



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

3A
Zej

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

"ELIMINACION ELECTROQUIMICA DE
NITROFENOLES EN AGUAS RESIDUALES"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MA. ANGELICA RODRIGUEZ IGLESIAS

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA**

OF/IQ/JU/082/017/96

**C. MARIA ANGELICA RODRIGUEZ IGLESIAS
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ
VOCAL: DR. MIGUEL SALOMA TERRAZAS
SECRETARIO: ING. RAUL RAMON MORA HERNANDEZ
SUPLENTE: ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
SUPLENTE: ING. GABRIEL CRUZ ZEPEDA

A T E N T A M E N T E
"POR MI RASA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 4 de junio de 1996


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

AGRADECIMIENTOS

**A ÉL, QUE ME DIO LA VIDA
Y PERMITIO QUE LOGRARA
UNA DE MIS METAS: DIOS**

**A ELLOS, POR HABERME DADO EL SER,
POR SU CARIÑO Y CONFIANZA EN MI,
POR DEJARME SER LO QUE AHORA SOY :
MIS PADRES**

**A MIS HERMANAS Y HERMANOS,
GRACIAS POR SU APOYO, COMO
UNA MUESTRA DE QUE "TODO LO
QUE SE QUIERE, SE PUEDE"**

**A LAS PERSONAS QUE ME AYUDARON DE ALGUNA
FORMA PARA LA ELABORACION DE ESTE TRABAJO.
GRACIAS A AGUSTIN, AGUEDA, ELVA, LETICIA, NORMA,
Y EN ESPECIAL A MI ASESOR EL DR. MIGUEL SALOMA T.**

INDICE

RESUMEN	i
I. INTRODUCCION.	1
II. ANTECEDENTES.	
2.1. Aguas Residuales.	3
2.1.1. Tratamiento de las aguas residuales.	4
2.2. El Método Electroquímico en el tratamiento de las aguas residuales.	6
2.2.1. Características de los Procesos Electroquímicos.	9
2.3. La Oxidación Electroquímica en el tratamiento de aguas residuales utilizando ánodos de Platino y Dióxido de estaño.	16
2.4. Mecanismo de la conversión y combustión electroquímica de compuestos orgánicos, con generación de oxígeno simultánea.	18
2.5. Ventajas del Método Electroquímico.	26
2.6. Técnicas analíticas empleadas en la detección de compuestos en aguas residuales.	27
2.6.1. Voltametría Cíclica (VC).	27
2.6.2. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).	36
III. METODO EXPERIMENTAL.	47
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	56
CONCLUSIONES.	89
BIBLIOGRAFIA.	90

RESUMEN

El presente trabajo muestra al método electroquímico como una alternativa en el tratamiento de aguas residuales, ya que posee algunas ventajas como son: eficiencia de energía; se requiere de bajas temperaturas, fácil control; se puede controlar el potencial, compatibilidad con el medio ambiente; el principal reactivo es el electrón, y disminución en los costos entre otros.

Con la finalidad de utilizar el método electroquímico para la destrucción de nitrofenoles presentes como contaminantes en aguas residuales, se empleó como muestra experimental al p-nitrofenol, por lo que se preparó una solución del mismo a 1 mM, en una solución acuosa de NaHCO_3 0.1 M.

Se prepararon electrodos de Ti/SnO_2 , los cuales poseen propiedades oxidativas que lo hacen un electrodo anódico con un sobrepotencial de oxígeno alto, para la oxidación de compuestos orgánicos biorefractarios hasta ác. alifáticos y CO_2 .

El método electroquímico se utilizó en base a dos variantes, primero se emplearon electrodos de platino como ánodos y después electrodos de dióxido de estaño. Como cátodo se utilizó tela de grafito en ambos tipos de ánodos.

Los productos obtenidos durante la electrólisis del p-nitrofenol, empleando ambos electrodos, fueron monitoreados mediante las técnicas analíticas: Voltametría Cíclica (VC) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (sus siglas en inglés HPLC).

En base a los voltagramas y cromatogramas, se analizó el curso de las reacciones redox del p-nitrofenol durante la electrólisis. En donde se concluye, que con el electrodo de dióxido de estaño se logró la combustión electroquímica, ya que la degradación del p-nitrofenol fue hasta CO_2 , y con el electrodo de platino se logró la conversión electroquímica, la degradación del p-nitrofenol llegó sólo hasta ác. alifáticos.

I. INTRODUCCION

INTRODUCCION

A medida que la ciencia y la tecnología avanzan, la contaminación ambiental se convierte en un problema cada vez más grave. Por lo que los límites legales sobre la contaminación son más estrictos. Debido a esto, es necesario el desarrollo de nuevos métodos de tratamiento de las aguas residuales.

El agua es un recurso natural que se está agotando, a pesar de que las 3/4 partes de la tierra está cubierta de agua. Esto se debe a su uso indiscriminado y contaminación por desechos industriales que desembocan en ríos y lagos.

El desecho de aguas industriales es preocupante, ya que es donde se encuentra el mayor índice de contaminación, debido a que contienen sustancias químicas muy tóxicas que afectan al hombre y a su medio.

Varias industrias están buscando nuevos métodos de tratamiento de sus aguas residuales para que sean nuevamente utilizadas en los procesos, ya sea como agua de enfriamiento o como agente de transferencia de calor. De esta manera se optimizaría el uso del agua, y por otro lado, se protegería al medio ambiente.

Existen varios métodos para el tratamiento de las aguas industriales, como son: los métodos físicos (filtración, sedimentación, flotación, etc), químicos (precipitación, coagulación, etc.) y biológicos (aerobio, anaerobio, etc.), que son los más utilizados actualmente. La selección del método de tratamiento adecuado depende de las características del efluente industrial y de los componentes que contiene.

El tratamiento biológico es el proceso más económico y es comúnmente utilizado en el tratamiento de aguas biodegradables, es decir, aquellas que contienen contaminantes orgánicos que

INTRODUCCION

pueden ser degradados rápidamente (Biocompatibles). Sin embargo, existen también aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos refractarios (No-Biocompatibles), que no pueden ser degradados por los métodos comunes. Entre estos se encuentran los nitrofenoles.

Dentro de los métodos fisicoquímicos, los métodos electroquímicos están siendo utilizados recientemente en el tratamiento de aguas residuales, principalmente en aquellas que, por su alto contenido en compuestos orgánicos, son catalogadas como biorefractarias.

El método electroquímico presenta dos principales aplicaciones, la conversión electroquímica, en donde los compuestos orgánicos no-biocompatibles son transformados a compuestos orgánicos biocompatibles, y la combustión (u oxidación) electroquímica, donde los compuestos orgánicos son completamente oxidados a CO_2 .

En este trabajo se utilizó el método electroquímico, llevándose a cabo la electrólisis de una muestra experimental de p-nitrofenol a 1 mM, en una solución acuosa de NaHCO_3 0.1 M. Para verificar los productos finales de la electrólisis, el curso de la reacción se siguió por las técnicas analíticas: Voltametría Cíclica (VC) y Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), utilizando distintas sustancias estándares como posibles intermediarios (p-aminofenol, p-quinona, p-hidroquinona, ácido maleico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido fumárico).

El objetivo fue el de oxidar los productos de reducción del p-nitrofenol a ácidos alifáticos, o hasta CO_2 . Para esto, se emplearon ánodos de platino y Ti/SnO_2 . El electrodo que dió excelentes resultados fue el SnO_2 , ya que no se detectaron posibles intermediarios aromáticos y alifáticos después de 1 hr. de electrólisis. Los resultados de los cromatogramas muestran que el Pt presenta las características de un tipo de electrodo para la conversión electroquímica, y el Ti/SnO_2 presenta las características de un electrodo para la combustión electroquímica.

II. ANTECEDENTES

1. AGUAS RESIDUALES.

Las aguas residuales pueden ser clasificadas por su origen como aguas residuales domésticas y aguas residuales industriales. Las aguas residuales domésticas son aquellas que son descargadas de establecimientos comerciales y residenciales, sus contaminantes provienen de las operaciones de limpieza de comercios y residencias, lavanderías, preparación de alimentos, funciones de limpieza del cuerpo y excreciones de éste. Las aguas residuales industriales son aquellas que son descargadas de plantas de manufactura. Estas operaciones resultan ser contaminantes en los sistemas acuáticos debido a que algunos productos y bioproductos son descargados.

Los contaminantes, si son descargados directamente o son tratados en forma impropia, pueden interferir en los mecanismos de autolimpieza de los cuerpos acuáticos. La capacidad de autolimpieza se debe a la presencia de cantidades relativamente pequeñas, de diferentes tipos de microorganismos en los cuerpos acuáticos. Estos microorganismos usan como alimento a los contaminantes orgánicos convirtiéndolos a compuestos más simples, tales como CO₂ y metano. Muchas veces, el contaminante no es degradable, o el volumen de la descarga del contaminante es bastante que el proceso de autolimpieza no es suficiente. La población microbiana también puede ser destruida por la descarga de aguas tóxicas en ríos.

Varios constituyentes de las aguas residuales son potencialmente nocivos al medio ambiente y a la salud humana. En el medio ambiente, los contaminantes pueden causar destrucción a las plantas y animales. Las fuentes de agua para beber son frecuentemente amenazadas por el incremento en las concentraciones de organismos patógenos, así también, por muchas de las sustancias químicas tóxicas provenientes de la industria y la agricultura. Por lo que el tratamiento de esas aguas es de vital importancia⁽¹⁾

1.1. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES.

El propósito del tratamiento de las aguas residuales es extraer los contaminantes del agua, como son materia inorgánica, orgánica, material insoluble y soluble. Para que una vez tratada satisfaga los estándares de calidad aceptables. Dichos estándares dependen de que el agua sea nuevamente usada o descargada en receptores de corriente.

Los procesos de tratamiento de las aguas residuales pueden ser clasificados como físicos, químicos y biológicos. Estos procesos son aplicados en diferentes combinaciones y secuencias dependiendo de la concentración, composición, condición y especificaciones del efluente, y consisten de una serie de operaciones unitarias.

Los procesos físicos toman como gradiente de separación las propiedades físicas de los contaminantes, dentro de estos se encuentran: tamizado, sedimentación, flotación y filtración. Los procesos químicos utilizan las propiedades químicas de las impurezas o de los reactivos agregados. Los procesos químicos comunmente usados son: precipitación, coagulación y desinfección. Otros procesos fisicoquímicos tales como aereación, adsorción de carbón, oxidación/reducción, intercambio iónico, procesos de membrana como osmosis inversa y electrodiálisis, son también importantes en ciertos casos particulares. Los procesos biológicos utilizan reacciones bioquímicas; ejemplos típicos son filtración biológica y el proceso de lodos activados.

Los procesos de tratamiento de aguas residuales se clasifican como: Tratamiento primario, Tratamiento secundario, y Tratamiento terciario ó tratamiento de agua avanzado.

El tratamiento primario extrae los sólidos suspendidos y la materia flotante. En el tratamiento secundario, la materia orgánica que es soluble o en forma coloidal es extraída. El

ANTECEDENTES

tratamiento terciario o avanzado, puede involucrar procesos físicos, biológicos o químicos, o varias combinaciones de estos dependiendo de las impurezas que se van a extraer. Estos procesos son empleados para extraer compuestos orgánicos solubles no-biodegradables, incluyendo surfactantes, nutrientes inorgánicos, sales, trazas de contaminantes de varios tipos y sales inorgánicas disueltas. Los procesos de tratamiento terciario son costosos y son usados solamente cuando el agua producida es requerida con una alta calidad que aquella producida por el tratamiento secundario convencional ⁽¹⁾.

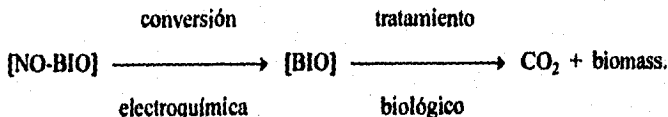
2. EL METODO ELECTROQUIMICO EN EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES.

En el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos, el método electroquímico está teniendo mucha atención recientemente, principalmente por su fácil control, el aumento de su eficiencia, prevista por el uso de reactores electroquímicos bipolares y por el área de superficie grande de los electrodos tridimensionales⁽²⁾

Los métodos electroquímicos en la desintoxicación de aguas residuales que contienen metales pesados son muy conocidos, mientras que, su aplicación para la extracción de contaminantes orgánicos es poco usado industrialmente. La descontaminación electroquímica es una idea atractiva porque los procesos de oxidación-reducción simultáneos toman lugar en los electrodos sin la necesidad de adicionar químicos. Además, cuando la oxidación directa de contaminantes orgánicos no es fácil, esto es posible intentando una oxidación mediadora por algunas especies fuertemente electrogeneradas oxidantes, como ozono y cloruros, reaccionando en la superficie del electrodo con las especies orgánicas electroadsorbidas⁽³⁾.

Hay dos principales aplicaciones para el tratamiento electroquímico:

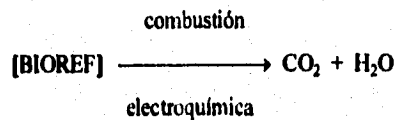
1) El método de "conversión electroquímica" en el cual los compuestos orgánicos "no-biocompatibles"(NO-BIO) son transformados a compuestos orgánicos biocompatibles (BIO) antes del tratamiento biológico:



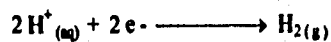
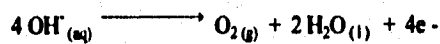
ANTECEDENTES

El material de electrodo ideal, el cual puede ser utilizado en el método de "conversión electroquímica", debe tener una actividad electroquímica alta para romper el anillo aromático (compuestos aromáticos no-biocompatibles) y actividad electroquímica baja para la posterior oxidación de los ácidos carboxílicos alifáticos, los cuales son en general biocompatibles.

2) El método de "combustión electroquímica" u oxidación, es donde los compuestos orgánicos son completamente oxidados a CO_2 . En este caso, el material del electrodo debe tener una alta actividad electrocatalítica hacia la combustión electroquímica de los compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O .



La oxidación electroquímica (conversión y/o combustión) de todos los compuestos orgánicos es teóricamente posible antes de la generación de oxígeno (debido a la descarga de H_2O), pero en la práctica, la reacción de oxidación es lenta, como consecuencia de la cinética más bien que de las limitaciones termodinámicas (energía mínima requerida).



ANTECEDENTES

Para aumentar la velocidad electroquímica de oxidación, han sido propuestos algunos ánodos electrocatalíticos (Pt, Pd,..), pero el principal problema durante la oxidación de compuestos orgánicos a un potencial anódico fijo, antes de la generación de oxígeno, es el decremento de la actividad del ánodo como consecuencia de la formación de sustancias contaminantes en la superficie del ánodo. Esas especies contaminantes pueden ser oxidadas solamente a potenciales altos del ánodo en la región de descarga del agua con generación de oxígeno simultánea, los cuales permiten la regeneración de la superficie del ánodo durante la oxidación⁽⁴⁾.

En trabajos previos (6,7), la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos, tomando como contaminante modelo al fenol, fue llevada bajo condiciones de generación de oxígeno simultánea usando diferente material de electrodo. El análisis de reacciones intermedias y la medición de la eficiencia de la corriente han mostrado que los "materiales de ánodo tradicionales" (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂) favorecen la conversión electroquímica (los ácidos carboxílicos son los productos finales de la oxidación) pero con una eficiencia de corriente baja, contrario al ánodo de Ti/SnO₂, el cual no sólo da una eficiencia de corriente alta, sino que favorece también la combustión electroquímica.

2.1. CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

De acuerdo a la naturaleza de los procesos electroquímicos, las reacciones que se llevan a cabo son heterogéneas, las cuales ocurren en interfaces iónicas y electrónicas, es decir, entre una solución y un electrodo. En el ánodo, se lleva a cabo la oxidación, donde los electrones son extraídos de los componentes que han sido oxidados y se encuentran en la solución. Simultáneamente, el cátodo, en los procesos de reducción, cede electrones a los componentes contenidos en la solución para reducirlos.

Las reacciones electroquímicas presentan menos reacciones secundarias que las reacciones químicas. En muchos casos, las consideraciones económicas favorecen la ruta electroquímica sobre cualquier proceso químico existente. Pero hay también un número de ejemplos donde las rutas electroquímicas producen productos únicos y hacen que las vías de reacción sean también únicas. El interés por las rutas electroquímicas, es debido a que se pueden controlar muy bien, por medio del material y potencial del electrodo para obtener una alta selectividad de los productos deseados.

Para llevar a cabo una reacción electroquímica, es necesario conocer las variables de la reacción y su interdependencia. En la Tabla I. se muestran las variables que se deben considerar en las reacciones electroquímicas. En dichas reacciones, además deben tomarse en cuenta las variables que se consideran en las reacciones químicas.

TABLA I	
REACCIONES QUIMICAS	REACCIONES ELECTROQUIMICAS
Concentraciones de:	1) Potencial del electrodo
1) Solvente	2) Densidad de corriente
2) Substrato	3) Material del electrodo
3) Otros componentes	• Campo eléctrico
• Temperatura	• Adsorción
• Presión	4) Diseño de la celda
• pH	• Compartimientos
• Tiempo	• Membrana o separador poroso
	• Estática o con flujo
	5) Conductividad de la solución
	6) Concentración del electrolito soporte

Referencia (5).

El potencial del electrodo, ofrece un medio único de control de la reacción. Dicho control se da por medio de una fuerza de corriente directa (DC) especial, suministrada por un dispositivo conocido como potenciostato (ver Fig.1). Este dispositivo mantiene el potencial del electrodo de trabajo (electrodo de interés) medido contra uno de referencia adecuado (Ejemplo: electrodo de calomel saturado, ECS) a un valor fijo. El potenciostato es indispensable en el laboratorio de electrosíntesis, pero es impráctico para los procesos a escala industrial.

La velocidad de un proceso electroquímico es expresada por la densidad de corriente, que es el flujo de corriente por unidad de área.

ANTECEDENTES

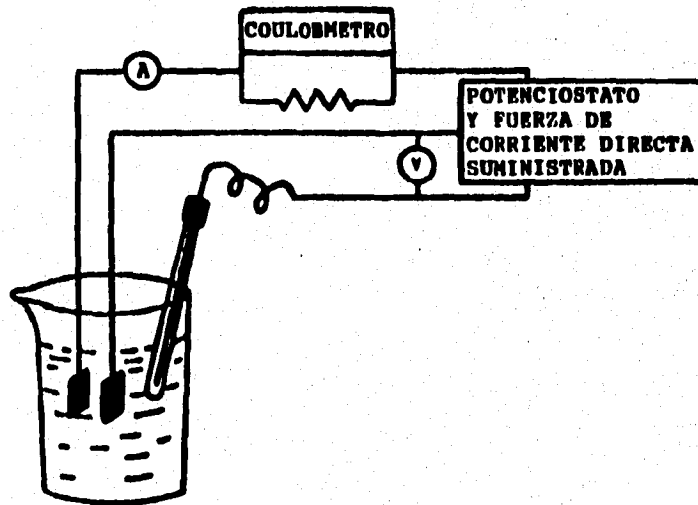


FIGURA 1. Arreglo para una electrólisis a potencial controlada en una celda de un compartimento.

