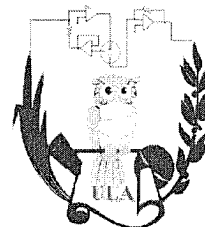


UNIVERSIDAD  
DE LOS ANDES

**Universidad de los Andes**  
**Facultad de Ciencias**  
**Departamento de Química**  
**Postgrado en Electroquímica Fundamental y Aplicada**



Lab. Electroquímica  
Ciencias

**“Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado  
(CVR) en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo”.**

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**Presentado por:**  
**Ing. Cornelio Martínez.**  
**Tutor:**  
**Dr. Reynaldo Ortiz.**

**Mérida, Noviembre de 2014.**

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela  
(CC BY - NC - SA 3.0 VE )



**Universidad de los Andes**  
**Facultad de Ciencias**  
**Departamento de Química**  
**Postgrado en Electroquímica Fundamental y Aplicada**



**“Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado (CVR) en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo”.**

*Requisito Indispensable para la obtención del Grado de Doctor en Electroquímica Fundamental y Aplicada otorgado por la ilustre Universidad de los Andes.*

**Presentado por:**  
**Ing. Cornelio Martínez.**  
**Tutor:**  
**Dr. Reynaldo Ortiz.**

**Mérida, Noviembre de 2014.**

## RESUMEN.

La oxidación electroquímica de tolueno fue evaluada sobre diferentes materiales de carbón, en medio acuoso-ácido, resultando el carbón vítreo reticulado (CVR) el material más catalítico para la oxidación de este compuesto, dicha reacción ocurre a un potencial de oxidación de 1,7 V vs Ag/AgCl. Esta reacción se ve favorecida cuando el medio es fuertemente ácido (pH menores a 2), ya que cuando se incrementa el pH la reacción de oxidación del agua que forman especies oxigenadas que ayudan a oxidar al tolueno se ve desfavorecida y la oxidación del electrodo se hace significativa.

En condiciones de flujo y sobre CVR se evaluó el efecto del espesor del electrodo, la densidad de corriente aplicada y la velocidad de flujo de la solución en la oxidación electroquímica de tolueno, este estudio se realizó con la finalidad de maximizar la eficiencia del proceso y reducir el consumo de energía. Los estudios voltamétricos demuestran que el aumento de la velocidad de flujo de la solución, favorece la reacción de oxidación del tolueno sobre la de descomposición del medio, aumentando la densidad de corriente de oxidación, alcanzándose un valor máximo de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para CVR de 3 mm de espesor, esta densidad de corriente permite obtener valores de potenciales entre (1,7 - 1,8) V durante toda la electrólisis.

Los estudios por cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAR) y por cromatografía de gases (CG), cuando la electrólisis se lleva a cabo en condiciones de flujo sobre CVR, permiten identificar como principales productos de la oxidación electroquímica de tolueno: benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona. También se detectó dióxido de carbono pero a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), este compuesto es producto de la oxidación del CVR.

A alta densidad de corriente sobre CVR de 3 mm de espesor la concentración de los productos de oxidación del tolueno aumentan cuando se incrementa el flujo de la solución. El porcentaje de eficiencia faradaica también se incrementa, alcanzando valores bajos al final de la electrólisis de 25,9%. Por su parte, la eficiencia espacio-tiempo (Eet) aumenta hasta alcanzar valores de  $107,07 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  y el consumo de energía específico (Cee)

disminuye hasta llegar a valores de 39,49 KJ/m<sup>3</sup> ppm, este resultado demuestra que a esta densidad de corriente el incremento del flujo de la solución permite oxidar mayor cantidad de tolueno con un menor gasto energético.

Cuando la electrólisis se lleva a cabo sobre CVR de 3 mm de espesor a 1,55 mL/min de flujo de la solución y la densidad de corriente aplicada es disminuida a 3,28 y 0,82  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , el benzaldehído y la hidroquinona son los únicos productos cuantificables de la oxidación del tolueno, el dióxido de carbono solo es detectado a niveles de trazas. Esto indica que cuando se disminuye la densidad de corriente aplicada se minimiza la degradación del electrodo de CVR, pero no se logra obtener mineralización completa del tolueno a dióxido de carbono a estas condiciones. Los valores de eficiencia faradaicas hacia la formación de aromáticos oxigenados se mantienen alrededor de 100 % durante los primeros 25 min de electrólisis, para luego disminuir progresivamente hasta llegar a valores de 39,25 % al final del proceso. Estos altos valores se deben a la buena relación flujo de la solución- densidad de corriente aplicada que permite que la velocidad de transferencia electrónica sea similar a la velocidad de transporte de masa. Por su parte la eficiencia espacio-tiempo disminuye durante el transcurso de la electrólisis alcanzando valores que van desde 56,98 hasta 19,85 g/m<sup>3</sup>h y el consumo de energía específico aumenta durante el transcurso de la electrólisis alcanzando valores que van desde 5,63 hasta 15,87 KJ/m<sup>3</sup> ppm (KJ de energía suministrada por m<sup>3</sup> de agua tratada por ppm de tolueno oxidado).

Para maximizar la eficiencia en corriente y reducir el consumo de energía específico del proceso, se realizó la electrólisis en corriente modulada sobre CVR de 3 mm de espesor a 48 mL/min de flujo de la solución con cinco (5) etapas de control de corriente, este proceso permite aumentar la eficiencia en corriente en un 47,28% y disminuir el consumo de energía específico en un 18,42% al final del proceso, en comparación con la electrólisis a corriente constante.

El estudio de la degradación electroquímica del electrodo de CVR de diferente espesor, se realizó determinando el porcentaje de la pérdida de masa en carbón (C) durante la electrólisis, evaluándose el mismo a diferentes densidades de corriente aplicadas, tiempos y

flujos de solución. A alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) la degradación electroquímica del CVR de 3 mm de espesor alcanza valores entre 0,36 y 0,43 % de pérdida de masa en carbón para un rango de flujo de solución entre 1,55 y 48 mL/min. En el caso del CVR de 5 mm de espesor este presenta una mayor degradación, ya que el porcentaje de pérdida de masa en carbón oscila entre 0,45 y 0,57 %. La disminución de la densidad de corriente aplicada hasta valores de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  minimiza significativamente la degradación del CVR.

Finalmente el coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) del sistema empleado se determinó mediante una serie de medidas de corriente límite en la reacción de oxidación del  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Los resultados muestran que  $K_m$  se incrementa cuando se incrementa el flujo de la solución alcanzando un valor máximo de  $6,95 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$  para un flujo de solución de 48 mL/min.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Contenido	Pag.
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Oxidación electroquímica de tolueno.....	1
1.2 Mecanismos de la oxidación electroquímica directa de hidrocarburos.....	4
1.3 Sistemas de oxidación en flujo en electrodos porosos. ....	6
1.4 Objetivos General y específico.....	10
1.5 Referencias.....	12
<b>Capítulo 2. Técnicas Instrumentales.</b> .....	15
2.1 Voltametría de barrido lineal y cíclica.....	15
2.2 Técnicas transitorias o de pulsos.....	17
2.2.1 Cronoamperometría.....	17
2.2.2 Cronopotenciometría.....	18
2.3. Electrólisis másica.....	19
2.3.1 Clasificación de la electrólisis masica.....	19
2.3.1.1 Electrólisis potenciostática.....	19
2.3.1.2 Electrólisis galvanostática.....	20
2.3.3 Electrólisis en flujo.....	20
2.4 Técnicas cromatográficas.....	20
2.4.1 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (CLAE).....	21
2.4.2 Cromatografía de Gases (CG) .....	23
2.5 Referencias.....	32
<b>Capítulo 3. Detalles Experimentales</b> .....	33
3.1 Reactivos y materiales electródicos.....	33
3.1.1 Reactivos.....	33
3.1.2 Materiales electródicos. ....	34
3.1.2.1 Composición química del carbón vítreo monolítico y reticulado.....	35
3.2 Ensayos electroquímicos.....	35
3.2.1 Celdas.....	35
3.2.1.1 Diseño y dimensionamiento de la celda de flujo. ....	36
3.2.2 Sistema de oxidación en flujo a “través de” carbón vítreo reticulado (CVR).....	39
3.2.3 Estudios voltamétricos de la oxidación electroquímica de tolueno sobre diversos materiales de carbón: vítreo monolítico y reticulado, grafito y pasta modificada, en medio acuoso-ácido.....	40
3.2.4 Estudios voltamétricos de la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo	40

monolítico a diferentes pH.....	
3.2.5 Determinación del área efectiva del electrodo de carbón vítreo monolítico y reticulado.....	41
3.2.6 Efecto de la velocidad de flujo de la solución, el espesor del electrodo y la densidad de corriente aplicada en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado.....	43
3.2.7 Identificación y cuantificación de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vítreo reticulado.....	45
3.2.8 Cálculos de disminución de la concentración de tolueno, eficiencia en corriente, consumo de energía específico y eficiencia espacio-tiempo obtenidos durante la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo.....	49
3.2.9 Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo.....	51
3.2.10 Electrólisis en corriente modulada.....	52
3.2.11 Estudios voltamétricos y cronopotenciométricos de la oxidación electroquímica de benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona sobre CVR.....	53
3.2.12. Determinación de corriente límite y el coeficiente de transferencia de masa del sistema utilizado.....	53
3.3 Referencias.....	55

**Capítulo IV. Estudio voltamétrico de la oxidación electroquímica de tolueno sobre diversos materiales de carbón (pasta de carbón modificada, grafito, vítreo monolítico y reticulado) en medio acuoso-ácido.....**

4.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre electrodos de pasta de carbón modificada.....	56
4.1.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre pasta de carbón modificada con pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ).....	56
4.1.2 Oxidación electroquímica de tolueno sobre pasta de carbón modificada con óxido de manganeso ( $MnO_2$ ).....	59
4.2 Oxidación electroquímica de tolueno sobre grafito.....	61
4.3 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico.....	62
4.4 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado.....	65
4.5 Efecto del pH en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico en medio acuoso.....	67
4.5.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico en medio acuoso a pH: 1,5; 2; 3; 4 y 10.....	67
4.6 Comparación del efecto catalítico en la electrooxidación de tolueno entre electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado (determinación del área efectiva de los electrodos).....	69
4.6.1 Comparación voltamétrica de la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico y reticulado.....	69

4.6.2 Estudio voltamétrico de la deposición de Cu sobre carbón vítreo monolítico y reticulado.....	71
4.6.3 Efecto del subpotencial de deposición sobre la cobertura total de Cu en la superficie del electrodo.....	72
4.6.4 Efecto del tiempo de deposición sobre la cobertura total de Cu en la superficie del electrodo.....	74
4.6.5 Área real efectiva del electrodo de carbón vítreo monolítico y reticulado.....	75
4.7 Conclusiones.....	76
4.8 Referencias.....	79

## **Capítulo V. Oxidación electroquímica de tolueno sobre electrodos de carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo en medio acuoso-ácido.....**

5.1 Efecto del flujo de la solución sobre la respuesta voltamétrica del CVR de 5 mm de espesor..	81
5.2 Efecto del flujo de la solución sobre la corriente neta de oxidación de tolueno sobre CVR de diferente espesor.....	81
5.3 Estudio cronopotenciométrico de la oxidación electroquímica de tolueno sobre CVR a diferentes intensidades de corriente. ....	86
5.3.1 Densidad de corriente necesaria para alcanzar el potencial de pico de oxidación en ausencia de flujo.....	86
5.3.2 Efecto del tiempo sobre la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para pulsos consecutivos de densidad de corriente constante en ausencia de flujo.....	88
5.3.3 Efecto del flujo de la solución sobre la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para pulsos a densidad de corriente constante.....	89
5.3.4 Efecto del flujo de la solución durante la electrólisis galvanostáticas para CVR de 3 y 5 mm de espesor a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).....	89
5.3.5 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis galvanostáticas para CVR de 3 mm de espesor.....	91
5.4 Conclusiones.....	92
5.5 Referencias.....	93

## **Capítulo VI. Identificación y cuantificación de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo.....**

6.1 Optimización de la elución cromatografica para la identificación de los productos de oxidación de tolueno disueltos en fase líquida.....	95
6.1.1 Identificación del tolueno, ácido sulfúrico y agua en la solución patrón.....	95
6.1.1.1 Efecto del flujo de la fase móvil.....	97
6.1.1.2 Determinación del orden de elución y el tiempo de retención de los posibles productos de oxidación del tolueno (uso de patrones).....	98



6.1.1.3 Efecto del poder de elución de la fase móvil (variación de la composición de la fase móvil).....	102
6.2 Construcción de las curvas de calibración para la cuantificación de los productos de oxidación de tolueno disueltos en fase líquida.....	106
6.2.1 Curva de calibración del benzaldehído.....	106
6.2.2 Curva de calibración de ácido benzoico.....	108
6.2.3 Curva de calibración de la hidroquinona.....	110
6.2.4 Curva de calibración del tolueno.....	111
6.3 Identificación de los productos de oxidación de tolueno y del carbón vítreo en fase gaseosa (CO <sub>2</sub> ).....	113
6.4 Construcción de las curvas de calibración para la cuantificación de los productos de oxidación de tolueno y carbón vítreo en fase gaseosa (CO <sub>2</sub> ).....	115
6.5 Concentración de los productos de oxidación de tolueno y del CVR, eficiencias y consumo de energía en función del flujo de la solución para CVR de 3 y 5 mm de espesor a alta densidad de corriente (10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).....	117
6.6 Concentración de los productos de oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía en función de la densidad de corriente aplicada y el tiempo de electrólisis para CVR de 3 mm de espesor (flujo 1,55 y 48 mL/min). ....	125
6.7 Conclusiones.....	134
6.8 Referencias.....	137
<b>Capítulo VII. Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo.</b> ....	139
7.1. Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido a alta densidad de corriente (10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en condiciones de flujo.....	139
7.2 Efecto de la densidad de corriente aplicada (10; 3,28 y 0,82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) sobre la degradación de CVR de 3mm de espesor.....	140
7.3 Conclusiones.....	142
7.4 Referencias.....	143
<b>Capítulo VIII. Electrólisis en Corriente Modulada</b> .....	144
8.1 Electrólisis en corriente modulada (5 etapas).....	144
8.2 Conclusiones.....	147
8.3 Referencias.....	149
<b>Capítulo IX. Estudios voltamétricos y cronopotenciométricos de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vítreo reticulado en medio acuoso-ácido</b> .....	150
9.1 Estudios voltamétricos de soluciones patrones de benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona sobre carbón vítreo reticulado en medio acuoso-ácido.....	150
9.2 Estudios cronopotenciométricos de soluciones patrones de benzaldehído y ácido benzoico sobre carbón vítreo reticulado en medio acuoso-ácido.....	152

9.3 Conclusiones.....	156
9.4 Referencias.....	158
<b>Capítulo X: Determinación de corriente límite y el coeficiente de transferencia de masa del sistema utilizado.....</b>	<b>159</b>
10.1 Determinación de los valores de corriente límite alcanzados en CVR de 3 y 5 mm de espesor en una solución de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM a los diferentes flujos de solución.....	159
10.2 Determinación del coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) del sistema utilizado.....	160
10.3 Conclusiones.....	164
10.4 Referencias.....	167
<b>Capítulo XI: Recomendaciones.....</b>	<b>168</b>
<b>Agradecimiento. ....</b>	<b>169</b>

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pag.
<b>Figura 1.1.</b> Posibles reacciones de oxidación directa para un hidrocarburo (R).....	5
<b>Figura 1.2</b> Tipos de celdas usadas en sistemas en flujo. ....	7
<b>Figura 2.1</b> Curva densidad de corriente (J) versus Potencial (E) obtenida durante una voltametría cíclica para una reacción reversible y su forma en estado estacionario.....	16
<b>Figura 2.2</b> Desarrollo cromatográfico por elución y señal obtenida.....	22
<b>Figura 2.3</b> Componentes de un cromatógrafo de líquidos.....	23
<b>Figura 2.4.</b> Componentes de un cromatógrafo de gases. ....	27
<b>Figura 3.1</b> Celdas utilizadas en el desarrollo de esta investigación a) para estudios en ausencia de flujo b) para estudios en condiciones de flujo. ....	35
<b>Figura 3.2</b> Dimensiones de la celda de flujo.....	36
<b>Figura 3.3.</b> Sistema de celda en flujo utilizado en el estudio.....	39
<b>Figura 3.4.</b> Programa de pulso y redisolución aplicado para determinar la carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del potencial de deposición. ....	43
<b>Figura 3.5.</b> Programa de pulso y redisolución aplicado para determinar la carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del tiempo de deposición. ....	43
<b>Figura 4.1.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón sin modificador (300 mg carbon-175 $\mu$ L Nujol) en $H_2SO_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49 $cm^2$ . ....	57
<b>Figura 4.2.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador $V_2O_5$ (300 mg carbon-175 $\mu$ L Nujol- 40 mg $V_2O_5$ ) en $H_2SO_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. 1, 2, 3,4 ,5 secuencia de ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49 $cm^2$ .....	58
<b>Figura 4.3.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador (300 mg carbon-175 $\mu$ L Nujol- 40 mg $V_2O_5$ ) después del proceso de activación (5 ciclos) en $H_2SO_4$ 0,5 M + 5mM de tolueno. Velocidad de barrido 50 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo 0,49 $cm^2$ .....	59
<b>Figura 4.4.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador $MnO_2$ (400 mg carbon-285 $\mu$ L Nujol- 150 mg $MnO_2$ ) en $H_2SO_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49 $cm^2$ .....	60

<b>Figura 4.5.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador $\text{MnO}_2$ (400 mg carbon-285 $\mu\text{L}$ Nujol- 150 mg $\text{MnO}_2$ ) después del proceso de activación (5 ciclos) en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M + 5mM tolueno. Velocidad de barrido 50 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo 0,49 $\text{cm}^2$ .....	60
<b>Figura 4.6.</b> Respuesta voltamétrica electrodo de grafito en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M + 5mM tolueno. Velocidad de barrido 20 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo 0,65 $\text{cm}^2$ .....	61
<b>Figura 4.7.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica del electrodo 0,636 $\text{cm}^2$ .....	62
<b>Figura 4.8.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Ciclos consecutivos con incremento del límite de potencial anódico: 1er ciclo (1 V); 2do ciclo (1,2 V); 3er ciclo (1,4V); 4to ciclo (1,6 V); 5to ciclo (1,8 V) y 6to ciclo (2V). Se muestra solo la ventana de potencial entre 0-1 V para resaltar la señal atribuida a la reducción de los productos formados en la oxidación del tolueno....	63
<b>Figura 4.9.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 3ciclos consecutivos.....	64
<b>Figura 4.10.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo reticulado (CVR) en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica del electrodo 279,52 $\text{cm}^2$ .....	65
<b>Figura 4.11.</b> Respuesta voltamétrica de electrodo disco de carbón vítreo reticulado (3,6 mm espesor) en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Ciclos consecutivos con incremento del límite de potencial anódico: 1er ciclo (1 V); 2do ciclo (1,2 V); 3er ciclo (1,6V); 4to ciclo (1,8 V); 5to ciclo (2 V). Se muestra solo la ventana de potencial entre 0-1 V para resaltar la señal atribuida a la reducción de los productos formados en la oxidación del tolueno.....	66
<b>Figura. 4.12</b> Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbón vítreo monolítico en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M + NaOH 0,3 M (blanco) a diferentes pH ácidos: 1,5; 2; 3 y 4. Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo 0,636 $\text{cm}^2$ .....	68
<b>Figura. 4.13</b> Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbón vítreo monolítico en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M+ NaOH 0,3 M + 5 mM de tolueno (muestra) a diferentes pH ácidos: 1,5; 2; 3 y 4. Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo 0,636 $\text{cm}^2$ .....	68
<b>Figura. 4.14</b> Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbón vítreo monolítico en NaOH 0,3 M + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M (blanco, línea punteada) + 5 mM de tolueno (muestra, línea continua) a pH 10. Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo 0,636 $\text{cm}^2$ .....	69
<b>Figura 4.15.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico (A) y reticulado (B) en tolueno 5 mM disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica del electrodo CVM 0,636 $\text{cm}^2$ y CVR 279,52 $\text{cm}^2$ .....	70
<b>Figura 4.16.</b> Micrografías de barrido electrónico de carbón vítreo reticulado y monolítico. Acercamiento 500 $\mu\text{m}$ .....	71
<b>Figura 4.17.</b> Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico (A) y reticulado (B) en $\text{CuSO}_4$ $2 \times 10^{-3}$ M disuelto en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. Área geométrica del electrodo CVM 0,636 $\text{cm}^2$ y CVR 279,52 $\text{cm}^2$ .....	72
<b>Figura 4.18.</b> Carga neta de oxidación de Cu redisuelto como función del potencial e deposición.	

A) Sobre carbón vítreo monolítico y B) sobre carbón vítreo reticulado en  $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. En el inserto se muestra el programa de pulso y redisolución aplicado. Los puntos representan el promedio de tres mediciones..... 73

**Figura 4.19.** Carga neta de oxidación de Cu redisoluto como función del tiempo de deposición. A) Sobre carbón vítreo monolítico ( $E_{\text{dep}} -60 \text{ mV}$ ) y B) sobre carbón vítreo reticulado ( $E_{\text{dep}} -40 \text{ mV}$ ) en  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$  disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto se muestran los programas de pulso y redisolución aplicados en ambos electrodos. Los puntos representan el promedio de tres mediciones..... 74

**Figura 4.20.** Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado en tolueno 5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. La densidad de corriente fue estimada con el área real efectiva de los electrodos. Área real efectiva CV monolítico  $51,04 \text{ cm}^2$  y CVR  $1056,53 \text{ cm}^2$ ..... 76

**Figura. 5.1.** Respuesta voltamétrica electrodo disco CVR (5 mm espesor, área efectiva  $1014,25 \text{ cm}^2$ ) en una solución tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. En ausencia de flujo (solución en reposo)..... 81

**Figura. 5.2.** Respuesta voltamétrica electrodo disco CVR (5 mm espesor, área efectiva  $1014,25 \text{ cm}^2$ ) en una solución tolueno 5mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M .10 mV/s. Diferentes velocidades de flujo en mL/min. A: Blanco, B: Muestra. .... 82

**Figura 5.3.** Corriente neta de oxidación de tolueno a diferentes velocidades de flujos de la solución al alcanzar diferentes potenciales de oxidación para electrodo CVR (5 mm espesor, área efectiva  $1014,25 \text{ cm}^2$ ). Corriente neta de oxidación fue calculada restando la corriente de la muestra menos la corriente del blanco. Los puntos representan el promedio de tres mediciones.... 84

**Figura. 5.4.** Efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre la densidad de corriente de oxidación de tolueno 5mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (muestra) a un potencial de 1,7 V para electrodos de CVR de diferente espesor en mm. Los puntos representan el promedio de tres mediciones..... 85

**Figura. 5.5** .Respuesta cronopotenciométrica electrodo CVR (área efectiva  $966,85 \text{ cm}^2$ ) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. A diferentes pulsos de corriente. Tiempo de electrolisis 400 s..... 87

**Figura 5.6.**Respuesta cronopotenciométrica electrodo CVR (área efectiva  $966,85 \text{ cm}^2$ ) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de corriente 15 mA. Tiempo de electrolisis 400 s..... 87

**Figura 5.7.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) en una solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulsos consecutivos de densidad de corriente aplicada  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes tiempos (10,20, 50 y 90 min) en ausencia de flujo..... 88

**Figura 5.8.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) en una solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes flujos durante 10 min. .... 89

**Figura 5.9.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 y 5 mm de espesor en una solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes flujos de la solución. Tiempo de electrolisis 120 min. .... 90

**Figura 5.10.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3

mm de espesor en una solución de tolueno 5mM diluido en  $H_2SO_4$  0,5 M. Flujo de la solución 1,55 mL/min a diferentes densidades de corriente. Tiempo de electrolisis 120 min. A: Blanco; B: Muestra..... 91

**Figura 6.1.** Cromatogramas de diferentes soluciones patrones de tolueno en ácido sulfúrico (A) y solución patrón de tolueno en agua (B). Picos (1) ácido sulfúrico, (2) agua y (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Flujo Fase móvil 0.5 mL/min. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 96

**Figura 6.2.** Cromatograma de solución 0,1 mM tolueno en  $H_2SO_4$  0,01 M a diferentes flujos de fase móvil. Pico (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 97

**Figura 6.3.** Cromatograma de solución 0,2 mM tolueno en  $H_2SO_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (1) ácido sulfúrico, (2) agua y (3) tolueno Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 98

**Figura 6.4** Cromatograma de una solución 3,5 mM tolueno y benzaldehído en  $H_2SO_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno y (4) Benzaldehído. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 99

**Figura 6.5** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5 mM, benzaldehído 30 µL y alcohol bencílico 90 y 190 µL en  $H_2SO_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) Benzaldehído y (5) alcohol bencílico. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm ..... 100

**Figura 6.6** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5 mM, benzaldehído 30 µL, alcohol bencílico 190 µL y ácido benzoico saturado (27,8 mM) en  $H_2SO_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) Benzaldehído, (5) alcohol bencílico y (6) ácido benzoico. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm ..... 101

**Figura 6.7** Cromatograma de una solución patrón de tolueno, benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico e hidroquinona en  $H_2SO_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (5) alcohol bencílico, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm ..... 102

**Figura 6.8** Cromatograma de una solución patrón de 20 µL de cada uno de los analitos: tolueno, benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico e hidroquinona en  $H_2SO_4$  0,05 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. A: tiempo elución 20 min, B: tiempo elución 6 min . Picos (1) ácido sulfúrico, (4) Benzaldehído, (5) alcohol bencílico, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm ..... 103

**Figura 6.9** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $H_2SO_4$  0,5 M antes de la electrólisis a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (1) ácido sulfúrico y (3) tolueno. Condiciones

cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 104

**Figura 6.10** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M después de ser sometido al proceso de electrólisis (CVR 5mm espesor, flujo solución 1, 55 mL/min, 10 µA/cm<sup>2</sup>). Picos (1) ácido sulfúrico, (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm. .... 105

**Figura 6.11.** Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de benzaldehído. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm. .... 106

**Figura 6.12.** Curva de calibración para el benzaldehído. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones..... 107

**Figura 6.13** Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de ácido benzoico. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 108

**Figura 6.14.** Curva de calibración para el ácido benzoico. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones..... 109

**Figura 6.15.** Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de hidroquinona. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 110

**Figura 6.16.** Curva de calibración para la hidroquinona. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones..... 110

**Figura 6.17** Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de tolueno. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 112

**Figura 6.18.** Curva de calibración para el tolueno. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones..... 112

**Figura 6.19.** Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (A) y de CO<sub>2</sub> puro (B). Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 1,55 mL/min, 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas. Picos (1) dióxido de carbono y (2) vapor de agua. Condiciones cromatográficas: H<sub>2</sub> a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200 µL. Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT..... 114

**Figura 6.20.** Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (línea continua) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (línea punteada). Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 1, 55 mL/min, 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas. Pico (1) dióxido de carbono. Condiciones cromatográficas: H<sub>2</sub> a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200 µL. Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT ..... 115

**Figura 6.21** Cromatogramas de fases gaseosas de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>. Condiciones cromatográficas: H<sub>2</sub> a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200 µL. Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT. .... 116

**Figura 6.22.** Curva de calibración para el dióxido de carbono. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones..... 116

**Figura 6.23.** Cromatograma de solución patrón de tolueno 5mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, densidad de corriente aplicada 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona]. Condiciones cromatográficas: **2mL/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 117

**Figura 6.24** Cromatograma de solución patrón de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (blanco) después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, densidad de corriente aplicada 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: **2mL/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm..... 118

**Figura 6.25.** Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (A: muestra) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (B: blanco) a diferentes flujos de la solución. A: antes de la electrólisis, B) 1,55 ,C) 11 , D) 27 y E) 48 mL/min. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas. Condiciones cromatográficas: H<sub>2</sub> a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200 µL. Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT..... 119

**Figura 6.26** Cromatograma de solución patrón de tolueno 5mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 5 mm espesor, densidad de corriente aplicada 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona]. Condiciones cromatográficas: **2mL/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector λ= 250 nm. .... 122

**Figura 6.27** Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (A: muestra) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (B: blanco) a diferentes flujos de la solución. A: antes de la electrólisis, B) 1,55 , C) 11, D) 27 y E) 48 mL/min. Condiciones de la electrólisis: CVR 5 mm espesor, 10 µA/cm<sup>2</sup>, 2 horas. Condiciones cromatográficas: H<sub>2</sub> a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200 µL. Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT..... 123

**Figura 6.28** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M de la fase líquida (A) y de la fase gaseosa (B) obtenido durante el proceso de electrólisis. Condiciones electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada 3,28 µA/cm<sup>2</sup>, a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 1,55 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2mL/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua



(30/70). Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25  $^{\circ}$ C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm. Condiciones cromatográficas CG:  $H_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu$ L. Temperatura del horno 100  $^{\circ}$ C. Detector DCT..... 126

**Figura 6.29** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $H_2SO_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenida durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada 0,82  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 1,55 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu$ m ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25  $^{\circ}$ C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm. Condiciones cromatográficas CG:  $H_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu$ L. Temperatura del horno 100  $^{\circ}$ C. Detector DCT. .... 127

**Figura 6.30** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $H_2SO_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenida durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada 3,28  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. . Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu$ m ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25  $^{\circ}$ C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm. Condiciones cromatográficas CG:  $H_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu$ L. Temperatura del horno 100  $^{\circ}$ C. Detector DCT..... 131

**Figura 6.31** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $H_2SO_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenido durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada 0,82  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. . Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu$ m ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25  $^{\circ}$ C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm. Condiciones cromatográficas CG:  $H_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu$ L. Temperatura del horno 100  $^{\circ}$ C. Detector DCT..... 132

