20$ mV/s, pH = 9,2.

Sobre los electrodos modificados, el potencial de oxidación es menos positivo que sobre el electrodo de CV sin modificar (Figura 7d). Esto se traduce en una disminución de la energía requerida para llevar a cabo la oxidación del 2-CF sobre el primer electrodo. Este resultado concuerda con los reportados por Shaw y colaboradores²⁵, los cuales reportan que un medio alcalino generado por OH^- tanto en solución como en la superficie del material, parece inducir la adsorción y oxidación catalítica de fenoles sobre este tipo de superficies. En solución neutra o débilmente ácidas, el agua se adsorbe preferentemente a los fenoles sobre este tipo de materiales²⁶. Pero en medio alcalino, la adsorción del 2-CF podría facilitarse debido a que dicha superficie estabiliza el ion fenolato, originando que el potencial de oxidación disminuya. En cuanto a los valores de corriente obtenidos en los voltagramas, se observa la siguiente tendencia: *CV* > *Zeo-Ca-CTAB/CV* > *Zeo-Ca-TX100/CV* > *Zeo-Ca-/CV*. El valor de corriente obtenida para el electrodo desnudo (Figura 8a), era de esperarse mayor que en las superficies

modificadas, ya que el material obstruye el libre acceso de la especie electroactiva a la superficie electródica. El menor valor de corriente para el electrodo *Zeo-Ca-/CV* se asocia a la poca eficiencia para adsorber el fenolato por la superficie negativa de la zeolita. Los electrodos *Zeo-Ca-CTAB/CV* y *Zeo-Ca-TX100/CV*, poseen buena capacidad de adsorberlo, pero sobre el primero la corriente es mayor debido al aumento del carácter positivo de la zeolita al ser modificada por el surfactante catiónico CTAB, lo cual facilita la adsorción de la especie.

La Figura 9 muestra las gráficas de corriente de pico versus el tiempo de preconcentración. Las medidas voltamétricas fueron obtenidas después de la inmersión de cada electrodo modificado en una solución fresca de 2-CF. Seguidamente, el electrodo se enjuagó con agua destilada y se procedió a realizar la VC en solución electrolítica libre del fenol. Sobre el electrodo *Zeo-Ca/CV* (Figura 9c), las corrientes fueron mucho menores en comparación a los otros dos electrodos, lo cual se ha asociado a la poca capacidad de la zeolita de adsorber aniones. En los otros dos electrodos, se observa como las señales de corriente aumentan a medida que se incrementa el tiempo de preconcentración. El incremento es progresivo con el tiempo hasta que se alcanza un valor máximo de corriente alrededor de 20 min. Sobre el electrodo *Zeo-Ca-/CV* la corriente tiende a mantenerse constante después de este tiempo, comportamiento que hemos asociado a la saturación de la superficie con el analito. Mientras sobre el electrodo *Zeo-Ca-TAB/CV* la corriente alcanza un valor máximo, para luego decaer y mantenerse constante, lo que puede ser origen de la tendencia del surfactante CTAB a formar complejos con el fenolato después de un tiempo prologado de contacto, originando su fuerte retención en la superficie^{29,30}. Sin embargo, fue el más eficiente para adsorber 2-CF (Figure 9a), con un valor de corriente mayor que los otros dos electrodos modificados. Esto puede explicarse en términos del aumento de la densidad de carga positiva de la zeolita al ser modificada con el surfactante catiónico.

Efecto del pH de la solución sobre las corrientes anódicas

El efecto del pH de la solución preconcentrante sobre las corrientes anódicas, fue estudiado utilizando soluciones de NaClO_4 0.1 M (pH 6,1), con NaOH a concentraciones que varían desde 10^{-5} a 10^{-1} M ($9 \leq \text{pH} \leq 12$), manteniéndose la fuerza iónica constante adicionando NaClO_4 0.1 M y 0.1 M NaOH (pH = 12.8).