Los materiales apropiados para el ánodo son menos que el número de materiales para el cátodo, debido a que los ánodos deben ser estables a los procesos de corrosión, deben poseer resistencia química hacia los productos e intermediarios producidos. Por ejemplo, el Hg es fácilmente oxidado para ser empleado como ánodo en los procesos. Comúnmente los materiales para el ánodo que se emplean son: Pt, PbO_2 , carbono o grafito, y titanio recubierto con RuO_2 (rutenizado). Un poco menos estables, excepto bajo condiciones especiales, son el Ni, Au y Ag. El Fe y Ni son especialmente útiles en soluciones acuosas alcalinas, donde son estables a la corrosión. El Ni y Monel (aleación de Cu y Ni), son excelentes para las reacciones de electrofluorinación de compuestos orgánicos. Casi todos los materiales anódicos están cubiertos con una capa de óxido conductiva, que es la interface electrónica donde se encuentran los componentes de la solución. Los materiales para el cátodo, comprenden una lista extensa que incluye al Hg, Pb, Al, Ag, Ni, Fe, Cu, Sn, Cd, carbono y grafito, Pt, Au, Pd, amalgamas, tales como amalgama de plomo y aleaciones.

Además de la estabilidad electroquímica y química, los electrodos son empleados para uso industrial por ser relativamente menos costosos, altamente conductores y electrocatalíticos. Un electrodo electrocatalítico es aquel que presenta un sobrevoltaje bajo para un proceso dado (Ejemplo: la reacción electroquímica en que los electrodos se encuentran más cerca al potencial teórico para la oxidación o reducción). La electrocatálisis implica una alta selectividad de productos, especialmente importante en la electrosíntesis de compuestos orgánicos.

El medio iónico, en una celda electroquímica, puede ser una solución acuosa (la industria cloroálcali), una sal fundida (la industria de aluminio), una solución no acuosa inorgánica u orgánica (electrofluorinación), o una emulsión acuosa (proceso de adiponitrilo). Un medio adecuado, posee las propiedades de una "ventana" suficientemente grande de estabilidad para la oxidación o reducción, conductividad iónica alta, viscosidad baja, y habilidad de solvatación adecuada para la conducción de iones, así como los reactantes y productos. El medio debe ser barato y permitir una fácil extracción de los productos. Muchas veces, los aditivos especiales están

ANTECEDENTES

presentes en los sistemas electrolito soporte/solvente para impedir la corrosión del electrodo, y así promover las reacciones de interés.

Las celdas electroquímicas frecuentemente contienen separadores microporosos o membranas de intercambio iónico para separar la solución anolita de la solución catolita. Esta separación previene la mezcla de productos, y posiblemente la reacción inversa en el electrodo opuesto. Esto es muy común para el anolito y el catolito por tener una gran diferencia en los valores de pH.

Hay dos tipos de procesos de síntesis electroquímicos que pueden ser descritos como reacciones de transferencia indirecta y directa del electrón (Tabla 2 y 3). En los procesos directos, la transferencia del electrón ocurre directamente con el electróforo. Los procesos indirectos son aquellos en los cuales la transferencia del electrón ocurre primero con alguna otra especie presente sobre la superficie del electrodo, o en la solución. Estas especies reducidas u oxidadas reaccionan entonces con el electróforo de interés.

Hay miles de reacciones electroquímicas conocidas de compuestos inorgánicos y orgánicos. Solamente unas pocas, como en las reacciones químicas, llegan a la comercialización. La industria esta redescubriendo la viabilidad comercial de procesos electroquímicos para satisfacer las demandas de rutas de menor consumo de energía, compatibles con el medio ambiente, y uso de materias primas más baratas⁽⁵⁾.

Tabla V. Ejemplos de procesos electroquímicos directos e indirectos.

A) Directos:	La transferencia de carga es la primera acción con el electróforo.
(a)	formación del radical: $A \cdot \rightarrow A \cdot + e$; $A \cdot + e \rightarrow A \cdot$ (Ejem.: Electrólisis de Kolbe ; $H^+ + e \rightarrow H \cdot$)
(b)	formación del radical catión: $A \rightarrow A^{\cdot+} + e$ (Ejem.: oxidación de compuestos aromáticos)
(c)	formación del radical anión: $A \rightarrow A^{\cdot-} + e$ (Ejem.: reducción de compuestos aromáticos; $O_2 + e \rightarrow O_2^{\cdot-}$)
(d)	formación del ion carbonio/cation: $A \rightarrow A^+ + e$ (Ejem.: $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$; $CH_3CO_2^- \rightarrow CH_3^+ + CO_2 + 2e$)
(e)	formación del carbanion/anion: $A + e \rightarrow A^-$ (Ejem.: $I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$)
B) Indirectos:	La transferencia de carga ocurre con alguna otra especie, el cual reacciona con el electróforo.
(a)	con tres especies generadas en la superficie del electrodo (Ejem.: Electrofluorinación)
(b)	con una especie generada sobre la superficie del electrodo (Ejem.: Cl_{ads} , $HO_2_{ads}^-$, H_{ads})
(c)	con una especie redox en solución (Ejem.: Sn^{2+} / Sn^{4+} en reducción de nitroaromáticos a anilinas)

Referencia (5).

ANTECEDENTES

REDOX ACOPLADAS	CONVERSION ELECTROQUIMICA
Ti^{4+} / Ti^{3+}	Nitroaromáticos \rightarrow anilinas
Fe^{3+} / Fe^{2+}	quinona \rightarrow hidroquinona
$Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$	Polimerización del acrilonitrilo
MnO_4^- / MnO_4^{2-}	Oxidación del benceno
$Ni^{3+} / NiFe^{2+}$	Oxidación de aromáticos
Co^{3+} / Co^{2+}	Electrofluorinación
Sn^{4+} / Sn^{2+}	Oxidación de aromáticos
Ce^{2+} / Ce^{3+}	Reducción de nitrocompuestos
Cu^{2+} / Cu^+	Antraceno a antroquinona
VO_3^- / VO^{2+}	Hidroxilación de aromáticos
$OsO_4 / [OsO_2(OH)_2]^{2-}$	Oxidación de aromáticos
Br_2 / Br^-	Olefinas a glicoles
	Alcoxilación de furanos

Referencia (5).

3. LA OXIDACION ELECTROQUIMICA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO ANODOS DE PLATINO Y OXIDO DE ESTAÑO.

La oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en aguas residuales esta siendo estudiada recientemente. Principalmente en aquellas aguas que presentan contaminantes fenólicos^(2,4,6,7) o sus derivados aromáticos que contienen uno o más grupos hidroxilo⁽³⁾. Esto es por su baja biodegradabilidad y alta toxicidad.

Muchas industrias son origen de contaminantes fenólicos, incluyendo refineries de aceite, plantas de coke, plantas químicas y de plásticos.

Varias tecnologías de tratamiento estan en uso o han sido propuestas, para la recuperación o destrucción del fenol. Estos incluyen la adsorción con carbón activado y la extracción con solventes para su recuperación, el tratamiento biológico, químico y la oxidación electroquímica para la destrucción del fenol.

La extracción de los compuestos fenólicos por medio del tratamiento biológico, presenta problemas cuando las aguas que contienen muchos cloruros son descargadas, por lo que un pretratamiento es necesario. Por otro lado, el tratamiento con químicos presenta el problema de una extracción excesiva con reactivos y una posible generación de productos secundarios aún más peligrosos que los contaminantes originales (Ejem. clorofenoles, clorobenzenos).

Investigaciones previas^(4,7) muestran la oxidación electroquímica de fenoles para el tratamiento de aguas residuales utilizando como ánodos Pt y Ti/SnO₂.

La comparación de los productos de oxidación obtenidos con ambos electrodos, muestran dos diferencias principales:

ANTECEDENTES

1) Con el ánodo Ti/SnO_2 hay muy poca cantidad de intermediarios aromáticos (hidroquinona, quinona), esos intermediarios son formados en grandes cantidades en el ánodo de platino.

2) Los ácidos alifáticos (ácido fumárico, maleico, oxálico), son rápidamente oxidados en el ánodo de Ti/SnO_2 y son electroquímicamente inactivos en el ánodo de platino.

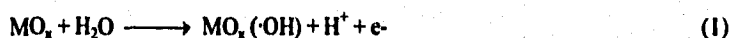
Recientemente Stucki junto con sus colaboradores ^(8,9), han mostrado que los ánodos de SnO_2 "dopados" oxidan un intervalo amplio de compuestos orgánicos con una eficiencia casi cinco veces mayor que con los ánodos de platino.

Las investigaciones realizadas, muestran al dióxido de estaño como un material de electrodo alternativo con un sobrepotencial de generación de oxígeno alto para la oxidación anódica de compuestos orgánicos biorefractarios, contaminantes orgánicos que no son descompuestos por microorganismos bajo las condiciones normales.

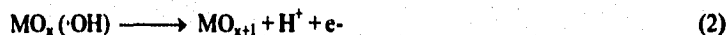
Las cualidades que presenta el SnO_2 , lo hacen un material de electrodo atractivo para la oxidación anódica de compuestos orgánicos, y podría convertir a la oxidación electroquímica de compuestos biorefractarios en aguas residuales, en un proceso económico.

4. MECANISMO DE CONVERSION Y COMBUSTION ELECTROQUIMICA DE COMPUESTOS ORGANICOS, CON GENERACION DE OXIGENO SIMULTANEA.

En la figura 2, se muestra un esquema general de la conversión/combustión electroquímica de compuestos orgánicos sobre ánodos recubiertos con óxidos (MO_x). En el primer paso, ecuación (1), el H_2O (o OH^-) en solución ácida (o álcali) es descargada en el ánodo para producir radicales hidroxilo adsorbidos de acuerdo a la ecuación:



En un segundo paso, ecuación (2), los radicales hidroxilo adsorbidos pueden interactuar con el oxígeno presente alrededor del ánodo recubierto con óxido, con posible transición de oxígeno desde los radicales hidroxilo adsorbidos a la red cristalina del ánodo recubierto de óxido, formando los llamados óxidos superiores MO_{x+1} , ecuación (2):



En la superficie del ánodo, se pueden presentar dos estados de "oxígeno activo":

- (i) "oxígeno activo" fisicoadsorbido (radicales hidroxilo adsorbidos, $\cdot OH$).
- (ii) "oxígeno activo" quimiadsorbido (oxígeno en la red cristalina del óxido, MO_{x+1}).

En la ausencia de cualquier compuesto orgánico oxidable, el "oxígeno activo" fisicoadsorbido y quimiadsorbido producen oxígeno de acuerdo a la ecuación (3) y (4):



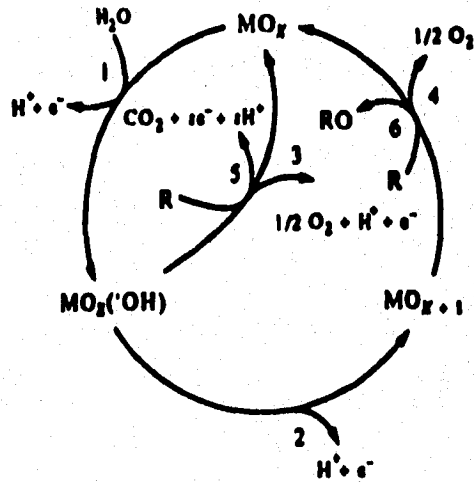
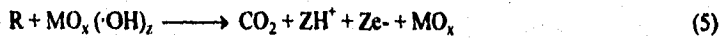


FIGURA 2. Esquema generalizado de la conversión (6)/combustión (5) electroquímica de orgánicos con simultánea generación de oxígeno (3,4): (1) descarga de H_2O , y (2) transición de oxígeno desde OH a la red cristalina del ánodo recubierto con óxido.

ANTECEDENTES



En la presencia de compuestos orgánicos oxidables se especula que el "oxígeno activo" fisicoadsorbido ($\cdot\text{OH}$) debe causar la combustión de compuestos orgánicos completamente, ecuación (5), y el "oxígeno activo" quimiadsorbido (MO_{x+1}) participa en la formación de productos de oxidación selectiva, ecuación (6):



OXIDACION (CONVERSION) SELECTIVA DE COMPUESTOS ORGANICOS (Ec. 6).

Para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, la concentración de radicales hidroxilo adsorbidos sobre la superficie del ánodo, debe ser cero. Para satisfacer esta condición, la velocidad de transición de oxígeno dentro de la red cristalina del óxido, ecuación (2), debe ser más rápida que la velocidad de formación de los radicales hidroxilo, ecuación (1):

velocidad de formación de los radicales hidroxilo = $k_1 [\text{MO}_x]$

velocidad de transición de oxígeno en la red cristalina del óxido = $k_2 []$

$$k_2 [] > k_1 [\text{MO}_x] \quad (7)$$

donde:

k_1 = constante de la velocidad electroquímica para la descarga de H_2O .

k_2 = constante de la velocidad electroquímica para la transición de oxígeno dentro de la red cristalina del óxido.

$[MO_x]$ = concentración de los sitios activos en el ánodo recubierto de óxido.

$[]$ = concentración de "oxígenos libres" en la red cristalina del óxido.

Los ánodos apropiados para la oxidación (conversión) selectiva de compuestos orgánicos, debe tener una baja concentración de sitios activos en la superficie del ánodo y una alta concentración de "oxígenos libres" en la red cristalina del óxido.

Los óxidos que forman los llamados "óxidos superiores" (MO_{x+1}), a potenciales arriba del potencial termodinámico para la generación de O_2 , pueden considerarse como óxidos que tienen una alta concentración de "oxígenos libres" y pueden favorecer la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

La eficiencia de la corriente depende de la velocidad relativa de la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, ecuación (6) para la velocidad de generación de oxígeno por descomposición del "óxido superior", ecuación (4):

velocidad de oxidación selectiva de compuestos orgánicos = $Z_s k_s [O] [R]$

velocidad de generación de O_2 por descomposición de MO_{x+1} = $k_d [O]$

donde:

Z_s = factor estequiométrico para la oxidación selectiva.

k_s = constante de velocidad para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, ecuación (6).

k_d = constante de velocidad para la generación de O_2 , ecuación (4).

ANTECEDENTES

[O] = concentración de "oxígeno activo" en la red cristalina del óxido.

[R]_i = concentración de compuestos orgánicos a un tiempo dado, t.

La eficiencia de corriente instantánea (ECI) puede ser dada por la relación:

$$ECI = \frac{Z_s k_s [R]_i}{Z_s k_s [R]_i + k_d} \quad (8)$$

Esta relación muestra que la ECI para la oxidación selectiva, es independiente del potencial del ánodo (k_s y k_d son constantes de velocidad química) y dependen sobre la reactividad de los compuestos orgánicos (k_s), su concentración y el material del ánodo (k_d).

Una ECI alta se puede obtener con compuestos orgánicos reactivos y con ánodos que tengan una velocidad baja para la descomposición de sus "óxidos superiores".

COMBUSTION DE COMPUESTOS ORGANICOS (Ec. 5).

Para la combustión de compuestos orgánicos, debe estar presente una concentración alta de radicales hidroxilo en la superficie del ánodo. En este caso, la velocidad de formación de radicales hidroxilo, ecuación (1), debe ser mayor que la velocidad de transición de oxígeno dentro de la red cristalina del óxido, ecuación (2).

La siguiente relación debe satisfacerse:

$$k_1 [NO_x] > k_2 [\quad] \quad (9)$$

ANTECEDENTES

Los ánodos con óxido apropiados para la combustión de compuestos orgánicos, deben tener un gran número de sitios activos para la adsorción de radicales hidroxilo y deben tener una concentración muy baja de "oxígenos libres" en la red cristalina del óxido.

Los óxidos, en los cuales el estado de oxidación del catión es más posible y/o contiene un exceso de oxígeno en la red cristalina del óxido, pueden ser considerados como óxidos (o mezcla de óxidos) en la superficie, en donde los radicales hidroxilo son acumulados y favorecen la combustión de compuestos orgánicos.

La eficiencia de corriente para la combustión de compuestos orgánicos depende de la velocidad relativa de combustión de los mismos, ecuación (5), para la velocidad de generación de oxígeno por la descarga de los radicales hidroxilo adsorbidos, ecuación (3):

velocidad de combustión de compuestos orgánicos = $Z_c k_c [\cdot\text{OH}] [R]_t$

velocidad de generación de O_2 por descarga del $\cdot\text{OH}$ = $k_o [\cdot\text{OH}]$

donde:

Z_c = factor estequiométrico para la combustión completa de compuestos orgánicos.

k_c = constante de velocidad electroquímica para la combustión de compuestos orgánicos, ecuación (5).

k_o = constante de velocidad electroquímica para la generación de O_2 , ecuación (3).

$[\cdot\text{OH}]$ = concentración de radicales hidroxilo adsorbidos en el ánodo recubierto con óxido.

$[R]_t$ = concentración de compuestos orgánicos a un tiempo dado, t .

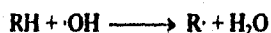
La eficiencia de corriente instantánea (ECI) puede ser dada por la relación:

$$ECI = \frac{Z_c k_t [R]_t}{Z_c k_t [R]_t + k_o} \quad (10)$$

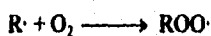
Esta relación muestra que la ECI para la combustión de compuestos orgánicos depende de la naturaleza de los mismos, de su concentración, del material del ánodo y del potencial del ánodo. Una ECI alta para la combustión de compuestos orgánicos, puede obtenerse con ánodos que tengan una baja actividad electroquímica para la generación de O_2 , por la descarga de radicales hidroxilo, ecuación (3).

Es muy probable que los oxígenos participan también en la combustión de compuestos orgánicos de acuerdo al esquema siguiente:

- Formación de radicales orgánicos por un mecanismo de abstracción de hidrógeno:



- Reacción de los radicales orgánicos con el oxígeno formado en el ánodo:



- Fuerte abstracción de un átomo de hidrógeno con la formación de un hidroperóxido orgánico (ROOH) y cualquier otro radical orgánico:



los hidroperóxidos orgánicos formados son relativamente inestables, la descomposición de tales intermediarios frecuentemente llevados al rompimiento de la molécula y la formación de subsecuentes intermediarios con disminución en el número de carbonos. Esta reacción continua

ANTECEDENTES

rapidamente hasta la formación de dióxido de carbono y agua.