**Figura 7.1.** Porcentaje de degradación de CVR de diferente espesor en función del flujo de la solución durante 2 horas de electrólisis en  $H_2SO_4$  0,5M a 10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>..... 139

**Figura 8.1.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en tolueno 5mM diluido en  $H_2SO_4$  0,5 M. Flujo de la solución 48 mL/min. Corriente modulada en 5 etapas..... 144

**Figura 8.2** Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $H_2SO_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis en corriente modulada. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu$ m ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25  $^{\circ}$ C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm..... 145

**Figura 8.3.** Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis en corriente modulada de una solución 5 mM de tolueno en  $H_2SO_4$  0,5 M. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min, a diferentes tiempos. Condiciones cromatográficas:  $H_2$  a 40

mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu$ L. Temperatura del horno 100  $^{\circ}$ C. Detector DCT. .... 145

**Figura 9.1.** Respuesta voltametrica electrodo de carbón vitreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,008mM de benzaldehído (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo..... 150

**Figura 9.2.** Respuesta voltametrica electrodo de carbón vitreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,25 mM de ácido benzoico (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo..... 151

**Figura 9.3.** Respuesta voltametrica electrodo de carbón vitreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,1 mM de hidroquinona (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo..... 151

**Figura 9.4.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vitreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en benzaldehído 0,008 mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un flujo de solución de 48 mL/min. Tiempo de electrólisis 120 min. .... 153

**Figura 9.5** Cromatograma de una solución patrón de benzaldehído 0,008 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis a 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25  $^{\circ}\text{C}$ . Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 153

**Figura 9.6** Variación de la concentración de benzaldehído durante el proceso de electrólisis de una solución 0,008 mM de benzaldehído sobre CVR de 3mm espesor a un flujo de solución de 48 mL/min y 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ..... 154

**Figura 9.7.** Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vitreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en ácido benzoico 0,25 mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un flujo de solución de 48 mL/min. Tiempo de electrólisis 120 min. .... 155

**Figura 9.8.** Cromatograma de una solución patrón de ácido benzoico 0,25 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis a 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25  $^{\circ}\text{C}$ . Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm..... 155

**Figura 9.9.** Variación de la concentración de ácido benzoico durante el proceso de electrólisis de una solución 0,25 mM de ácido benzoico sobre CVR de 3mm espesor a un flujo de solución de 48 mL/min y 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ..... 156

**Figura 10.1.** Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vitreo reticulado (CVR) de 3 y 5 mm de espesor en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. A diferentes valores de flujo de la solución para la determinación de corriente límite..... 158

**Figura 10.2.** Respuesta voltamétrica de electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  de diferente concentración disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M . Velocidad de barrido 5 mV/s. A diferentes valores de flujo de la solución para la determinación del coeficiente de transporte de masa..... 161

**Figura 10.3.** Variación de la corriente límite alcanzada en CVR de 3 mm de espesor en función de la concentración de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a diferentes valores de flujo de la solución para la determinación del coeficiente de transporte de masa (km)..... 163

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Pag.
<b>Tabla 3.1.</b> Características principales de los reactivos químicos empleados. ....	33
<b>Tabla 3.2.</b> Composición química del carbón vítreo monolítico y reticulado usado como electrodos de trabajo .....	35
<b>Tabla 3.3</b> Segmentos y dimensiones de la celda de Flujo.....	38
<b>Tabla 3.4.</b> Características y propiedades del carbón vítreo monolítico y reticulado usados como electrodos de trabajo.....	41
<b>Tabla 3.5.</b> Tiempos de residencias alcanzados por la solución electrolítica en el electrodo CVR durante las electrólisis. ....	45
<b>Tabla 3.6.</b> Características del equipo utilizado y condiciones de la elución cromatográfica para la identificación y cuantificación de los productos líquidos.....	46
<b>Tabla 3.7.</b> Características del equipo utilizado y condiciones de la elución cromatográfica para la identificación y cuantificación del CO <sub>2</sub> .....	48
<b>Tabla 3.8</b> Concentraciones de las soluciones de CO <sub>2</sub> obtenidas para la construcción de la curva de calibración.....	49
<b>Tabla 3.9.</b> Programa de pulso aplicado en la electrólisis de corriente modulada.....	53
<b>Tabla 4.1.</b> Cargas de oxidación de Cu y área real efectiva de electrodos de CV monolítico y reticulado.....	75
<b>Tabla 5.1.</b> Corriente de oxidación (mA) alcanzada a diferentes flujos de la solución al potencial de oxidación del tolueno 1,7 V para electrodo CVR de 5 mm espesor, área efectiva 1014,25 cm <sup>2</sup> .....	83
<b>Tabla 6.1</b> A juste lineal de la curva de calibración del benzaldehído.....	107
<b>Tabla 6.2</b> A juste lineal de la curva de calibración del ácido benzoico.....	109
<b>Tabla 6.3</b> A juste lineal de la curva de calibración de la hidroquinona.....	111
<b>Tabla 6.4</b> A juste lineal de la curva de calibración de tolueno .....	113

<b>Tabla 6.5</b> Ajuste lineal de la curva de calibración de dióxido de carbono.....	117
<b>Tabla 6.6</b> Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos después de 2 horas de electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a diferentes flujo de solución, usando CVR de 3 mm de espesor y una densidad de corriente aplicada de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	120
<b>Tabla 6.7</b> Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos después de 2 horas de electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a diferentes flujo de solución, usando CVR de 5 mm de espesor y una densidad de corriente aplicada de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	124
<b>Tabla 6.8</b> Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos durante la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 1,55 mL/min.....	128
<b>Tabla 6.9</b> Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos durante la electrólisis de una solución de tolueno 5 mM en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min.....	133
<b>Tabla 7.1</b> Concentración (mM) de dióxido de carbono obtenida durante la electrólisis de una solución 5 mM en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 1, 55 y 48 mL/min .....	141
<b>Tabla 8.1</b> Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno y de dióxido de carbono, obtenidos durante la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M en corriente modulada, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min. ...	146
<b>Tabla 8.2</b> Comparación de los parámetros de eficiencia y consumo de energía, obtenidos durante la electrólisis a corriente constante y en corriente modulada sobre CVR 3 mm espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min.....	147
<b>Tabla 10.1.</b> Valores de corriente límite alcanzados para CVR de 3 y 5 mm de espesor en una solución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM a los diferentes flujos de solución.....	159
<b>Tabla 10.2.</b> Determinación de los valores de corriente límite alcanzados para CVR de 3 mm de espesor en soluciones de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ de diferentes concentración y velocidad de flujo de la solución.....	162
<b>Tabla 10.3.</b> Valores de densidad de corriente límite alcanzados para CVR de 3 mm de espesor en soluciones de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ de diferentes concentración y velocidad de flujo de la solución.....	162
<b>Tabla 10.4.</b> Parámetros del ajuste lineal, pendientes de las rectas y coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) obtenidos al graficar la corriente límite alcanzada en CVR de 3 mm de espesor versus la concentración de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ a diferentes velocidad de flujo de la solución.....	164

## Capítulo I. Introducción

### 1.1 Oxidación electroquímica de tolueno.

La creciente proliferación de procesos de contaminación y deterioro ambiental exigen a la ciencia, hoy más que nunca, una acción rápida y enérgica para preservar los ya agotados recursos naturales básicos. En la última década, se han dedicado grandes esfuerzos y recursos importantes a las tareas de investigación y desarrollo de métodos para el manejo y tratamiento de residuos químicos peligrosos. Uno de estos casos concierne específicamente a los residuos orgánicos, los cuales inciden negativamente y de manera significativa a nivel de aire, suelo y agua. De los compuestos orgánicos tóxicos que mayor atención han recibido para su tratamiento, conversión y/o destrucción, destacan los plaguicidas y los bifenilos policlorados. Sin embargo, compuestos más ligeros como el *tolueno* y benceno han entrado ya en programas de regulación [1].

Entre los diversos métodos reportados para el tratamiento y control de contaminantes en aguas residuales industriales, destacan los métodos electroquímicos. Estos métodos presentan una alternativa en aquellos casos donde los métodos tradicionales no son lo suficientemente eficientes para alcanzar los límites de concentración impuestos por la legislación ambiental o cuando estos son más convenientes económicamente [2].

Uno de los métodos electroquímicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales es la electrooxidación, en esta área los trabajos se han focalizado al estudio de la eficiencia de oxidación de varios contaminantes sobre diferentes electrodos, mejora de la actividad electrocatalítica y la estabilidad electroquímica del material electródico, investigar los factores que afectan la eficiencia del proceso y la exploración de los mecanismos cinéticos de la degradación de dichos contaminantes [3].

En lo que respecta a la oxidación electroquímica del tolueno, es un área de sumo interés debido a la gran aplicación industrial de sus productos de oxidación y al impacto que genere este, cuando está presente en las descargas de los efluentes industriales de las aguas residuales. Así que entender como ocurre dicha reacción y como a nivel de procesos de

tratamiento se puede mejorar su degradación, representa un avance importante en el desarrollo de las tecnologías verdes para el tratamiento de efluentes.

Los estudios más importantes desarrollados en la oxidación electroquímica del tolueno incluyen la evaluación de: diferentes materiales electródicos, medios electrolíticos, productos generados, eficiencia faradaica y la determinación de los mecanismos de degradación.

La oxidación electroquímica de tolueno sobre platino policristalino en acetonitrilo produce una película polimérica que desactiva la superficie del electrodo [4]. Sobre óxidos de estaño en ácido sulfúrico acuoso produce dióxido de carbono con bajos rendimientos debido a la baja solubilidad del tolueno en este medio, la reacción del compuesto orgánico ocurre por medio de especies oxigenadas (radicales hidroxilo ó peróxidos) [5].

J.S Clarke y colaboradores [6] evaluaron la oxidación electroquímica de tolueno sobre óxido de plomo en medio acuoso encontrando como productos de la oxidación benzoquinona, ácido maléico y dióxido de carbono, la eficiencia faradaica reportada por estos autores es cercana al 100%. Posteriormente, S.E. Treimer y colaboradores [7] utilizó el óxido de plomo dopado con hierro obteniendo ácido benzoico como producto principal. Pero el principal inconveniente en estos sistemas es que, en algunos casos, los productos o los subproductos de reacción formados entre la combinación del hidrocarburo aromático (tolueno) y estos materiales son mucho más tóxicos que la molécula original.

La evaluación del mecanismo de reacción de la oxidación electroquímica del tolueno sobre electrodos de grafito y carbón vítreo en metanol fue llevada a cabo por Wendt y Bitterlich [8], encontrando que la desprotonación del radical catión del tolueno ocurre por catálisis heterogénea ( $\text{ArCH}_3^{+\bullet} \rightarrow \text{ArCH}_2^{\bullet} + \text{H}^+$ ) para luego ocurrir la reacción de adición. El principal producto reportado por estos autores es el benzaldehído.

La oxidación electroquímica indirecta del tolueno por radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  producidos a través de mediadores (sales de cobre y vanadio saturadas de oxígeno) en la reacción catódica sobre

platino, produce principalmente benzaldehído. El proceso ocurre con una eficiencia en corriente entre 20 y 100 % para los diferentes mediadores y condiciones [9]. Cuando se utilizan sales de cerio sobre cátodos de cobre y ánodos de titanio los productos formados son benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico y cuya eficiencia en corriente varía entre 15 y 90 % [10]. En estos procesos la concentración y el tipo de electrolito soporte inciden sobre la formación de los productos de oxidación.

Por otro lado Montilla [11] evaluó la oxidación electroquímica del tolueno sobre platino, grafito y  $\text{Ti/SnO}_2$  en disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reportando la producción de alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico con valores de eficiencia en corriente global de 52, 49 y 56 % para el platino, grafito y  $\text{Ti/SnO}_2$  respectivamente.

Sobre carbón vítreo en medio acuoso-orgánico D'Elia y Ortiz [12] reportan la formación de dióxido de carbono y especies oxigenadas de tolueno (ácido benzoico y benzaldehído) indicando que la oxidación de tolueno a dióxido de carbono ocurre por la electrooxidación de las especies oxigenadas de tolueno y no por la transformación directa del tolueno a  $\text{CO}_2$  y que el rendimiento de la reacción a  $\text{CO}_2$  va desde 11,2 – 62,9 % para diferentes potenciales de oxidación evaluados. Otra conclusión importante de este trabajo es que la presencia de pequeñas cantidades de agua en el solvente orgánico causa un desplazamiento catódico en el potencial de pico de oxidación, favoreciendo de esta manera la reacción de electrooxidación.

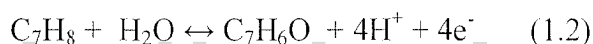
Como lo señala Lund y Hammerich [13] varios factores influyen sobre el camino por el cual la reacción de electrooxidación del tolueno se lleva a cabo. En medio orgánico se produce como principal producto una película polimérica, indicando que la reacción de polimerización predomina en este medio. En medios acuosos la formación de compuestos oxigenados de tolueno (benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico) y dióxido de carbono constituyen los principales productos, por lo que generan incluyen reacciones con especies oxigenadas reactivas como  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2$ , otro factor importante en este medio es que se obtienen menores potenciales de oxidación, por consiguiente reducen el consumo de energía durante la electrólisis.



## 1.2 Mecanismos de la oxidación electroquímica directa de hidrocarburos.

En los últimos años la transformación electroquímica de moléculas orgánicas ha sido orientada en el estudio de la producción de derivados de hidrocarburos funcionalizados de interés industrial, para el caso de la oxidación electroquímica del tolueno los reactivos oxidantes atacan preferiblemente al grupo metilo produciendo benzaldehído y ácido benzoico. Este último tiene muchas aplicaciones inmediatas directas o indirectas: producción de nylon, recubrimiento de superficies, productos farmacéuticos, perfumes, conservantes de alimentos, tintes, entre otros [14].

Las reacciones de oxidación electroquímica de tolueno en medio acuoso hacia la formación de ácido benzoico (ecuación 1.1) y benzaldehído (ecuación 1.2) son las siguientes:



La reactividad de la molécula está muy relacionada con sus características electrónicas y estructurales [15,16]; por esta razón dependiendo del tipo de compuesto la reacción puede tomar cursos diferentes. Adicionalmente otros factores influyen sobre el camino por el cual la reacción se lleva a cabo: naturaleza del solvente, temperatura, material electrodico, entre otros [13]. La electrooxidación de un hidrocarburo no funcionalizado insaturado ó aromático genera una carga positiva, que puede ser estabilizada por resonancia de los electrones de la nube  $\pi$  ( $\pi$ ). Contrariamente, cuando un hidrocarburo saturado es oxidado el carbocatión generado solo podrá ser estabilizado por el efecto inductivo de los posibles grupos alquílicos que sustituyan la cadena carbonada.

Cuando un hidrocarburo (R) es oxidado, en otras palabras, cuando pierde uno ó más electrones, varias reacciones pueden ocurrir (figura 1.1). Las diferencias de estructuras moleculares y electrónicas de los compuestos orgánicos influyen su comportamiento electroquímico; por esto los compuestos orgánicos insaturados son más fácilmente

oxidados que los saturados, según los reflejan los valores del potencial de oxidación [17,18].

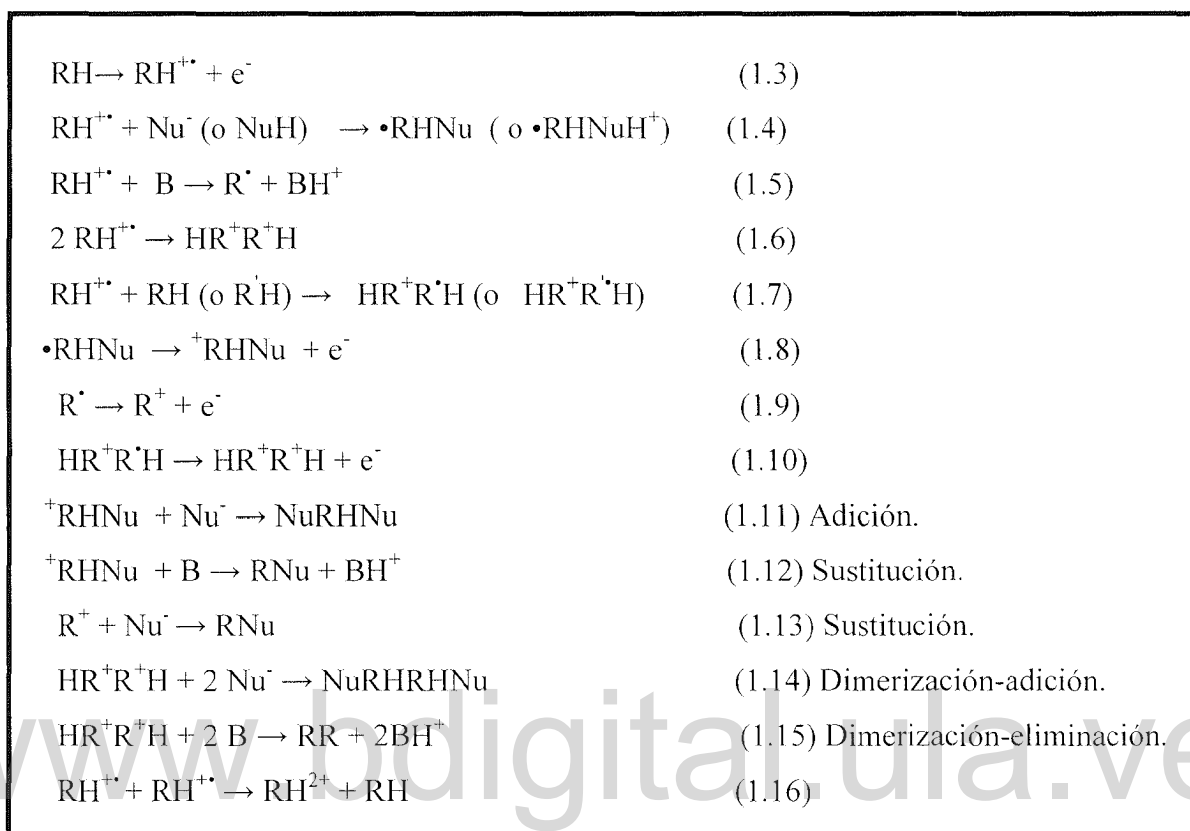


Figura 1.1 Posibles reacciones de oxidación directa para un hidrocarburo (R) [13].

Las reacciones de oxidación directa de los hidrocarburos son aquellas en la cual el intercambio de electrones ocurre entre el electrodo y la molécula a oxidar. Inicialmente, ocurre la formación de un radical catión ( $R-H^{+\bullet}$ ) que constituyen la principal especie intermedia para la oxidación de la mayor parte de las sustancias orgánicas, esto ocurre frecuentemente en los compuestos insaturados (caso aromáticos) e implica la remoción de un electrón de un enlace del orbital pi ( $\pi$ ) [13].

El radical catión ( $R-H^{+\bullet}$ ) inicialmente formado (Ecuación 1.3, figura 1.1) es una especie altamente reactiva y su formación es seguida por una reacción rápida en solución que puede incluir un ataque nucleofílico ( $Nu^-$  ó  $NuH$ ) o el de una base (B), resultando en la formación de sus correspondientes productos de adición ( $\bullet RHNu$ ) o en productos de

eliminación ( $R^{\bullet}$ ) como se muestra en la ecuación (1.4) y (1.5) de la figura 1.1, respectivamente.

La reacción 1.4 ocurre siempre que este presente el nucleófilo adecuado, mientras que la reacción 1.5 es la reacción típica de la oxidación de hidrocarburos aromáticos alquílicos sustituidos (caso del tolueno) ya que estos tienen un átomo de hidrógeno menos en la posición alfa ( $\alpha$ ). Otras reacciones comunes son la dimerización (ecuación 1.6) y la combinación de un radical catión ( $R-H^{+\bullet}$ ) y la molécula del hidrocarburo de partida ( $R-H$ ) ó diferente ( $R'-H$ ), ecuación 1.7.

Los radicales  $\bullet RHNu$ ,  $R^{\bullet}$  y  $HR^+R'H$  son por lo general más fácilmente oxidados que el hidrocarburo de partida ( $R-H$ ), esto hace posible la transferencia de un segundo electrón, sobre la superficie electródica (ecuaciones 1.8, 1.9 y 1.10), mecanismo EQE, esta reacción va a depender de que tan cerca del electrodo se formen los radicales y esto está directamente relacionado con la velocidad de las reacciones químicas de las ecuaciones 1.4, 1.5 y 1.7. El conocimiento de estas diferencias de transferencia electrónica es importante cuando los estudios voltamétricos son usados para análisis cinéticos y mecanísticos.

Los cationes  $HR^+R'H$ ,  $\bullet RHNu$  y  $^+RHNu$  son fácilmente convertidos a productos neutros por reacción con el nucleófilo ( $Nu^-$ ) o con la base ( $B$ ) como se muestran en las ecuaciones 1.11, 1.12, 1.13, 1.14 y 1.15 de la figura 1.1. En algunos casos los mecanismos de reacción incluyen la desprotonación del radical catión ( $R-H^{+\bullet}$ ) ecuación 1.16 de la figura 1.1, resultando en la formación del dicatión ( $RH^{2+}$ ) el cual reacciona rápidamente para formar productos.

### 1.3 Sistemas de oxidación en flujo en electrodos porosos.

Uno de los factores limitantes para el empleo de los procesos electroquímicos es la baja eficiencia espacio-tiempo de las celdas electrolíticas convencionales (con electrodos bidimensionales). Esta eficiencia se entiende como la masa de producto por unidad de

tiempo el cual puede ser obtenido en una celda unitaria de volumen (V) cuyas unidades vendrán expresadas en  $\text{g/m}^3 \text{ h}$  [19].

Cuando se quiere aumentar la eficiencia espacio - tiempo de los procesos se utilizan electrodos tridimensionales y sistemas en flujo con diferentes tipos de celdas y configuraciones. Entre el tipo de celdas en flujo más utilizadas se encuentran (figura 1.2) [20]:

- Celda de flujo pistón.
- Celda de láminas paralelas.
- Celdas de cilindros concéntricos.

Uno de los tipos de celdas más utilizados por su simplicidad de diseño y fácil construcción es el de flujo pistón (figura 1.2 A), este tipo de celda es la utilizada en el desarrollo de esta investigación con electrodos porosos (CVR).

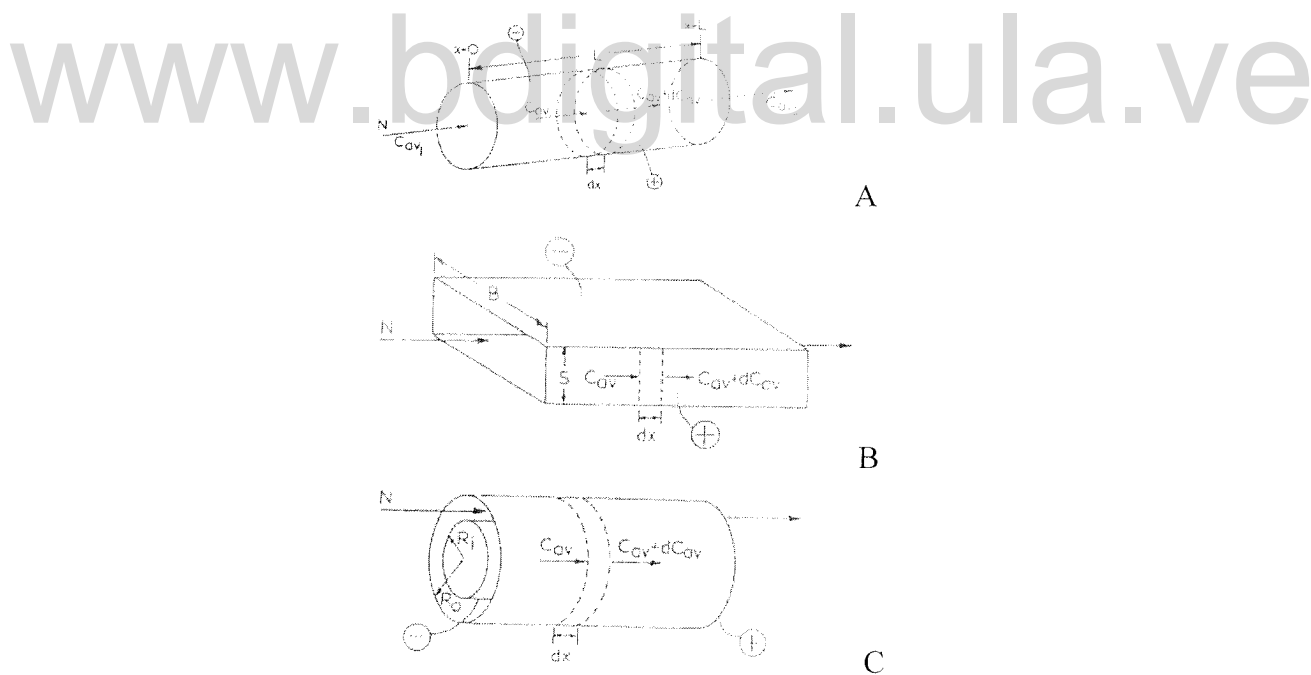


Figura 1.2. Tipos de celdas usadas en sistemas en flujo. A: de flujo pistón, B: de laminas paralelas, C: de cilindros concéntricos. Las variables indicadas en la figura son algunos parámetros de diseño.

Cuando la electrólisis se lleva a cabo en este tipo de celdas (de flujo pistón) usando electrodos porosos, la variación de la concentración de la especie electroactiva a través de la celda y la corriente necesaria durante el proceso varía en forma exponencial según las siguientes ecuaciones [20]:

$$C_{av}(x) = C_{avl} \exp [(-A_s k_{avx}(x)/U_{av})] \quad (1.17)$$

$$i_s(x) = U_{av} zF C_{avl} \{1 - \exp [-A_s k_{av}(x)/U_{av}]\} \quad (1.18)$$

Las variables importantes en estos sistemas son:  $A_s$  es el área del electrodo por unidad de volumen de electrodo (propio de los electrodos porosos),  $k_{av}$  es el coeficiente de transferencia de masa promedio,  $U_{av}$  es la velocidad lineal promedio de la solución y  $C_{avl}$  es la concentración inicial de la especie electroactiva.

La caída de potencial de la solución a través del electrodo poroso viene dada por la ecuación (1.19):

$$\Delta\phi_s(0,L) = [(U_{av} zF C_{avl})/\kappa] \{L + [(C_{avl} U_{av})/(k_{av} A_s)] [\exp (-A_s k_{av}(L)/U_{av}) - 1]\} \quad (1.19)$$

En esta ecuación  $L$  es la longitud del electrodo poroso y  $\kappa$  es la conductividad eléctrica específica de la solución.

Cuando se utilizan electrodos con alta conductividad eléctrica, las variaciones de potencial a través del electrodo poroso son sólo debidas prácticamente a la caída óhmica de la solución que llena el volumen electródico. Esta caída óhmica no debe ser mayor que el rango de potencial en la cual la reacción se produce con una buena eficiencia faradaica y densidad de corriente relativamente alta. La ecuación 1.19, permite estimar la máxima longitud del electrodo: que será aquel valor de  $L$  que produzca un  $\Delta\phi_s$  con el rango de potencial indicado anteriormente [19].

La ecuación (1.19) toma más importancia cuando el electrodo de trabajo es el CVR ya que la oxidación del mismo produce bajos rendimientos durante la electrólisis.

La oxidación del CVR produce una pérdida de material del puntal del electrodo que en última instancia, debilita la estructura del electrodo causando desmoronamiento. Esta pérdida de material también aumenta la resistencia del electrodo por descenso del área transversal del puntal que a su vez disminuye la uniformidad de la distribución potencial del electrodo [16].

Existen diferentes trabajos sobre oxidación de contaminantes orgánicos en sistemas en flujos, utilizando diferentes celdas y configuraciones y evaluando el efecto de diferentes variables. Uno de estos trabajos fue el realizado por Gattrel y Kirk [21], quienes evaluaron el efecto del potencial sobre la reacción de oxidación del fenol sobre CVR en una celda de flujo rasante (by-flow) de doble compartimiento, encontrando que el paso limitante de la electrooxidación de fenol no es electroquímico, además la concentración de fenol disminuye de manera exponencial durante las primeras 2 horas para luego ir alcanzando un valor casi constante. Esto se debe a la posible formación de productos poliméricos durante este periodo que pasiva la superficie electródica. La disminución de la concentración se ubica entre 50 y 60% teniendo el mayor valor a un potencial de 1,7 V (donde el CVR no sufre procesos de oxidación).

Por otra parte, Polcaro y colaboradores [22] evaluaron el efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre el coeficiente de transporte de masa y la remoción de clorofenol utilizando ánodos de carbón con una celda de lecho fijo de dos compartimientos, en sus resultados reportan que un aumento de 5 veces la velocidad de flujo de la solución duplica el valor del coeficiente de transporte de masa y que la remoción de clorofenol durante 200 min de electrólisis a una velocidad de la solución de 0,5 cm/s alcanza valores entre 95 - 99 %.

La oxidación electroquímica de 2-naftol fue llevada a cabo por Panizza y colaboradores [23] sobre electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en una celda de láminas paralelas de un solo compartimiento, el efecto de la densidad de corriente fue evaluado sobre la eficiencia faradaica alcanzada durante la electrólisis, cuando la densidad de corriente aplicada es menor a la densidad de corriente límite la eficiencia faradaica se

mantiene cerca del 100%, por el contrario si la densidad de corriente aplicada es mayor, la eficiencia faradaica disminuye exponencialmente conforme transcurre la electrólisis.