La Figura 10a muestra la corriente de pico de la oxidación de 2-CF sobre el electrodo *Zeo-Ca/CV* versus el pH de la solución. La corriente incrementa entre pH 6 y 9,2 y luego disminuye a altos valores de pH. El decaimiento en corriente puede ser explicado por la baja capacidad del

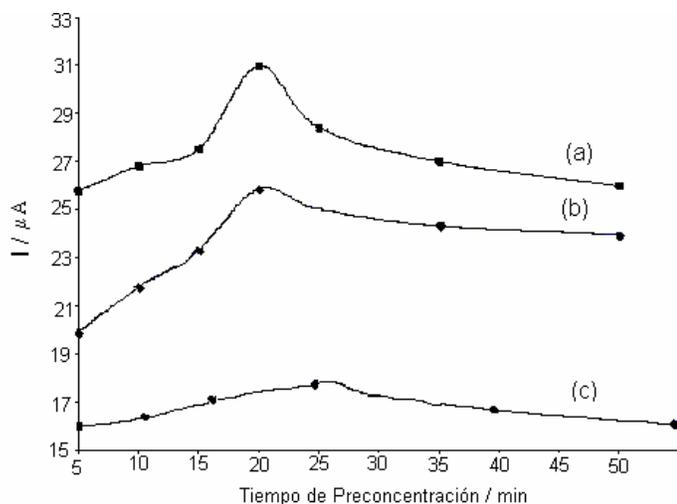


Figura 9: Corriente versus tiempo de preconcentración para los electrodos: a) Zeo-Ca-CTAB/CV, b) Zeo-Ca-TX100/CV, c) Zeo-Ca/CV.

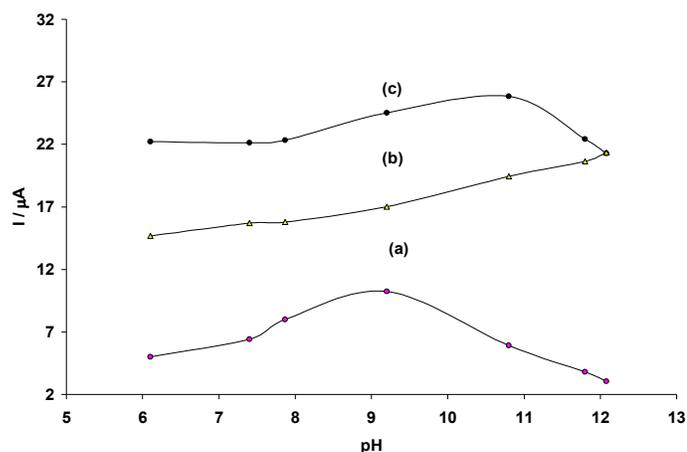


Figura 10: Corriente vs. pH: a) Zeo-Ca/CV, b) Zeo-Ca-TX100/CV, c) Zeo-Ca-CTAB/CV. Tiempo de preconcentración 15 min.

material zeolítico de adsorber aniones, ya que a pH mayores de 8,5 el 2-CF debería subsistir como fenolato. Sobre el electrodo Zeo-Ca-TX100/CV (Figura 10b), la corriente de pico incrementa progresivamente con el pH, lo que sugiere que tanto la forma iónica como la no iónica del 2-clorofenol es capaz de adsorberse sobre este electrodo. En contraste, sobre el electrodo Zeo-Ca-CTAB/CV (Figura 10c), la corriente se mantiene constante a bajos valores de pH, luego incrementa para posteriormente disminuir a mayores valores de pH. Como hemos explicado, el incremento es consecuencia del aumento del carácter positivo de esta superficie electródica por la presencia del surfactante catiónico, lo que origina que esta superficie tenga alta tendencia a adsorber el 2-clorofenolato. La disminución a altos valores de pH puede

ser debido a la competencia que representan los iones OH^- por adsorberse sobre esta superficie.