Comninellis⁽⁴⁾, en sus investigaciones sobre la detección de radicales hidroxilo, formados por la descarga de agua utilizando ánodos de platino y ánodos recubiertos con óxido (Ti/IrO₂, SnO₂), muestra en sus resultados, que en la superficie del ánodo de SnO₂ existe una acumulación de radicales ·OH, contrario a los ánodos de platino y Ti/IrO₂, donde la concentración de radicales ·OH es cero. Así, de acuerdo al modelo propuesto (figura 2), el ánodo de Ti/SnO₂ favorece la combustión completa de compuestos orgánicos, contrario al Pt y Ti/IrO₂, que favorecen la oxidación selectiva.

5. VENTAJAS DEL METODO ELECTROQUIMICO.

Las principales ventajas que presenta el método electroquímico⁽¹⁰⁾ son las siguientes:

- **Versatilidad.**- Se pueden llevar a cabo reducciones y oxidaciones indirectas o directas, separación de fases, concentraciones o diluciones, funciones biocidas. Puede tratar a muchos contaminantes, tanto gases, líquidos y sólidos, y puede emplear desde microlitros hasta millones de litros.
- **Eficiencia de Energía.**- Los procesos electroquímicos generalmente requieren de bajas temperaturas. Los potenciales pueden ser controlados, los electrodos y las celdas pueden ser diseñados para minimizar las pérdidas de energía debido a la deficiencia en la distribución de la corriente, consumo de voltaje y reacciones secundarias.
- **Facilidad para la automatización.**- Las variables eléctricas usadas en los procesos electroquímicos (I,E), son particularmente adaptados para facilitar la adquisición de datos, la automatización y control del proceso.
- **Compatibilidad con el medio ambiente.**- El principal reactivo es el electrón, es un "reactivo puro", y muchas veces no se necesita la adición de reactivos extras. La alta selectividad de muchos de esos procesos, pueden ser usados para prevenir la producción de productos secundarios indeseados.
- **Disminución en los costos.**- Las operaciones y el equipo requerido son generalmente simples, y si el diseño es justo o correcto, resulta también económico.

6. TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS EN LA DETECCION DE COMPUESTOS EN AGUAS RESIDUALES.

VOLTAMETRIA.

Las técnicas electroquímicas en el cual el potencial es fijo en una celda electroquímica y la corriente resultante es medida, son generalmente llamadas como métodos voltamétricos. Se han desarrollado una amplia variedad de tales métodos. Ellos difieren en la forma de aplicación del potencial en la celda, el tipo de electrodo usado, y el estado de la disolución en la celda.

Algunos tipos de voltametría más comunmente utilizados son: Polarografía, Cronoamperometría, Coulometría a potencial controlado, voltametría cíclica, voltametría hidrodinámica, etc.

6.1. VOLTAMETRIA CICLICA ⁽¹¹⁾.

La voltametría cíclica (VC), es tal vez la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad, combinada con su facilidad de medición, tiene como resultado un amplio uso en el campo de la electroquímica, química inorgánica, química orgánica y bioquímica.

La VC es con frecuencia el primer experimento desarrollado en el estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o en una superficie del electrodo. La efectividad de la VC resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un rango de potencial amplio. El resultado del voltograma es análogo a un espectro convencional en donde este transmite información como una función del recorrido de energía.

ANTECEDENTES

La VC consiste de ciclos del potencial de un electrodo, el cual es sumergido en una solución sin agitación y midiendo la corriente resultante. El potencial de este electrodo de trabajo es controlado mediante un electrodo de referencia, tal como un electrodo de Calomel saturado (ECS) o un electrodo Ag/AgCl. El potencial controlado, que es aplicado a través de esos dos electrodos, puede ser considerado como una señal de excitación. La señal de excitación para la VC es un recorrido lineal del potencial con una señal de forma triangular como se muestra en la Figura 3.

Esta señal de excitación triangular del potencial, indica el barrido del potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados interruptor de potenciales. La señal de excitación en la figura, origina el potencial para el primer barrido negativo de +0.8 a -0.2 Volts vs. ECS, el cual indica que la dirección de barrido es invertido, causando un retroceso de barrido positivo al potencial original de +0.8 Volts. La velocidad de barrido, como se refleja por la inclinación, es de 50 mV/s. Un segundo ciclo es indicado por la línea punteada. Un sólo ciclo o múltiples ciclos pueden ser usados.

Un voltograma cíclico es obtenido por la medición de la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido del potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal de excitación del potencial. El voltograma es una manifestación de la corriente (eje vertical) contra el potencial (eje horizontal). Porque el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal puede también ser considerado como eje del tiempo. Esto es útil en la comprensión de los fundamentos de la técnica.

Los parámetros importantes de un voltograma cíclico son: las magnitudes de la corriente de pico anódico (i_{pa}), corriente de pico catódico (i_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}), y potencial de pico catódico (E_{pc}). Estos parámetros son mostrados en la Figura 4. Comenzando de un potencial inicial E_i , un barrido lineal del potencial es aplicado al electrodo de trabajo estacionario. Después

de llegar al interruptor de potencial E_x , el barrido es invertido y el potencial regresa linealmente a su valor inicial⁽¹²⁾.

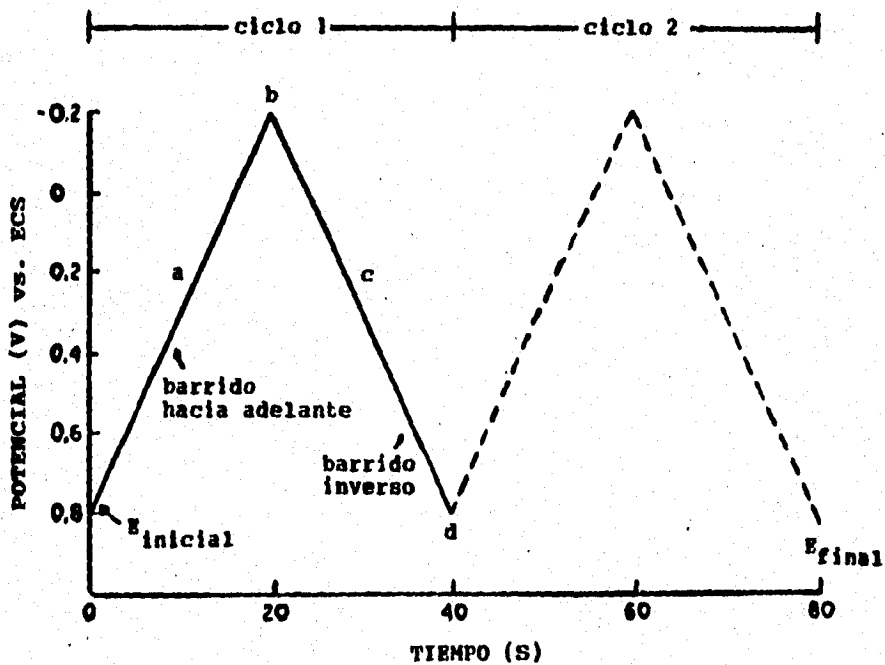


FIGURA 3. Señal de excitación típica para voltametría cíclica, forma de onda triangular del potencial con interruptor de potenciales en 0.8 y -0.2 Volts vs. ESC.

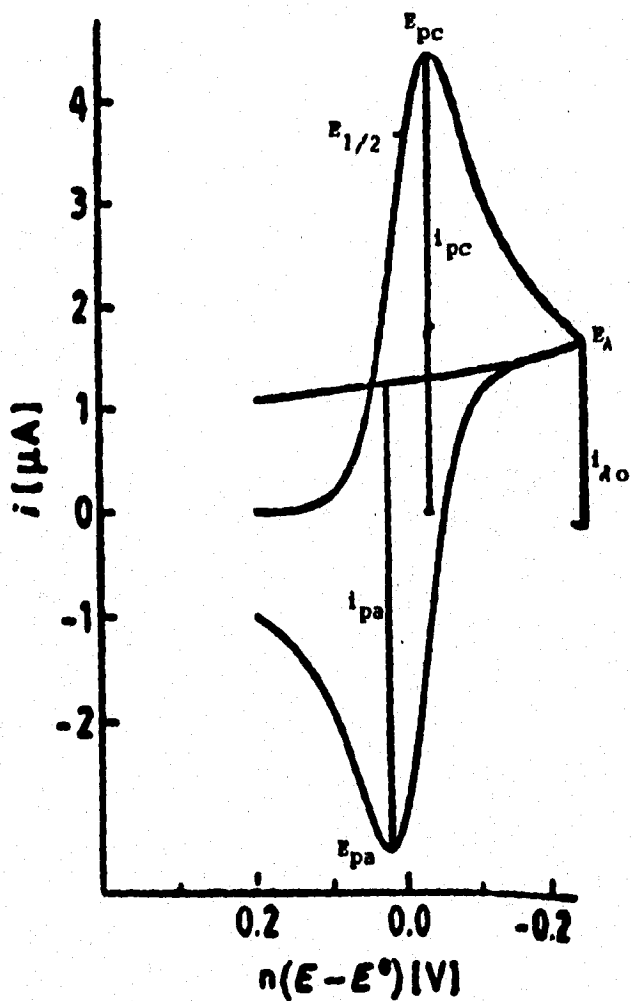


FIGURA 4. Voltagrama cíclico para una transferencia de carga reversible; E_{pc} : potencial de pico catódico, E_{pa} : potencial de pico anódico, E_λ : interruptor de potencial, $E_{1/2}$: potencial a la mitad de la onda, i_{pc} : corriente de pico catódico, i_{pa} : corriente de pico anódico, $i_{\lambda o}$: corriente en E_λ .

INSTRUMENTACION.

La VC requiere de un generador de formas de onda para producir la señal de excitación, un potencióstato para aplicar esta señal a una celda electroquímica, un convertidor de voltaje-corriente para medir la corriente resultante, y un registrador XY o un osciloscopio para mostrar el voltograma. Los tres primeros elementos son normalmente incorporados en un sólo aparato electrónico, aunque también se usa un instrumento modular. El potencióstato asegura que el potencial del electrodo de trabajo no se vea influenciado por las reacciones que toman lugar. Los datos son obtenidos por un registrador a un barrido lento, por ejemplo, menos de 500 mV/s, y el osciloscopio de almacenaje a velocidades rápidas.

Los potencióstatos modernos utilizan una configuración de tres electrodos como se muestra en la Figura 5. El potencióstato aplica el potencial deseado entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. El electrodo de trabajo, es el electrodo en el cual la electrólisis de interés toma lugar. La corriente requerida para mantener la electrólisis en el electrodo de trabajo, es provista por el electrodo auxiliar. Este arreglo previene que grandes corrientes pasen a través del electrodo de referencia que pueden cambiar su potencial.

Una celda electroquímica típica se ilustra en la Figura 6. Tal celda consiste usualmente de un recipiente de vidrio con un tapón con orificios, a través de los cuales puedan introducirse los electrodos y el nitrógeno. La provisión se realiza para extraer el oxígeno de la solución mediante burbujeo con gas nitrógeno. La celda se mantiene, entonces, libre de oxígeno, mediante nitrógeno que pasa a través de la solución. El electrodo de referencia (ECS o un electrodo Ag/AgCl), con frecuencia es aislado de la solución por un puente salino para prevenir la contaminación por fuga del electrodo de referencia.

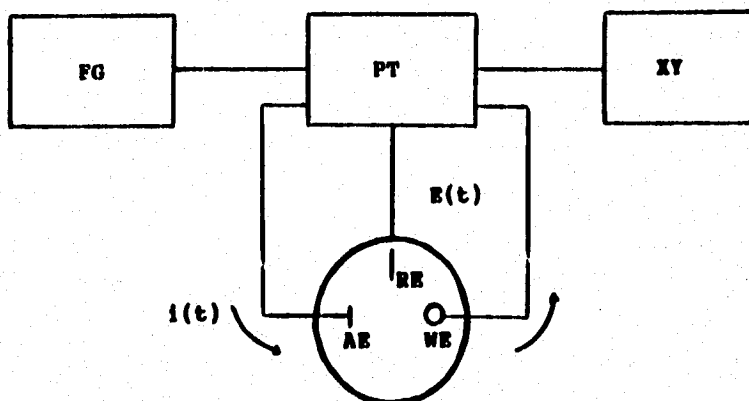


FIGURA 5. Arreglo experimental esquemático para voltametría cíclica, FG: generador de funciones, PT: potencióstato, XY: registrador, WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia, AE: electrodo auxiliar.

ANTECEDENTES

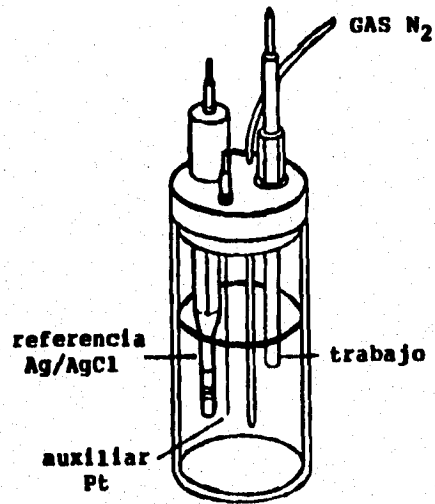


FIGURA 6. Celda electroquímica para voltametría.

ANTECEDENTES

El electrodo auxiliar, comunmente es un alambre de platino que se coloca directamente dentro de la solución. La corriente cercana (o pico) en cualquier tipo de voltametría es dependiente de la temperatura, la celda debe ser mantenida a temperatura constante para un trabajo más exacto. Sin embargo, para muchos propósitos esto no es necesario.

Las celdas estan comercialmente disponibles y requieren menos de 1 a 2 ml. de solución. Las celdas de capa delgada facilitan los voltagramas para ser registrados hasta 60 μ l.

En voltametría han sido usados una gran variedad de electrodos. Las técnicas voltamétricas denominadas polarografía utilizan el electrodo de gota de mercurio (DME). Una ventaja significativa del mercurio es su buen rango negativo de potencial. Los electrodos sólidos, tales como: platino, oro, carbón vidriado, grafito impregnado de cera y pasta de carbón, también son usados en VC.

CROMATOGRAFIA.

La cromatografía comprende el grupo de técnicas que son usadas para separar componentes de una mezcla por la atracción relativa de cada componente a una fase estacionaria, mientras una fase móvil pasa a través de la fase estacionaria. Después que la mezcla es adicionada a la fase estacionaria, la fase móvil se deja que fluya continuamente sobre la fase estacionaria, iniciando desde el punto en que la muestra fue adicionada. La mezcla es dividida entre la fase estacionaria y la fase móvil, moviéndose a lo largo de la fase móvil a una velocidad que depende de la atracción relativa de cada componente para las dos fases. Unas especies que son fuertemente atraídas a la fase móvil que a la fase estacionaria, son arrastradas a lo largo de la fase móvil más rapidamente que las especies que son fuertemente atraídas a la fase estacionaria. Como diferentes sustancias se

ANTECEDENTES

adhieren a la fase estacionaria en grados diferentes, la separación de los componentes puede realizarse.

La cromatografía es dividida en categorías dependiendo de la naturaleza de la fase estacionaria y la fase móvil. Algunas de las formas más comunes de cromatografía se enlistan en la Tabla 4. La cromatografía líquida es cualquier forma de cromatografía en el cual la fase móvil es un líquido. La cromatografía de gas es cualquier forma de cromatografía en el cual la fase móvil es un gas. Si la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un líquido, la técnica es cromatografía gas-líquido (CGL). Si la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un sólido, el método es cromatografía gas-sólido (CGS). La cromatografía líquido-sólido (CLS) y la cromatografía líquido-líquido (CLL) tienen fases móviles líquidas con fases estacionarias sólidas y líquidas respectivamente.

Dentro de las técnicas de cromatografía líquida se tiene la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR). Sus siglas en inglés HPLC, High Performance Liquid Chromatographic.

TIPO	FASE MOVIL	FASE ESTACIONARIA
Gas-Líquido	Gas	Líquido
Líquido-Sólido	Gas	Sólido
Ión par	Líquido	Líquido
Intercambio iónico	Líquido	Gel
Líquido-Líquido	Líquido	Líquido
Líquido-Sólido	Líquido	Sólido
Capa delgada	Líquido	Sólido sobre plato plano
Papel	Líquido	Líquido sobre papel

6.2. CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION ⁽¹³⁾.

La cromatografía líquida de alta resolución, usa columnas de construcción densa conteniendo partículas pequeñas de la fase estacionaria. Un área grande de superficie de la fase estacionaria es expuesta a los componentes de una muestra en una columna de HPLC que en las columnas de intercambio iónico, CLS y CLL tradicionales, por lo que la eficiencia de la columna de HPLC es relativamente más alta. La HPLC es teóricamente idéntica con la cromatografía de intercambio iónico, CLS y CLL.

Los aparatos de la HPLC son más complicados que aquellos utilizados por otras técnicas cromatográficas. Para obtener velocidades de flujo útiles a través de una columna HPLC de construcción densa, se requiere de una gran presión diferencial entre la entrada y salida de la columna, que aquellas columnas usadas por otros métodos cromatográficos. Ese diferencial es obtenido por el incremento de la presión en el lado del orificio de entrada de la columna con una bomba.

El orificio de salida de la columna es mantenido a la presión atmosférica o cerca de ésta (en la Figura 7, se muestra un diagrama de los componentes de HPLC).

El solvente o mezcla de solventes usados para la fase móvil, se desgasifica antes de usarse, para prevenir que el detector dé respuestas a burbujas de aire al salir de la columna. La desgasificación se realiza, ya sea por la ebullición de los solventes antes de usarse, o por la aplicación de un vacío previo al recipiente que contiene el solvente.