Este mismo sistema fue utilizado tanto para la oxidación electroquímica de ácidos carboxílicos obteniendo eficiencias en corriente promedio de 0,9 para el ácido acético y el ácido fórmico y de 0,7 para el ácido oxálico [24], como para la oxidación electroquímica de fenol, en el cual dependiendo del valor de la corriente aplicada es posible obtener combustión completa de fenol a  $\text{CO}_2$  o la oxidación parcial de fenol a otros compuestos aromáticos (benzoquinonas, hidroquinonas y catecol). A  $5 \text{ mA/cm}^2$  el porcentaje de productos aromáticos se ubica sobre el 80%, el  $\text{CO}_2$  en 10% y a  $60 \text{ mA/cm}^2$  el porcentaje de  $\text{CO}_2$  es de un 90 % y el de aromáticos 5% [25].

Para obtener altas velocidades de oxidación y eficiencia en corriente con bajo consumo de energía en sistemas de oxidación en flujo de contaminantes orgánicos Panizza y colaboradores [26] recomiendan realizar la electrólisis con múltiples pasos de corriente, en donde la corriente sea ajustada constantemente cerca del valor de corriente límite.

#### **1.4 Objetivos General y específicos.**

##### **1.4.1 Objetivo General.**

Estudiar la electrooxidación de tolueno a temperatura ambiente sobre diversos materiales de carbón (vítreo monolítico, grafito, pasta de carbón modificada) y vítreo reticulado en condiciones de flujo en medio acuoso-ácido empleando técnicas electroquímicas y cromatográficas.

##### **1.4.2 Objetivos Específicos.**

- Estudiar la oxidación electroquímica de tolueno sobre diversos materiales de carbón: vítreo monolítico y reticulado, grafito y pasta de carbón modificada, en medio acuoso-ácido.

- Evaluar el efecto del pH en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico en medio acuoso.
- Comparar el efecto catalítico en la electrooxidación de tolueno entre electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado (determinar el área efectiva de los electrodos).
- Evaluar el efecto de la densidad de corriente aplicada, la velocidad de flujo de la solución y el espesor del electrodo en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado.
- Identificar y cuantificar los productos de la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo utilizando cromatografía gases (CG) y Cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).
- Determinar la eficiencia en corriente, el consumo de energía específico, la eficiencia espacio-tiempo y el coeficiente de transporte de masa ( $k_m$ ) obtenido durante la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo.
- Determinar el porcentaje de degradación del electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo.



## 1.5 Referencias

- [1]. M. A. Quiroz y G. Gójon. Electrooxidación: Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. ALEPHZero 3 (1996) 1-3.
- [2]. M. De Francesco and P. Costamagna. On the desing of electrochemical reactor for the treatmen of polluted water. Journal of Cleaner Production. 12(2004) 159-163.
- [3]. G. Chen. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. Separation Purification Technology 38 (2004) 11-41.
- [4]. D.B. Clark and D.pletcher. Journal Electroanalytical Chemistry 36 (1972)137-145.
- [5] D.E. Couch. The electrolysis of formamides, acetamides and propionamides Electrochimica Acta, 9 (1964)327-335.
- [6] J.S.Clarke, R.E Ehigamusoe and A.T Kuhn. The anodic oxidation of benzene, toluene and anisole. Journal Electroanalitical Chemistry and interfacial electrochemistry 70 (1976)333-347.
- [7]. S.E Treimer, J Feng, M.D. Scholten. Comparison of Voltammetric Responses of Toluene and Xylenes at Iron(III)-Doped, Bismuth(V)-Doped, and Undoped  $\beta$ -Lead Dioxide Film Electrodes in 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Journal Electrochemical Society 148-12 (2001)E 459-463.
- [8]. H. Wendt y S Biterlich. Anodic synthesis of benzaldehydes- Voltammetry of the anodic oxidation of toluenes in non-aqueous solutions. Electrochimica Acta ,37 (1992)1951-1958.
- [9].R Tomat and A.Rigo. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals. Journal of Applied Electrochemistry 14 (1984) 1-8
- [10]. K. Kramer and P. Robertson. Indirect electrolytic of some aromatic derivaties. Journal of Applied Electrochemistry 10 (1980) 29-36.
- [11] F. Montilla. Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. España 2003. Pag 1- 441.

[12]. L. F.D'Elia, R. Ortiz .Electrochemical oxidation of toluene on glassy carbon in organic-aqueous acid solution. Journal Electrochemical Society 153 (2006) D187-D192.

[13]. H. Lund and O. Hammerich, Organic Electrochemistry.Fourth edition, Marcel Dekker inc , New York 2001.

[14]. L. F.D'Elia. Estudio de la actividad de dióxido de titanio, óxido de cerio, pentóxido de vanadio y carbón vítreo para la electrooxidación de tolueno. Tesis doctoral. Universidad de los Andes .Venezuela 2004. Pag 1-92.

[15].S.H.Pine, Organic Chemistry, fifth edition, McGraw Hill. New York,1987.

[16].J. March, Advance Organic Chemistry: reaction, Mechanics and Structure, McGraw Hill . New York, 1968.

[17] A. T. Kuhn and G. Sunderlad. Behaviour of simple aliphatic hydrocarbons in the region of high positive potential. Electrochimica Acta 18 (1973)119-123.

[18] W.C. Neikam, G.R. Dimeler and M.M. Desmond. A Correlation of Electrochemical Oxidation Potential of Organic Compounds with Photoionization Potential. Journal Electrochemical Society 111(1964)1190-1192.

[19] A. Tentorio and U. Casolo . Characterization of reticulate, three — dimensional electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 8 (1978) 195-205.

[20]. D. J. Pickett. Electrochemical Reactor Desing. Second edition, Elsevier Scientific Publishing Company , Amsterdam 1979.

[21]. M. Gattrell y W. Kirk. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 68 (1990) 997-1003.

[22]. A. M Polcaro, S. palmas, F.Renoldi y M. Mascia. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. Electrochimica Acta 46 (2000) 389-394.

[23] M. Panizza, P.A Michaud, G. Girisola y Ch. Comninellis.Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 507 (2001) 206-214.

[24] D. Gardini, E. Mahe, P.A Michaud, W Haenni, A. Perret and Ch. Comninellis. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 30 (2000) 1345-1350

[25] J.Iniesta, P.A Michaud, M. Panizza, G. Girisola , A Aldaz and Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta 46 (2001) 3573-3578.

[26]. M. Panizza, Agnieszka Kapalka and Ch. Comninellis. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. Electrochimica Acta 53 (2008) 2289-2295.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo II. Técnicas Instrumentales

### 2.1 Voltametría de barrido lineal y cíclica.

La voltametría cíclica es una de las técnicas de mayor utilidad en la electroquímica por su aplicabilidad en los estudios iniciales de sistemas desconocidos. Fundamentalmente, el potencial se varía entre un rango donde ocurre la reacción electródica de interés, para luego regresar al potencial inicial. En el caso de que el barrido de potencial sólo se haga en un sentido la técnica recibe el nombre de *voltametría de barrido lineal*.

La respuesta instrumental obtenida por estas técnicas de barrido es un gráfico de densidad de corriente ( $j$ ) o corriente ( $i$ ) en función del potencial aplicado ( $E$ ), y las características de la respuesta dependerá de cada sistema en específico. Comúnmente dicha respuesta muestra la aparición o desaparición de picos a medida que el límite de potencial o la velocidad de barrido cambia, proporcionando ideas mecanísticas muy generalizada sobre el sistema: estabilidad de productos, generación de intermediarios electroquímicamente activos entre otros [1,2].

De igual manera, la dependencia de la intensidad de los picos con la velocidad de barrido de potencial genera información relacionada con la naturaleza del proceso electroquímico pudiéndose identificar los roles de los procesos de adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas en la reacción electródica global [3,4].

Consideremos, por simplicidad, la respuesta  $J$  Vs  $E$  de la figura 2.1 para una reacción electroquímica reversible (ecuación 2.1), mayor detalle del tratamiento de complicaciones a este tipo de reacción es discutido en libros de electroquímica fundamental [5,6].



Para tal sistema y aplicando un programa de potencial cíclico, se debe observar la aparición de un pico de oxidación en el barrido directo y su contraparte de reducción en su barrido inverso [6]. Si se aplica una velocidad de barrido de potencial muy baja la curva  $J$ - $E$  adoptará una forma sigmoideal propia de estados estacionarios. Sin embargo, a medida que

la velocidad de barrido se incrementa se observa la aparición de un pico cuya intensidad también aumenta; lo cual es perfectamente explicado considerando los perfiles de concentración para la especie O como función del potencial aplicado.

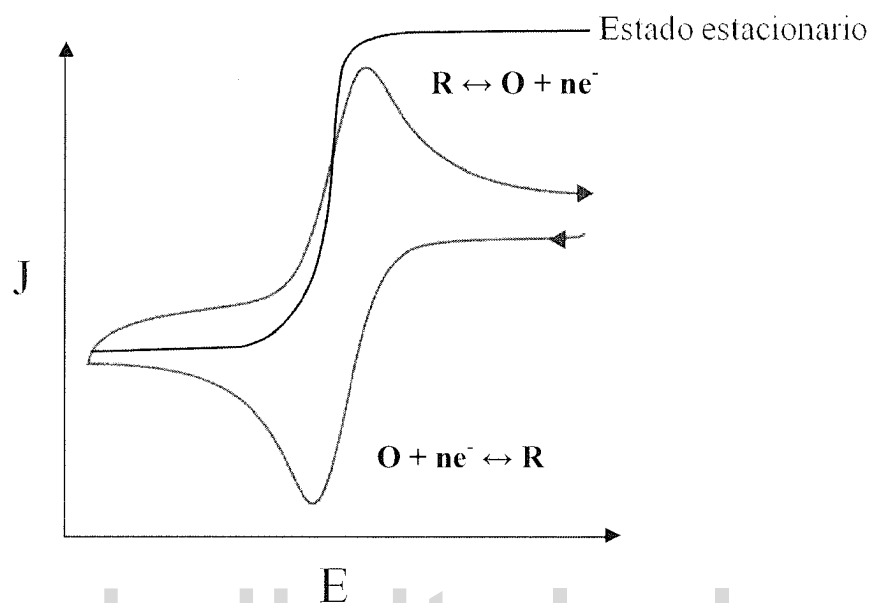


Figura 2.1 Curva densidad de corriente (J) versus Potencial (E) obtenida durante una voltametría cíclica para una reacción reversible y su forma en estado estacionario.

Para determinar la forma exacta del voltagrama cíclico del sistema en cuestión es necesario resolver la ecuación de la segunda ley de Fick [7], considerando las condiciones iniciales y de frontera [6]. La solución de esta ecuación no resulta fácil, sin embargo para un sistema en donde predomina la difusión planar se obtiene la ecuación de Randles-Sevcik a 25°C:

$$J_p = - (2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

En la ecuación 2.2  $J_p$  es la densidad de corriente de pico ( $A/cm^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $cm^2/s$ ),  $v$  es la velocidad de barrido ( $V/s$ ) y  $C_o^\infty$  es la concentración de la especie O en el seno de la solución ( $mol/cm^3$ ). De la ecuación se aprecia que la densidad de corriente de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y del coeficiente de difusión, características por las

cuales la técnica encuentra aplicabilidad en la determinación analítica de especies electroactivas [8].

## **2.2 Técnicas transitorias o de pulso.**

Existen procesos electródicos para los cuales la velocidad de transferencia electrónica es bastante grande comparados con la velocidad de transporte de masa en el estado estacionario. Durante cualquier experimento en estado estacionario el equilibrio se mantiene en las proximidades del electrodo, lo cual hace imposible obtener información mecanística y cinética de la reacción de interés.

Para la mayoría de los procesos sólo es posible determinar parámetros cinéticos si el equilibrio es perturbado incrementando la velocidad de transporte de masa. En tales condiciones el sistema es forzado a una región mixta donde ambas velocidades son comparables; básicamente existen tres diferentes maneras de alcanzar este estado: empleando métodos hidrodinámicos, técnicas transitorias y microelectrodos.

En general, las técnicas transitorias involucran la aplicación de una perturbación, bien sea de potencial o corriente, en el tiempo al sistema para luego monitorear su evolución al estado estacionario. Según el tipo de perturbación aplicada podemos clasificar las técnicas transitorias en: cronoamperometría, cronopotenciometría y cronocoulombimetría.

### **2.2.1 Cronoamperometría.**

La perturbación aplicada en este método consiste en pulsos o escaleras de potencial, donde se estudian los cambios de corriente en función del tiempo. La relación matemática  $i-t$  para una reacción de reducción controlada por difusión sobre un electrodo planar puede ser deducida tomando en cuenta la segunda ley de Fick y ciertas condiciones de borde [5]. Dicha relación es conocida como la *ecuación de Cottrell* (ecuación 2.3), a partir de la cual se puede fácilmente apreciar que existe una relación lineal  $i-t^{1/2}$ . Así mismo, empleando esta ecuación se pueden determinar ciertos parámetros de interés: área del electrodo de

trabajo, coeficiente de difusión de la especie y el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

$$i_d = n F A C_o^{\infty} D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (2.3)$$

En resumen, la exactitud de los valores calculados empleando la ecuación 2.3 y por ende su aplicabilidad depende principalmente de tres factores: (1) la difusión debe ser el único mecanismo de transporte de masa, por esta razón la celda debe estar termostatzada (a temperatura controlada) y la solución en estudio contener un exceso de electrolito soporte, (2) el potencial del electrodo debe ser llevado desde un valor donde la corriente sea igual a cero hasta otro donde la reacción electródica sea controlada por difusión y (3) el tiempo de duración del pulso debe seleccionarse de manera tal que no haya interferencia de la carga de la doble capa o la convección natural ( $1 \text{ ms} < t < 10\text{s}$ ) [9].

### 2.2.2 Cronopotenciometría.

La técnica se fundamenta en la aplicación de uno o varios pulsos de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, mientras se mide la variación del potencial del electrodo de trabajo respecto a una referencia.

Cuando un sistema se perturba con una corriente anódica, rápidamente el potencial se desplaza en sentido positivo debido al proceso de carga de la doble capa; este desplazamiento continúa hasta que el potencial alcanzado provoca la oxidación de la especie electroactiva (A). Eventualmente la concentración de A en las cercanías del electrodo será reducida hasta cero y la difusión de las especies a la superficie no es lo suficientemente rápida para reponer la concentración de la especie. En este punto, el cual tiene un tiempo asociado (tiempo de transición), una gran parte de la corriente nuevamente carga la doble capa y el potencial cambia rápidamente a un valor al cual otra reacción de oxidación podría tener lugar. Este tiempo de transición ( $\tau$ ) esta íntimamente relacionado con los parámetros cinéticos de la reacción electródica, por eso la gran aplicabilidad de esta técnica [10].

### **2.3 Electrólisis másica.**

Los métodos descritos en la sección 2.2.1 y 2.2.2 generalmente emplean condiciones particulares como una relación área del electrodo (A) volumen de solución (V) baja. Esto permite realizar los experimentos por largos periodos de tiempo sin cambios apreciables en la concentración de los reactantes y productos en el seno de la solución [5].

Existen circunstancias en las cuales se desea alterar apreciablemente la concentración en el seno de la solución durante la electrólisis; estas incluyen medidas analíticas, técnicas de remoción y separación de componentes y métodos de electrosíntesis. La electrólisis másica o exhaustiva se caracteriza por tener una gran relación (A/V) y condiciones eficientes de transferencia de masa. Así la especie electroactiva puede ser completamente electrolizada en tiempos que se ubican por el orden de los minutos ó las horas, consumiendo una gran cantidad de corriente.

#### **2.3.1 Clasificación de la electrólisis másica.**

Los métodos pueden ser clasificados de acuerdo al parámetro controlado en: electrólisis a potencial controlado o potencioestática y electrólisis a corriente controlada o galvanostática.

##### **2.3.1.1 Electrólisis potencioestática.**

En esta técnica el potencial del electrodo de trabajo es mantenido constante con respecto a un electrodo de referencia. En muchos casos este potencial controla el grado de terminación del proceso electrolítico. Aunque esta técnica es la más atractiva para electrólisis másica requiere el uso de un potencioestado con una gran capacidad de salida de corriente y potencial y un electrodo de referencia estable, cuidadosamente colocada para minimizar los efectos de resistencia.



### **2.3.1.2 Electrólisis Galvanostática.**

En esta técnica la corriente que pasa a través de la celda se mantiene constante (o algunas veces es programada para cambiar en el tiempo). La instrumentación usada en esta técnica es más simple que la requerida en la electrólisis potencioestática. Es una técnica muy utilizada en electrosíntesis ya que esta busca garantizar que el potencial del electrodo no se mueva a una región donde puedan ocurrir reacciones indeseadas.

### **2.3.2. Electrólisis en flujo.**

Un método alternativo de la electrólisis másica consiste en hacer fluir continuamente la solución a electrolizar a través de un electrodo de trabajo poroso de gran área superficial. Este método puede producir altas eficiencias y rápidas conversiones y son especialmente convenientes en aquellos sistemas donde la cantidad de solución a tratar es elevada.

Las celdas de electrólisis de flujo de un solo compartimiento requieren que el contraelectrodo sea intercalado con el electrodo de referencia y aislado de este por una simple separación. Las celdas de doble compartimiento requieren estructuras más complejas (separadores como vidrios porosos, cerámicas o membranas de intercambio iónico) cuidadosamente colocadas para minimizar la caída IR. Estas celdas son diseñadas para alcanzar altas conversiones con una mínima longitud del electrodo y máximas velocidades de flujo.

## **2.4 Técnicas cromatográficas.**

La cromatografía puede definirse como una técnica que separa una mezcla de solutos basada en la velocidad de desplazamiento diferencial de los mismos que se establece al ser arrastrados por una fase móvil (líquida o gaseosa) a través de un lecho cromatográfico que contiene la fase estacionaria, la cual puede ser líquida o sólida [11].

### 2.4.1 Clasificación de la cromatografía.

Para clasificar globalmente los procesos cromatográficos es necesario atender a dos criterios básicos: (a) Fundamento del proceso cromatográfico, lo que conduce a los tipos de cromatografía, y (b) forma de realizar el proceso cromatográfico, es decir, lo que constituye las distintas técnicas cromatográficas. En este trabajo solo haremos mención a los fundamentos y técnicas cromatográficas desarrolladas en esta investigación.

Según la naturaleza de la fase estacionaria (si es un sólido) cabe destacar la *cromatografía de adsorción*: el sólido adsorbe al componente que inicialmente estaba en la fase móvil (líquida o gaseosa), las fuerzas que predominan en este tipo de proceso son del tipo Van der Waals.

Según la naturaleza de la fase móvil, la técnica cromatográfica correspondiente recibe el nombre de dicha fase. Si es un líquido, recibe el nombre de *cromatografía líquida* y si la fase estacionaria es sólida, recibe el nombre de *cromatografía líquido-sólido* (CLS). Si es un gas, recibe el nombre de *cromatografía de gases* y si la fase estacionaria es sólida, recibe el nombre de *cromatografía gas-sólido* (CGS).

Según la forma de llevar a cabo la separación cromatográfica, es decir, según el dispositivo utilizado para conseguir el contacto entre la fase móvil y la estacionaria, se encuentra la *cromatografía en columna*, en la cual se utiliza un tubo cilíndrico en cuyo interior se coloca la fase estacionaria y a su través se hace pasar la fase móvil. El flujo de la fase móvil (líquido o gas) a través de la fase estacionaria se consigue por presión, capilaridad o gravedad.

Los diferentes tipos de desarrollos cromatográficos utilizados para realizar la separación de los solutos de una mezcla se basan en los distintos valores de las relaciones de distribución. Para un soluto A, la relación de distribución se define como la relación de concentración del mismo en la fase estacionaria y la móvil, una vez alcanzado el equilibrio:  $D = [A]_{\text{est}} / [A]_{\text{m}}$ .

El desarrollo por elución consiste en introducir la muestra en una pequeña porción de disolvente por la parte superior de la columna (figura 2.2). Seguidamente se adiciona la fase móvil de forma continua, arrastrándose así los componentes de una muestra, los cuales se distribuyen según los valores de sus coeficientes de distribución. El soluto que tenga mayor relación de distribución se desplazará más lentamente. En el caso ideal, los solutos se encuentran separados al llegar a la zona inferior de la columna, saliendo individualmente de la misma. En el cromatograma aparecerá la banda correspondiente a cada soluto.

Uno de los requisitos principales de este tipo de desarrollo es que los solutos se encuentren en la disolución problema en una concentración elevada, ya que solo se introduce una pequeña fracción de la muestra. Sin embargo, en cromatografía líquida capilar la concentración puede estar por el orden de los ppb.

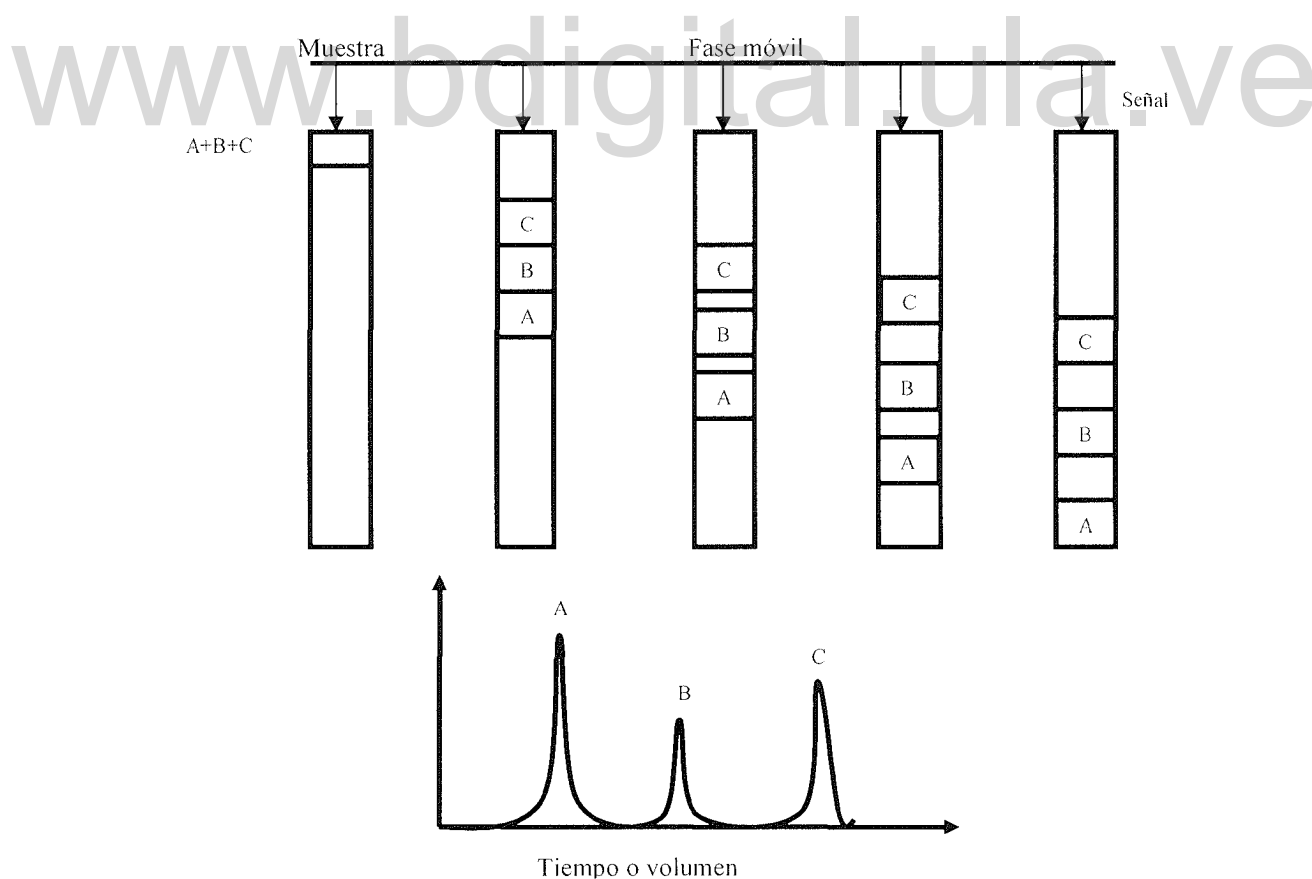


Figura 2.2 Desarrollo cromatográfico por elución y señal obtenida.

## 2.4.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).

Este tipo de cromatografía utiliza una columna que contiene la fase estacionaria a través de la cual se hace pasar la fase móvil a elevadas presiones (entre 500-5000 psi), esto produce un aumento de la eficacia en la separación de los solutos de la muestra, reduce drásticamente los tiempos de elución y permite una detección continua de los analitos.

### 2.4.2.1 Cromatógrafo de líquidos.

Los componentes de un cromatógrafo de líquidos se muestra en la figura 2.3, allí se pueden destacar depósitos de disolvente, bomba de alta presión, sistema de inyección, columna, detector continuo y registrador.

La naturaleza de la fase móvil es el factor clave para la discriminación entre solutos en CLAE, en contraste con la temperatura en CG. Además, la presión y el caudal de la misma son también factores de gran relevancia en el proceso separativo. Cuando la fase móvil utilizada es de naturaleza polar y la fase estacionaria es no polar a la cromatografía recibe el nombre de *cromatografía en fase reversa* (el 85% de las aplicaciones en CLAE se basan en este tipo de cromatografía).

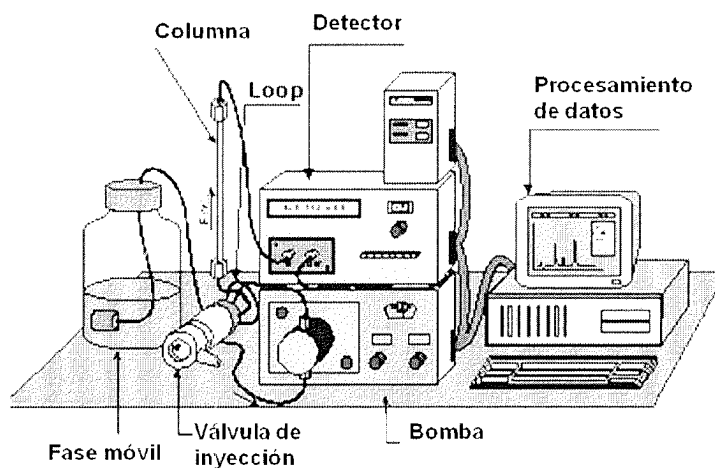


Figura 2.3 Componentes de un cromatógrafo de líquidos.

Cuando la composición de la fase móvil es constante durante el proceso cromatográfico se dice que el mismo se lleva a cabo de manera isocrática: puede tratarse de un disolvente puro, de una mezcla de dos o más disolventes, de disoluciones de concentración fija de desplazantes iónicos ó no iónicos, etc. Cuando la composición de la fase móvil varía durante el proceso este se conoce como elución en gradiente, esta modalidad amplía enormemente la capacidad de discriminación de la CLAE, aunque complica y encarece el cromatógrafo de líquidos.

La bomba de alta presión constituye una de las partes esenciales de un cromatógrafo de líquidos: su funcionamiento controlado, regular y adecuado a los requerimientos es un punto clave en CLAE. Este dispositivo debe ofrecer entre otras cosas:

- a) Ofrecer un amplio rango de presiones (500-5000 psi) y una vez seleccionada la presión debe permanecer constante en el tiempo.
- b) Ofrecer caudales variables desde 0,5 -10 mL/min para fines analíticos. Una vez seleccionado el caudal debe sufrir variaciones inferiores al 0,5-0,1 %, según precisión requerida.
- c) Originar un flujo libre de pulsaciones que se producen por el movimiento mecánico de vaivén de ciertos tipos de bombas.
- d) Debe ser inerte químicamente, en especial las zonas en contacto con la fase móvil; generalmente su interior es de acero inoxidable o teflón.

La columna cromatográfica es la parte esencial del cromatógrafo de líquidos ya que en ella, a través de diferentes mecanismos (adsorción, partición, cambio iónico, exclusión, etc), tiene lugar la separación o discriminación entre analitos e interferentes. El aumento de la eficiencia de la CLAE se debe a la disminución del tamaño de partícula de la fase estacionaria, lo que implica un aumento de la presión de trabajo. El material de la fase estacionaria consiste en bolitas esféricas regulares de un sólido no poroso, que están recubiertas de una capa de material cromatográfico poroso, de naturaleza polimérica. Dicho recubrimiento puede ser sustituido por un tratamiento especial al soporte, para que pueda actuar de sólido activo en cromatografía de adsorción.

El sistema de detección en el cromatógrafo de líquidos esta situado a la salida de la columna y proporciona de forma continua información acerca de la composición del flujo que circula. Generalmente origina una señal eléctrica continua, que debidamente amplificada y registrada, constituye el denominado cromatograma, del que se extrae información cualitativa y cuantitativa de la muestra inyectada.

Las características ideales que debe poseer un detector en CLAE deben ser las siguientes:

- a) Alta sensibilidad lo que implica un bajo ruido de fondo.
- b) Respuesta universal a todos los solutos.
- c) Amplio rango lineal de concentración entre 5 o 6 órdenes de magnitud.
- d) Volumen mínimo de la celda de flujo, para evitar la dispersión de los solutos y por lo tanto el ancho de banda.
- e) Debe ser no destructivo.
- f) Insensibles a cambios ambientales.

Uno de los detectores más frecuentemente empleado es el de absorción molecular de la radiación UV-visible. En el lenguaje cromatográfico se les denomina “detectores ultravioleta”. Tienen respuesta prácticamente universal y la sensibilidad depende de la absorptividad molar (Ley de Beer) de cada soluto, que es muy variable. Los detectores UV de longitud de onda variable emplean una red de difracción como sistema de monocromación de la radiación lumínica, lo que origina una mayor selectividad. También poseen un fotodetector de referencia que recibe intermitentemente la radiación incidente antes de su paso por la celda de flujo.

#### **2.4.3 Cromatografía de Gases (CG).**

La cromatografía de gases es la técnica que mejor ofrece poder de resolución para compuestos orgánicos volátiles. Su principal limitación se encuentra en la labilidad térmica de los solutos, los cuales deben ser estables a la temperatura requerida para su

volatilización. Es de destacar el papel decisivo que desempeña la temperatura en una separación mediante CG [11].