Caracterización analítica

La Figura 11 muestra las gráficas de corriente de pico de oxidación versus concentración de 2-CF, sobre el electrodo Zeo-Ca-CTAB/CV, durante un tiempo de preconcentración de 15 min. La relación obtenida fue lineal en un rango de concentración de solución preconcentrante de 0,01 a 0,11 mM. Diez medidas de corrientes fueron realizadas para cada punto, obteniendo $15 \mu\text{M}$ y $12,06 \mu\text{A}/\text{mM}$ como límite de detección (calculado utilizando $10\sigma/m$, donde m es la pendiente y σ la desviación estándar para diez medidas realizadas en voltagramas del blanco) y sensibilidad respectivamente. La reproducibilidad de las medidas fue al mismo tiempo evaluada para una misma concentración de 2-CF sobre un mismo electrodo; enjuagándolo con agua destilada después de cada medida, para remover cualquier adsorbato. La desviaciones estándar de este experimento fue del orden de 4 % (0.05 mg/L 2-CF), lo cual nos indica buena reproducibilidad.

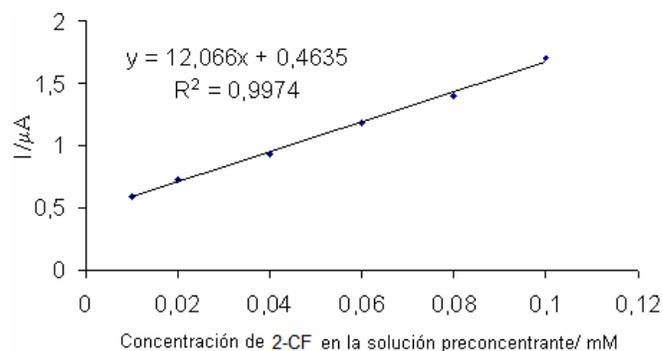


Figura 11: Curva de calibración

Conclusión

El caolín natural proveniente del kilómetro 88 del estado Bolívar-Venezuela, puede ser usado para la síntesis de Zeolita tipo "A". La zeolita obtenida al ser modificada con surfactantes como el CTAB ó el TX100 forman películas muy estables sobre electrodos de carbón vítreo. Obteniéndose electrodos con características útiles para la adsorción y posterior detección de 2-CF sobre las superficies electródicas modificadas. Particularmente el electrodo modificado *Zeo-Ca-CTAB/CV* fue el más eficiente para adsorber el 2-CF. El proceso de pulimento y limpieza de la superficie de CV en el que se va a depositar la zeolita modificada, depende del surfactante utilizado.