Las bombas usadas en HPLC son diseñadas para ser menos vibrantes. Consecuentemente, pocas variaciones ocurren en la presión o en la velocidad de flujo de la fase móvil, sobre el lado de salida de la bomba. En muchos casos, las bombas para HPLC son usadas en análisis que se ajustan

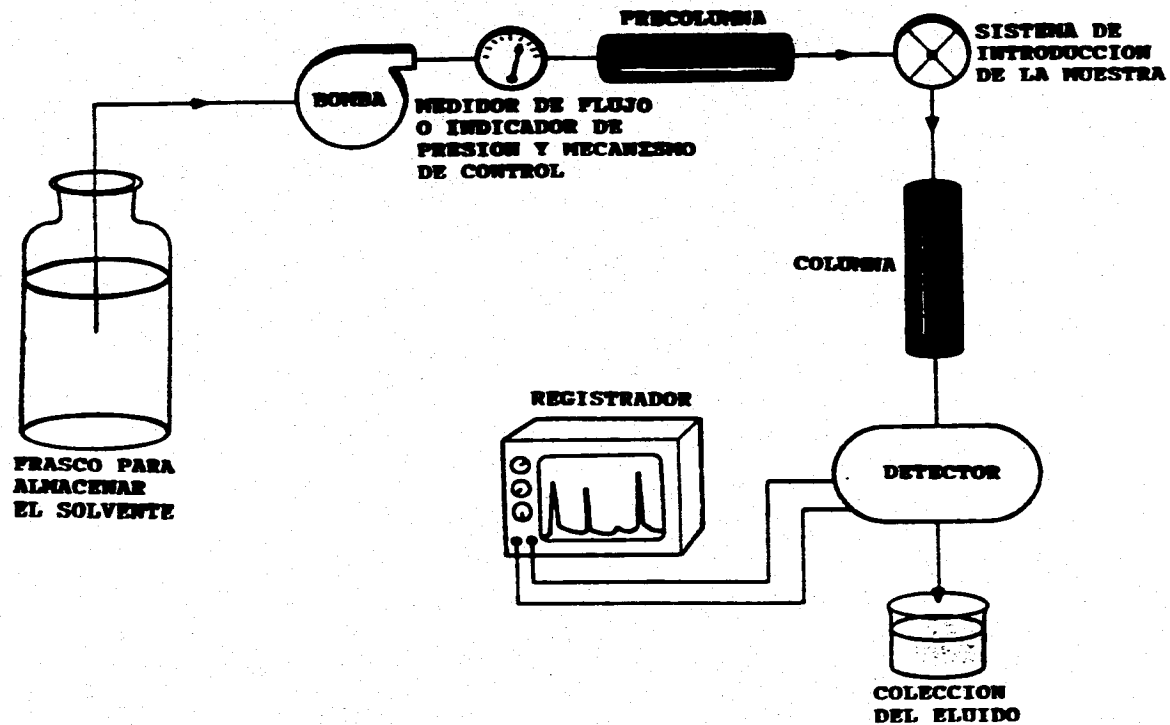


FIGURA 7. Diagrama de Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

ANTECEDENTES

a velocidades de flujo de 0.01 a 10 cm³ por minuto aproximadamente. También están disponibles bombas de velocidad de flujo superiores, para la separación de muestras grandes sobre columnas grandes. Algunas bombas de HPLC son diseñadas para tomar solventes de un sólo depósito, y otras pueden simultáneamente bombear a partir de más de un depósito que contiene diferentes solventes. Debido a que las bombas pueden variar continuamente la relación de los solventes usados como la fase móvil, ellas pueden usarse en un análisis de elución-gradiente. Generalmente, las bombas de análisis de elución-gradiente son programables, por ejemplo, la velocidad a la cual la composición de la fase móvil cambia durante el desarrollo de la cromatografía, puede ser determinado por el analista.

Después de que la fase móvil sale de la bomba, algunas veces se pasa a través de una precolumna que contiene la misma fase estacionaria, como en la columna de separación. La precolumna es usada para recoger cualquier impureza en la fase móvil que puede volverse irreversible y adherirse a la columna y saturar la fase móvil con la fase estacionaria. Aunque las precolumnas no son usadas en todas las cromatografías y no son esenciales para la separación, ellas proveen protección a la columna de separación y pueden prolongar considerablemente su vida útil.

Después de salir de la precolumna, la fase móvil pasa a través de un inyector, que se usa para introducir la mezcla de la muestra a la columna. El inyector es colocado justo enfrente de la entrada de la columna. El inyector es como una válvula, que en una posición directa al flujo de la fase móvil y directamente a la columna (o en otra posición), pasa a la fase móvil a través de la muestra "loop" y después a la columna. Mientras que la válvula es ajustada de tal manera que la fase móvil pasa directamente a la columna, la muestra es colocada en la muestra "loop" con una jeringa. Las muestras "loop" son cuidadosamente calibradas para que tengan volúmenes fijos (entre 10 µl y 2 ml). El "loop" es llenado hasta el derramamiento con la muestra. Si se quiere un cambio en el volumen de la muestra, la muestra "loop" puede cambiarse a uno que contiene el volumen correcto. Con algunos inyectores, esto es posible usando una jeringa calibrada para agregar

ANTECEDENTES

cualquier volúmen de muestra deseada, el cual es menos que la muestra "loop".

Después que la muestra "loop" ha sido cargada, la válvula es conectada a la posición de inyección y la fase móvil nivela la muestra desde la muestra "loop" en la columna. Un diagrama de introducción de la muestra es mostrado en la Figura 8.

La muestra es deslizada a lo largo de la fase móvil en la columna, donde la separación de los componentes de la muestra ocurren.

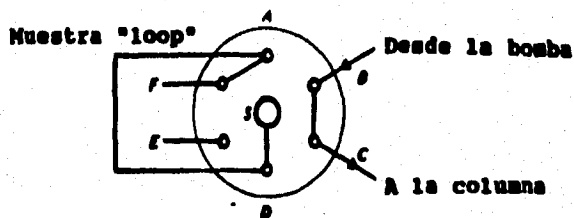
Cuando el eluido sale de la columna, entra al detector a través del flujo, donde es monitoreado continuamente. Los detectores usados para HPLC son: absorción ultravioleta, índice de refracción y detectores electroquímicos, los cuales son especialmente populares. El detector es diseñado para mantener un volúmen relativamente pequeño (de 5 a 10 μ l) y es colocado cerca de la salida de la columna. La señal eléctrica del detector es amplificado, si es necesario, y dirigido a un registrador u otro mecanismo de lectura, que registra el desarrollo del cromatograma. El effluente del detector es recogido en un recipiente adecuado para después usarlo o descargarlo.

FASE ESTACIONARIA.

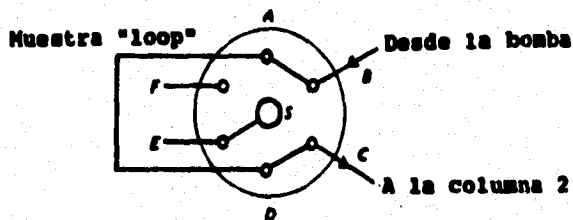
La fase estacionaria generalmente es empaquetada en una columna de acero inoxidable de 10-, 15-, 25-, 30-, 50-, o 100-cm de longitud con un diámetro entre 2 y 6 mm. para columnas analíticas. Las columnas grandes son usadas en separaciones preparativas de cantidades grandes de componentes de una muestra. La HPLC normal y de fase inversa son usadas.

Entre los factores que deben ser considerados, cuando una fase estacionaria es usada en HPLC, son: la naturaleza de la substancia que se va a separar, la eficiencia requerida en la columna

ANTECEDENTES



Posición de la válvula 1.



Posición de la válvula 2.

FIGURA 8. Diagrama de un sistema de introducción de la muestra para HPLC.

Las flechas indican la dirección del flujo de la fase móvil a través de la válvula. La posición de la válvula 1 es usada cuando la muestra "loop" empieza a ser llenada. La posición de la válvula 2 es usada para introducir la muestra que es en el "loop" dentro de la corriente de la fase móvil. La posición de la válvula 2 es establecida por la rotación de la válvula hacia el sentido de las manecillas del reloj desde la posición de la válvula 1. Los tubos fijos en E y F van hacia un frasco de distribución de agua. El orificio de entrada en S es usado para introducir la muestra a la muestra "loop".

y la capacidad de carga de la columna. La capacidad de carga, es el tamaño de muestra máxima que puede pasar a través de la columna, sin alterar el coeficiente de distribución de las muestras.

Los sólidos adsorbentes, como los que se usan en CLS, son preferidos frecuentemente para la separación de compuestos de bajo peso molecular (menos que 2000) y polaridad baja. De los sólidos adsorbentes usados como fase estacionaria en HPLC es la sílica gel. Los grupos SiOH en la sílica gel, hacen al gel débilmente ácido, lo que explica su atracción por los compuestos básicos.

La alúmina es otro adsorbente sólido, que es muy usado como material empaquetado de la columna. Como la alúmina es básica, retiene los compuestos ácidos. La sílica gel y la alúmina, son aproximadamente iguales en su habilidad para adsorber componentes polares. Una lista de varios adsorbentes que son usados como fase estacionaria en HPLC están dados en la Tabla 5.

Si los pesos moleculares de los componentes de la muestra son grandes (drogas, surfactantes, etc.), se usa frecuentemente una fase estacionaria en HPLC.

Las fases estacionarias de fase inversa parecen ser generalmente las más útiles de las fases líquidas estacionarias. La HPLC de fase inversa puede usarse en las separaciones que normalmente se hacen con HPLC, incluyendo las separaciones que pueden hacerse sobre sílica gel y sobre resinas de intercambio iónico. Una lista de varias fases líquidas estacionarias que se usan en HPLC se dan en la Tabla 6.

FASE MOVIL.

La fase móvil que se usa en HPLC, puede ser cualquiera de los descritos en la Tabla 7. Para la fase estacionaria líquida y la fase adsorbente sólida (normal y fase inversa), los solventes

ANTECEDENTES

ADSORBENTE	FORMA *	DIAMETRO DE PARTICULA, μm **	NOMBRE COMERCIAL
SILICA GEL	M	4	MicroSil Silica Gel
	M	5	Partisil 5
	M	10	Partisil 10
	M	20	Partisil 20
	P	40	HS Pellosil
	P	40	HC Pellosil
	M	5, 10, 30	LiChrosorb S1-60
	M	5, 10, 30	LiChrosorb S1-100
	M	5, 10, 15, 20	Polygosil-60
	M	40	Chromosorb LC-1
	M	5, 10, 20	LiChrosphere S1-100
	M	10	Vydac 101 IR
	M	10	Vydac 101TP
	M	5, 10	Spherisorb S-W
	M	10	uPorasil
ALUMINA	M	5, 10, 30	LiChrosorb Alox-T
	M	5, 10, 20	LiChrosorb Alox 60-D
	M	40	Chromosorb LC-3
	M	5, 10, 20	Spherisorb A Y
	P	40 HS	Pellumina
POLIAMIDA	P	40 HC	Pellumina
	P	40	Pellamidon

* M representa las micropartículas porosas, P representa pelicular

** Los diámetros son el diámetro promedio de las partículas.

Referencia (13).

ANTECEDENTES

TABLEAU. Les liquides chromatographiques utilisés pour HPLC

GRUPO	TIPO	DIAMETRO PARTICULA, μm	NOMBRE COMERCIAL
AMINA	Normal	10	MicroSil NH ₂
		10	LiChrosorb NH ₂
		5, 10	Polygosil 60-D-NH ₂
		5, 10	Nucleosil NH ₂
		10	u Bondapak NH ₂
		10	Spherisorb S5NH
NITRILO	Normal	10	MicroSil CN
		5, 10	Polygosil 60-D-CN
		10	Vydac 501TP
		10	Spherisorb SSCN
		5, 10	Nucleosil CN
		10	Chromosorb LC-8
AMINA Y NITRILO	Normal	10	u Bondapak CN
		10	Partisil-10 PAC
OCTYL (C ₈ H ₁₇)	Fase reversa	40	Co : Pell PAC
		3	Zorbax C8
		4	MicroSil C8
		5, 10	LiChrosorb RP-8
		5, 10	Polygosil-60-D-C8
		5, 10	Nucleosil C8
OCTADECIL (C ₁₈ H ₃₇)	Fase reversa	10	Vydac 2081 R
		4	MicriSil C18
		5, 10	Polygosil-60-D-C18
		5, 10	LiChrosorb RP-18
		5, 10	Nucleosil C18
		10	u Bondapak
		10	Vydac 201 IR
		5	Partisil-5 ODS
		10	Partisil-10 ODS
		40	Co : Pell ODS

Referencia (13).

ANTECEDENTES

TABLA I		
BAJA POLARIDAD	Fluoroalcanos	Tiempo de retención largo
	Eter de petróleo	
	Tetracloruro de carbono	
	Ciclohexano	
	Tolueno	
	Benceno	
	Esteres	
	Cloroformo	
	Eter etílico	
	Dicloroetano	
	Metil etil acetona	
	Acetonitrilo	
	Alcoholes (etanol, metanol)	
	Agua	
	Piridina	
POLARIDAD ALTA	Acidos orgánicos	Tiempo de retención corto

Referencia (13).

mezclados se usan después como fase móvil. Generalmente, la fase móvil consiste de una mezcla de un solvente polar, tal como un alcohol, y un solvente no polar, como un hidrocarburo. En HPLC, la elución de gradiente, en el cual la polaridad de la fase móvil es continuamente alterada cambiando la proporción de los solventes en la fase móvil, es probablemente la forma más útil para controlar la retención del volumen (o tiempo) de los componentes de la muestra.

ANTECEDENTES

La fase móvil debe escogerse de tal manera que no interfiera en la medición por el detector. Por ejemplo, si se usa un detector de absorción ultravioleta, el solvente no puede absorber la radiación ultravioleta. Las mezclas de metanol, etanol, propanol con heptano, y cloroformo con heptano, son populares como fases móviles para HPLC. La HPLC de fase inversa, muchas veces utiliza una mezcla de metanol o acetonitrilo con agua como fase móvil.

CONCLUSION.

En base a los antecedentes se puede concluir que el método electroquímico en el tratamiento de aguas residuales es reciente, principalmente en la extracción de compuestos orgánicos. Esto se comprueba porque la bibliografía encontrada es reciente (1991-1995).

Se puede decir también, que el método electroquímico tiene aplicaciones futuras, ya que se están realizando estudios sobre nuevos electrodos, que satisfagan las condiciones de trabajo deseadas. Y por las ventajas que presenta dicho método.

III. METODO

EXPERIMENTAL

INTRODUCCION.

Con la finalidad de emplear el método electroquímico para la destrucción de nitrofenoles presentes como contaminantes en aguas residuales, se preparó una solución patrón de p-nitrofenol a 1 mM, en una solución acuosa de NaHCO₃ 0.1 M.

El método electroquímico se empleó en base a dos variantes: primero se utilizó un electrodo de Pt como ánodo y después un electrodo de Ti/SnO₂. El dióxido de estaño posee un alto sobrepotencial de oxígeno, lo que origina la oxidación de compuestos orgánicos hasta ácidos alifáticos y CO₂. Como cátodo se empleó tela de grafito en ambos tipos de ánodo, ya que se ha observado que es un buen reductor en medio básico sobre compuestos nitroaromáticos para generar las correspondientes anilinas.

Los productos obtenidos de la electrólisis del p-nitrofenol, utilizando ambos electrodos, fueron monitoreados mediante las técnicas analíticas: Voltametría Cíclica (VC) y Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Primeramente se mencionan los reactivos y disolventes que se emplearon, el material utilizado para la electrólisis, los aparatos para la VC, HPLC y sus condiciones de trabajo. Posteriormente se describe la parte experimental.

La parte experimental se desarrolló en base a las siguientes etapas:

1. Preparación de la solución patrón de p-nitrofenol.
2. Electrólisis de la solución de p-nitrofenol empleando como ánodo el Pt, caracterizando los productos de la electrólisis mediante las técnicas de VC y HPLC.

METODO EXPERIMENTAL

3. Preparación de los electrodos de SnO₂ utilizando titanio como soporte.
4. Electrólisis del p-nitrofenol empleando los ánodos de Ti/SnO₂, previamente preparados, monitoreando los productos de la electrólisis por VC y HPLC.

REACTIVOS Y DISOLVENTES.

bicarbonato de sodio	metanol (grado HPLC)
p-nitrofenol *	ác. acético (grado HPLC)
p-aminofenol *	agua grado LC
p-quinona *	nitrógeno gas
p-hidroquinona *	etanol
ác. fumárico *	ác. clorhídrico
oxalato de sodio *	tetracloruro de estaño
ác. maleico *	cloruro de antimonio
ác. fórmico *	alúmina

(*) reactivos analíticos purificados por cristalización utilizando métodos convencionales.

APARATOS.

APARATOS UTILIZADOS EN LA ELECTROLISIS.

- Celda electroquímica de 0.5 litros.

cátodo :

- tres telas de grafito (5.5 cm X 11.6 cm).

METODO EXPERIMENTAL

ánodo :

- 4 alambres de platino (ver Figura 9)
 - 2 placas de Ti/SnO_2 (5.5 cm. X 11.6 cm.) (ver Figura 10)
- Fuente controlada de corriente Rohde & Schwarz

APARATOS UTILIZADOS EN HPLC.

- Equipo Modular Waters.
- Bomba de Alta Presion Waters 510.
- Detector de Absorbancia de longitud de onda variable.
- Modelo Waters 486.
- Inyector Rheodyne con "loop" 20 microlitros.
- Columna Nova Pak C18 de 3.9 X 150 milímetros.
- Integrador Waters 746.

CONDICIONES DE TRABAJO.

Fase móvil: Agua + Metanol + Ac. Acetico en 60, 34 y 6% volumen a volumen respectivamente.

Fase estacionaria: C18.

Temperatura ambiente.

Velocidad de flujo 1 ml/min.

APARATOS UTILIZADOS EN VC.

- Potenciostato-Galvanostato TACUSEL tipo PJT 120-1.
- Generador de señales triangulares y rectangulares TACUSEL tipo GSTP4.
- Registrador 7004B X-Y HEWLETT-PACKARD.

METODO EXPERIMENTAL

CONDICIONES DE TRABAJO.

Se utilizó un vaso deprecipitado de 10 ml. como celda electroquímica.

Electrodo de trabajo: carbón vidriado.

Electrodo de referencia: electrodo de calomel saturado.

Electrodo auxiliar: alambre de platino.

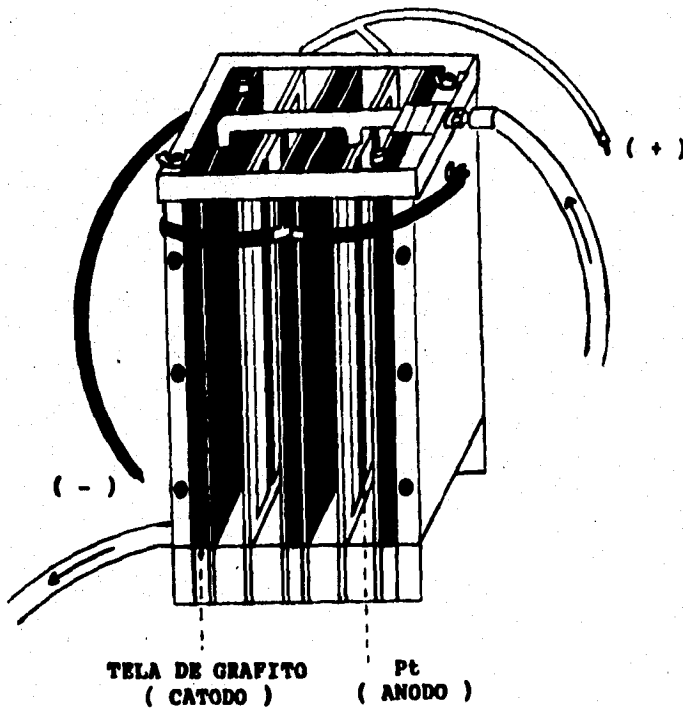


FIGURA 9. Celda electroquímica donde se llevó a cabo la electrólisis del p-nitrofenol, utilizando como ánodo platino.