En CG la fase móvil es un gas, mientras que la fase estacionaria puede ser un sólido adsorbente o un líquido retenido en un soporte sólido o impregnando las paredes de una columna capilar. El fundamento de las separaciones en las CGS se encuentra en las diferencias de volatilidad de la mezcla de los solutos y en su capacidad para ser adsorbidos por la fase estacionaria.

En esta técnica, la mezcla de solutos a separar, una vez volatilizada, se hace pasar a través de la columna con la ayuda de un gas portador inerte, basándose la separación en la distinta velocidad de los solutos a su paso por la columna, los cuales van llegando a continuación al sistema de detección. Las señales del detector se registran adecuadamente obteniéndose una serie de picos que constituyen el cromatograma. La posición de los picos (tiempo de retención) se utiliza con fines cualitativos, mientras que el tamaño de los mismos se relaciona con la concentración de los solutos. Según este proceso los componentes de un cromatógrafo de gases, esquematizado en la figura 2.4 son:

1. *Sistema de suministro de gas portador*: Es una bombona de gas a presión que posee a la salida un manómetro reductor y un sistema de regulación y medida de caudal. El gas se divide en dos flujos antes de llegar al sistema de introducción de la muestra: uno se dirige directamente al detector para que actúe como referencia, mientras que el otro pasa a través de la columna, y es el que transporta la muestra.
2. *Sistema de introducción de la muestra*: La configuración varía según el estado físico de la misma y el tipo y capacidad de la columna utilizada. Este sistema pone en contacto a la muestra con la corriente de gas portador.
3. *Sistema de termostatación*: También denominado horno, que controla la temperatura del sistema de introducción de la muestra y de la columna, ya que esta es una variable decisiva para conseguir una separación y reproducibilidad adecuada.

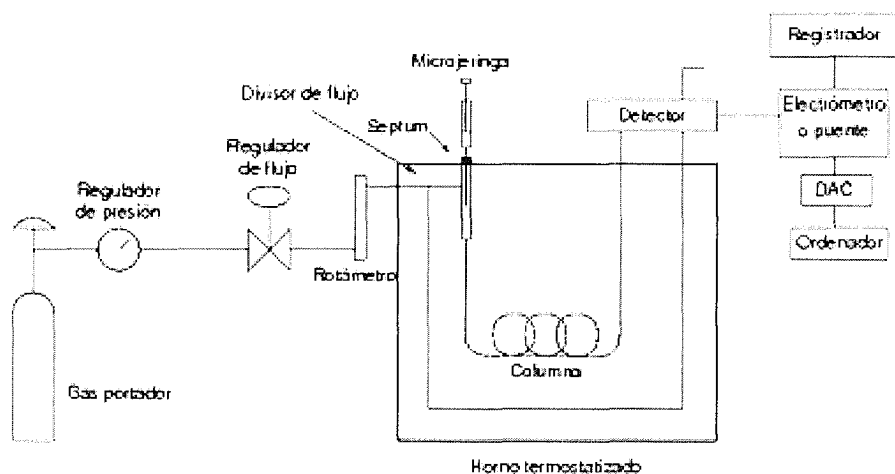


Figura 2.4. Componentes de un cromatógrafo de gases.

4. *Columna*: Es el componente esencial del cromatógrafo ya que es donde se produce la separación de los solutos. En ella se encuentra la fase estacionaria que puede ser sólida o líquida.
5. *Sistema de detección*: situado a la salida de la columna. A través de él pasa el gas portador con los solutos ya separados. Cuando pasa un soluto se origina una señal eléctrica que se amplifica adecuadamente.
6. *Registrador*: Al que llega la señal eléctrica amplificada y da lugar al cromatograma. A partir del mismo se obtiene los datos cualitativos y cuantitativos.
7. *Integrador – computador*: es un sistema informático incorporado al cromatógrafo para la toma y tratamiento de datos. Realiza automáticamente las operaciones siguientes: integra el área del pico, mide el tiempo de retención y realiza cálculos con estándares.

### **Gas portador**

El gas portador debe ser químicamente inerte y no interaccionar ni con la columna ni con los componentes de la mezcla, es decir, no debe afectar a los procesos de partición o de



adsorción que ocurren en la columna. Los gases más utilizados son: nitrógeno, helio, hidrógeno y argón. La elección de uno de ellos va a depender de la naturaleza de la muestra, la fase estacionaria y el tipo de detector utilizado. Otros aspectos a considerar serían el costo, pureza y seguridad en su uso.

Cada uno de estos gases presenta una serie de ventajas e inconvenientes. El hidrógeno por ejemplo, tiene una alta conductividad térmica y baja viscosidad (reduce la caída de presión en la columna) pero puede reducir o alterar los productos de la mezcla (adición al doble enlace), puede provocar difusión de los productos separados y originar explosiones.

### ***Control de la velocidad de flujo***

Para obtener resultados reproducibles es esencial conseguir un flujo constante de la fase móvil gaseosa. Para análisis cualitativo basado en medidas de los tiempos de retención, es imprescindible conseguir regularidad en el caudal para correlacionar con fiabilidad los tiempos de retención de los estándares con los picos de la muestra problema.

Existen diversos procedimientos para medir la velocidad de flujo: a) *el flotador o rotámetro* donde el gas fluye por debajo y el flotador asciende hasta que su peso se iguala a la fuerza que ejerce el gas. La posición en el flotador se correlaciona con la velocidad de flujo. b) *sistema de burbuja* el gas se hace circular de abajo a arriba. Se introduce una burbuja (producida por una disolución jabonosa en una pera de succión) y se mide el tiempo que la burbuja tarda en pasar entre dos señales seleccionadas de un tubo parecido a una bureta.

### ***Columna***

En la columna tienen lugar los procesos físico-químicos en los que se fundamenta la separación, adquiriendo los solutos diferente movilidad según sus valores relativos de volatilidad-solubilidad o volatilidad-adsorción, según se base la separación en fenómenos de partición o adsorción. Existen dos tipos de columnas diferentes: Empaquetadas o rellenas y capilares o abiertas.

Las columnas empaquetadas o rellenas son tubos de vidrio o acero inoxidable rellenos con partículas de sólido que actúa como adsorbente (CGS). La relación entre el diámetro de la partícula y el diámetro de la columna es un factor clave para obtener una elevada eficiencia. Entre los materiales adsorbentes utilizados en CG se encuentran la sílice y su versión modificada químicamente, tierras de diatomeas comercialmente conocidas como *chromosorb*, polímeros orgánicos, alúmina, carbón grafitizado y tamices moleculares. La retención del soluto en el adsorbente depende del área superficial específica, la presencia de agua en la superficie, las condiciones térmicas del adsorbente y la capacidad del soluto para provocar interacciones específicas.

### ***Control de la temperatura***

La temperatura es un factor clave en CG. Existen tres zonas del cromatógrafo donde esta variable debe controlarse con precisión: en la zona de inyección, en la columna y en el detector.

En la zona de inyección la temperatura debe ser lo suficientemente alta para vaporizar completamente la mezcla de solutos y, a su vez, suficientemente baja para que no se produzca la descomposición térmica de los mismos. La temperatura de la columna tiene una influencia decisiva en la separación cromatográfica, ya que afecta a la constante o relación de distribución de los solutos. La temperatura tanto en el detector como en las conexiones entre él y la columna deben estar a una temperatura adecuada para que no se produzcan condensaciones que darían lugar a pérdidas de los componentes menos volátiles, o a solapamiento entre picos.

El detector de ionización de llama (DIL) se debe mantener como mínimo a una temperatura de 125°C para evitar la condensación de los solutos y de otros componentes de la muestra. En el caso del detector de conductividad térmica (DCT) el control de la temperatura debe ser más estricto, ya que esta variable tiene una influencia crítica en el mismo. Leves

cambios de temperatura en este detector afectan notablemente a los límites de detección y a la reproducibilidad.

### *Sistemas de detección*

El cromatógrafo de gases posee un sistema continuo de detección por el cual pasa el gas portador con los solutos separados procedentes de la columna. Su misión es de poner de manifiesto el paso de los analitos originando una señal eléctrica que, debidamente amplificada, es registrada en el microprocesador. El fundamento del detector es medir de forma continua una propiedad física o química del gas que circula a través de él, esto debe permitirle al detector realizar dos funciones primordiales:

- a) Indicar el momento exacto en que pasa un soluto (o su máxima concentración) definiendo los tiempos de retención para el análisis cualitativo.
- b) Originar una señal proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él, para fines cuantitativos.

El detector de conductividad térmica (DCT) tiene las características generales siguientes:

- ✓ Es de tipo diferencial: mide la diferencia en la magnitud de una propiedad común al gas portador y a los solutos.
- ✓ Es no destructivo: no causa cambios estructurales en los solutos.
- ✓ Es universal : responde a cualquier soluto
- ✓ Responde a la concentración de soluto.

El fundamento de este detector se basa en el hecho de que un cuerpo caliente pierde calor a una velocidad que depende de la composición del medio gaseoso que lo rodea. Por lo tanto, la velocidad de pérdida de calor puede utilizarse para medir la composición del gas.

En este tipo de detectores se hace pasar una corriente constante a través de un filamento (de wolframio) que lo pone al rojo. Cuando a través del filamento solo fluye el gas portador, la

pérdida de calor es constante y la temperatura del filamento se mantiene también constante. Cuando la composición del gas cambia porque llega una especie procedente de la columna, la temperatura del filamento cambia, produciéndose un cambio en la resistencia eléctrica, cuya señal es amplificada y dirigida al registrador.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## 2.5 Referencias.

- [1]. E. Barrado, R. Pardo, Y. Catrillejo and M. Vega. Electrochemical behaviour of vanadium compounds at a carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 427 (1997) 35.
- [2]. D. Bejan and A. Savall. Electrochemical oxidation of *p*-methoxytoluene in acetic acid saturated by molecular oxygen. *Journal Electroanalytical Chemistry* 507 (2001) 234.
- [3]. R. S. Nicholson. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analitical Chemistry* 37 (1965) 1351.
- [4]. R. S. Nicholson and I. Shain. Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers. *Analitical Chemistry* 37 (1965) 178
- [5]. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second edition. Jhon Wiley & Sons, New York 2001.
- [6]. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis horwood, Southamton 1985.
- [7]. G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, second edition, Addison-Wesley, New york 1973.
- [8] C.A. Caro, F. Bedioui and J.H. Zagal , Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1489.
- [9] D. Pletcher , *A First Course in Electrode Processes*, Ellis Horwood, Romsey 1991.
- [10] D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenun Press, New york 1977.
- [11]. M. Valcarcel Cases and A.Gomez Hens. *Técnicas Analíticas de Separación*. Editorial Reverte S,A, Barcelona 1988.

### Capítulo III. Detalles experimentales

#### 3.1 Reactivos y materiales electródicos.

##### 3.1.1 Reactivos

Todos los reactivos químicos fueron empleados sin previa purificación y sus características principales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Características principales de los reactivos químicos empleados.

Reactivo	Marca	Pureza
Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Fluka	95-97%
Tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )	Riedel-de-Haën	99,7 %
Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )	Científica Andina	96%
Acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	Fisher	HPLC
Pentóxido de vanadio ( $\text{V}_5\text{O}_2$ )	Científica Andina	98%
Óxido de manganeso IV ( $\text{MnO}_2$ )	Aldrich	99%
Sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ )	Riedel-de-Haën	98%
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Aldrich	70%
Alcohol etílico absoluto anhidrido ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	J.T. Baker	99,94%
Ferrocianuro de potasio trihidratado ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	Riedel-de-Haën	99%
Cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ )	J.T. Baker	100%
Benzaldehído ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ )	Riedel-de-Haën	99%
Alcohol bencílico ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ )	Hopkin & Willians	99%
Ácido benzoico ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ )	Scharlau	99,9%
Hidroquinona ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ )	Himedia	99%
Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )	AGA	-
Hidrógeno ( $\text{H}_2$ )	AGA	99,999%
Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )	AGA	99,999 %

### 3.1.2 Materiales electródicos.

- *Carbón vítreo monolítico (CVM)*: se empleó un disco de carbón vítreo (CV) de 9 mm de diámetro (carbón Lorraine). Previo a su uso, las superficies fueron pulidas con una pasta de alúmina (0,5  $\mu\text{m}$ ) por 10 min, luego fue sumergida en un baño de ultrasonido con agua y finalmente enjuagadas con agua ultrapura (18 M $\Omega$ /cm).
- *Carbón vítreo reticulado (CVR)*: se emplearon cilindros de 1,45 cm de diámetro y de diferente espesor (1, 3, 5, 7 y 10 mm) de carbón vítreo reticulado Alfa Aesar<sup>®</sup> con un grado de porosidad de 500 ppl (poros por purgada lineal) suministrado por Johnson Mathey Company.
- *Grafito*: Se empleó un disco de grafito de 9,1 mm de diámetro.
- *Electrodo de pasta de carbón modificado con pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )*: se preparó una mezcla de 300 mg de carbón, 40 mg de pentóxido de vanadio y 175  $\mu\text{L}$  de Nujol (aceite parafínico) como agente aglomerante. El diámetro del electrodo de pasta de carbón es de 7,9 mm y su espesor de 1,4 mm en todos los sistemas evaluados.
- *Electrodo de pasta de carbón modificado con óxido de manganeso IV ( $\text{MnO}_2$ )*: se preparó una mezcla de 400 mg de carbón, 150 mg de óxido de manganeso y 285  $\mu\text{L}$  de Nujol.
- *Electrodo de referencia*: todos los potenciales medidos en esta investigación están referidos al electrodo de Ag/AgCl (saturado de KCl).
- *Electrodo auxiliar*: este electrodo consta de un alambre de platino en forma de espiral usado en la celda sin flujo (solución en reposo) y un anillo de este mismo material con 6,2 mm de diámetro interno y 14,5 mm de diámetro externo usado en la celda de flujo.

### 3.1.2.1 Composición química de los electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado.

La composición química de los electrodos fueron determinadas empleando un microscopio de Barrido Electrónico Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX, Noran) de la System Six Company. La composición presentada en la tabla 3.2 representa el promedio de las medidas efectuadas en tres puntos diferentes de cada electrodo.

Tabla 3.2. Composición química del carbón vítreo monolítico y reticulado usado como electrodos de trabajo.

Electrodo	Composición en peso (%)	Composición atómica (%)
CV monolítico	C : $93,26 \pm 0,35$	C : $94,85 \pm 0,36$
	O : $6,74 \pm 0,64$	O : $5,15 \pm 0,49$
CV reticulado	C : $80,43 \pm 0,31$	C : $84,56 \pm 0,33$
	O : $19,57 \pm 0,52$	O : $15,44 \pm 0,41$

## 3.2 Ensayos electroquímicos.

### 3.2.1 Celdas

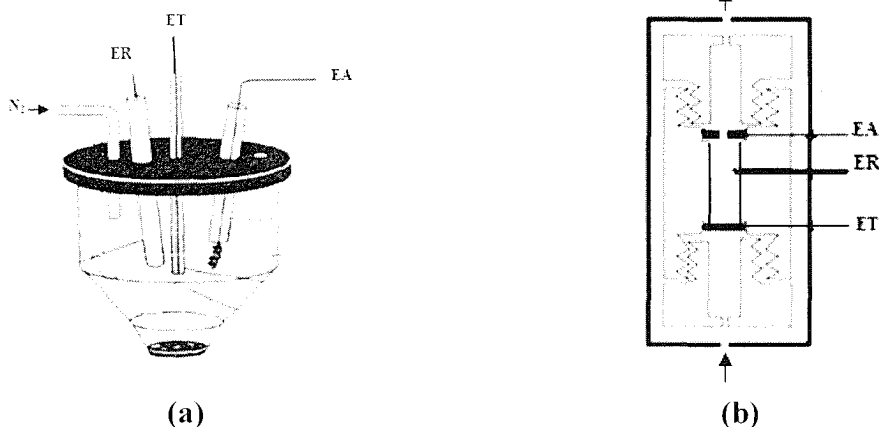


Figura 3.1 Celdas utilizadas en el desarrollo de esta investigación a) para estudios en ausencia de flujo b) para estudios en condiciones de flujo. EA: electrodo auxiliar, ER: electrodo de referencia y ET: electrodo de trabajo.

Para los estudios en ausencia de flujo (solución en reposo) se utilizó una celda de vidrio de un solo compartimiento de  $16 \text{ cm}^3$  de capacidad (figura 3.1 a). En condiciones de flujo se utilizó una celda de teflón de  $30 \text{ cm}^3$  de capacidad (figura 3.1 b).



### 3.2.1.1 Diseño y dimensionamiento de la celda de flujo

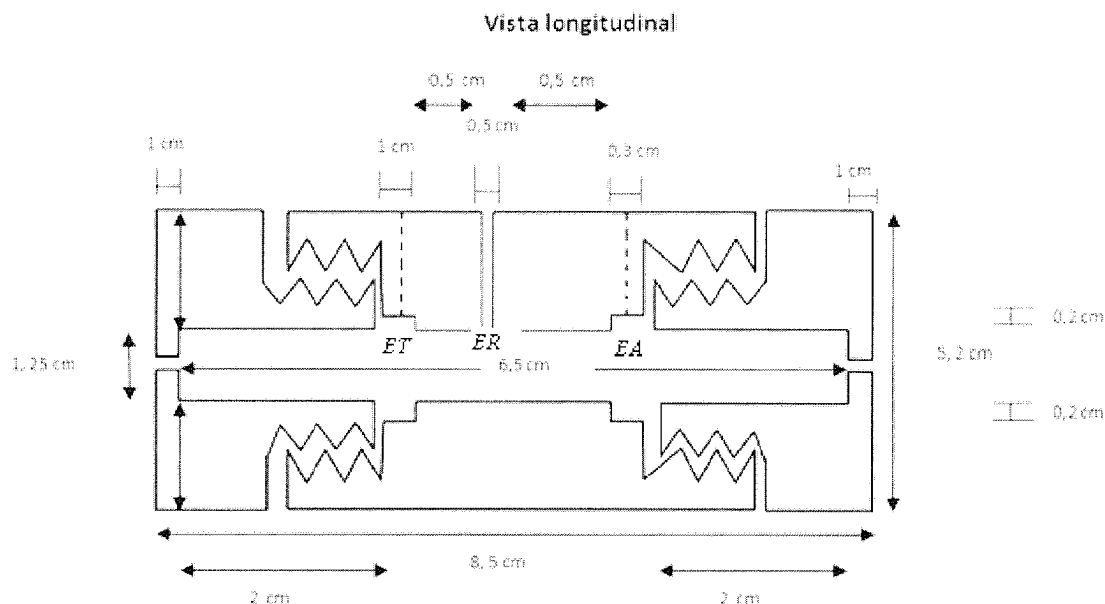


Figura 3.2 Dimensiones de la celda de flujo

En la figura 3.2 se muestra en detalle la celda utilizada para los estudios en flujo, la cual consta de tres cuerpos de teflón enroscables que facilita el montaje del electrodo de trabajo (CVR) y la limpieza de la celda. El dimensionamiento de la misma se realizó de manera de minimizar los efectos de dispersión desarrollados por el flujo durante la electrólisis (el flujo de la solución toma diferentes direcciones al pasar por la celda) y así tratar de lograr un comportamiento ideal de flujo pistón (los tiempos de residencia de todas las especies del fluido son iguales a lo largo del electrodo de trabajo). Para lograr esta condición hay que considerar el efecto de diferentes variables:

- a) La existencia de gradientes de temperatura perpendiculares a la dirección de flujo debido al calor de reacción. Estos gradientes pueden desarrollarse en la superficie electródica debido a la reacción de transferencia electrónica, sin embargo la cantidad de solución que circula a través de la misma (200 mL) y la concentración de la especie electroactiva presente en solución (5 mM tolueno) disminuyen la posibilidad de generar en el seno de la solución gradientes térmicos apreciables durante el desarrollo de la electrólisis.

- b) Efectos debidos a la turbulencia del flujo o a la porosidad del electrodo. La velocidad de flujo determina la reología del sistema, es decir, determina si el sistema está en régimen laminar o turbulento. Para garantizar comportamiento de flujo pistón en régimen laminar el número de Reynolds ( $Re$ ) debe ser menor a 1000 y el número de dispersión ( $N_D$ ) debe ser menor a 0,01 para este tipo de celdas [1]. Por otro lado, la porosidad del electrodo da lugar a un desplazamiento al azar del fluido ocasionando diferentes tiempos de residencia de la especie electroactiva, sin embargo, el CVR utilizado tiene una alto grado de porosidad (500 ppl) por lo que, la fracción de volumen vacío es de 0,97; esto reduce la dispersión producida por la porosidad del electrodo.
- c) La existencia de gradientes de velocidad normales a la dirección del flujo del fluido es otro de los aspectos de desviación de la hipótesis del flujo en pistón. Así, en cualquier tipo de reactor, la velocidad del fluido es más pequeña en la proximidad de la pared que en el seno de la solución. Entonces, los elementos de fluido que se mueven junto a la pared tienen un mayor tiempo de residencia, reaccionando en mayor grado. Este efecto también se presenta en las proximidades de la superficie electródica a través del CVR y va disminuyendo en la medida que la solución pasa por el centro de los poros del electrodo. Este gradiente se minimiza logrando que el flujo desarrollado sea laminar y que este se alcance antes de que la solución pase a través del electrodo, es decir, que la longitud de la entrada hidrodinámica sea lo suficientemente grande para alcanzar este perfil de velocidades. En la celda utilizada se tiene una distancia de 3 cm para poder alcanzar estas condiciones. Esta distancia es suficientemente elevada si se considera que el espesor del electrodo de CVR varía de 0,1 a 1 cm.
- d) El efecto de la difusión longitudinal que se produce cuando la concentración de la especie electroactiva disminuye desde la entrada hasta la salida del electrodo más rápidamente de lo que correspondería a la velocidad del paso de la misma a través

del electrodo. Este efecto se minimiza cuando el espesor del electrodo es lo suficientemente delgado y la velocidad del fluido lo suficientemente alta.

En lo que respecta a la disposición de los electrodos en la celda es bastante sencillo. El electrodo de referencia (ER) se ubica a una distancia de apenas 0,5 cm de la salida de la solución del electrodo de CVR (figura 3.2) reduciendo de esta manera la caída óhmica (IR). Solo una pequeña parte (2 mm) de la longitud del ER está en el interior de la celda, esto reduce la turbulencia aguas abajo antes de llegar al electrodo auxiliar. El electrodo auxiliar posee un diámetro interno de 6,2 mm que permite el paso del fluido hasta el reservorio, este electrodo se ubica a 1,5 cm del ET para minimizar los efectos de regresión de la solución cuando esta choca con el EA.

La tabla 3.3 muestra la descripción de los segmentos en la celda y sus respectivas dimensiones.

Tabla 3.3 Segmentos y dimensiones de la celda de flujo

Segmento	Dimensión (cm)
Largo de la celda	8,5
Diámetro externo de la celda	5,2
Diámetro interno de la celda	1,25
Longitud interna de la celda	6,5
Volumen interno de la celda (cm <sup>3</sup> )	8,5
Ancho boquilla de entrada y salida de flujo	1,0
Longitud tapa de entrada y salida de flujo	3,0
Espaciado para electrodo de trabajo	1
Diámetro electrodo de referencia	0,5
Espaciado para contraelectrodo	0,3
Espaciado para ajuste del ET	0,2
Distancia entre ET y ER	0,5
Distancia entre ET Y EA	1,5
Distancia entre ER y EA	0,5
Longitud total bloque central	4,5
Diámetro entrada y salida de boquilla	0,5

### 3.2.2 Sistema de oxidación en flujo a “través de” carbón vítreo reticulado (CVR)

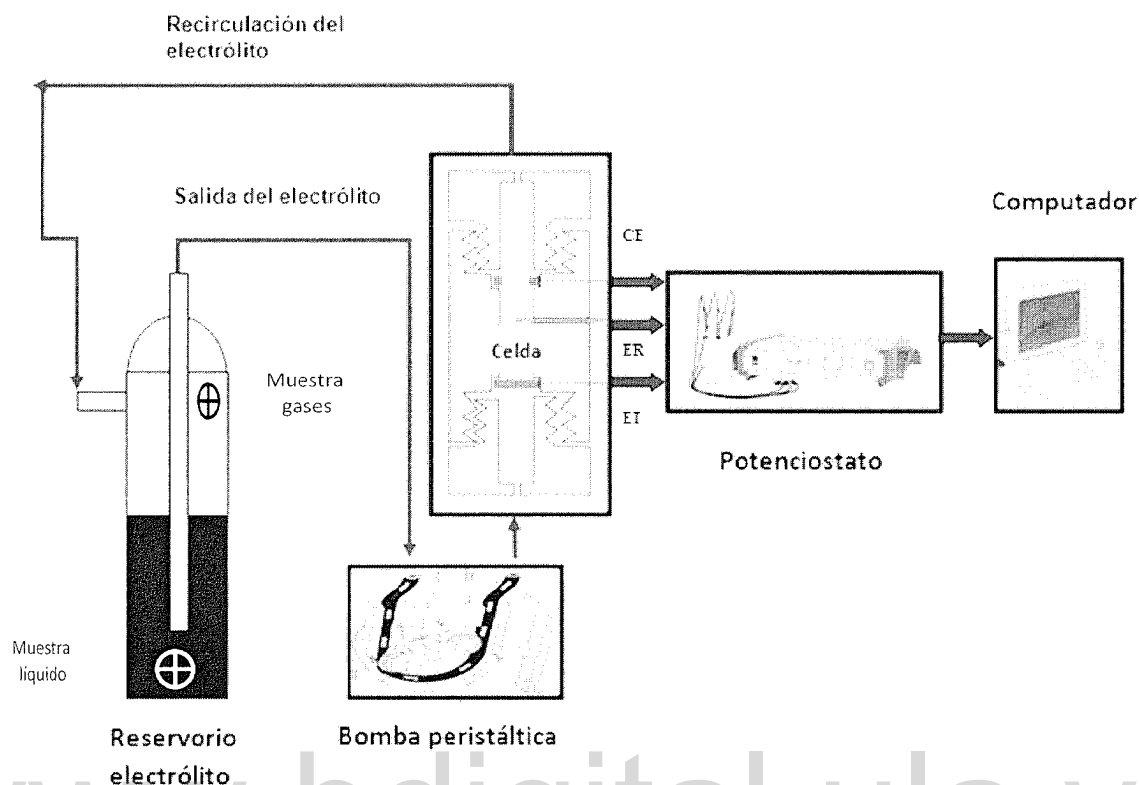


Figura 3.3. Sistema de celda en flujo utilizado en el estudio. Volumen interno de la celda ( $8,5 \text{ cm}^3$ ), volumen total del reservorio electrolítico ( $371 \text{ cm}^3$ ), volumen de solución electrolítica utilizada ( $200 \text{ cm}^3$ ), volumen disponible para la fase gaseosa ( $202 \text{ cm}^3$ ).

La figura 3.3 muestra el sistema de oxidación en flujo (reactor de flujo pistón con recirculación total) utilizado en el desarrollo de esta investigación. Inicialmente 200 mL de solución 5 mM de tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M son cargados en el reservorio de vidrio de 371 mL de capacidad. Cuando la bomba peristáltica es encendida la solución circula a través de la celda y las mangueras del sistema y regresa al reservorio. Este procedimiento permite disminuir la presión dentro del reservorio antes de comenzar la electrólisis, condición que facilita el desalajo de los gases producidos durante la misma. El volumen disponible para la fase gaseosa una vez alcanzada esta condición es de 202 mL y el volumen de la celda y las conexiones es de 31 mL.

En este tipo de sistemas cuando se opera a altas velocidades de circulación y se tiene un volumen de reactor pequeño con respecto al volumen total del sistema (esto se logra en este diseño), la conversión por cada paso a través de la celda es muy baja (operación

### 3.2.5. Área efectiva del electrodo de carbón vítreo monolítico y reticulado.

En esta parte del trabajo se plantea el estudio voltamétrico de la oxidación electroquímica del tolueno en medio acuoso-ácido sobre electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado, la comparación permite evaluar el efecto catalítico de ambos electrodos, así como también, el efecto del área efectiva sobre la eficiencia espacio-tiempo con miras a utilizar un sistema en flujo. Para comprobar esto se propone un método para determinar dichas áreas, el cual consiste en depositar una monocapa de cobre a subpotenciales sobre la superficie de los electrodos [3].

#### 3.2.5.1. Materiales y métodos para este estudio.

**Reactivos:** el tolueno fue usado a la concentración de saturación 5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M como electrolito soporte (a 25 °C). El  $\text{CuSO}_4$  fue preparado a una concentración de  $2 \times 10^{-3}$  M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Todas las soluciones fueron preparadas en agua ultrapura 18 M $\Omega$ /cm y desoxigenadas con  $\text{N}_2$  antes de cada experimento.

**Celdas y electrodos:** los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda de un solo compartimiento (figura 3.1a) a temperatura ambiente (22 °C). Un disco de carbón vítreo monolítico y un paralelepípedo de carbón vítreo reticulado fueron usados como electrodos de trabajo cuyas características y propiedades se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Características y propiedades del carbón vítreo monolítico y reticulado usados como electrodos de trabajo.

Electrodo	Dimensiones	Grado de porosidad
CV monolítico	Radio = 9 mm Área geométrica = 0,636 cm <sup>2</sup>	0
CV reticulado	2,72 x 0,93 x 0,34 cm. Area geométrica = 279,52 cm <sup>2</sup>	500 ppl

El área específica por unidad de volumen para CVR de 500 ppl es de 325 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

#### 3.2.5.2 Estudio voltamétrico de la oxidación electroquímica de tolueno sobre electrodos de carbón vítreo.

Los voltagramas de la oxidación electroquímica de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/s con una ventana de potencial de 0-2000 mV Vs Ag/AgCl en ambos electrodos. El CV reticulado es sumergido en etanol puro por 2

horas, para retirar contaminantes orgánicos, luego en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado por 2 horas y lavados sucesivos con agua ultrapura entre cada etapa. Antes de la corrida se completa la limpieza con una voltametría cíclica entre +1000 y -1000 mV por 10 min esto permite remover materiales adsorbidos y grupos funcionales saturados finalmente un pulso en -900 mV por 10 min ayuda a disminuir las trazas de oxígeno que quedan remanentes en el electrodo [4].