Referencias

1. Bowman R, Sullivan E, Li Z. Uptake of cation, anion and non polar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff, en *Nature Zeolites for the third Millennium*. Editado por Colella C., Mumpton F. and De Freed E. Italy (2000), pp. 287-297.
2. Vujacović A, Tomasšević-Čanović M, Daković A, Dondur V. The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite. **Applied Clay Science**, **17**, 265-277 (2000).
3. Nikashina V, Myasoedov B. Applications of Modified Natural Zeolites, in *Natural Microporous Material in Environmental Technology*. Nato Science, serie E: Applied Science. Editado por: Misaelides P., Mačašek F., Pinnavaia T. and Colella C. The Netherlands, 362, 335-343 (1999).
4. Richardson SD. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Anal. Chem.**, **12**, 2831-2857 (2003).
5. Korshin G, Jensen M. Electrochemical reduction of haloacetic acids and exploration of their removal by electrochemical treatment. **Electrochimica Acta**, **47**, 747-751 (2001).
6. Ezerkis Z, Jusys Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline solution Part I: A cyclic voltammetry study. **J. Applied Elec.**, **31**, 1117-1124 (2001).
7. Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales. Normas oficiales para la calidad del agua. Venezuela. Artículo 3, pp. 4.
8. Environmental Health Criteria, No. 216, *Disinfectants and disinfectants by-products*, World Health Organization, Ginebra, (2000), pp. 499-500.
9. Bergé-Lefranc D, Eyraudand M, Schäf O. Electrochemical determination of *p*-cresol concentration using zeolite-modified electrodes. **Comptes Rendus Chimie**, **11**, 1063-1073 (2008).
10. Doménech A, Galletero MS, García H, Peris E. Electrolyte-driven electrochemical amplification by poly(thienylacetylene) encapsulated within Zeolite Y. **Electrochemistry Communications**, **8**, 1335-1339 (2006).
11. Walcarius A. Zeolite-modified electrodes in electroanalytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, **384**, 1-16 (1999).
12. Rohani T, Taher MA. A new method for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at the Cu(II) zeolite-modified electrode. **Talanta**, **78**, 743-747 (2009).
13. Robson H (Editor). Verified synthesis of zeolitic materials. 2nd Edition, Elsevier, The Netherlands, (2001), pp. 179-1 81.
14. Ureta-Zañartu MS, Mora ML, Diez MC, Berrios C, Ojeda J, Gutiérrez C. Chlorophenol electrooxidation on iron oxide-covered aluminosilicates deposited on glassy carbon. **J. Applied Elec.**, **32**, 1211-1218 (2002).
15. Elving PJ, Tang CS. Polarographic Behavior of Organic Compounds. III. The Chloroacetic Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, **72**, 3244-3246 (1950).
16. Wilson MJ (Editor). Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods, Chapman and Hall, London, (1994), Cap. 3.
17. Farmer VC. The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London (1974).
18. Madejová J, Keckés J, Pálková H, Komadel P. Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. **Clay Minerals**, **37**, 377-388 (2002).
19. Ríos C, Williams C, Fullen M. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, **42**, 446-454 (2009).
20. Chen P, McCreery LR. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification. **Anal. Chem.**, **68**, 3958-3965 (1996).
21. Gough DA, Leypoldt JK. Membrane-covered, rotated disk electrode. **Anal. Chem.**, **51**, 439-444 (1979).
22. Gough DA, Leypoldt JK. Rotated, membrane-covered oxygen electrode. **Anal. Chem.**, **52**, 1126-1130 (1980).
23. Gough DA, Leypoldt JK. Transient Studies of Glucose, Oxygen, and Hydroquinone at a Membrane-Covered Rotated Disk Electrode. **J. Electrochem. Soc.**, **127**, 1278-1286 (1980).
24. Ureta-Zañartu MS, Berrios C, Bustos P, Diez MC, Mora ML, Gutiérrez C. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, **47**, 2399-2403 (2002).
25. Shaw BR, Deng Y, Strillacci FE, Carrado KA, Fessehaire MG. Electrochemical Surface Analysis of Nonconducting Solids: Ferricyanide and Phenol as Electrochemical Probes of the Surfaces of Layered Double Hydroxide Anion-Exchanging Clays. **J. Electrochem. Soc.**, **137**, 3136-3143 (1990).
26. Mc Bride MB. Adsorption and Oxidation of Phenolic Compounds by Iron and Manganese Oxides. **Soil Sci. Soc. Am.**, **51**, 1466-1472 (1987).
27. Kungt KS, Hayes KF. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica. **Langmuir**, **9**, 263-267 (1993).
28. Carrero H, León L. Electrochemically active films of negatively charged molecules, surfactant and synthetic clays. **Electrochemistry Communication**, **3**, 417-420 (2001).
29. Hanna K, Denoyel R, Beurroies F, Dubés JP. Solubilization of pentachlorophenol in micelles and confined surfactant phases. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, **254**, 231-239 (2005).
30. Busserolles K, Roux-Desgranges G, Roux AH. Thermodynamic study in aqueous micellar solutions at 298.15 K: comparison of the interactions between ionic surfactants (SDS and CTAB) and 1-alcohols or phenol. **Thermochim. Acta**, **259**, 49-56 (1995).