METODO EXPERIMENTAL

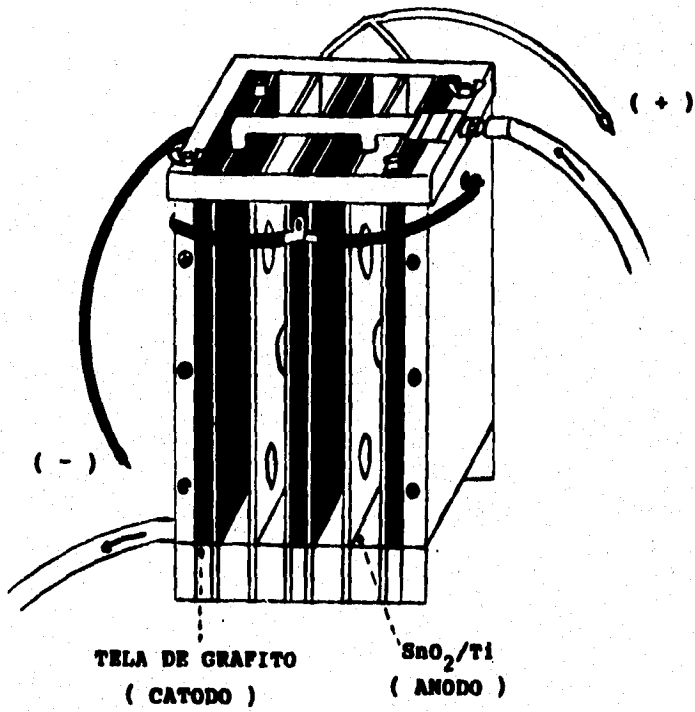


FIGURA 10. Celda electroquímica utilizando como ánodo dióxido de estaño.

PARTE EXPERIMENTAL.

1. PREPARACION DE LA SOLUCION.

Se pesaron 4.2 gr. de NaHCO_3 y 0.0629 gr. de p-nitrofenol, los cuales se disolvieron en 500 ml. de agua destilada. El disolvente y el electrolito soporte fueron el agua y bicarbonato de sodio respectivamente.

2. ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL EMPLEANDO COMO ANODO PLATINO.

Durante la electrólisis, la solución de p-nitrofenol fue bombeada a través de la celda de 0.5 lt.. Se utilizó una densidad de corriente de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La desaparición del p-nitrofenol y la formación de sus productos de reducción y oxidación durante la electrólisis, fue monitoreada por HPLC y VC. Para esto, se tomaron varias muestras a distintos tiempos. El tiempo de duración de la electrólisis fue de 1 hr.

Antes de que a las muestras se les hiciera VC, fueron burbujeadas con nitrógeno gas durante 10 minutos. Después de cada corrida, los electrodos de trabajo y auxiliar, eran pulidos sobre alúmina y lavados con agua destilada, para eliminar los productos formados en la superficie de los electrodos.

Se prepararon disoluciones 1 mM de los siguientes compuestos estándares, que se consideraban como posibles intermediarios: p-aminofenol, p-quinona, p-hidroquinona, ác. maleico, ác. fumárico, ác. fórmico, ác. oxálico. A dichas sustancias estándares, se les hizo HPLC y VC.

3. PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE DIOXIDO DE ESTAÑO.

Las placas de titanio, previamente lijadas, se desengrasaron con hexano y posteriormente se decaparon con una disolución caliente de HCl al 20%. Las placas permanecieron sumergidas en dicha solución durante 30 minutos, luego se enjuagaron y se secaron completamente. Con una brocha pequeña se les aplicó una disolución alcohólica, cuya composición fue 15 gr. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3.2 gr. SbCl_3 en 30 ml. de etanol. Las placas se secaron en una estufa a 120°C , después se calentaron en una mufla a 500°C . Los pasos que se siguieron para cada placa se describe a continuación:

Primer Placa.

1er. Paso. Recubrimiento con la solución alcohólica.

2o. Paso. Se seca 15 min. en la estufa a 120°C .

3er. Paso. Se calienta 7 min. en la mufla a 500°C .

Los pasos anteriores se realizaron 4 veces.

Segunda y Tercer Placa.

1er. Paso. Recubrimiento.

2o. Paso. Se secan 15 min. en la estufa a 120°C .

Los pasos anteriores se realizaron 4 veces para ambas placas. Posteriormente, la segunda placa se calienta 7 min. y la tercer placa 1 hr. a 500°C .

Cuarta y Quinta Placa.

1er. Paso. Recubrimiento.

2o. Paso. Se secan 15 min. a 120°C .

Los pasos anteriores se llevaron a cabo 6 veces para ambas placas. Finalmente, la cuarta placa se calienta 7 min. y la quinta placa 1 hr. a 500°C .

METODO EXPERIMENTAL

Una vez preparadas las placas, se realizaron algunas electrólisis con ellas. Al final de la electrólisis, se determinó la DQO (Demanda Química de Oxígeno) a las muestras, y en base a los resultados, la segunda placa resultó ser la mejor, ya que la muestra, en donde se empleó dicha placa, obtuvo la menor cantidad de DQO (1296 mg/l.). Por lo que se utilizó el método de su preparación para las demás placas de titanio. En seguida se muestran los resultados obtenidos al calcular la DQO:

Muestra	DQO (mg/l.)
1 (primer placa)	1572
2 (tercer placa)	1414
3 (cuarta placa)	1487
4 (quinta placa)	1398
5 (segunda placa)	1296

El equipo que se utilizó para la determinación de la DQO fué un reactor DR/2000, marca HACH.

4. ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL EMPLEANDO COMO ANODO EL DIOXIDO DE ESTAÑO.

Utilizando la misma celda de 0.5 lt., se sustituyeron los electrodos de platino por los electrodos preparados de dióxido de estaño. La electrólisis del p-nitrofenol duró 90 min., empleando una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 (0.7 V.). Como la muestra aún presentaba color (café oscuro), se aumentó la densidad de corriente a 30 mA/cm^2 (7 V.), dejando que la electrólisis se llevara a cabo durante 5 min. La muestra final presentó una ausencia de color. El pH antes y después de la electrólisis fue de 8.56 y 9.55 respectivamente. Posteriormente se realizó otra electrólisis utilizando una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 .

Se sacaron muestras a diferentes tiempos durante la electrólisis para hacerles VC (burbujeándose previamente con nitrógeno 10 min.) y HPLC.

CONCLUSION

En base a la parte experimental, se puede concluir que el equipo que se utiliza en el método electroquímico consiste solamente de una celda y electrodos.

A nivel industrial, generalmente las operaciones y el equipo requerido son simples, y si el diseño del reactor electroquímico es justo o correcto, puede resultar también económico.

También se puede concluir que el material del electrodo es muy importante, ya que debe cumplir con las condiciones de trabajo requeridas. En este caso, se encontró que el dióxido de estaño era el adecuado para ser empleado en la destrucción de nitrofenoles a ác. alifáticos, o hasta CO_2 . Lo que no se logró con el electrodo de platino.

El potencial que se aplique también es importante, ya que de nada serviría que se utilice un buen electrodo, sino se aplica el potencial adecuado, pues no se aprovecharía la eficiencia del electrodo.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

INTRODUCCION.

Algunos métodos analíticos son de gran ayuda para saber el curso de una reacción. En este trabajo, los dos métodos que se utilizaron para seguir el curso de las reacciones oxidoreducción del p-nitrofenol durante la electrólisis, fueron la voltametría cíclica y la cromatografía líquida de alta resolución.

La VC es el método electroanalítico más utilizado, ya que provee información no sólo sobre la termodinámica de los procesos redox, sino también sobre la cinética de las reacciones de transferencia del electrón heterogéneas y las reacciones químicas acopladas.

La HPLC provee métodos reproducibles cuantitativos, sensitivos y cualitativos para la determinación de compuestos en una mezcla. Por lo que es muy utilizado en la determinación de compuestos contaminantes en aguas residuales.

En esta parte se muestran los voltagramas y cromatogramas de los estándares y de las muestras que se obtuvieron a diferentes tiempos de la electrólisis del p-nitrofenol, utilizando como ánodo platino y dióxido de estaño.

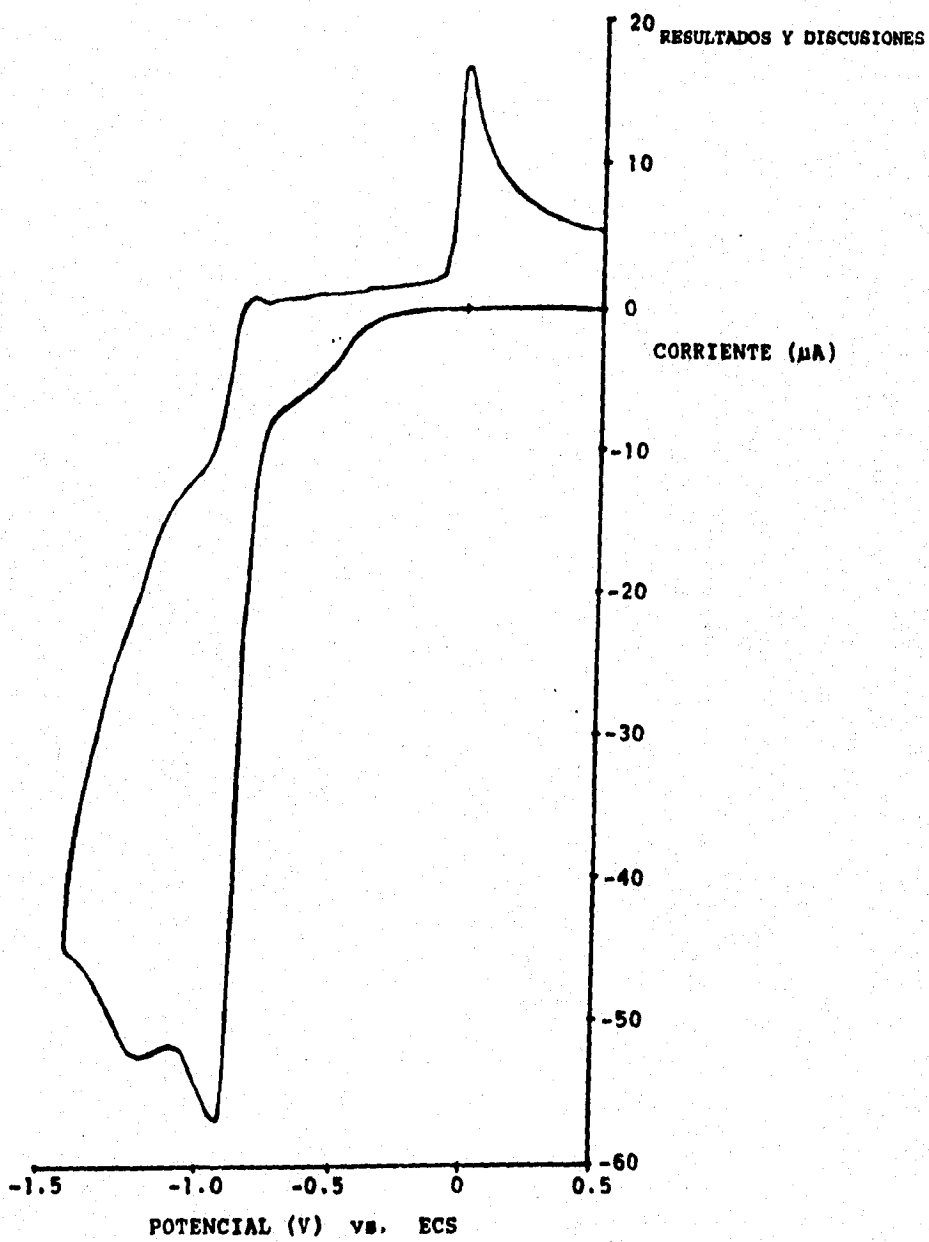
En base a los voltagramas y cromatogramas, se analiza el curso de las reacciones redox del p-nitrofenol durante la electrólisis. Así también, se determina que el dióxido de estaño es más eficiente que el platino, ya que posee un alto sobrepotencial de oxígeno para la oxidación anódica de compuestos biorefractarios.

• **VOLTAGRAMAS DE LOS COMPUESTOS ESTANDARES.**

Los estándares que se utilizaron como posibles intermediarios durante la electrólisis del p-nitrofenol son: p-aminofenol, p-quinona, p-hidroquinona, ác. malcico, ác. fórmico, ác. fumárico y ác. oxálico.

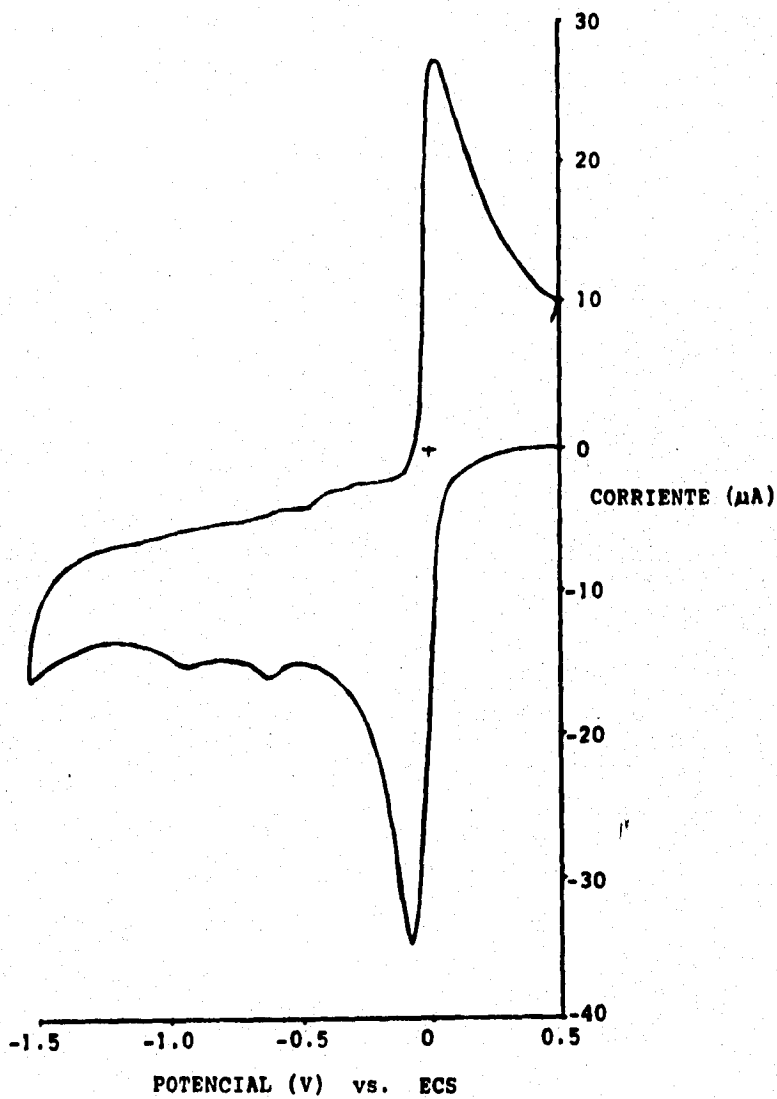
Los estándares, previamente purificados por los métodos convencionales, se disolvieron por separado en una solución preparada de NaHCO_3 0.1 M. Posteriormente se les hizo a cada uno VC y HPLC.

La escala que se utilizó en los voltagramas corresponde a 0.5 V por pulgada para el eje "x" y 10 μA por pulgada para el eje "y", con una velocidad de recorrido de 100 mV/s.



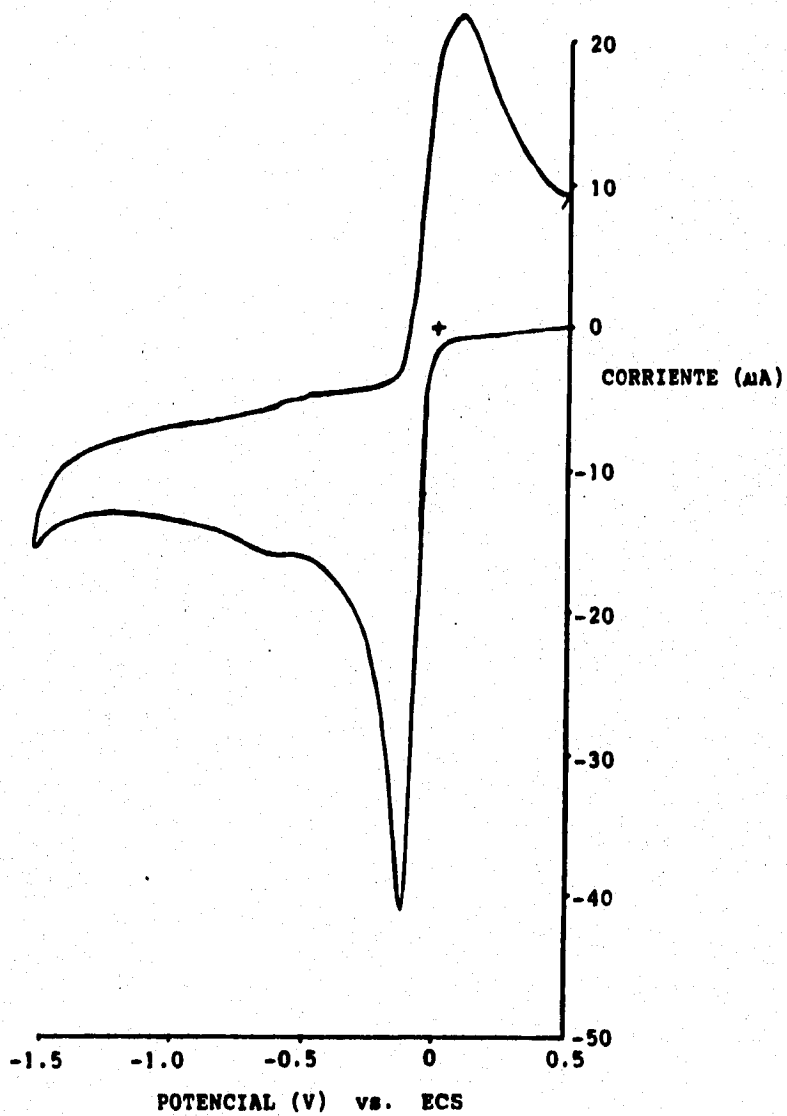
VOLTAGRAMA 1. P-NITROFENOL.