### **3.2.5.3 Determinación del área efectiva de los electrodos de carbón vítreo. Deposición de una monocapa de Cu a subpotenciales.**

La deposición de Cu a subpotenciales fue llevada a cabo en ambos electrodos de trabajo utilizando una solución de  $\text{CuSO}_4$   $2 \times 10^{-3}$  M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Después de purgar la solución con  $\text{N}_2$  por 5 min, los electrodos fueron polarizados a 300 mV por 60 s para mantener limpia la superficie del electrodo antes de comenzar el depósito, luego es aplicado un potencial de deposición por 200 s para formar la monocapa de cobre, seguido a esto se realiza una voltametría lineal de redisolución desde el potencial de deposición hasta 300 mV a 5 mV/s, esto permite oxidar la monocapa de cobre depositada a subpotenciales sobre la superficie del electrodo (figura 3.4) [5]. El análisis de este estudio permite determinar “el potencial de deposición” de la monocapa de cobre.

La monocapa de cobre no se deposita instantáneamente sobre la superficie del electrodo, la misma requiere de algún tiempo para formarse completamente, esto hace necesario estudiar el efecto del tiempo de deposición sobre la cobertura total de la monocapa. Para ello es necesario ir variando el tiempo de deposición a un potencial fijo. En la figura 3.5 se muestra el programa de pulso y redisolución aplicado para la determinación de la carga neta.

La carga asociada al pico de oxidación corregida con la carga asociada al blanco ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M) permite calcular el área efectiva del electrodo de CV monolítico utilizando la relación de carga/área para una monocapa de Cu depositada sobre este material cuyo valor es aproximadamente  $2 \times 10^{-4}$  C/cm<sup>2</sup> según Schmidt [5]. Este procedimiento es repetido en el CV reticulado y la carga asociada al pico de oxidación permite obtener una relación de

cargas entre ambos electrodos ( $Q_{CVR}/Q_{CV \text{ monolítico}}$ ) que es equivalente a la relación de áreas efectivas ( $A_{CVR}/A_{CV \text{ monolítico}}$ ) permitiendo de esta manera calcular el área efectiva del CVR.

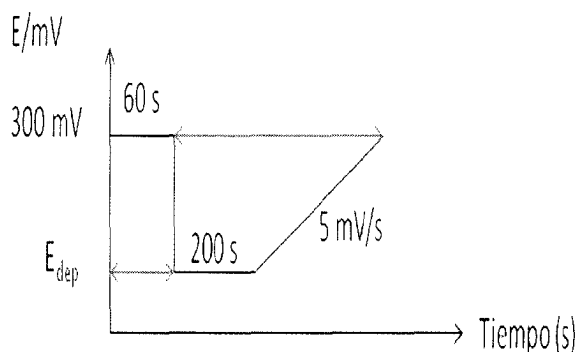


Figura 3.4. Programa de pulso y redisolución aplicado para determinar la carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del potencial de deposición.

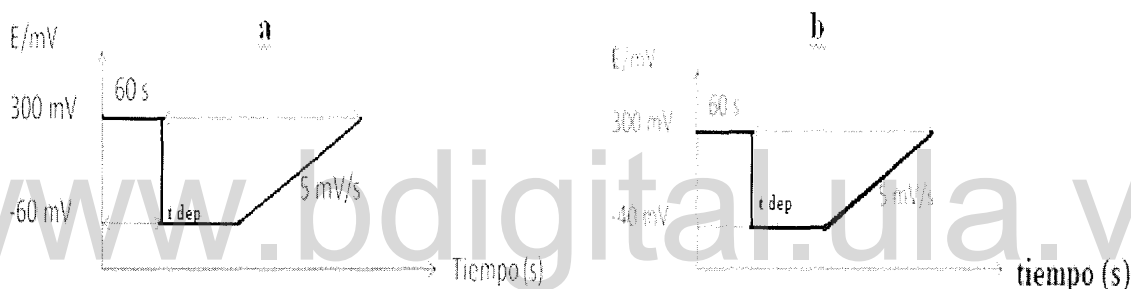


Figura 3.5. Programa de pulso y redisolución aplicado para determinar la carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del tiempo de deposición. a) Sobre carbón vítreo monolítico, b) sobre carbón vítreo reticulado.

### 3.2.6 Efecto de la densidad de corriente, la velocidad de flujo de la solución y el espesor del electrodo en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado.

#### 3.2.6.1 Efecto de la densidad de corriente.

La oxidación electroquímica del tolueno fue llevada a cabo por medio de electrólisis galvanostática a densidad de corriente constante, esto con el fin garantizar que el potencial del electrodo no se mueva a una región donde puedan ocurrir reacciones indeseadas. Para determinar el pulso de corriente necesario para alcanzar el potencial de pico de oxidación del tolueno se evaluaron diferentes valores (15, 20 y 30 mA) durante un tiempo de 400 s.

Una vez fijado el valor determinado, las electrólisis fueron llevadas a cabo a densidades de corriente iguales e inferiores a este valor ( $10; 3,28$  y  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) por un tiempo de 2 horas. El equipo utilizado para las electrólisis es un Potenciostato/galvanostato Voltalab<sup>®</sup> PST050 Analytical Voltammetry acoplado a un sistema computarizado para el procesamiento de datos.

#### **3.2.6.2 Efecto de la velocidad de flujo de la solución.**

La solución electrolítica de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M es recirculado durante el tiempo de electrólisis a través del sistema (ver figura 3.3) utilizando una bomba peristáltica Masterflex con mangueras de Neopreno L/S 14, el rango de flujo de la bomba oscila entre (1,55 – 172) mL/min. Los estudios voltamétricos fueron realizados en un rango de flujo de la solución entre 1,55 - 104 mL/min y las electrólisis fueron evaluadas a los siguientes flujos: 1,55; 11; 27 y 48 mL/min, rango en el cual se obtienen incrementos significativos de corrientes de oxidación del tolueno.

#### **3.2.6.3 Efecto del espesor del electrodo.**

Los cilindros de carbón vítreo reticulados fueron elaborados con un diámetro de 1,45 cm (diámetro interno de la celda) y con diferente espesor: 1, 3, 5, 7 y 10 mm para los estudios voltamétricos y de 3 y 5 mm para las electrólisis galvanostáticas. El efecto de la densidad de corriente solo fue evaluado para discos de 3 mm de espesor.

La relación entre el flujo de la solución y el espesor del electrodo determina el tiempo de residencia de la solución a través del electrodo poroso (tiempo que tarda la solución en entrar y salir del electrodo) que es el tiempo a optimizar para conseguir la mejor eficiencia. La tabla 3.5 muestra los tiempos de residencias alcanzados para los diferentes flujos de solución y espesor del electrodo utilizado.

Según la tabla 3.5 un aumento del flujo de la solución reduce el tiempo de residencia para un determinado espesor del electrodo. Espesores mayores requieren altos flujos de solución



(5 mm, 48 mL/min) para alcanzar el mismo tiempo de residencia (1 s) que los alcanzados por espesores menores a bajos flujos de solución (3 mm, 27 mL/min).

Como la solución es continuamente recirculada a través de la celda, el tiempo de residencia determina el número de veces que un componente de la solución pasa a través del electrodo, es decir, este parámetro es una medida de la velocidad de agitación del sistema (altas velocidades de flujo produce mayor homogenización de la solución) esto reduce el error al momento de tomar la muestra dentro del reservorio (si la solución es homogénea en todo el sistema entonces la concentración determinada es indicativa del proceso global real) y también representa el número de veces que la especie electroactiva puede sufrir una conversión dentro de la celda (existen otras variables que afectan la conversión en el tiempo como: especies adsorbidas que desactivan la superficie electródica y la degradación del electrodo producida por una desigualdad de la distribución de corriente como ya se indicó) . Se puede calcular dividiendo el tiempo total de electrólisis entre el tiempo de residencia para cada espesor y flujo de la solución.

Tabla 3.5. Tiempos de residencias alcanzados por la solución electrolítica en el electrodo CVR durante las electrólisis.

Flujo (mL/min)	1,55	11	27	48	104
Velocidad lineal* (cm/s)	0,016	0,111	0,272	0,484	1,049
Velocidad intersticial (cm/s)**	0,016	0,114	0,280	0,498	1,081
Espesor electrodo CVR (mm) <sup>+</sup>	Tiempo de residencia en (s)				
1	6,097	0,877	0,356	0,200	0,092
3	18,292	2,631	1,069	0,601	0,277
5	30,487	4,385	1,783	1,002	0,462
7	42,682	6,140	2,496	1,403	0,647
10	60,975	8,771	3,566	2,004	0,925

\*calculada dividiendo el flujo de la solución entre el área del electrodo de la sección transversal normal al flujo (1,652 cm<sup>2</sup>). \*\* Calculada dividiendo la velocidad lineal entre la fracción de volumen vacío del electrodo (0,97).<sup>+</sup> calculada dividiendo el espesor del electrodo entre la velocidad intersticial.

### 3.2.7 Identificación y cuantificación de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vítreo monolítico y reticulado.

La identificación de los aromáticos oxigenados productos de la oxidación electroquímica del tolueno disueltos en la fase acuosa-ácida (líquidos) fue realizada por cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE) en fase reversa comparando los tiempos de retención de los productos con los obtenidos por las soluciones patrones preparados (ácido benzoico, benzaldehído, alcohol bencílico e hidroquinona). Las características del equipo utilizado y las condiciones de la elución cromatográfica obtenida una vez optimizada la misma se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Características del equipo utilizado y condiciones de la elución cromatográfica para la identificación y cuantificación de los productos líquidos.

Parámetro	Especificación después de la optimización
Marca y modelo del equipo	Bomba isocrática LC 250, Horno de la columna LC 101, Detector UV-vis LC 290 todos marca Perkin Elmer.
Marca y modelo de la válvula de inyección.	Rheodyne 7125 de 6 puertos
Columna	Waters Spherisorb <sup>®</sup> 5µm ODS2 4,6 x 250 mm
Fase móvil ( Composición y flujo)	Acetonitrilo –agua (30/70) % V/V en condiciones isocráticas a 2 ml/min.
Temperatura de la columna	25 °C
Longitud de onda del detector	250 nm.
Capacidad del loop de inyección	100 µL

Aunque la columna Waters Spherisorb puede trabajar para un amplio rango de pH de las muestras (entre 2-8), inyecciones sucesivas de muestras ácidas ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, electrólito soporte), pueden alterar considerablemente las características de la columna provocando la pérdida de eficiencia y la aparición de picos “fantasmas” debido a la elución de un compuesto retenido en experiencias anteriores.

Para minimizar este problema la columna fue sometida a un tratamiento de restauración una vez finalizada la inyección de las muestras correspondientes a cada electrólisis, el cual consiste en: a) Recirculación de acetonitrilo puro a un flujo de 1 mL/min por 25 min, b)

recirculación de fase móvil acetonitrilo-agua (30-70) % a un flujo de 2 mL/min por 50 min.

La cuantificación de los analitos se realizó mediante la construcción de curvas de calibración para cada uno de los productos detectados a partir de soluciones patrones preparadas en un rango de concentración de interés. Cada muestra inyectada se analizó por triplicado y se calculó el promedio del área del pico de la misma para determinar su respectiva concentración. El área de cada pico se determinó usando el integrador PeakSample versión 3.85 por medio de la integración manual en el rango de tiempo de aparición del pico.

Como se evalúa un amplio rango de flujo de la solución y diferentes áreas efectivas del electrodo de CVR durante toda la investigación es posible encontrar valores de concentración de los productos de la oxidación del tolueno a diferentes niveles, esto hace necesario determinar un adecuado rango de linealidad y precisar los límites de detección y cuantificación para cada curva de calibración. El límite de detección (LD) de un analito es definido como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento *significativamente diferente* de la señal de una muestra en "blanco" y el límite de cuantificación (LC) como el límite más bajo para mediciones cuantitativamente precisas, en oposición a la detección cualitativa. Estos parámetros se pueden determinar por las siguientes ecuaciones [6]:

$$LD = Y_B + 3 S_B \quad (3.1)$$

$$LC = Y_B + 10 S_B \quad (3.2)$$

En la ecuación 3.1 y 3.2,  $Y_B$  es el corte con el eje de las ordenadas de la recta de regresión y  $S_B$  es la desviación estándar del blanco.  $S_B$  puede ser calculado por la ecuación 3.3, donde  $y_i$  es el área promedios de los picos correspondientes a los patrones inyectados,  $\hat{y}_i$  es el área estimada en la ecuación de la recta a cada concentración del patrón y  $n$  es el número de concentraciones diferentes preparadas en los patrones (número de puntos de la curva de calibración).

$$S_B = \left( \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-2} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

La identificación de los productos gaseosos de la oxidación electroquímica del tolueno o del electrodo (CVR) , en este caso solo dióxido de carbono, fue realizada por cromatografía de gases (CG) comparando el tiempo de retención del CO<sub>2</sub> producido con el obtenido por un patrón puro. Las características del equipo utilizado y las condiciones de la elución cromatográfica se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Características del equipo utilizado y condiciones de la elución cromatográfica para la identificación y cuantificación del CO<sub>2</sub>.

Parámetro	Especificación
Marca y modelo del equipo	Auto system gas chromatograph Pelkin Elmer
Columna	Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400 °C.
Gas de arrastre ( flujo)	H <sub>2</sub> a 40 mL/min
Temperatura del horno, inyector y detector	100 °C, 110 °C, 120 °C, respectivamente.
Tipo de detector	De conductividad térmica (DCT)
Volumen de muestra inyectada	200 µL

La cuantificación del CO<sub>2</sub> se realizó siguiendo un procedimiento similar al utilizado en la cuantificación de los productos líquidos y la preparación de las soluciones patrones se llevo a cabo de la siguiente manera:

- En una capsula de vidrio de 125 mL de capacidad se purga con gas N<sub>2</sub> y se regula la presión hasta la presión atmosférica.
- Con una jeringa se inyectan alícuotas de volúmenes conocidos de CO<sub>2</sub> puro a la presión atmosférica en la capsula que contiene el gas inerte.
- La solución resultante es inyectada al cromatografo para su análisis.

En la tabla 3.8 se muestran los resultados de las concentraciones de las soluciones de CO<sub>2</sub> preparadas para la construcción de la curva de calibración. Para determinar los moles de CO<sub>2</sub> presentes en la solución se utilizó un valor de presión atmosférica de 755 mm Hg y una temperatura ambiente de 22 °C ( valores medidos en el laboratorio al momento de la preparación de las soluciones), asumiendo un comportamiento de gas ideal.

Tabla 3.8 Concentraciones de las soluciones de CO<sub>2</sub> obtenidas para la construcción de la curva de calibración.

<b>Alicuota de CO<sub>2</sub> agregada (mL)</b>	<b>moles de CO<sub>2</sub> en solución (mmol)</b>	<b>Concentración de la solución (mM)</b>
0,2	0,0082	0,0656
0,3	0,0123	0,0984
0,4	0,0164	0,1312
0,6	0,0246	0,1968
0,8	0,0328	0,2624
1,0	0,0410	0,3280
1,5	0,0615	0,4920
2,0	0,0820	0,6560

Los moles de CO<sub>2</sub> son determinados por la ecuación de gases ideales (3.4):

$$n = (P.V)/(RT) \quad (3.4)$$

En esta ecuación V es el volumen (mL) de la alícuota de CO<sub>2</sub> agregado, P es la presión atmosférica (755 mm Hg), R es la constante universal de los gases (62,32 mm Hg mL / mmol K) y T es la temperatura ambiente (295 K). La concentración de la solución se obtiene dividiendo los moles de CO<sub>2</sub> obtenidos (segunda columna tabla 3.8) entre el volumen de la solución (0,125 L).

**3.2.8 Cálculos de disminución de la concentración de tolueno, eficiencia en corriente, consumo de energía específico y eficiencia espacio-tiempo obtenidos durante la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo.**

Una vez determinada la concentración de cada especie producida durante la oxidación electroquímica de tolueno se pueden calcular parámetros de rendimiento definidos de la siguiente manera:

a) Porcentaje de disminución de la concentración global de tolueno:

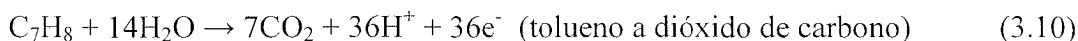
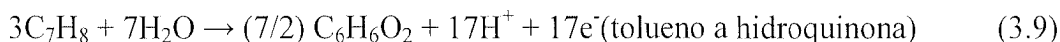
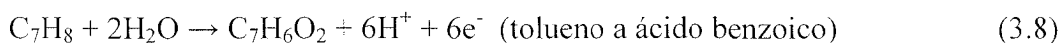
$$\% C_T = \left( \frac{C_{it} - C_{ft}}{C_{it}} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Aquí  $C_{it}$ : es la concentración inicial de tolueno (antes de la electrólisis),  $C_{ft}$ : es la concentración final de tolueno (después de la electrólisis). Esta variable toma en cuenta todos los efectos involucrados en el proceso: tolueno oxidado electroquímicamente, tolueno vaporizado a la fase gaseosa producto de la baja solubilidad del mismo en medio acuoso y a la agitación del sistema y tolueno adsorbido sobre las paredes del sistema (mangueras, reservorios, celda, etc.).

b) Eficiencia en corriente para cada componente (EC):

$$\% E_c = \left( \frac{Q_{ci}}{Q_{te}} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Aquí  $Q_{ci}$ : Es la carga consumida para formar el componente i durante la oxidación del tolueno y es calculado con la relación (mol  $e^-$ /mol  $c_i$ ) de la relación estequiométrica global de la electrooxidación de tolueno a cada producto formado, estas reacciones son:



$Q_{te}$ : es la carga global suministrada durante la electrólisis que se calcula multiplicando la corriente aplicada por el tiempo de electrólisis. La sumatoria de la eficiencia en corriente para cada componente formado produce la eficiencia en corriente global del proceso.

c) Consumo de energía específico ( $C_{ee}$ ):

$$C_{ee} = \frac{E}{C_t V} \quad (3.11)$$

Aquí  $E$ : es la energía consumida (Kj) durante toda la electrólisis (se calcula el área bajo la curva del gráfico potencial ( $E$ ) vs tiempo ( $t$ ) y se multiplica por la corriente aplicada),  $C_t$  es la concentración de tolueno oxidado electroquímicamente en ppm y  $V$  es el volumen de agua tratada en  $m^3$ .

d) Eficiencia espacio-tiempo ( $E_{et}$ ).

$$E_{et} = \frac{m}{t V} \quad (3.12)$$

Aquí  $m$ : es la masa oxidada electroquímicamente (g) de tolueno durante toda la electrólisis  $t$  es el tiempo total de la electrólisis (h) y  $V$  es el volumen interno de celda en  $m^3$ .

### 3.2.9 Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo.

Uno de los objetivos de esta investigación es lograr oxidar electroquímicamente el tolueno con elevada eficiencia en corriente y bajo consumo de energía, minimizando la degradación del electrodo (CVR). Se ha reportado que el CV se puede oxidar electroquímicamente a  $CO_2$  en medio acuoso-ácido a potenciales superiores a 1,65 V (vs ECS) [7].

Para verificar este deterioro se llevaron a cabo electrólisis en el medio electrolítico tanto en el blanco ( $H_2SO_4$  0,5 M) como en la muestra (tolueno 5 mM disuelto  $H_2SO_4$  0,5 M), es

decir, se evaluó el efecto del flujo de la solución sobre la degradación electroquímica del CVR de 3 y 5 mm de espesor a una densidad de corriente de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Luego se estudió el efecto de la densidad de corriente aplicada ( $10$ ;  $3,28$  y  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) sobre la degradación de CVR de 3mm de espesor a un flujo de la solución de  $1,55$  y  $48 \text{ mL}/\text{min}$ .

La evaluación de la degradación electroquímica de CVR a  $\text{CO}_2$  se llevo a cabo de la siguiente manera:

- Se determina la concentración de  $\text{CO}_2$  presente en fase gaseosa antes, durante y al finalizar la electrólisis. Luego se determina la masa de carbón (C) presente en el  $\text{CO}_2$  producido.
- Antes de la electrólisis el CVR utilizado es pesado y se determina su masa. Para luego determinar la masa inicial de carbón (C) presente en el electrodo con el porcentaje de carbón ( $80,43 \%$ , ver tabla 3.2).

La degradación electroquímica del CVR es reportada como % de pérdida de masa en C y se determina según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ pérdida de masa en C} = (\text{masa en C producido como } \text{CO}_2 / \text{masa en C presente inicialmente en el CVR}) \times 100$$

$$\% \text{ pérdida de masa en C} = ([\text{CO}_2] \times V_g \times 12 / m_{\text{CVR}} \times 0,8073) \times 100 \quad (3.13)$$

En la ecuación 3.12  $[\text{CO}_2]$  es la concentración de  $\text{CO}_2$  determinada en fase gaseosa,  $V_g$  es el volumen de la fase gaseosa ( $202 \text{ mL}$ ),  $12$  es la masa molar del C ( $\text{mg}/\text{mmol}$ ),  $m_{\text{CVR}}$  es la masa inicial del CVR y  $0,8073$  es la fracción en masa de C en el CVR.

### 3.2.10 Electrólisis en corriente modulada.

Para maximizar la eficiencia en corriente y reducir el consumo de energía específico se realizó una electrólisis en corriente modulada [8], para lo cual se utilizó una solución de tolueno  $5\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  en CVR de  $3 \text{ mm}$  de espesor a  $48 \text{ mL}/\text{min}$  de flujo de la solución. El programa de pulso de corriente aplicado se muestra en la tabla 3.9.



Tabla 3.9. Programa de pulso aplicado en la electrólisis de corriente modulada.

Densidad de corriente aplicada ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Tiempo de aplicación (min)
3,28	25
2,46	25
1,64	25
1,23	25
0,82	20

### 3.2.11 Estudios voltametricos y cronopotenciometricos de la oxidación electroquímica de benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona sobre CVR.

Para verificar si los productos de la oxidación del tolueno sufren procesos sucesivos de oxidación, se realizaron estudios voltamétricos a una velocidad de barrido de 10 mV/s en una ventana de potencial entre 0-1900 mV, sobre CVR de 3 mm de espesor en ausencia de flujo. Los productos formados fueron disueltos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a las siguientes concentraciones: ácido benzoico a 0,25 mM, Hidroquinona a 0,1 mM y el benzaldehído a 0,008 mM, estas concentraciones son similares a las obtenidas para estos productos durante la electrólisis del tolueno en medio ácido.

Para complementar los estudios voltamétricos se realizaron electrólisis másicas a 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a 48 mL/min de flujo de la solución sobre CVR de 3mm de espesor por un tiempo de 2 horas para las soluciones de ácido benzoico y benzaldehído, esto con el objeto de verificar si estos compuestos se oxidan y puedan producir productos detectables a estas condiciones.

### 3.2.12. Determinación de corriente límite y el coeficiente de transferencia de masa del sistema utilizado.

El coeficiente de transporte de masa promedio ( $K_m$ ) es un parámetro característico que mide en cierto modo la velocidad de transferencia de masa de los sistemas en flujo, este parámetro es determinado por medidas de corriente límite.

Para determinar la corriente límite se utilizó una solución de  $K_4Fe(CN)_6$  5 mM disuelto en  $H_2SO_4$  0,5 M y se realizó una voltametría lineal a 5 mV/s con una ventana de potencial entre 0 mV hasta 1500 mV. Este parámetro se determinó para CVR de 3 y 5 mm de espesor variando la velocidad de flujo de la solución entre 1,55 y 48 mL/min.

Para determinar el coeficiente de transporte de masa promedio ( $k_m$ ) se varió la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$  entre 1 mM hasta 5 mM y se determinó la corriente límite para CVR de 3 mm de espesor variando la velocidad de flujo de la solución entre 1,55 y 48 mL/min. El coeficiente de transporte de masa promedio se relaciona con el valor de corriente límite ( $I_{lim}$ ) a través de la siguiente ecuación [1]:

$$I_{lim} = n F A k_m [Fe^{2+}] \quad (3.14)$$

En la ecuación 3.14, n es el número de electrones transferidos (para este caso  $n=1$ ), F es la constante de faraday (96480 mC/mmol), A es el área efectiva del electrodo ( $608,55 \text{ cm}^2$ ) para CVR de 3 mm de espesor y  $[Fe^{2+}]$  es la concentración de  $Fe^{2+}$  en el seno de la solución.

Si se representa el valor de  $I_{lim}$  en función de  $[Fe^{2+}]$  se obtiene una relación lineal de cuya pendiente ( $m = n F A k_m$ ) se puede estimar el valor del coeficiente de transporte de masa promedio ( $k_m$ ).

### 3.3 Referencias

- [1]. D. J. Pickett. Electrochemical Reactor Desing. Second edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979.
- [2]. J.M. Smith. Ingeniería de la cinética química. Sexta edición. Editorial Continental S.A. Mexico, 1986.
- [3] C.L Green and A. Kucernak. Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum–Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts. Journal Physis Chemical B. 106 (2002) 1036-1047.
- [4]. J. Wang. Reticulated vitreous carbón- A new versatile electrode material. Electrochimica Acta. 26-12 (1981) 1721-1726.
- [5]. J.A. Schmidt, M.R. Prat and J.C Bazan. Copper electrodeposition on glassy carbon from a solid electrolyte. Electrochimica Acta 38-4 (1993) 557-580.
- [6] J.C. Miller y J.N. Miller. Estadística para química analítica. Segunda edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamerica. Wilmington, 1988.
- [7]. Y.Yang and Z.G.Lin . In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995) 259-266.
- [8]. M. Panizza, A. kapalka and Ch. Comninellis. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. Electrochimica Acta 53 (2008) 2289-2295.

## **Capítulo IV. Estudio voltamétrico de la oxidación electroquímica de tolueno sobre diversos materiales de carbón (pasta de carbón modificada, grafito, vítreo monolítico y reticulado) en medio acuoso-ácido.**

### **4.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre electrodos de pasta de carbón modificada.**

La actividad electrocatalítica de un electrodo depende principalmente de la naturaleza del material con que este hecho y de las características de su superficie. Varias investigaciones se han desarrollado con el fin de modificar la superficie del electrodo para impartirle mayor sensibilidad y selectividad. El electrodo de pasta de carbón (EPC) es uno de los materiales más convenientes para la preparación de electrodos modificados, en comparación con otros sustratos sólidos que son más difíciles de modificar [1].

El electrodo de pasta de carbón modificado (EPCM) es una mezcla de polvo de grafito, aglomerante no conductor y el modificador. El agente modificador puede ser una sustancia orgánica (agentes complejantes, lípidos) ó inorgánica (sales u óxidos de metales) [2].

Diversidad de óxidos metálicos han sido empleados para la oxidación de compuestos orgánicos existentes en aguas residuales: fenoles, quinonas, entre otros. Su desempeño se basa en la reacción de descarga de agua para producir especies activas que atacan químicamente a la molécula orgánica [3]. Estos óxidos metálicos ( $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ) pueden ser evaluados como modificadores en electrodos de pasta de carbón y estudiar la actividad catalítica de esté para la oxidación electroquímica de tolueno.

#### **4.1.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre pasta de carbón modificada con pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ).**

Para evaluar el comportamiento voltamétrico de los electrodos modificados es necesario verificar primero la respuesta que tiene dicho electrodo sin el agente modificador. Todos los sistemas evaluados sin modificador están formados por una mezcla de carbón y nujol. La figura 4.1 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de pasta de carbón sin modificador.

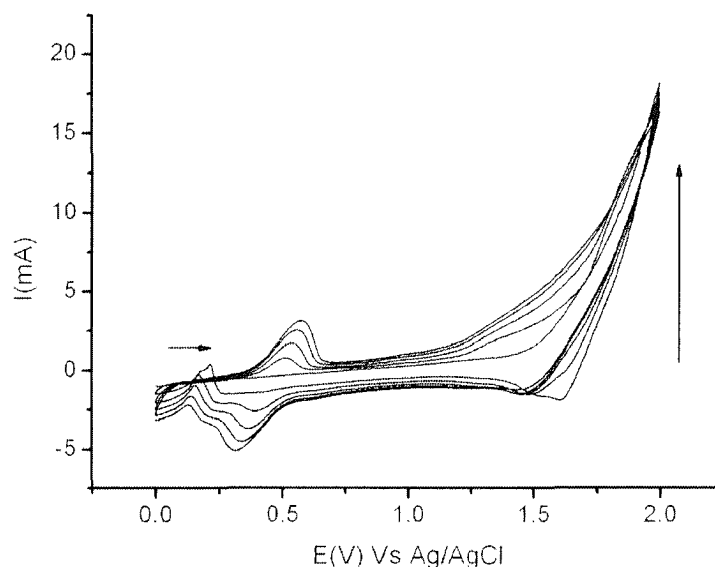


Figura 4.1. Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón sin modificador (300 mg carbon-175  $\mu$ L Nujol) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49  $\text{cm}^2$ .

En la misma se observa durante el primer ciclo un aumento de corriente a partir de 1,5 V debido al proceso de activación anódica de la superficie del EPC, el cual consiste en la oxidación de partículas de grafito expuesto a la solución [1]. Durante la activación se remueve la capa lipofílica de la superficie del EPC, formándose grupos funcionales que contienen oxígeno que se protonan instantáneamente. Esta afirmación se verifica con la aparición de un pico de oxidación a 0,21 V durante el barrido hacia potenciales menos positivos del primer ciclo y a la sucesiva aparición de un pico de oxidación a 0,51 V durante el barrido hacia potenciales más positivos del segundo ciclo con su correspondiente pico de reducción a los 0,35 V que indican el proceso redox de los grupos quinónicos e hidroquinónicos.