RESULTADOS Y DISCUSIONES



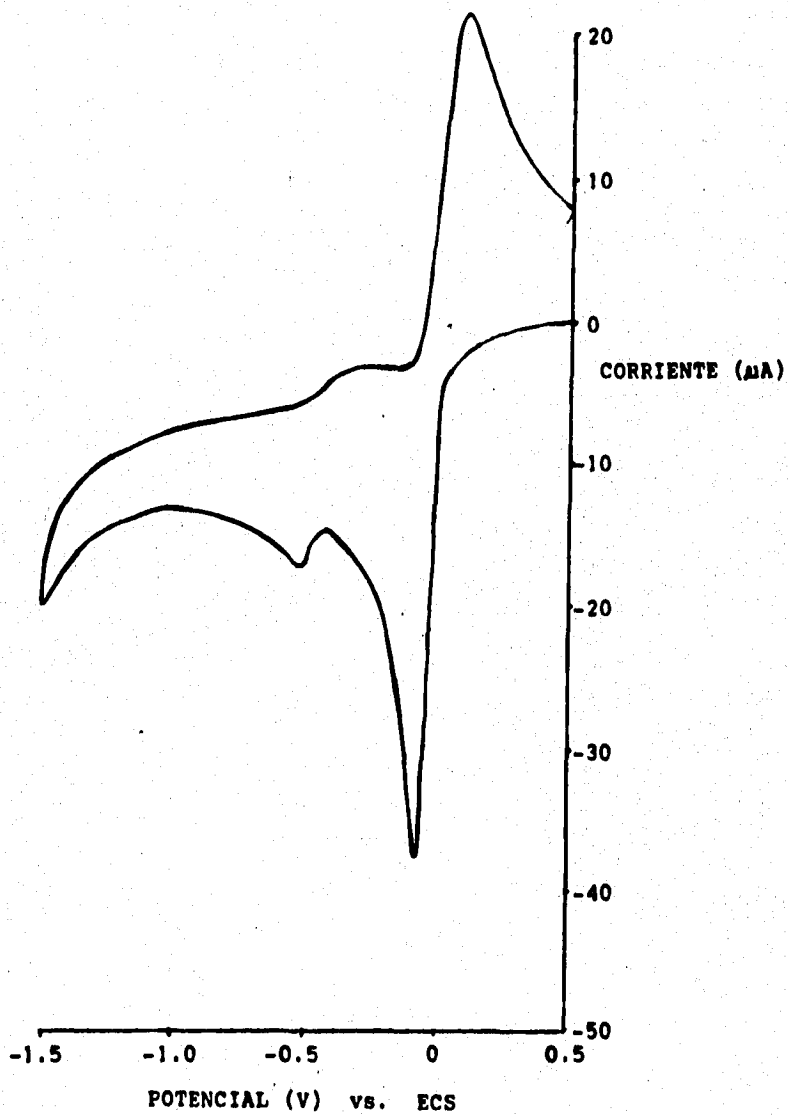
VOLTAGRAMA 2. P-AMINOFENOL.

RESULTADOS Y DISCUSIONES



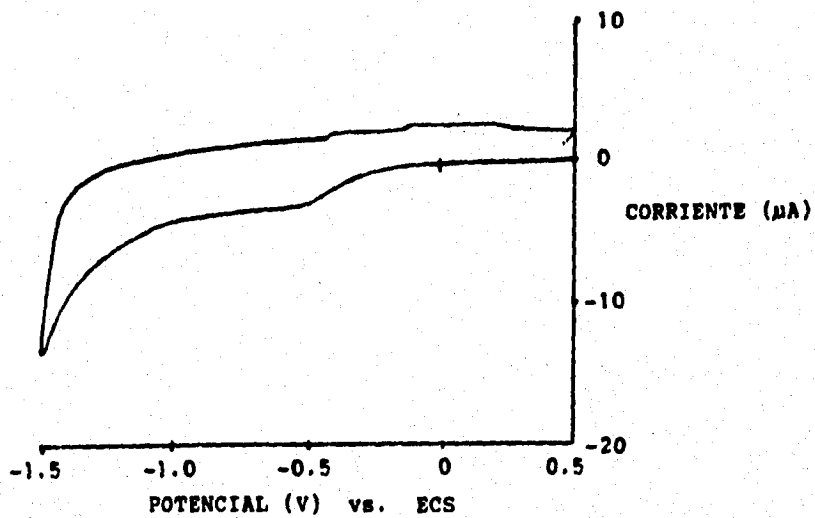
VOLTAGRAMA 3. P-QUINONA.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

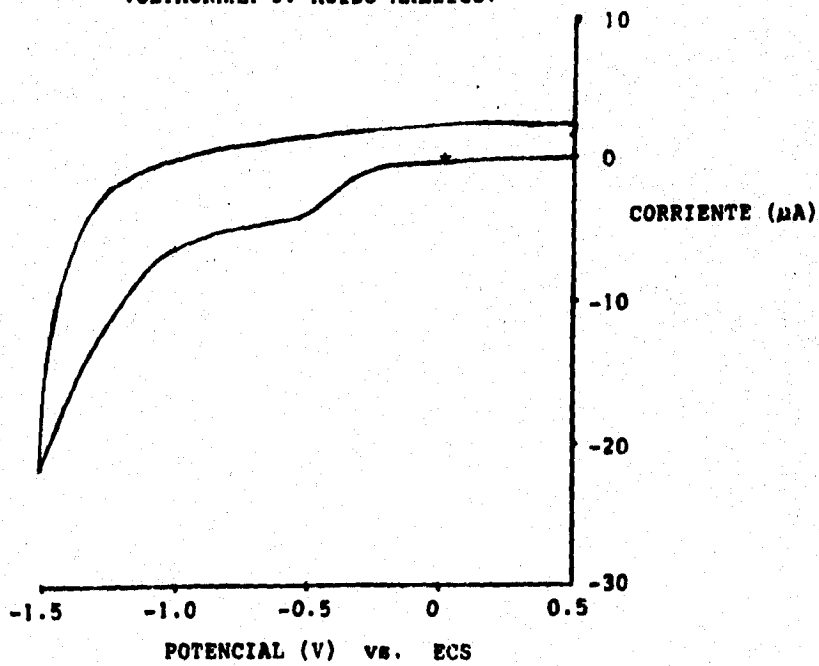


VOLTAGRAMA 4. P-HIDROQUINONA

RESULTADOS Y DISCUSIONES

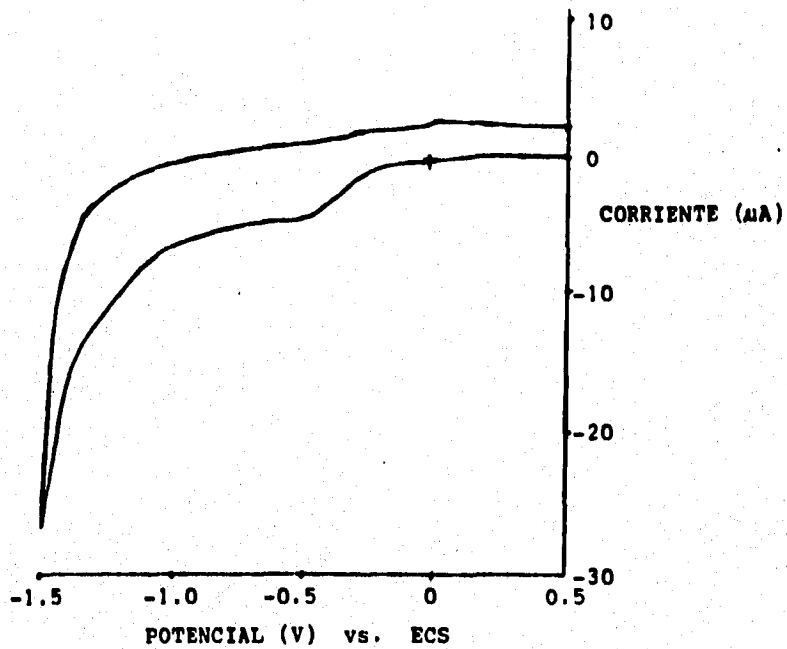


VOLTAGRAMA 5. ACIDO MALEICO.

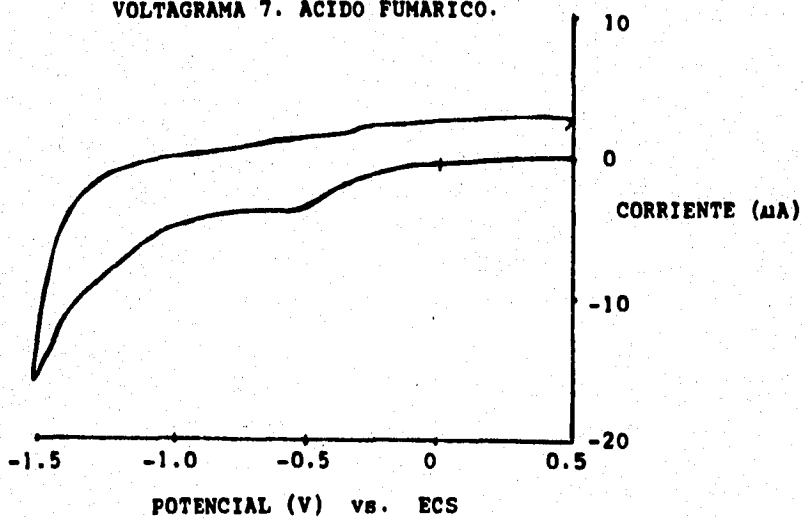


VOLTAGRAMA 6. ACIDO FORMICO.

RESULTADOS Y DISCUSIONES



VOLTAGRAMA 7. ACIDO FUMARICO.



VOLTAGRAMA 8. ACIDO OXALICO.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

- **VOLTAGRAMAS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE LA ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL, UTILIZANDO COMO ANODO EL PLATINO.**

En la siguiente tabla se da el tiempo en que se obtuvo cada muestra durante la electrólisis:

No. de Muestra	Tiempo (min.)
1	5
2	7
3	10
4	30
5	60
6	120

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La escala de los voltagramas corresponde a 0.5 V por pulgada para el eje "x" y 10 μ A por pulgada para el eje "y", con una velocidad de recorrido de 100 mV/seg.

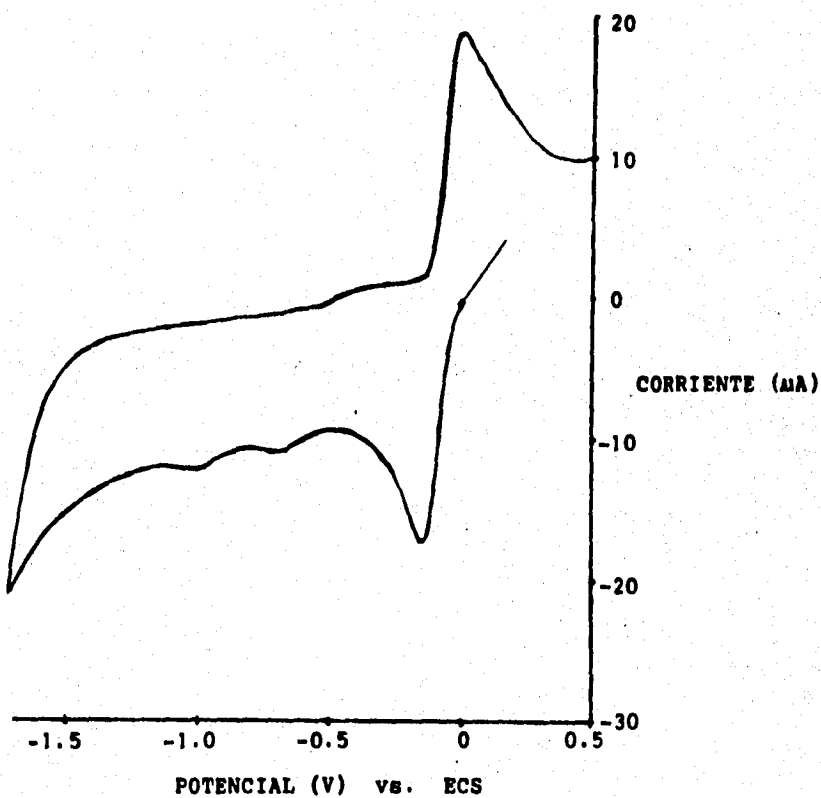
En base a los voltagramas de los estándares y siguiendo el curso de la reacción redox del p-nitrofenol, los voltagramas de las muestras 1 (5 min.) y 2 (7 min.) muestran claramente la formación del p-aminofenol (producto de la reducción del p-nitrofenol). A los 10 min. (muestra 3) se está formando p-quinona (ver voltograma 3 de la p-quinona).

En el voltograma de la muestra 4 (30 min.) se ve la presencia de los productos intermedios (p-quinona, p-hidroquinona).

A los 60 min. (muestra 5) el tamaño de los picos son más pequeños, se están formando los productos de la oxidación de la p-hidroquinona (ác. alifáticos), a los 120 min. (2 hr.) se aprecia en el voltograma de la muestra 6 la formación de un ácido alifático. Los picos que aún presenta se debe a que todavía hay productos aromáticos (p-quinona, p-hidroquinona).

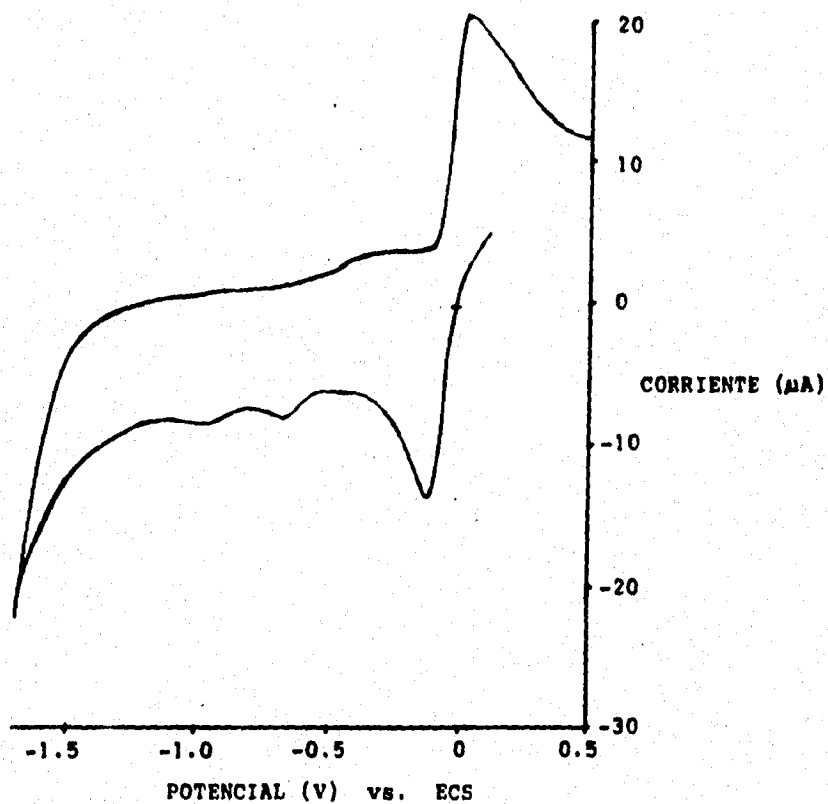
En los voltagramas se ve que utilizando al platino como ánodo, sólo se puede llegar a la formación de ácido alifáticos como productos finales.

RESULTADOS Y DISCUSIONES



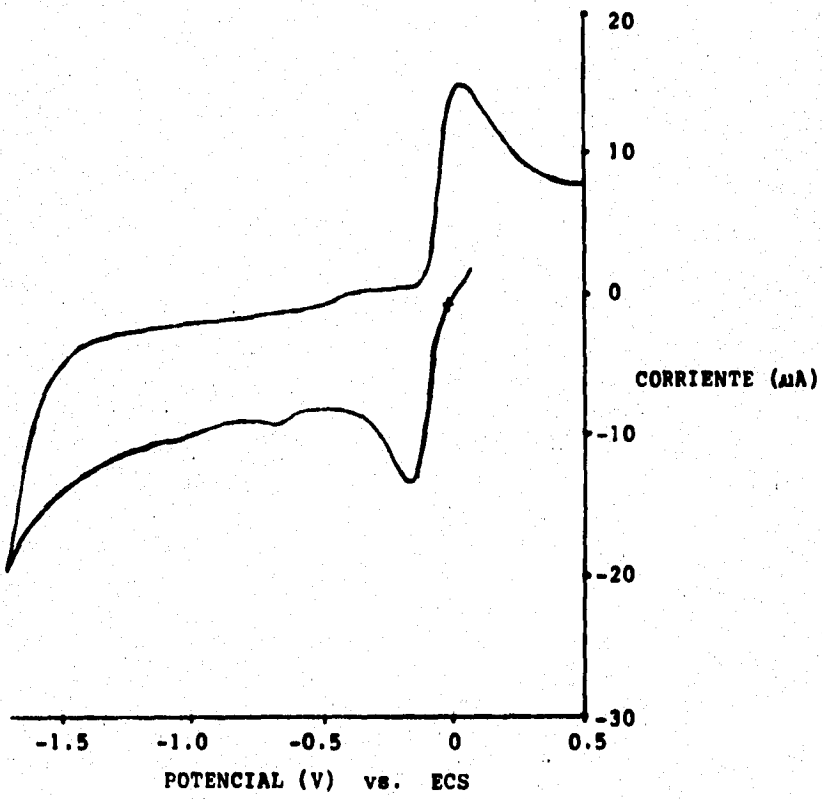
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 1 (5 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



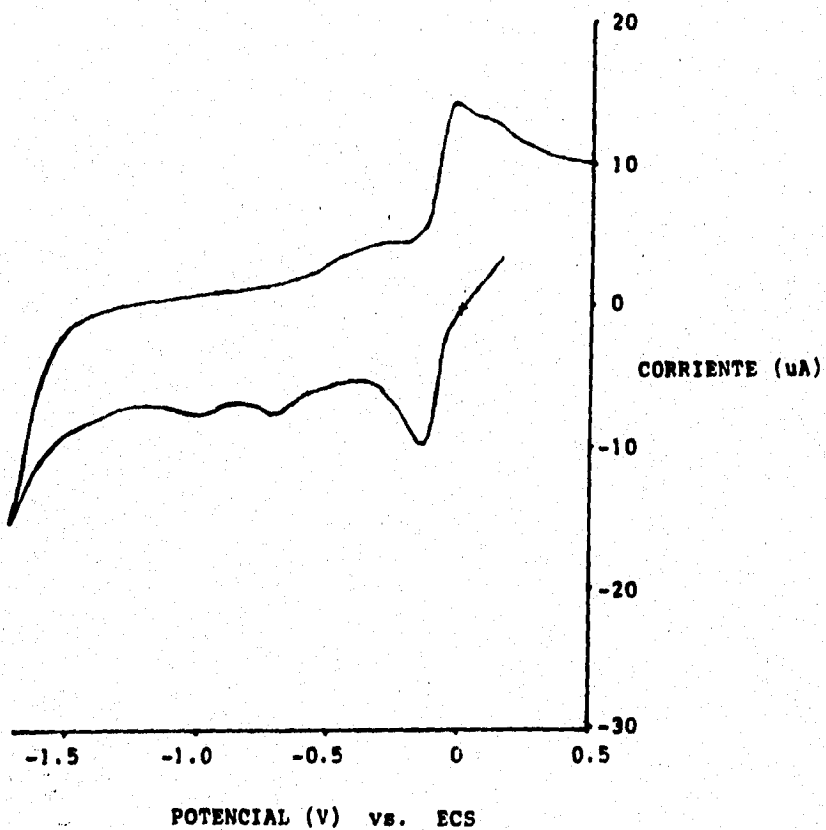
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 2 (7 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



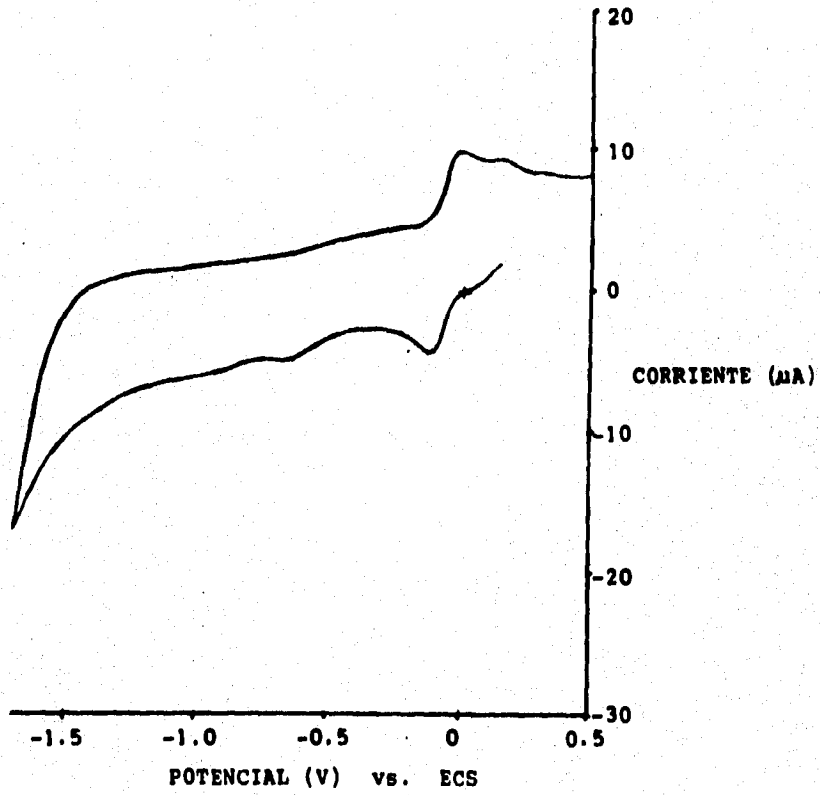
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 3 (10 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



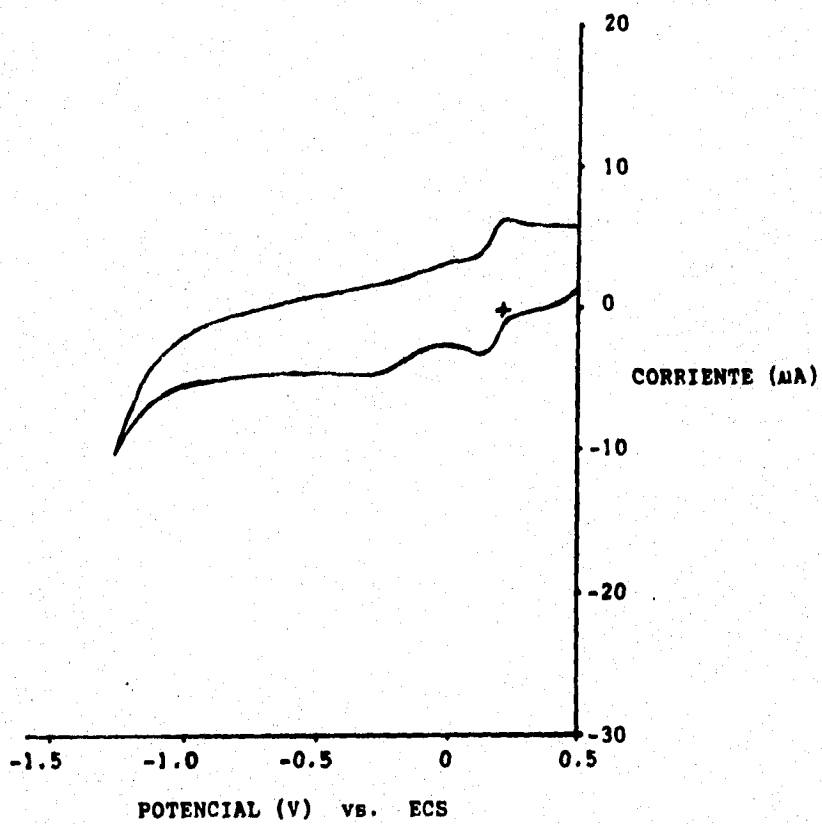
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 4 (30 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 5 (60 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



VOLTAMETRIA DE LA MUESTRA 6 (120 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES

• VOLTAGRAMAS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE LA ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL, UTILIZANDO COMO ANODO EL DIOXIDO DE ESTAÑO.

El tiempo en que se sacaron las muestras durante la electrólisis fué el siguiente:

No. de muestra	Tiempo (min)
1	3
2	7
3	10
4	30
5	60

La escala de los voltagramas corresponde a 0.5 V por pulgada para el eje "x" y 10 μ A por pulgada para el eje "y", empleando una velocidad de recorrido de 100 mV/seg.

Los picos que aparecen en el voltagrama de la muestra 1 (3 min.), presentan el mismo rango de potencial que los picos del voltagrama de la muestra 4 (30 min.) donde se utilizó el platino como ánodo (formación de productos intermedios: p-quinona, p-hidroquinona, ác. alifáticos). Lo que demuestra la efectividad del dióxido de estaño.

A los 7 y 10 minutos (muestra 2 y 3 respectivamente), también presentan el mismo rango de potencial que los picos de la muestra 6 (2 hr.) donde se empleó el platino. Igualmente la muestra 4(30 min.), que empiezan a desaparecer los picos y tomar la forma de un ác. alifático (ver voltagramas de los ác. alifáticos).

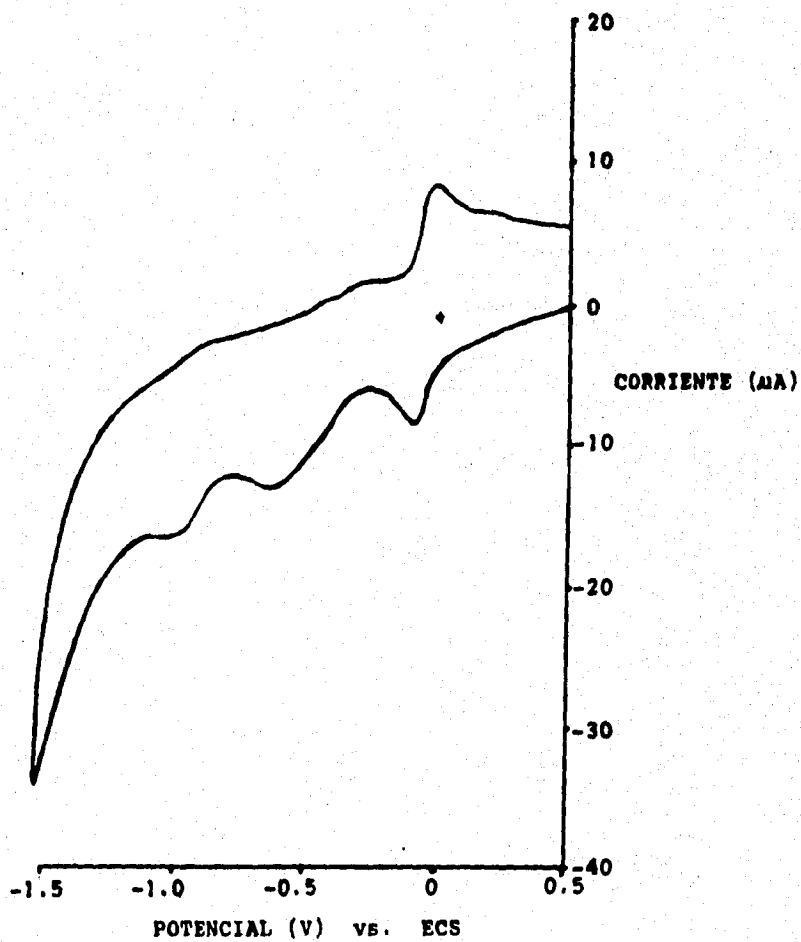
RESULTADOS Y DISCUSIONES

A 60 min. de la electrólisis (muestra 5), se ve la formación completa a ác. alifáticos. En base a este último voltograma se puede decir que los productos finales son ác. alifáticos, sin embargo, más adelante se demuestra con los cromatogramas que estos se oxidan hasta CO_2 . Aunque en el voltograma no se aprecie.

En los voltogramas de las muestras donde se empleo el platino, se ve que primero se da la reducción del p-nitrofenol y después se llevan a cabo las subsecuentes oxidaciones.

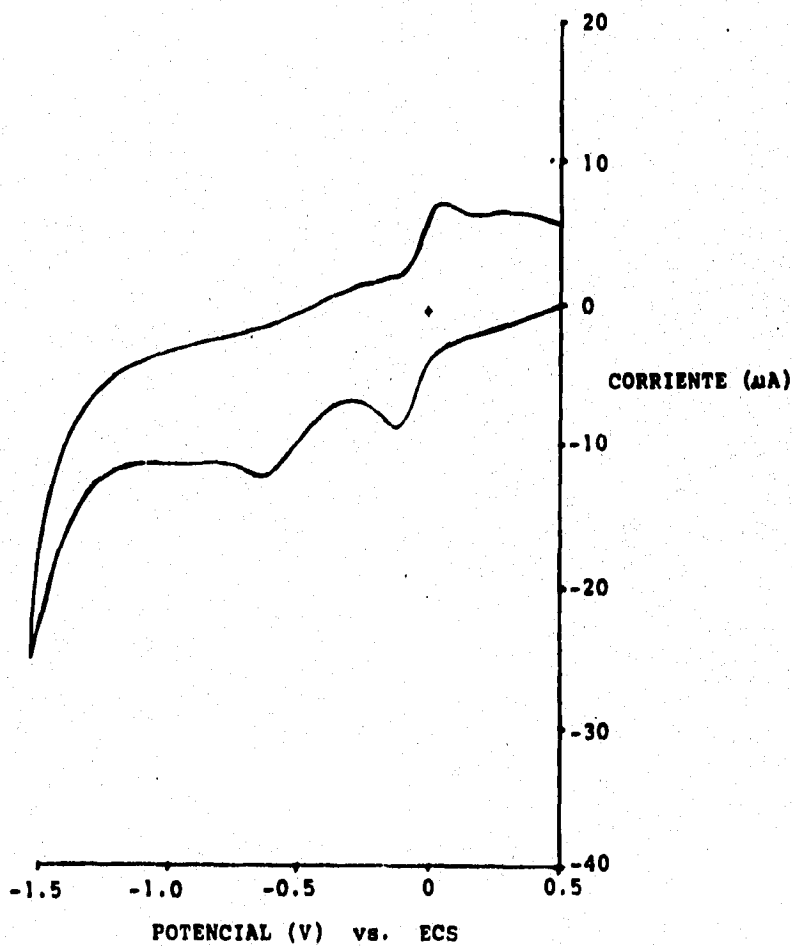
En los voltogramas de las muestras donde se empleo el dióxido de estaño, se aprecia que la reducción y las oxidaciones se realizan simultáneamente.

RESULTADOS Y DISCUSIONES



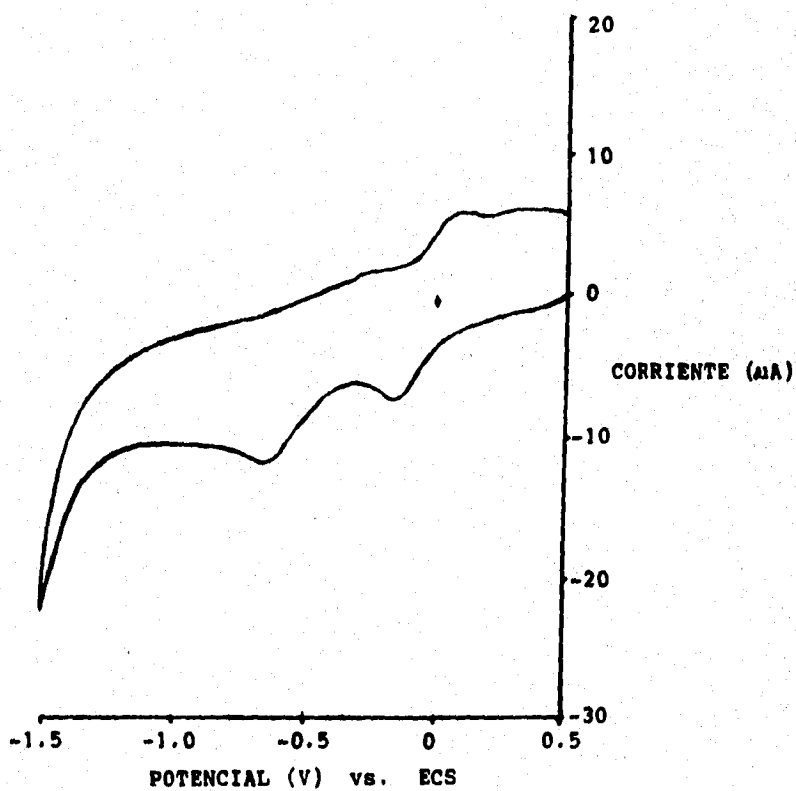
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 1 (3 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



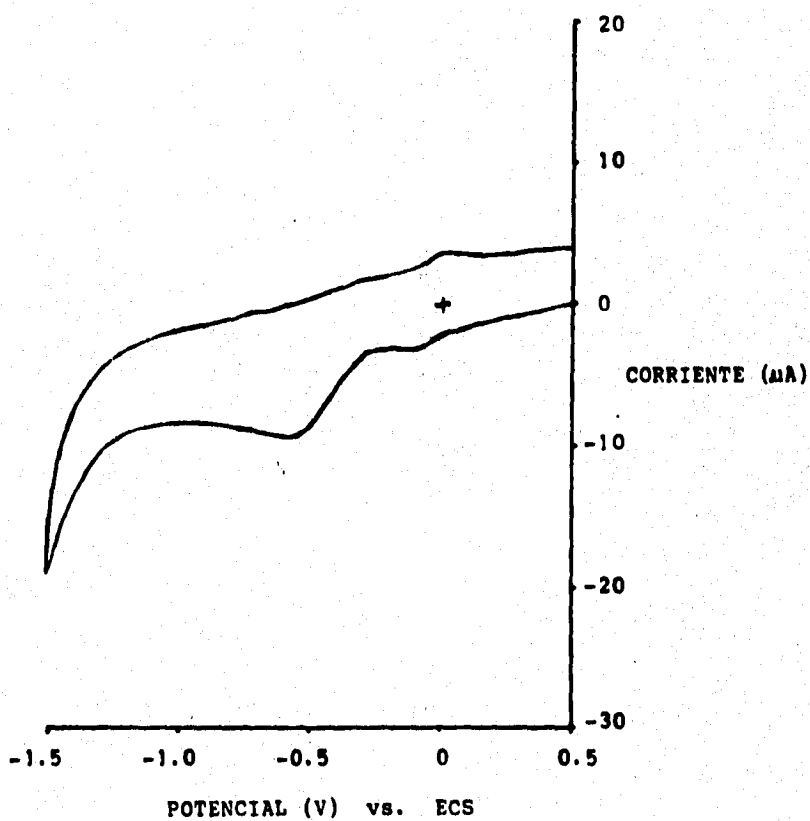
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 2 (7 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



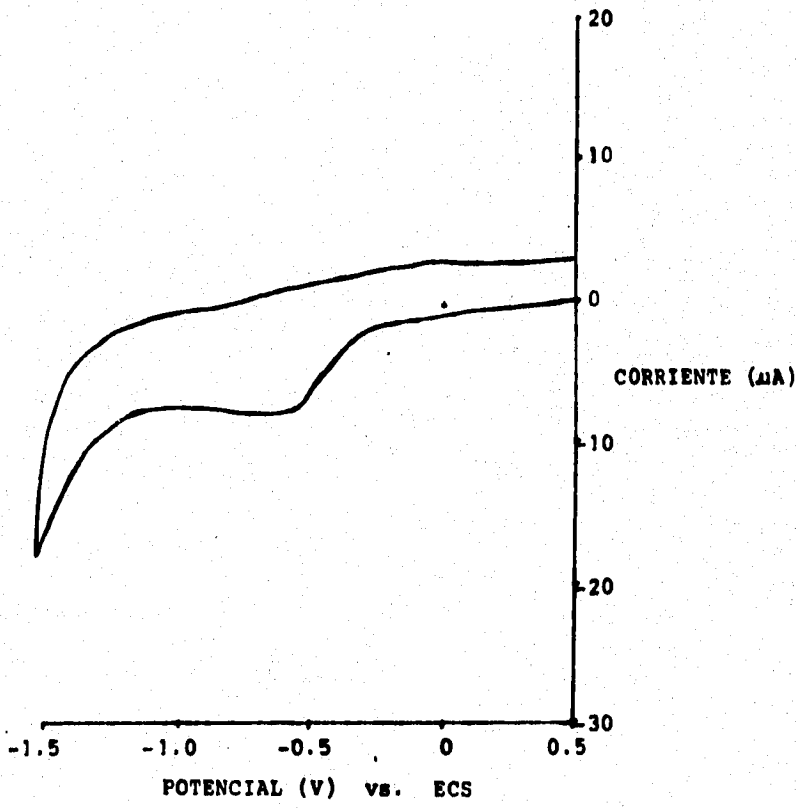
VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 3 (10 min.)