La figura 4.2 se muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de pasta de carbón con pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) como agente modificador. En ella se puede verificar el complejo comportamiento electroquímico del vanadio debido a sus diversos estados de oxidación que originan distintas especies estables, dependiendo del pH, que se forman en solución [4, 5]. De acuerdo al diagrama de Pourbaix del vanadio, solo existe un rango bien limitado de pH y potencial, para el cual termodinámicamente el mismo pentóxido de

vanadio y sus óxidos derivados podrían ser estables: (0,5- 2,0) V vs ENH, y entre 1 y 3 unidades de pH.

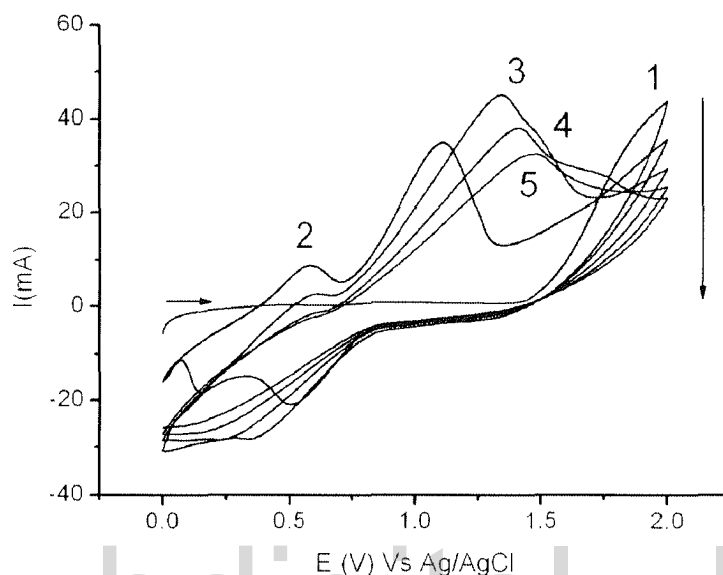


Figura 4.2. Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador  $V_5O_2$  (300 mg carbon-175  $\mu$ L Nujol- 40 mg  $V_2O_5$ ) en  $H_2SO_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. 1, 2, 3, 4, 5 secuencia de ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49  $cm^2$ .

La respuesta observada en el EPCM con pentóxido de vanadio en medio acuoso-ácido (pH 1,5) durante el primer ciclo, muestra un aumento de corriente a partir de 1,5 V debido al proceso de activación anódica de la superficie del EPC. En el primer barrido catódico, se registran dos (2) ondas situadas a 0,50 V atribuida al paso de  $V_2O_5$  a  $V_2O_4$  y a 0,13 V atribuidas a la reducción de las especies oxigenadas formadas durante la activación anódica del EPC.

Los picos observados en el segundo barrido anódico corresponden a la oxidación de los grupos quinónicos del EPC (0,58 V) y al paso de  $V_2O_4$  a  $V_2O_5$  (formación de pentóxido de vanadio) a 1,10 V, este último pico sufre un desplazamiento anódico a medida que proceden los ciclos.

Una vez realizada la activación del EPCM con  $V_2O_5$  (figura 4.2), se evaluó la respuesta voltamétrica de dicho electrodo en presencia de tolueno (figura 4.3 línea continua). En esta se puede observar un ligero aumento de la corriente del pico de oxidación (22% con respecto a la corriente del blanco) debido a la oxidación del tolueno. El potencial del pico de oxidación (1,47 V) coincide con la señal de formación del pentóxido de vanadio, lo que sugiere que la oxidación de tolueno se lleva a cabo simultáneamente con la formación de este óxido y que ocurre en aquellos sitios de la superficie electródica donde se favorezca su oxidación.

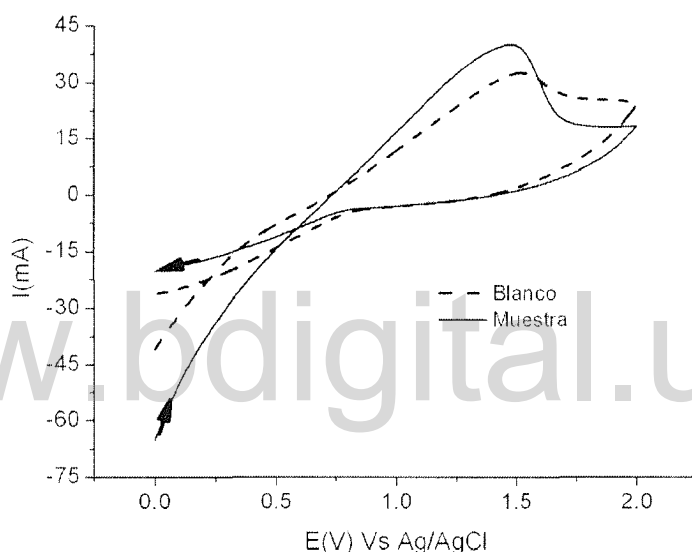


Figura 4.3. Respuesta voltamétrica de electrodo de pasta de carbono con modificador (300 mg carbono-175  $\mu$ L Nujol- 40 mg  $V_2O_5$ ) después del proceso de activación (5 ciclos) en  $H_2SO_4$  0,5 M + 5mM de tolueno. Velocidad de barrido 50 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo 0,49  $cm^2$ .

#### 4.1.2 Oxidación electroquímica de tolueno sobre pasta de carbono modificada con óxido de manganeso IV ( $MnO_2$ ).

El óxido de manganeso IV también fue evaluado en EPCM como agente modificador, para estudiar la actividad catalítica de este material sobre la oxidación electroquímica de tolueno. La figura 4.4 muestra la respuesta voltamétrica del EPCM con  $MnO_2$  en medio acuoso-ácido, durante el primer ciclo, muestra un aumento de corriente a partir de 1,5 V debido al proceso de activación anódica de la superficie del EPC. En el primer barrido catódico, se registra una onda situada a 0,30 V atribuida a la reducción de las especies oxigenadas formadas durante la activación anódica del EPC. La onda observada en el

segundo barrido anódico corresponde al paso de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{MnO}_2$  (formación de óxido de manganeso IV) a 1,45 V, la corriente debida a esta onda aumenta a medida que proceden los ciclos, con su correspondiente onda de reducción a 0,92 V.

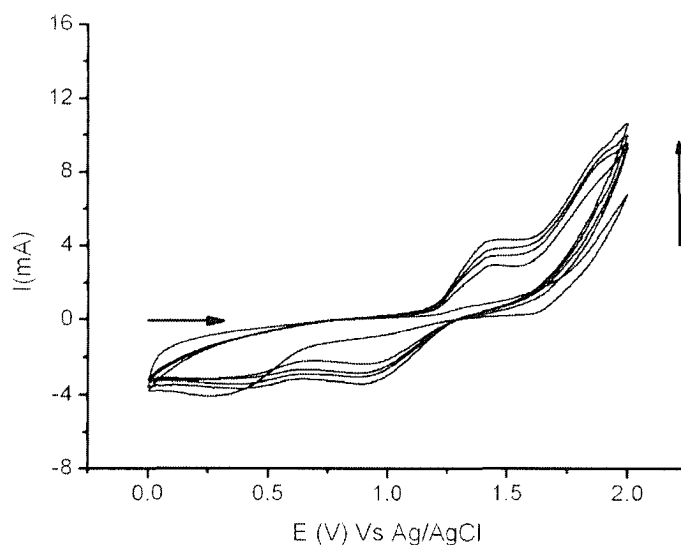


Figura 4.4. Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador  $\text{MnO}_2$  (400 mg carbon-285  $\mu\text{L}$  Nujol- 150 mg  $\text{MnO}_2$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 5 ciclos. Área geométrica del electrodo 0,49  $\text{cm}^2$ .

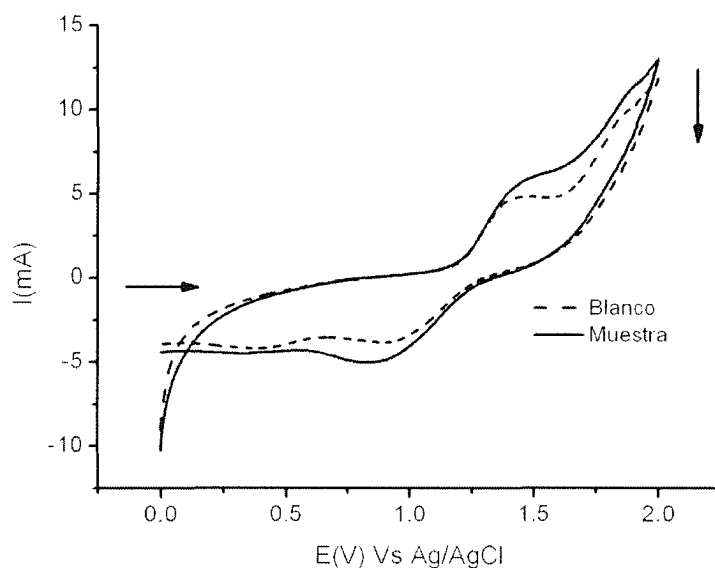


Figura 4.5. Respuesta voltamétrica electrodo de pasta de carbón con modificador  $\text{MnO}_2$  (400 mg carbon-285  $\mu\text{L}$  Nujol- 150 mg  $\text{MnO}_2$ ) después del proceso de activación (5 ciclos) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 5mM tolueno. Velocidad de barrido 50 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo 0,49  $\text{cm}^2$ .



La figura 4.5 muestra la respuesta voltamétrica del EPCM con  $\text{MnO}_2$  en presencia de tolueno (figura 4.5 línea continua). En esta se puede observar un ligero aumento de la corriente de oxidación (26 %) debido a la oxidación del tolueno, con respecto a la corriente registrada en el blanco. El potencial de oxidación (1,5 V) coincide con la señal de formación del óxido de manganeso IV, lo que sugiere que la oxidación de tolueno se lleva a cabo simultáneamente con la formación de este óxido y que ocurre en aquellos sitios de la superficie electródica donde se favorezca su oxidación.

#### 4.2 Oxidación electroquímica de tolueno sobre grafito.

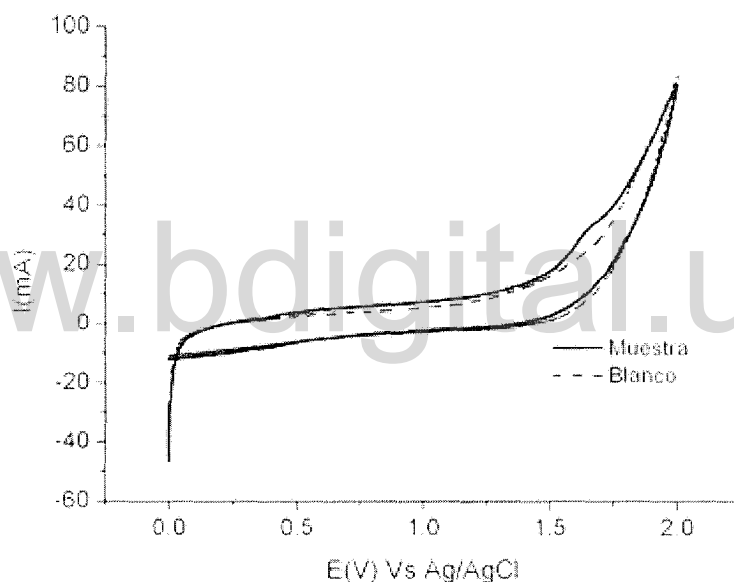


Figura 4.6. Respuesta voltamétrica electrodo de grafito en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 5mM tolueno. Velocidad de barrido 20 mV/s. 1 ciclo. Área geométrica del electrodo  $0,65 \text{ cm}^2$ .

La figura 4.6 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de grafito en una solución que contiene tolueno en medio ácido (línea continua), a un potencial de 1,65 V se observa un ligero incremento de la corriente debido a la oxidación del tolueno. Este incremento es de apenas un 29,32 % con respecto a la corriente del blanco, esto se debe a que el compuesto orgánico se adsorbe débilmente sobre la superficie de grafito [6]. En este material electródico no se observan señales de oxidación ni de reducción atribuidas a la

naturaleza del mismo, ni tampoco señales de reducción de las especies oxidadas del tolueno.

#### 4.3 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico (CVM).

La actividad catalítica de este material hacia la oxidación de tolueno ha sido demostrada en medio acuoso-orgánico [7], encontrándose un desplazamiento (catódico) hacia potenciales menores del pico de oxidación del tolueno a medida que se aumenta el contenido de agua. La realización de la oxidación del tolueno en medio acuoso debe garantizar potenciales de oxidación menores a los reportados en medios acuosos-orgánicos.

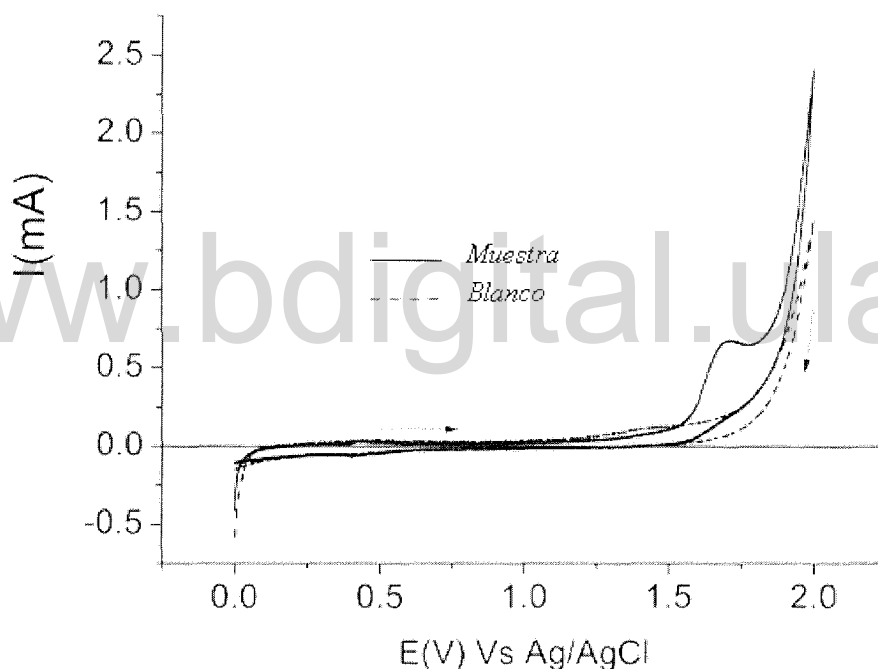


Figura 4.7. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica  $0,636 \text{ cm}^2$ .

La figura 4.7 se muestra el voltagrama correspondiente a la oxidación electroquímica de tolueno sobre CVM. El potencial de pico de oxidación es de 1,7 V, este valor de potencial es menor al reportado por D'Elia [7] en una mezcla 70% acuosa-ácida – 30% orgánica cuyo valor de potencial de oxidación es 1,95 V. Esto demuestra que en un medio completamente acuoso ocurre un desplazamiento catódico en el potencial de oxidación del

tolueno con respecto al medio acuoso-orgánico, favoreciendo de esta manera la reacción de electrooxidación.

El incremento de la corriente de oxidación en presencia de tolueno con respecto a la corriente del blanco es de 225 %, lo que evidencia una buena eficacia de este material hacia la oxidación de este compuesto.

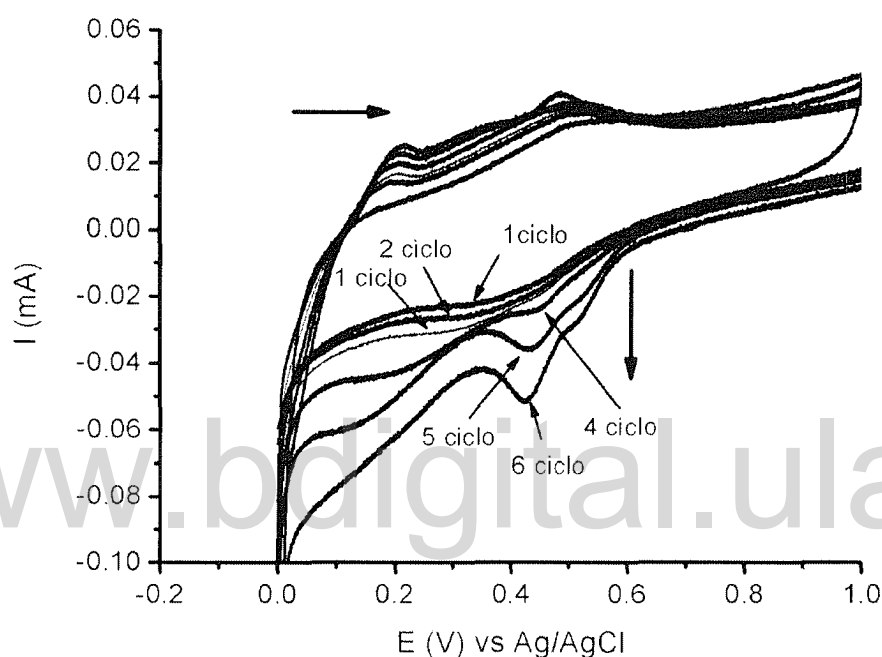


Figura 4.8. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Ciclos consecutivos con incremento del límite de potencial anódico: 1er ciclo (1 V); 2do ciclo (1,2 V); 3er ciclo (1,4V); 4to ciclo (1,6 V); 5to ciclo (1,8 V) y 6to ciclo (2V). Se muestra solo la ventana de potencial entre 0-1 V para resaltar la señal atribuida a la reducción de los productos formados en la oxidación del tolueno.

La figura 4.8 muestra la respuesta voltamétrica del CVM en presencia de tolueno cuando es sometido a ciclos consecutivos aumentando el límite de potencial anódico (potenciales más positivos), cuando el potencial anódico alcanza los 1,6 V (4to ciclo) se observa un pico de reducción a los 0,43 V en el barrido hacia potenciales menos positivos, indicando que algunos de los productos de oxidación del tolueno se reduce cuando se alcanza este potencial. Este pico de reducción aumenta a medida que se incrementa el límite de potencial anódico en los ciclos subsiguientes (5,6 ciclos) debido al aumento de la formación de productos de oxidación del tolueno a potenciales mayores.

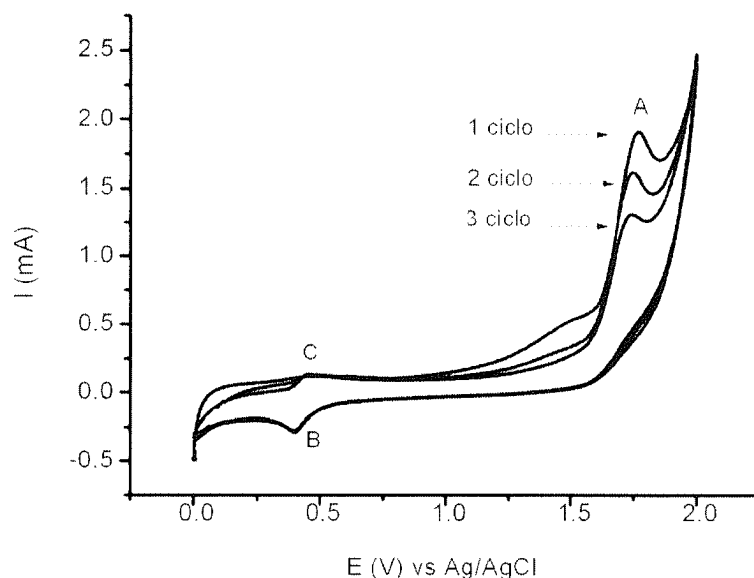


Figura 4.9. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico en tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 50 mV/s. 3 ciclos consecutivos.

La figura 4.9 muestra durante el primer barrido de potencial un pico de oxidación (A) a 1,7 V debido a la oxidación del tolueno; cuya corriente de pico disminuye gradualmente a medida que aumentan los ciclos, probablemente a causa de la adsorción de algún producto de oxidación que desactiva la superficial del electrodo, diferentes autores señalan la ocurrencia de esto, cuando se oxidan compuestos orgánicos sobre diferentes sustratos [7,8,9,10].

En el primer barrido catódico (hacia potenciales menos positivos) se observa la aparición una banda de reducción (B) sobre 0,43 V cuya contraparte de oxidación (C) se ubica a 0,48 V. Este par de señales no es más que la respuesta redox de algún producto de oxidación del tolueno; ya que la banda (C) no aparece en el primer barrido anódico de potencial y adicionalmente la banda (B) solo comienza a apreciarse cuando el límite anódico usado es mayor a 1,6 V como se mencionó anteriormente (figura 4.8).

Los valores de potencial a los cuales toma lugar el proceso redox (bandas B y C) sugieren que la reacción podría involucrar la transformación de compuestos que contienen grupos

carbonilos ( $\text{-C=O}$ ) a hidroxilo ( $\text{-C-OH}$ ) o viceversa; siendo este tipo de especies reportadas como únicos productos de la oxidación de tolueno sobre ánodos de óxidos de plomo y sus variantes dopadas con hierro y bismuto [11].

#### 4.4 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo reticulado (CVR).

Para contrarrestar las limitaciones de baja eficiencia espacio-tiempo obtenida en los procesos electroquímicos con electrodos bidimensionales (carbón vítreo monolítico) se utilizan electrodos tridimensionales [12]. Uno de los electrodos tridimensionales más utilizados es el carbón vítreo reticulado (CVR) cuya estructura de “*panal de abeja*”, de poro abierto, le permite tener un alto volumen vacío, alta área superficial y baja resistencia al flujo [13]. Estas características sumado a la alta conductividad eléctrica del material le permite al CVR ser un material electródico atractivo para ser utilizado en sistemas en flujo, donde el volumen de la celda, la geometría del electrodo y el tiempo de experimentación son variables claves para mejorar la eficiencia de los procesos de oxidación.

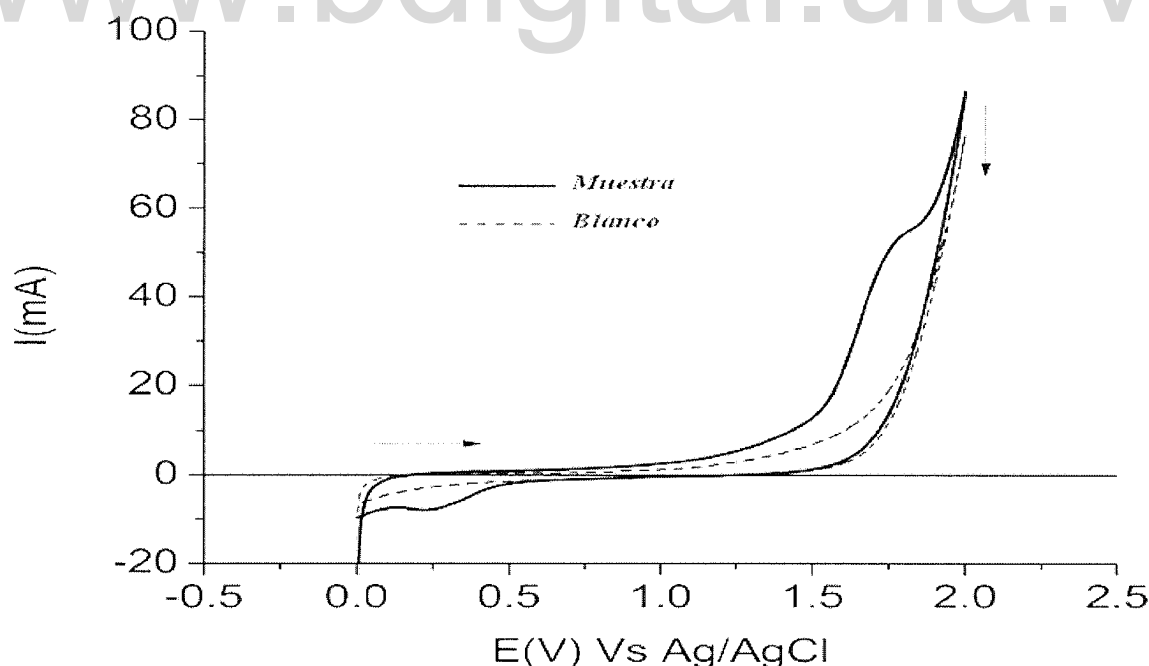


Figura 4.10. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo reticulado (CVR) en tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica del electrodo 279,52  $\text{cm}^2$ .

La figura 4.10 muestra la respuesta voltamétrica del CVR en presencia de tolueno, se puede apreciar en el barrido anódico (hacia potenciales más positivos) una onda de oxidación a 1,7 V debido a la oxidación del tolueno y coincide con el potencial de oxidación encontrado para el CVM

En el barrido catódico (hacia potenciales menos positivos) aparece una onda a 0,23 V debido a la reducción de algunos de los productos de oxidación del tolueno. El incremento de la corriente de oxidación en presencia de tolueno (línea continua) con respecto a la corriente del blanco (línea punteada) es de 191 %, lo que evidencia también una buena eficacia de este material hacia la oxidación de este compuesto.

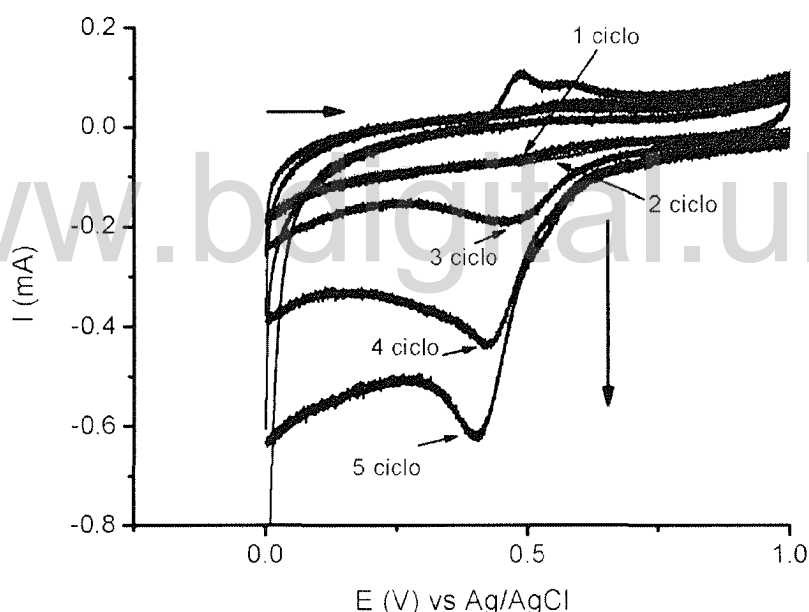


Figura 4.11. Respuesta voltamétrica de electrodo disco de carbón vítreo reticulado (3,6 mm espesor) en tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Ciclos consecutivos con incremento del límite de potencial anódico: 1er ciclo (1 V); 2do ciclo (1,2 V); 3er ciclo (1,6 V); 4to ciclo (1,8 V); 5to ciclo (2 V). Se muestra solo la ventana de potencial entre 0-1 V para resaltar la señal atribuida a la reducción de los productos formados en la oxidación del tolueno.

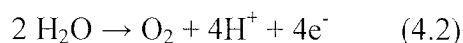
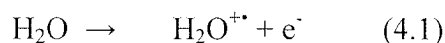
La figura 4.11 muestra la respuesta voltamétrica del CVR en presencia de tolueno cuando es sometido a ciclos consecutivos aumentando el límite de potencial anódico, cuando el límite de potencial anódico alcanza los 1,6 V (3er ciclo) se observa un pico de reducción a

los 0,47 V en el barrido hacia potenciales menos positivos, indicando que algunos de los productos de oxidación del tolueno se reducen. Este pico de reducción aumenta en corriente a medida que se incrementa el límite de potencial anódico en los ciclos subsiguientes (4,5 ciclos) debido al aumento de la formación de productos de oxidación del tolueno a potenciales mayores. Este pico sufre también un desplazamiento (catódico) a potenciales menos positivos a medida que se aumenta el límite de potencial anódico, esto puede atribuirse a las diferencias de potencial existentes a lo largo de la superficie electródica debido a la caída óhmica incrementada por la naturaleza porosa del CVR.

#### **4.5 Efecto del pH en la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico en medio acuoso.**

##### **4. 5.1 Oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico en medio acuoso a pH: 1,5; 2; 3; 4 y 10.**

El efecto del pH sobre la respuesta voltamétrica del CVM en medio ácido es observado en la figura 4.12, en la misma se presenta una disminución de la corriente de oxidación del medio electrolítico a medida que el pH es aumentado, ya que la reacción de oxidación del agua (ecuación 4.1 y 4.2) se ve desfavorecida cuando se aumenta el pH [7].



En presencia de tolueno figura 4.13, la corriente de pico de oxidación es mayor a pH más ácidos (pH = 1.5). A pH 4 la onda de oxidación del tolueno no es apreciada, este efecto se debe a la disminución de la formación de especies oxigenadas que ayudan a oxidar al tolueno [7].

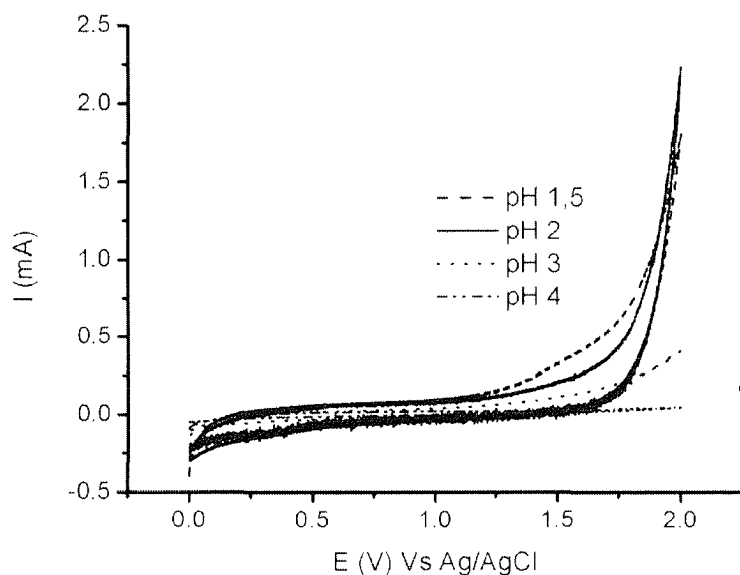


Figura. 4.12 Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbón vítreo monolítico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + NaOH 0,3 M (blanco) a diferentes pH ácidos: 1,5; 2; 3 y 4 . Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo  $0,636 \text{ cm}^2$ .

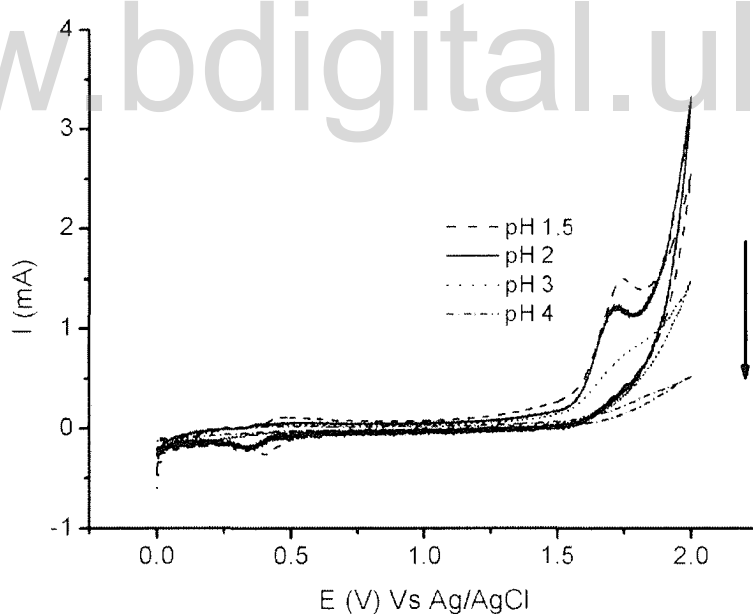


Figura. 4.13 Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbón vítreo monolítico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M+ NaOH 0,3 M + 5 mM de tolueno (muestra) a diferentes pH ácidos: 1,5; 2; 3 y 4. Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo  $0,636 \text{ cm}^2$ .



En la figura 4.14 se observa la respuesta voltamétrica del CVM en medio alcalino pH 10, donde no se observa una diferencia significativa entre la señal en presencia o ausencia de tolueno en el medio electrolítico, lo que demuestra que a estas condiciones predomina la oxidación de grupos funcionales del electrodo de CV, esto ocurre a potenciales superiores a 1,5 V vs Ag/AgCl, como lo señala Kiema y colaboradores [14], además la corriente generada por la reacción de oxidación del agua se disminuye significativamente con respecto a la obtenida en medios ácidos.

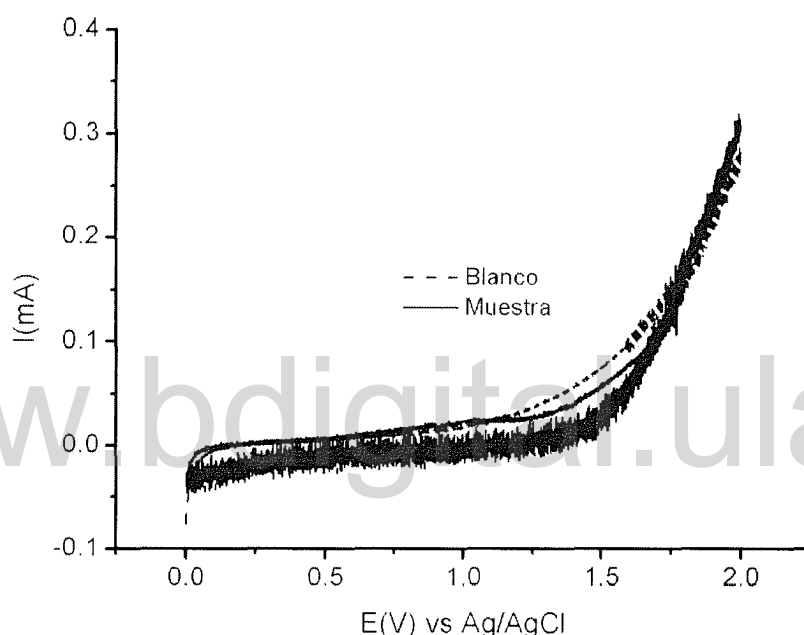


Figura. 4.14 Respuesta Voltamétrica del electrodo de carbono vítreo monolítico en NaOH 0,3 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (blanco, línea punteada) + 5 mM de tolueno (muestra, línea continua) a pH 10. Velocidad de barrido 50 mV/s. Área geométrica del electrodo 0,636 cm<sup>2</sup>.

#### 4.6 Comparación del efecto catalítico en la electrooxidación de tolueno entre electrodos de carbono vítreo monolítico y reticulado (determinación del área efectiva de los electrodos).

La determinación del área efectiva del electrodo de carbono vítreo reticulado (CVR) y monolítico (CVM) permitirá estimar la densidad de corriente hacia la oxidación electroquímica de tolueno, la cual sirve para comparar la actividad catalítica de ambos electrodos hacia dicha reacción.

#### 4.6.1 Comparación voltamétrica de la oxidación electroquímica de tolueno sobre carbón vítreo monolítico y reticulado.

En la figura 4.15 se muestran los voltagramas correspondientes a la oxidación electroquímica de tolueno en ambos electrodos. El potencial observado es de 1,7 V tanto para el pico como para la onda de oxidación sobre CV monolítico y CV reticulado respectivamente. Este valor es menor al reportado por D'Elia [15] en una mezcla 70% acuosa – 30% orgánica cuyo valor de potencial de oxidación es 1,95 V. Esto sugiere que el agua causa un desplazamiento catódico en el potencial de oxidación del tolueno, favoreciendo a la reacción de electrooxidación. La corriente absoluta de oxidación observada en el CVR es 65 veces mayor que en el CV monolítico.

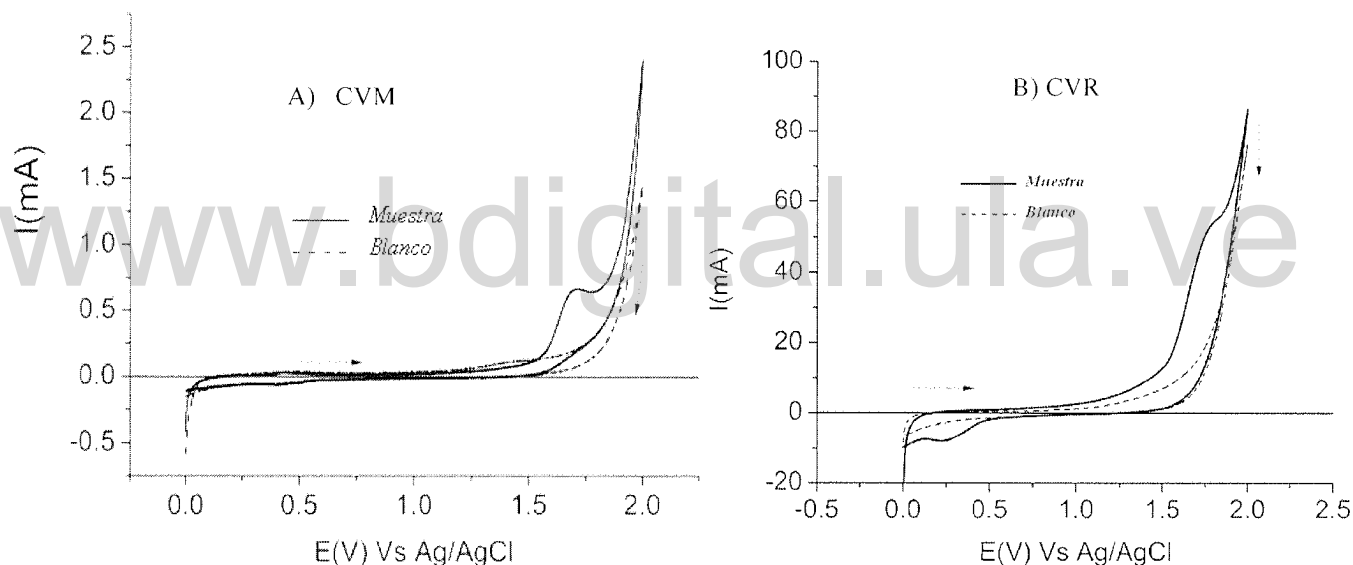


Figura 4.15. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico (A) y reticulado (B) en tolueno 5 mM disuelto en  $H_2SO_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. Área geométrica del electrodo CVM 0,636  $cm^2$  y CVR 279,52  $cm^2$ .

Si comparamos la relación de las áreas geométricas de ambos electrodos (439 veces) se debería esperar una relación de corriente parecida a este valor, así que, podemos inferir que normalizar las corrientes con el área geométrica no sería adecuado, además, existen limitaciones difusionales de la especie electroactiva a toda la superficie del electrodo y que la rugosidad de los mismos también juega un papel determinante en el área efectiva. En las micrografías en la figura 4.16 se observan las características de la estructura del CVR que

evidencia la alta porosidad del mismo y la superficie del CVM con algunas imperfecciones y ranuras que inciden sobre la rugosidad del electrodo. Entonces, es necesario desarrollar un método que permita estimar el área efectiva para poder comprobar el efecto catalítico de ambos electrodos. Sin embargo, se puede afirmar que, el uso de CVR permite oxidar mayor cantidad de tolueno para un mismo volumen de celda ( $16 \text{ cm}^3$ ) mejorando así la eficiencia espacio-tiempo del proceso de oxidación, convirtiéndose de esta manera en un material promisor para la oxidación de tolueno en sistemas en flujo.

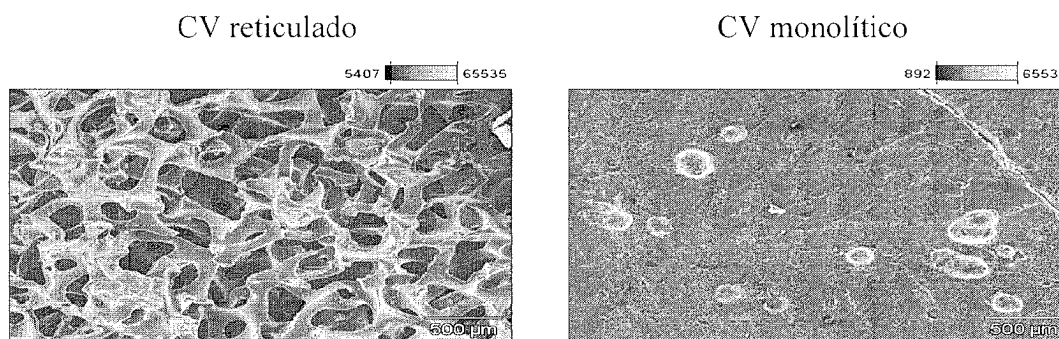


Figura 4.16. Micrografías de barrido electrónico de carbón vítreo reticulado y monolítico. Acercamiento 500 µm.

#### 4.6.2 Estudio voltamétrico de la deposición de Cu sobre carbón vítreo monolítico y reticulado.

La Determinación del área efectiva de los electrodos de carbón vítreo se llevo a cabo por medio de la electrodeposición de Cu a subpotenciales según método propuesto Green y Kucernak [16]. Cuando ocurren procesos de deposición de metales sobre fases electroquímicas diferentes al metal que se está depositando, el voltograma obtenido presenta ciertas características típicas de dicho proceso. Normalmente se observa en el barrido de regreso un cruzamiento de la curva corriente-potencial con la obtenida en el barrido directo y aparece un pico bastante pronunciado y simétrico, el cual es atribuido a que el material que está reaccionando está depositado sobre la superficie del electrodo. Este tipo de respuesta determina que el potencial para depositar un metal sobre una superficie distinta es más positivo que el potencial que se requiere para depositar dicho metal sobre su superficie [17].

En los voltagramas de la figura 4.17 se muestran el pico de reducción del depósito de cobre sobre la superficie de ambos electrodos a  $-80$  mV aproximadamente, se notan también diferencias en los valores de corriente de pico  $-0,17$  mA y  $-13$  mA para la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre carbón vítreo monolítico y reticulado respectivamente, debido a las diferencias de sus áreas efectivas. En el barrido hacia potenciales más positivos se observa el pico de redisolución de las capas de cobre depositadas a  $100$  mV y  $122$  mV para el CVM y CVR respectivamente.

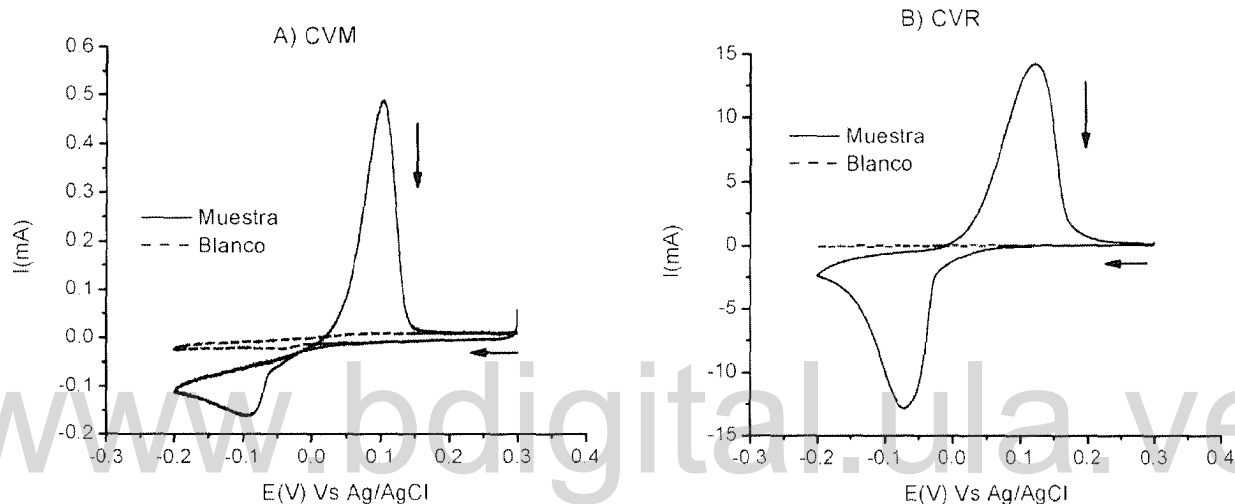


Figura 4.17. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico (A) y reticulado (B) en  $\text{CuSO}_4$   $2 \times 10^{-3}$  M disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1$  M. Velocidad de barrido  $5$  mV/s. Área geométrica del electrodo CVM  $0,636$   $\text{cm}^2$  y CVR  $279,52$   $\text{cm}^2$ .

Cuando el depósito de cobre se lleva a cabo sobre CVM (figura 4.17 A) se puede observar entre  $-0,023$  V y  $-0,014$  V el cruce entre la curva corriente-potencial del barrido directo y el barrido inverso indicando que ocurre el depósito de cobre a subpotenciales sobre la superficie del electrodo. Sobre CVR aunque ocurre un acercamiento entre las curvas, no se observa el cruce de las mismas, esto puede atribuirse a que, la naturaleza porosa de este electrodo no permite alcanzar superficies equipotenciales (figura 4.17 B). Para verificar la existencia de depósitos de cobre a subpotenciales se evaluó el efecto del subpotencial de deposición sobre la cobertura total de cobre sobre la superficie del electrodo.

#### 4.6.3 Efecto del subpotencial de deposición sobre la cobertura total de Cu en la superficie del electrodo.

Para evaluar este efecto se determinó la carga transferida durante la redisolución del cobre ( $Q_{Cu}$ ) al subpotencial de deposición realizado restándole la carga asociada al blanco ( $Q_B$ ) durante el mismo proceso (200 s de tiempo de aplicación del pulso).

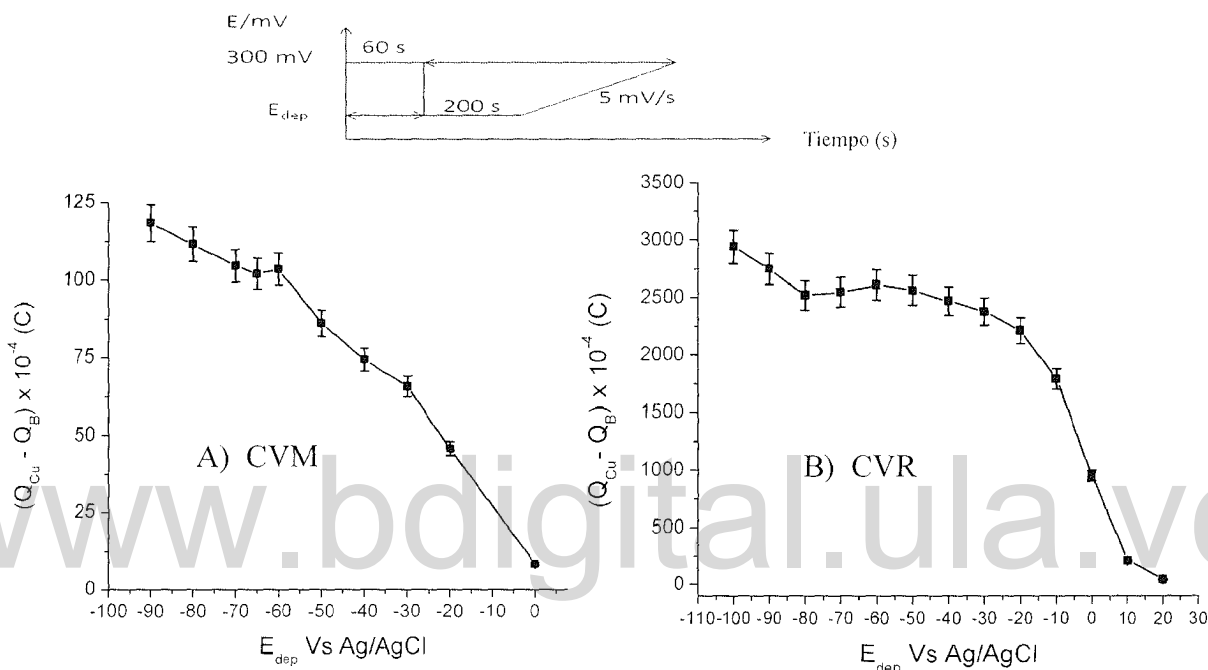


Figura 4.18. Carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del potencial de deposición. A) Sobre carbón vítreo monolítico y B) sobre carbón vítreo reticulado en  $CuSO_4 \ 2 \times 10^{-3}$  M en  $H_2SO_4$  0,1 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. En el inserto se muestra el programa de pulso y redisolución aplicado. Los puntos representan el promedio de tres mediciones.

El propósito de este experimento, cuyos resultados se muestran en la figura 4.18 A y B, es depositar una monocapa ordenada y bien definida de cobre a subpotenciales de manera que no exista la posibilidad de crecimiento tridimensional de depósitos másicos de cobre. A potenciales mayores a -60 mV (CV monolítico, figura 4.18 A) y -40 mV (CV reticulado, figura 4.18 B) la carga disminuye, indicando que la monocapa no está completamente formada. Entre -70 y -60 mV la carga no cambia en el carbón vítreo monolítico (figura 4.18 A) y entre -80 y -40 mV en el carbón vítreo reticulado (figura 4.18 B), indicando que la monocapa de cobre está completamente formada sobre toda la superficie del electrodo y no

existe contribución de depósito másico de cobre. A potenciales menores de -80 mV ocurre la deposición másica de cobre para ambos electrodos debido al incremento de la carga de redisolución después de haber alcanzado un valor constante.

Estos resultados permiten seleccionar el subpotencial de deposición de cobre sobre ambos electrodos de manera de garantizar que no existan depósitos masicos de cobre como se dijo anteriormente. De acuerdo a este criterio se selecciona el potencial más positivo del rango de potencial determinado, esto es, -60 mV para CVM y -40 mV para CVR. Estos valores de potencial son menores que el reportado por Jaya y colaboradores [18], quienes determinaron un subpotencial de deposición de cobre sobre carbón vítreo de 50 mV vs ECN (1M KCl) usando una solución 1 mM cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

#### 4.6.4 Efecto del tiempo de deposición sobre la cobertura total de Cu en la superficie del electrodo.

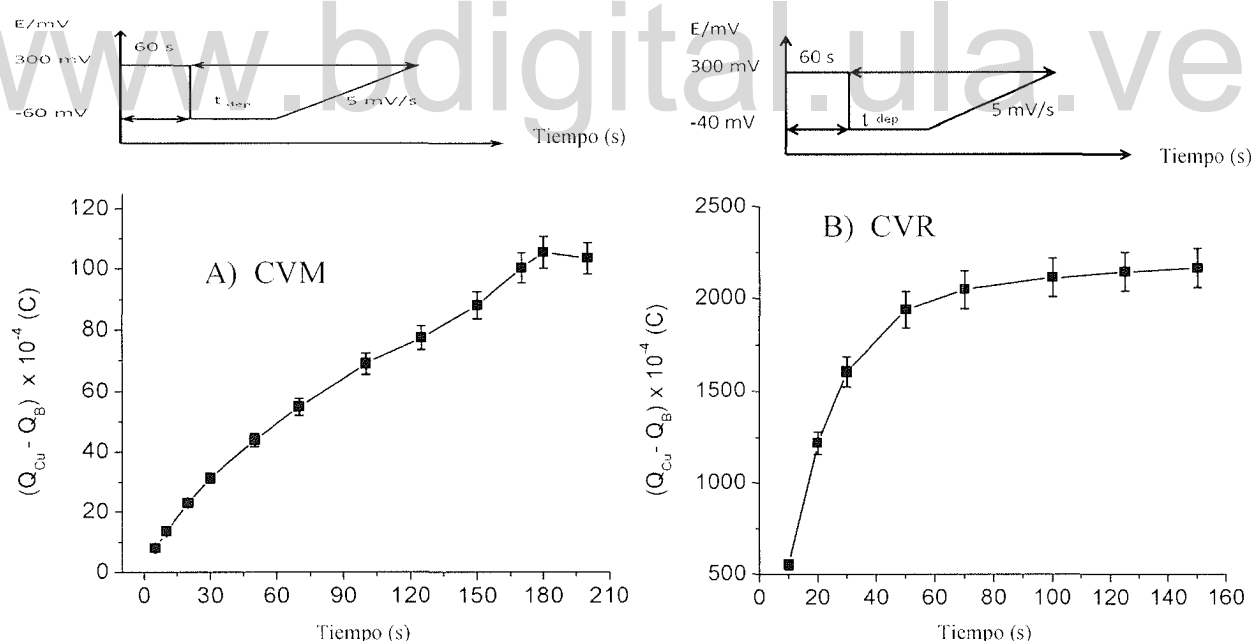


Figura 4.19. Carga neta de oxidación de Cu redissuelto como función del tiempo de deposición. A) Sobre carbón vítreo monolítico ( $E_{dep}$  -60 mV) y B) sobre carbón vítreo reticulado ( $E_{dep}$  -40 mV) en  $2 \times 10^{-3}$  M de  $\text{CuSO}_4$  disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. Inserto se muestran los programas de pulso y redisolución aplicados en ambos electrodos. Los puntos representan el promedio de tres mediciones.

La monocapa de cobre no se deposita instantáneamente y puede requerir de algún tiempo para formarse completamente, por ello es necesario estudiar el efecto del tiempo de deposición sobre la cobertura total de la monocapa. A tiempos cortos ( $t < 30$  s) se observa (figura 4.19 A y B) un incremento significativo de la carga de oxidación del cobre depositado con mayor velocidad de formación de la monocapa en el CVR ( $56,90 \times 10^{-4}$  C/s) que en el CVM ( $1,10 \times 10^{-4}$  C/s), indicando la presencia de mas sitios activos en el primero. A tiempos largos ( $t > 30$  s) la carga permanece constante indicando que el proceso de deposición ha finalizado. En el CV monolítico se alcanza un valor de carga máxima de  $102,08 \times 10^{-4}$  C a los 170 s y en el CVR la carga máxima fue de  $2113,06 \times 10^{-4}$  C alcanzada a los 70 s. Estos valores de carga permiten estimar el área efectiva de ambos electrodos, utilizando la relación de carga/área para una monocapa de Cu depositada sobre este material cuyo valor es aproximadamente  $2 \times 10^{-4}$  C/cm<sup>2</sup> según Schmidt [19]. Este procedimiento es repetido en el CV reticulado y la carga asociada al pico de oxidación permite obtener una relación de cargas entre ambos electrodos ( $Q_{CVR}/Q_{CV \text{ monolítico}}$ ) que es equivalente a la relación de áreas efectivas ( $A_{CVR}/A_{CV \text{ monolítico}}$ ) permitiendo de esta manera calcular el área efectiva del CVR.

#### 4.6.5 Área real efectiva del electrodo de carbón vítreo monolítico y reticulado.

En la tabla 4.1 se muestran las áreas efectivas del CVM y CVR. Con estos datos de área efectiva se puede normalizar las corrientes de oxidación de tolueno sobre ambos electrodos presentados en los voltagramas de la figura 4.15.

Tabla 4.1. Cargas de oxidación de Cu y área real efectiva de electrodos de CV monolítico y reticulado.

Electrodo	Carga (C) $\times 10^{-4}$	Relación de cargas ( $Q_{CVR}/Q_{CVM}$ )	Área real efectiva (cm <sup>2</sup> )
CV monolítico	102,08	20,70	51,04
CV reticulado	2113,06		1056,53

Según la figura 4.20 el electrodo de CVR es más catalítico que el CVM para la oxidación electroquímica de tolueno en medio acuoso ácido.

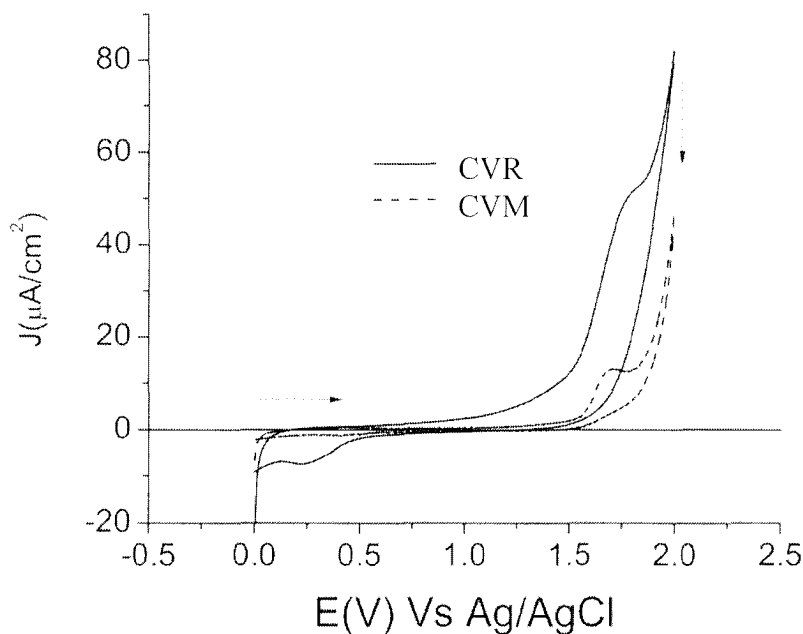


Figura 4.20. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbón vítreo monolítico y reticulado en tolueno 5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. La densidad de corriente fue estimada con el área real efectiva de los electrodos. Área real efectiva CV monolítico  $51,04 \text{ cm}^2$  y CVR  $1056,53 \text{ cm}^2$ .

#### 4.7 Conclusiones.

- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno sobre EPCM con pentóxido de vanadio se lleva a cabo simultáneamente con la formación de este óxido y ocurre a un potencial de 1,47 V. El aumento de la corriente de oxidación en presencia de tolueno con respecto al blanco es de apenas 22 %, lo que indica una baja eficacia de este material para la oxidación de tolueno.
- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno sobre EPCM con  $\text{MnO}_2$  produce un ligero aumento de la corriente de oxidación de 26% con respecto a la corriente del blanco. El potencial de oxidación del tolueno es de 1,5 V y coincide con la señal de formación del óxido de manganeso IV, lo que sugiere que la oxidación de tolueno se lleva a cabo simultáneamente con la formación de este óxido y que ocurre en aquellos sitios de la superficie electródica donde se favorezca su oxidación, mostrando una baja eficacia para la oxidación de este compuesto.



- ✓ El electrodo de grafito muestra una baja eficacia hacia la oxidación de tolueno la cual ocurre a un potencial de 1,65 V. El incremento de la corriente de oxidación es de apenas un 29,32 % con respecto a la corriente del blanco, esto se puede atribuir a que el compuesto orgánico se adsorbe débilmente sobre la superficie de grafito.
- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno sobre CVM ocurre a un potencial de 1,7 V, el incremento de la corriente de oxidación en presencia de tolueno con respecto a la corriente del blanco es de 225 %, lo que evidencia una buena eficacia de este material hacia la oxidación de este compuesto en medio completamente acuoso. En este material algunos de los productos de oxidación del tolueno se adsorben sobre la superficie electródica provocando su desactivación y otros se reducen cuando se alcanza un potencial de 0,43 V en el barrido hacia potenciales menos positivos.
- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno sobre CVR ocurre a un potencial de 1,7 V coincidiendo con el potencial de oxidación encontrado para el CVM. El incremento de la corriente de oxidación en presencia de tolueno con respecto a la corriente del blanco es de 191 %, lo que evidencia una buena eficacia de este material hacia la oxidación de este compuesto. Algunos productos de oxidación del tolueno se reducen cuando alcanzan los 0,47 V en el barrido hacia potenciales menos positivos.
- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno sobre CVM se ve favorecida en medios altamente ácidos (pH menores a 2).
- ✓ En medio alcalino la oxidación electroquímica de la superficie de carbón vítreo predomina y la reacción de oxidación del agua se ve limitada, esto produce una inhibición total de la oxidación electroquímica del tolueno.
- ✓ La oxidación electroquímica de tolueno en medio completamente acuoso sobre electrodos de CV monolítico y reticulado ocurre a un potencial menor a los encontrados en sistemas acuoso-orgánicos.