RESULTADOS Y DISCUSIONES



VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 4 (30 min.)

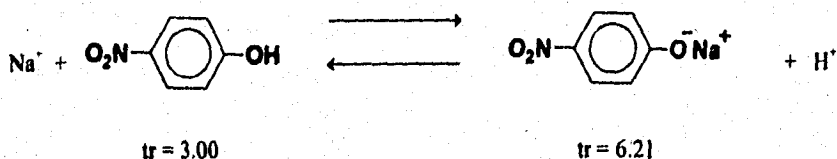
RESULTADOS Y DISCUSIONES



VOLTAGRAMA DE LA MUESTRA 5 (60 min.)

• CROMATOGRAMAS DE LOS COMPUESTOS ESTÁNDARES Y DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS A DIFERENTES TIEMPOS DE LA ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL, EMPLEANDO COMO ANODO EL PLATINO.

En la Figura 11 se muestran los cromatogramas de los compuestos estándares realizados por HPLC. El cromatograma que corresponde al p-nitrofenol (1) genera dos picos con tiempos de retención (tr) de 3.0 y 6.21, probablemente se debe a que en medio ligeramente básico (NaHCO_3 0.1 M, pH=8.5) se tiene el par conjugado ácido-base:



En la Figura 12 se encuentran los cromatogramas correspondientes a las muestras obtenidas durante la electrólisis. A 1 min. (A) se observa la formación de algunos picos, dos de estos con tr de 3.04 y 6.10, posiblemente sean del par conjugado del p-nitrofenol.

El pico con tr de 2.72 permanece hasta el final de la electrólisis, a los 3 min. (B) aparece otro con un tr de 2.91, el cual también permanece hasta los 60 min. Cualquiera de estos picos puede deberse a la formación del p-aminofenol, ya que presenta un tr de 2.83. Aunque la formación del ác. maleico se da con un tr de 2.88 (ver Fig. 11).

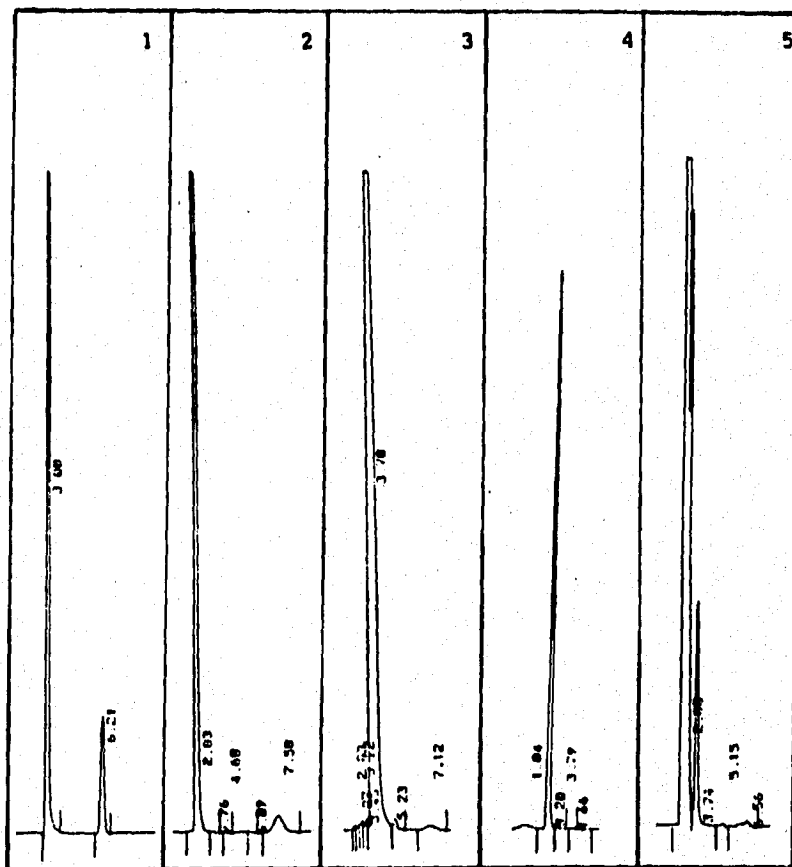


FIGURA 11. Cromatogramas de los compuestos estándares. p-nitrofenol (1), p-aminofenol (2), p-quinona (3), p-hidroquinona (4), ácido maleico (5).

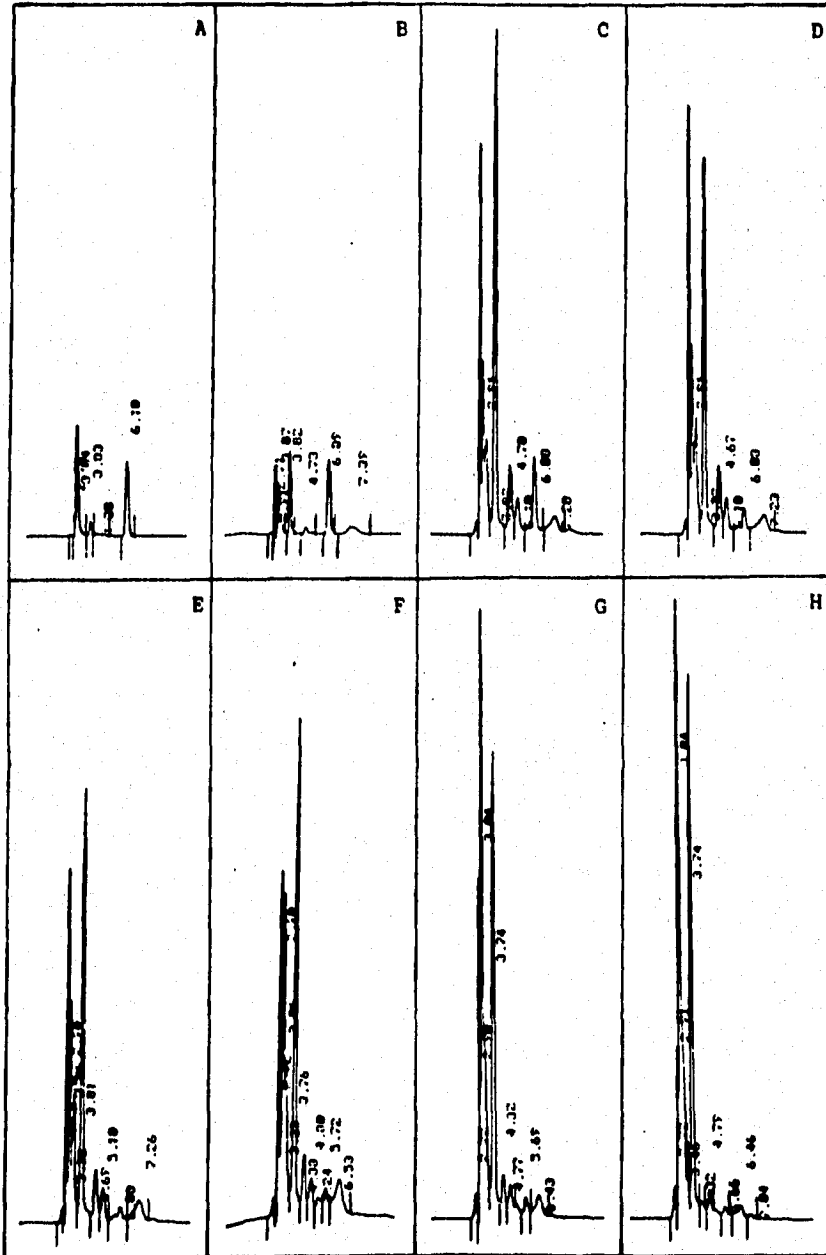


FIGURA 12. Cromatogramas de las muestras obtenidas a distintos tiempos de la electrólisis del p-nitrofenol: 1 min.(A), 3 min.(B), 5 min.(C), 7 min.(D), 10 min.(E), 15 min.(F), 30 min.(G), 60 min.(H). Densidad de corriente: 30 mA/cm². Anodo empleado Pt.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A los 15 min. (F) aparecen tiempos de retención de 3.76 y 3.25, tal vez sean de la p-quinona y p-hidroquinona, quienes aparecen con un tr de 3.70 y 3.20 respectivamente (ver sus cromatogramas correspondientes).

El cromatograma de la muestra que se obtuvo al final de la electrólisis, H (60 min.), presentó algunos tiempos de retención que podrían pertenecer al p-nitrofenol (tr = 3.04, 6.46), p-aminofenol (tr = 2.72 o 2.91), p-quinona (tr = 3.74), p-hidroquinona (tr = 3.46), el tr de 2.91 posiblemente sea la formación de un ác. alifático (ver Fig. 11). Esto explica los picos y la forma del voltograma de la muestra 6 (2 hr.), donde se empleó al platino como ánodo.

• CROMATOGRAMAS DE LOS ESTANDARES Y DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DURANTE LA ELECTROLISIS DEL P-NITROFENOL, UTILIZANDO COMO ANODO EL DIOXIDO DE ESTAÑO.

En la Figura 13 y 14 se dan los cromatogramas de los compuestos estándares y de las muestras obtenidas durante la electrólisis respectivamente.

En la Figura 14 se aprecia que a los 60 min. (F), prevalecen algunos tiempos de retención que en la muestra obtenida a los 3 min. (A). Algunos de estos son el 1.51 que corresponde al tr de la p-quinona, y 3.04 que indica la presencia del p-nitrofenol, aunque es mínima. A los 90 min. (H) este desaparece completamente.

El tr de 1.52 corresponde tal vez a la p-hidroquinona ($tr = 1.2, 1.53$). La causa por la que no se llevó a cabo la oxidación total del p-nitrofenol después de 90 min. de electrólisis, se debe a que se aplicó una densidad de corriente baja, 3 mA/cm^2 , dando un potencial de 0.7 V (el color de la muestra presentaba color). Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente a 30 mA/cm^2 (7 V) y dejando que se llevara a cabo la electrólisis por 5 min, la oxidación fue total (la muestra ya no presentaba color). El siguiente cromatograma corresponde a la muestra final, después de aumentar la densidad de corriente.



RESULTADOS Y DISCUSIONES

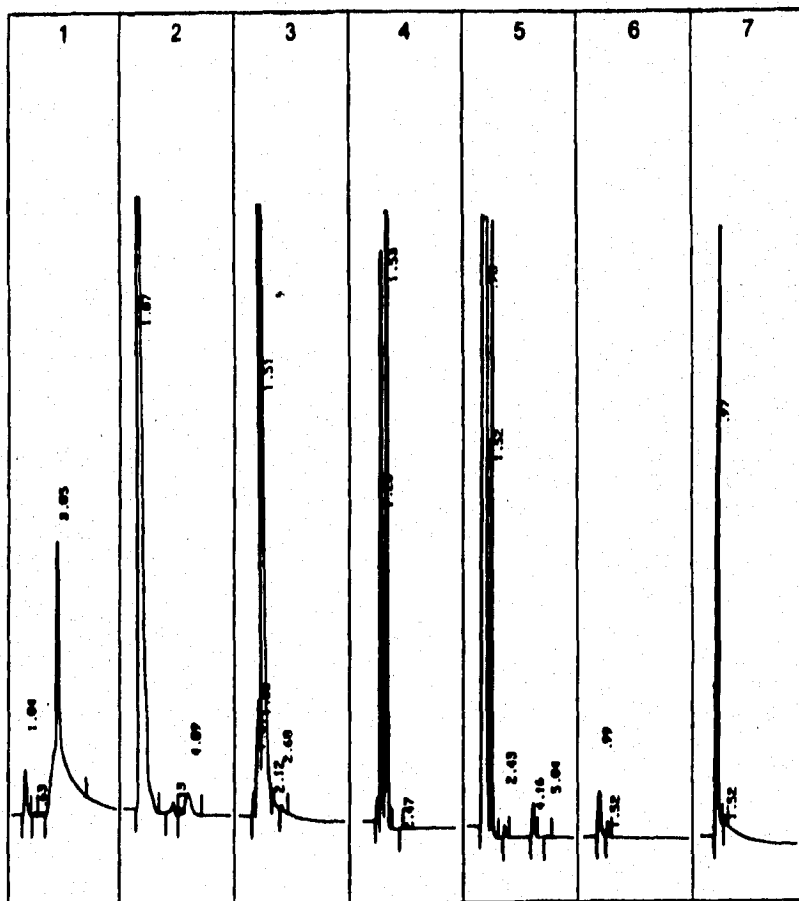
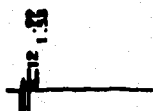


FIGURA 13. Cromatogramas de compuestos estándares: p-nitrofenol (1), p-aminofenol (2), p-quinona (3), p-hidroquinona (4), ácido maleico (5), ácido fórmico (6), oxalato de sodio (7).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En base al tr, 0.97, se puede decir que es oxalato de sodio (ver Fig 13). Aunque la presencia de este ácido es mínima. Lo que se deduce que el resto de la muestra se oxidó hasta CO_2 .

Se realizó otra electrólisis empleando una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 , se sacó una muestra al final de la electrólisis, la cual duró 60 min., y se le hizo HPLC. Su cromatograma es el siguiente



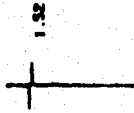
De acuerdo al tr, 0.99, corresponde al ác. fórmico. La p-hidroquinona presenta un tr de 1.53 y 1.02 (ver Fig. 13), lo que podría pensarse que aún hay un poco de este producto intermedio, sin embargo, en base al cromatograma que corresponde a la solución que sirvió como medio electrolítico (ver el cromatograma siguiente), NaHCO_3 0.1 M, este presenta los mismos tiempos de retención que la muestra final. Por lo que el tr de 1.53 no corresponde a la p-hidroquinona, sino al medio, ya que los compuestos estándares se disolvieron utilizando la misma solución electrolítica.



RESULTADOS Y DISCUSIONES

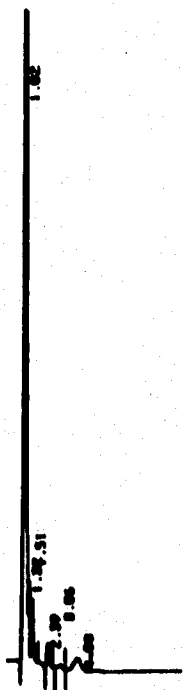
En base a este cromatograma, se comprueba que utilizando el dióxido de estaño como ánodo, se lleva a cabo la combustión electroquímica de compuestos orgánicos.

Se obtuvo también el cromatograma de la fase móvil, cuya composición fue: 60% agua + 34% metanol + 6% ác. acético. El tiempo de retención que presenta (1.52) aparece en los cromatogramas de los ácidos alifáticos (ver Fig. 13).



RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se realizó una mezcla de todos los compuestos estándares y se les hizo HPLC, su cromatograma se muestra a continuación:



El tiempo de retención que predomina es 1.02, el cual aparece en los cromatogramas de las muestras correspondientes a la Fig. 14 ($t_r = 1.02, 1.01$).

CONCLUSIONES.

En base a los resultados obtenidos por HPLC y VC, se comprobó la eficiencia del ánodo de Ti/SnO_2 en comparación con el ánodo de Pt. Con el electrodo de dióxido de estaño se logró la combustión electroquímica del p-nitrofenol hasta CO_2 , y con el electrodo de platino se obtuvo solamente la conversión electroquímica del p-nitrofenol a ácidos alifáticos.

En la oxidación electroquímica, no sólo influye el material del electrodo, sino también el potencial que se aplica, ya que cuando se utilizó una densidad de corriente de 3 mA/cm^2 , empleando como ánodo el dióxido de estaño, no se llevó a cabo la oxidación total, y al aumentarla a 30 mA/cm^2 se logró la combustión electroquímica. Esto se aprecia en los cromatogramas correspondientes a las muestras que se sacaron al final de la electrólisis.

También se puede concluir lo siguiente:

- Con el ánodo dióxido de estaño, hay sólo muy poca cantidad de intermediarios aromáticos (p-quinona, p-hidroquinona) esos intermediarios son formados en grandes cantidades en el ánodo de platino.

- Los ácidos alifáticos (ác. fórmico, maleico, oxalato de sodio) son rápidamente oxidados en el ánodo de dióxido de estaño, y son electroquímicamente inactivos en el ánodo de platino.

Una de las limitantes que podría presentar el método electroquímico, es que hubiera compuestos orgánicos que no se pudieran oxidar hasta CO_2 , por lo que se requeriría del tratamiento biológico para su degradación total.

BIBLIOGRAFIA.

(1) Rao C.S., Environmental Pollution Control Engineering, John Wiley & Sons, New Delhi, India. 1993, pág. 282.

(2) Comminellis Ch. and Nerini A., J. Appl. Electrochem. **25**, 23-8 (1995).

(3) Boscoletto B. A., Gottardi F., Milan L., Pannocchia P., Tartari V., Tavan M., Amadelli R., De Battisti A., Barbieri A., Patracchini D. and Battaglin G., J. Appl. Electrochem. **24**, 1052-8 (1994).

(4) Comminellis Ch., Electrochim. Acta. **39**, 1857-1862 (1994).

(5) Weinberg L. N., J. Chem. Edu. **60** (4) 268-271 (1983).

(6) Comminellis Ch. and Pulgarin C., J. Appl. Electrochem. **21**, 703-8 (1991).

(7) Comminellis Ch. and Pulgarin C., J. Appl. Electrochem. **23**, 108-112 (1993).

(8) Kötzt R., Stucki S. and Carcer B., J. Appl. Electrochem. **21**, 14 (1991).

BIBLIOGRAFIA

(9) Stucki S., Kötzt R., Carcer B. and Suter W., *J. Appl. Electrochem.* **21**, 99 (1991).

(10) Rajeshwar K., Ibanez G. J. and Swain M. G., *J. Appl. Electrochem.* **24**, 1077-1091 (1994).

(11) Kissinger T. P., *J. Chem. Edu.*, **60** (9), 702-6 (1983).

(12) Heinze J., *Angew. Chem. Int. De. Engl.*, **23** (11), 831-847 (1984).

(13) Braun D. R., *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw-Hill Book Company, U.S., 859-868 (1987).