- ✓ La gran área superficial del CVR permite oxidar mayor cantidad de tolueno por unidad de volumen de reactor, mejorando así la eficiencia espacio-tiempo del proceso.
- ✓ El método propuesto para la determinación de las áreas efectivas permite afirmar que el CVR es más electrocatalítico que el CVM para la oxidación de tolueno en medio acuoso-ácido.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### 4.8 Referencias

- [1]. I. Svancara, K. Vytras, J. Baeck and J. Zima. Carbon paste electrode in modern electroanalysis. *Critical Review Analytical Chemistry* 31 (2001) 311-345.
- [2]. K. Kalcher, J.M Kauffman, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold C and Z. Yang. Sensors based in carbon paste in electrochemical analysis. *Electroanalysis* 7 (1995) 5-22.
- [3]. R.Kotz, S. Stucki and B. Carcer. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of  $\text{SnO}_2$  anodes. *Journal Applied Electrochemical* 21(1991) 14.
- [4]. M.J. Pourbaix. *Atlas D'equilibres Electrochimiques á 25 °C*, Editur-Imprimeur-Libraire, Paris, 1963.
- [5]. A. Bard A, R. Parson and J. Jordan. *Standard Potential in Aqueous Solution* , IUPAC.Marcel Dekker, New York 1985.
- [6]. F. Montilla. Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. Alicante-España 2003. Pag 1- 441.
- [7]. L. F.D'Elia. Estudio de la actividad de dióxido de titanio, óxido de cerio, pentóxido de vanadio y carbón vítreo para la electrooxidación de tolueno. Tesis doctoral. Universidad de los Andes .Merida-Venezuela 2004. Pag 1-92
- [8]. Y. Qingfeng, L. Xiaoping and Z. Xiuling. A new approach to electrochemical production of benzaldehyde from toluene in an undivided cell in the presence of the couple  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ . *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 273–277.
- [9]. J. Iniesta, P.A. Michaud, M Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz and Ch. Comminellis. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3573-3578.
- [10]. X. Duan, L. Tian, W. Liu and L. Chang. Study on electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol on a vitreous carbon electrode using cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* 94 (2013) 192-197
- [11]. S.E Treimer, J. Feng, M.D. Scholten, D.C Johnson and A.J Davenport. Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron(III)-doped, bismuth(V)-doped, and undoped beta-lead dioxide film electrodes in 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . *Journal Electrochemical Society*, 148 (2001) E459.
- [12]. A. Tentorio and U. Casolo. Characterization of reticulate, three — dimensional electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 8 (1978) 195-205.

[13]. J. M. Friedrich, C. Ponce de Leon, G.W. Reade and F.C. Walsh. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 561 (2004) 203-217.

[14].G. K Kiema, M. Aktay and M. T. McDermont. Preparation of reproducible glassy carbon electrodes by removal of polishing impurities. *Journal Electroanalytical Chemistry* 540 (2003) 7-15.

[15]. L. F.D'Elia and R.Ortiz. Electrochemical oxidation of toluene on glassy carbon electrodes in organic medium. *Portugaliae Electrochimica Acta* 23 (2005) 481-490

[16] C.L Green and A. Kucernak. Determination of the Platinum and Ruthenium Surface Areas in Platinum–Ruthenium Alloy Electrocatalysts by Underpotential Deposition of Copper. I. Unsupported Catalysts. *Journal Physis Chemical B*. 106 (2002) 1036-1047.

[17] S. Menolasina. Fundamentos y aplicaciones de electroquímica. Universidad de los Andes. Consejo de Publicaciones. Merida- Venezuela 2004.

[18] S. Jaya, T. Prasada and G. Prabhakara. Underpotential deposition studies of copper on glassy carbon. *Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* 97 (1986) 581-586.

[19]. J.A. Schmidt, M.R. Prat and J.C Bazan. Copper electrodeposition on glassy carbon from a solid electrolyte. *Electrochimica Acta* 38-4 (1993) 557-580.

## Capítulo V. Oxidación electroquímica de tolueno sobre electrodos de carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo en medio acuoso-ácido.

### 5.1. Efecto del flujo de la solución sobre la respuesta voltamétrica del CVR de 5 mm de espesor.

Antes de evaluar el efecto de la velocidad del flujo de la solución es necesario conocer la respuesta voltamétrica del electrodo de CVR en ausencia de flujo (solución en reposo). La figura 5.1 muestra la respuesta voltamétrica del CVR (5 mm espesor) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. El pico de oxidación de tolueno se observa a 1,70 V y la densidad de corriente de pico es de  $10,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En el barrido inverso (hacia potenciales menos positivos) se observa un pico de reducción a unos 0,39 V, como se dijo antes, probablemente reducción de especies producidas por la oxidación del tolueno [1].

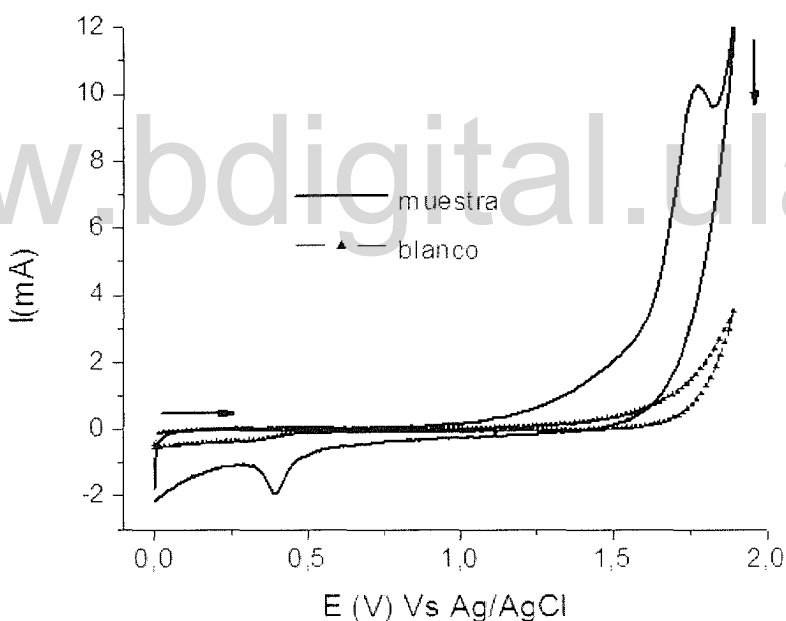


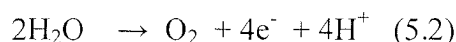
Figura. 5.1. Respuesta voltamétrica electrodo disco CVR (5 mm espesor, área efectiva  $1014,25 \text{ cm}^2$ ) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 10 mV/s. En ausencia de flujo (solución en reposo).

La figura 5.2 A muestra el efecto de la velocidad del flujo sobre la corriente generada en la voltametría del blanco, se observa un incremento de la corriente a medida que aumenta el flujo de la solución, esto se puede atribuir a la reposición de moléculas de agua desde el seno de la solución a la superficie del electrodo y al retiro de la especie adsorbida (radical

cación,  $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ ) generada por la reacción de descarga de agua (ecuación 5.1) [2,3,4,5], favoreciéndose de esta manera dicha reacción:



Otra reacción que ocurre a potenciales más elevados es la de formación de oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) [3] (ecuación 5.2) y especies atómicas oxigenadas ( $\text{O}$ ) [6]:



La corriente de esta reacción se ve favorecida con el flujo de la solución no solo por la reposición de moléculas de agua sobre la superficie del electrodo sino también por el arrastre de las burbujas de oxígeno formadas sobre la superficie. También se puede observar que a medida que se aumenta la velocidad de flujo de la solución el potencial a la cual comienza la descomposición del medio (descarga de agua y evolución de oxígeno) se desplaza a valores menos anódicos.

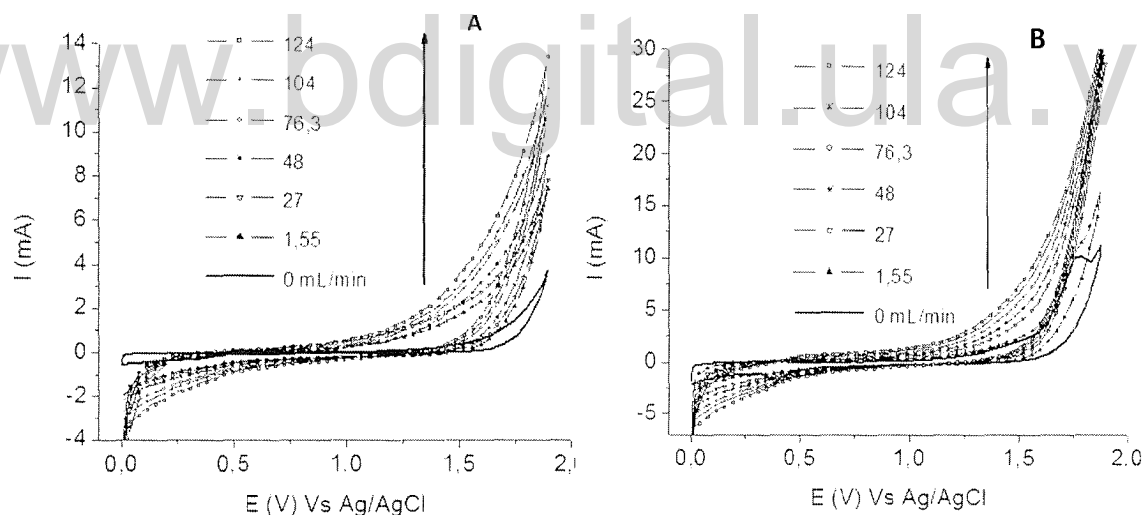
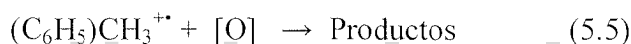
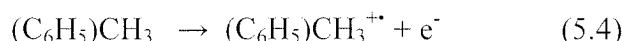
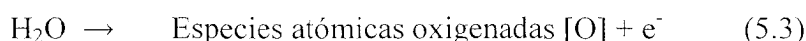


Figura. 5.2. Respuesta voltamétrica electrodo disco CVR (5 mm espesor, área efectiva  $1014,25 \text{ cm}^2$ ) en una solución tolueno 5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M .10 mV/s. Diferentes velocidades de flujo de la solución en mL/min. A: Blanco, B: Muestra.

La figura 5.2 B muestra el efecto de la velocidad de la solución sobre la oxidación electroquímica de tolueno en CVR de 5 mm de espesor. Cuando la voltametría se lleva a cabo en ausencia de flujo de la solución se observa el pico de oxidación del tolueno y el control difusional es alcanzado después de 1,70 V. Cuando el sistema es operado a una velocidad de flujo superior a 1,55 mL/min no se aprecia el pico de oxidación debido a que

el mecanismo de transporte de masa que predomina es la convección, garantizando así un aporte continuo de especies electroactivas (tolueno) a la superficie del electrodo provocando un incremento en corriente y un desplazamiento catódico del potencial en el cual comienza la oxidación del tolueno.

El desplazamiento catódico del potencial al cual comienza la oxidación del tolueno sugiere que el compuesto orgánico es convertido más fácilmente en condiciones de flujo de la solución que sin la presencia de este. Podría pensarse en una reacción en la cual tiene lugar la combinación entre la reacción de generación de especies atómicas oxigenadas (ecuación 5.3) y la reacción de transferencia electrónica del tolueno (ecuación 5.4); es decir, la electrooxidación del tolueno en cierta forma es asistida o intervenida por la oxidación del agua (ecuación 5.5).



## 5.2 Efecto del flujo de la solución sobre la corriente neta de oxidación de tolueno sobre CVR de diferente espesor.

Para analizar el efecto del flujo de la solución sobre los incrementos netos de corriente hacia la oxidación de tolueno, es necesario comparar la diferencia de corriente de oxidación entre el blanco (figura 5.2 A) y la muestra (figura 5.2 B) al potencial de oxidación del tolueno 1,7 V, los cuales se muestran en la última fila de la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Corriente de oxidación (mA) alcanzada a diferentes flujos de la solución al potencial de oxidación del tolueno 1,7 V para electrodo CVR (5 mm espesor, área efectiva 1014,25 cm<sup>2</sup>).

Solución	Flujo de la solución (mL/min)							
	0	1,55	11	27	48	76,3	104	124
Blanco (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M)	1,08	1,41	3,37	3,76	4,39	5,54	5,98	6,84
Muestra (tolueno 5 Mm en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M)	7,08	7,98	10,29	11,21	12,49	13,79	14,90	15,80
Diferencia en corriente (mA)	6,00	6,57	6,92	7,45	8,10	8,25	8,92	8,96

La corriente neta hacia la oxidación de tolueno a 1,7 V se incrementa a medida que se aumenta el flujo de la solución (tabla 5.1), para finalmente alcanzar un valor prácticamente constante alrededor de 8,92 mA cuando el flujo de la solución alcanza los 104 mL/min.

Estas diferencias de corriente se pueden representar para los diferentes espesores del CVR evaluados y a diversos potenciales de oxidación. Los resultados de la figura 5.3, para CVR de 5 mm de espesor, indican que al aumentar el flujo de la solución se favorece la reacción de oxidación del tolueno sobre la descomposición del medio (descarga de agua y evolución de oxígeno), sin embargo, a velocidades de flujo superiores a 48 mL/min dicho incremento no es significativo, debido a que la velocidad de oxidación del tolueno es un proceso que requiere inicialmente la adsorción de este compuesto sobre la superficie del electrodo [1] y a estas velocidades de flujo de la solución probablemente se ve desfavorecida la adsorción del mismo. Por esta razón se debe lograr un compromiso entre la velocidad de flujo de la solución y el espesor del electrodo de manera tal de garantizar las mejores condiciones reológicas que permitan alcanzar la mayor eficiencia en corriente del proceso de oxidación.

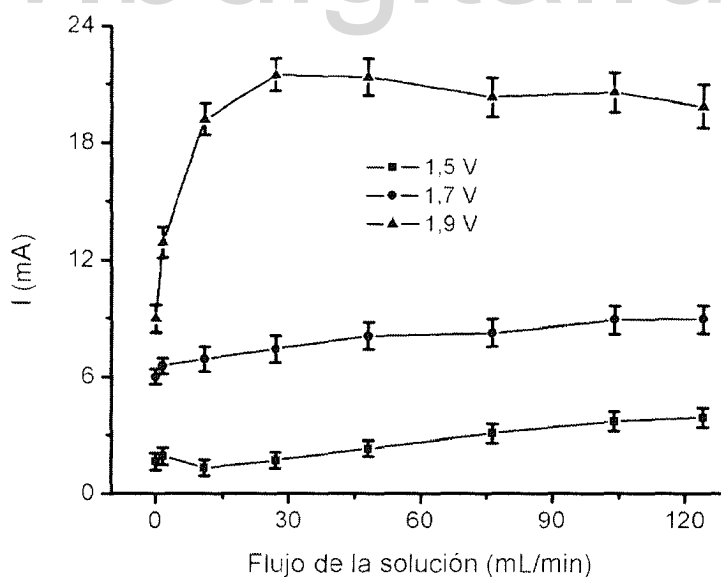


Figura 5.3. Corriente neta de oxidación de tolueno a diferentes velocidades de flujos de la solución al alcanzar diferentes potenciales de oxidación para electrodo CVR de 5 mm espesor (área efectiva 1014,25 cm<sup>2</sup>). Corriente neta de oxidación fue calculada restando la corriente de la muestra menos la corriente del blanco. Los puntos representan el promedio de tres mediciones.



Se observa también que a un potencial de 1,9 V es más pronunciado el incremento en corriente para flujos menores de 27 mL/min, es probable que la combinación de altos potenciales con flujos moderados (entre 11 y 27 mL/min) sea la combinación adecuada para mejorar la eficiencia en corriente de oxidación de tolueno. Altos potenciales favorecen la formación de especies oxigenadas debido a la descomposición del medio y flujos moderados garantizan el aporte continuo de especies de tolueno a la superficie del electrodo sin perjudicar el proceso de adsorción del tolueno sobre dicha superficie.

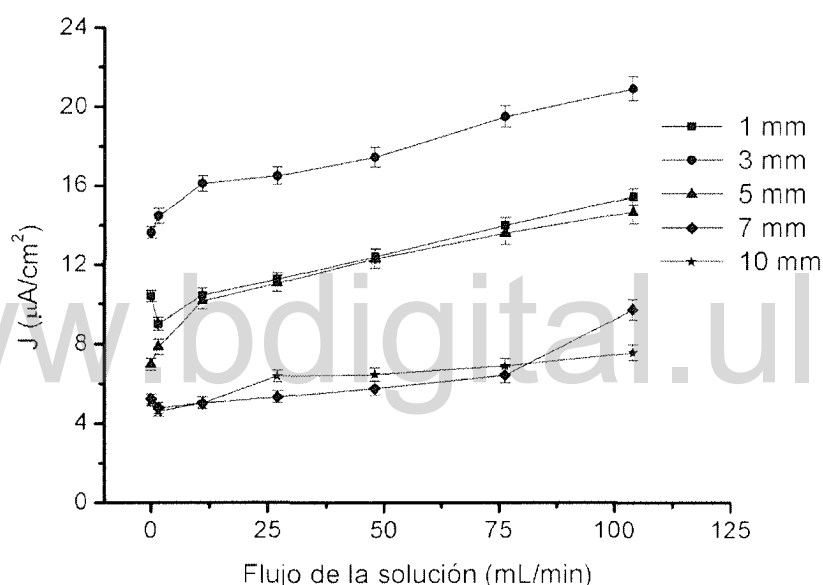


Figura. 5.4. Efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre la densidad de corriente de oxidación de tolueno 5mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (muestra) a un potencial de 1,7 V para electrodos de CVR de diferente espesor en mm. Los puntos representan el promedio de tres mediciones.

La figura 5.4 indica que el aumento del flujo de la solución aumenta la densidad de corriente de oxidación (J) de tolueno para todos los espesores de CVR utilizados. Sin embargo, los electrodos CVR de mayor espesor (5,7 y 10 mm) presentan menores valores de densidad de corriente debido a las limitaciones que presenta la especie electroactiva (tolueno) de alcanzar toda la superficie del electrodo debido a la caída de presión a través del mismo, al aumentar el espesor del electrodo se aumenta también la caída óhmica a través del electrodo y en la solución disminuyendo así la densidad de corriente [7]. Otro

factor que contribuye a esto es que espesores muy altos no permiten lograr superficies equipotenciales en toda la superficie del electrodo [8], esto disminuye la velocidad de oxidación del tolueno.

El espesor que presenta mayor densidad de corriente y que mejor tasa de aumento registra con el flujo de la solución es el de 3 mm, es decir, este electrodo presenta las mejores condiciones reológicas de acuerdo a la geometría de la celda y a las condiciones del sistema, posiblemente este espesor garantice superficies equipotenciales en todo el electrodo que mejoren la eficiencia en corriente del proceso de oxidación del tolueno.

Electrodos de espesor muy delgado (1 mm) tienen la limitante de que aun a velocidades de flujo bajas la especie electroactiva atraviesa rápidamente toda la superficie del electrodo, limitando el proceso de adsorción sobre la misma, además, su baja área disminuye la eficiencia espacio-tiempo de los sistemas de oxidación en estos procesos.

### **5.3 Estudio cronopotenciométrico de la oxidación electroquímica de tolueno sobre CVR a diferentes intensidades de corriente.**

La finalidad de este estudio es determinar como varia el potencial alcanzado en el electrodo de CVR cuando el mismo es sometido a un pulso de corriente constante durante un tiempo determinado y comparar la respuesta en presencia y ausencia del flujo de la solución. Con esto se busca obtener la densidad de corriente necesaria para alcanzar el potencial de oxidación del tolueno encontrado en los estudios voltamétricos.

#### **5.3.1 Densidad de corriente necesaria para alcanzar el potencial de pico de oxidación en ausencia de flujo.**

La figura 5.5 muestra la respuesta cronopotenciométrica del CVR a diferentes pulsos de corriente, se observa que a 15 mA se alcanza el potencial de oxidación del tolueno (1,7 V), al incrementar el pulso en corriente se aumenta el potencial alcanzado en el electrodo. Utilizando este pulso en corriente (15 mA) y el área efectiva del electrodo utilizado (966,85 cm<sup>2</sup>) la densidad de corriente necesaria para la oxidación de tolueno es de 15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , este valor es menor que el reportado para la oxidación de fenol sobre grafito plano, benceno

sobre BDD y de otros contaminantes [9,10] favoreciendo así la eficiencia energética del proceso de oxidación.

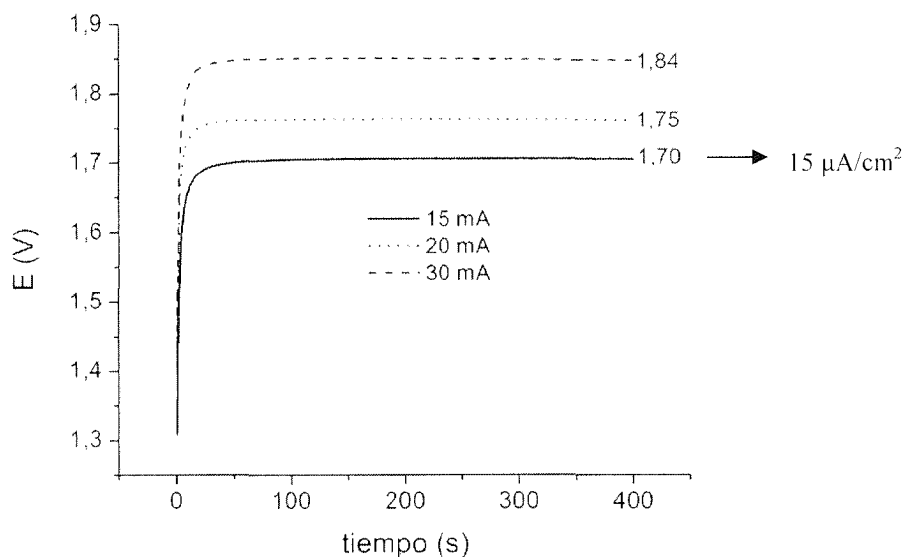


Figura. 5.5 .Respuesta cronopotenciométrica electrodo CVR (área efectiva 966,85 cm<sup>2</sup>) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. A diferentes pulsos de corriente. Tiempo de electrólisis 400 s. Solución en ausencia de flujo.

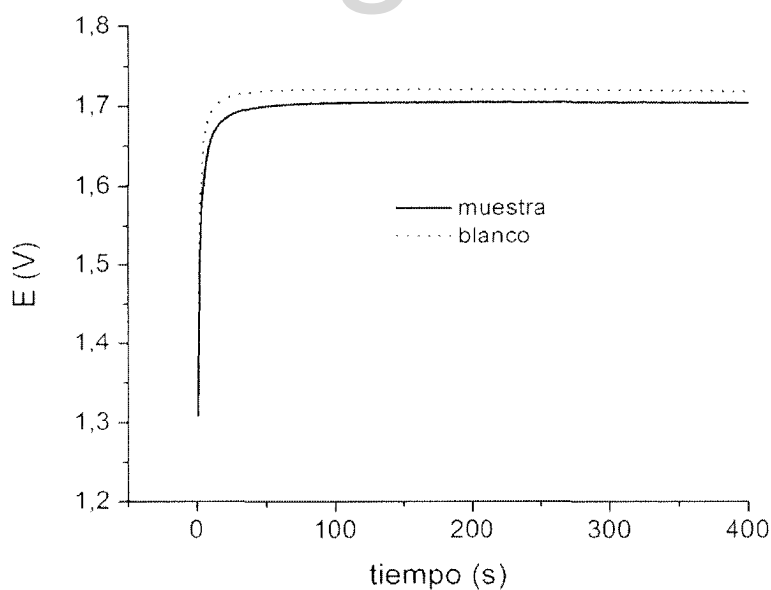


Figura 5.6.Respuesta cronopotenciométrica electrodo CVR (área efectiva 966,85 cm<sup>2</sup>) en una solución de tolueno 5 mM disuelto en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Pulso de corriente 15 mA. Tiempo de electrólisis 400 s. Solución en ausencia de flujo.

En la figura 5.6 se observa como el potencial alcanzado durante el proceso de oxidación del medio electrolítico (blanco) es superior al potencial alcanzado durante la oxidación de la especie electroactiva (tolueno), esto confirma que la oxidación de la molécula de tolueno ocurre a menores potenciales que la del medio electrolítico. Para procesos de oxidación con bajas concentraciones de la especie electroactiva o tiempos de electrólisis más largos debe agotarse primero la especie electroactiva en la superficie del electrodo para que se alcance el potencial de equilibrio de la reacción de descomposición del medio.

### 5.3.2 Efecto del tiempo sobre la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para pulsos consecutivos de densidad de corriente constante en ausencia de flujo.

La figura 5.7 muestra la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para el sistema en ausencia de flujo. Se observa como el potencial aumenta rápidamente desde la condición de circuito abierto, este desplazamiento continua hasta que el potencial alcanzado provoca la oxidación de la especie electroactiva (tolueno), para luego disminuir en el tiempo conforme se agota la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo esto se debe a que la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la solución a la superficie no es lo suficientemente rápida para reponer la concentración de la especie. Este comportamiento limita la oxidación del tolueno en el tiempo cuando el sistema opera sin flujo.

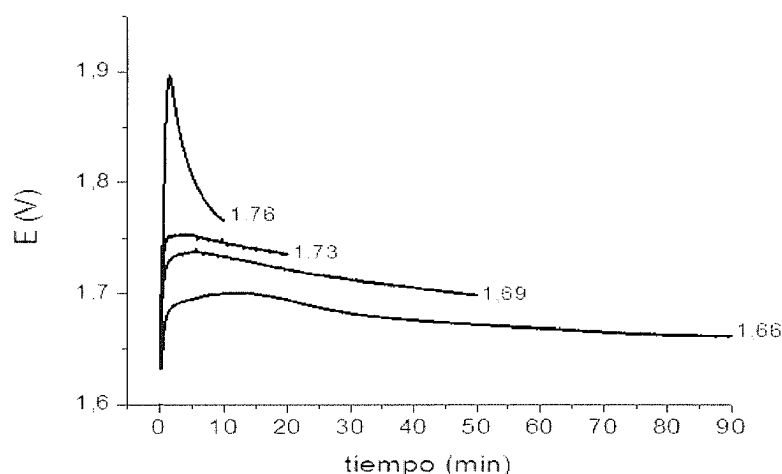


Figura 5.7. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) en solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulsos consecutivos de densidad de corriente aplicada  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes tiempos (10,20, 50 y 90 min) en ausencia de flujo.

### 5.3.3 Efecto del flujo de la solución sobre la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para pulsos a densidad de corriente constante.

La figura 5.8 muestra la respuesta cronopotenciométrica del electrodo de CVR para el sistema a diferentes velocidades de flujos de solución. Se observa como a medida que se aumenta el flujo de la solución se disminuye el tiempo necesario para alcanzar el potencial de equilibrio de oxidación de tolueno. Es posible que en este rango de flujo (entre 11-27 mL/min) se garantice la velocidad de reposición adecuada de tolueno a la superficie del electrodo favoreciendo de esta manera su la oxidación.

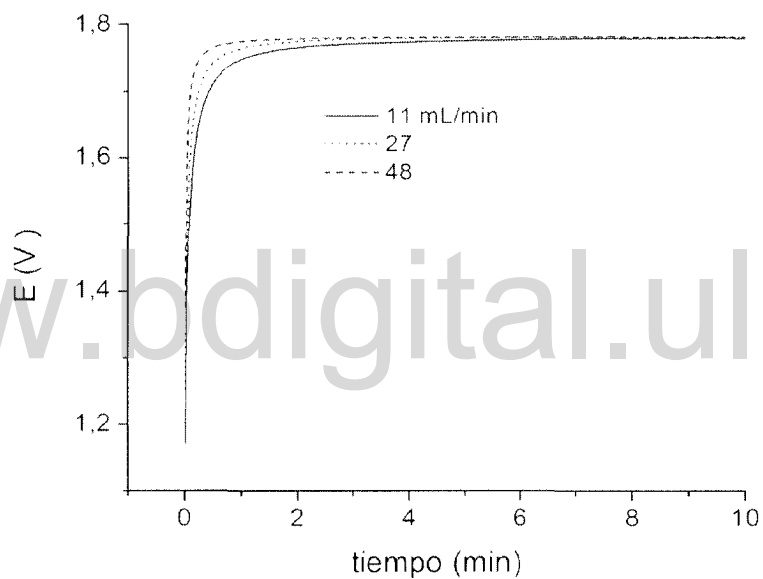


Figura 5.8. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbono vítreo reticulado (CVR) en una solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes velocidades de flujos de solución durante 10 min.

### 5.3.4 Efecto del flujo de la solución durante la electrólisis galvanostática para CVR de 3 y 5 mm de espesor a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

En la figura 5.9 se observa la respuesta durante la electrólisis galvanostática de una solución de tolueno 5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante un tiempo de 2 horas. Cuando el sistema se perturba con una corriente anódica ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), rápidamente el potencial se desplaza (desde su valor de circuito abierto 0,4 V), este desplazamiento continúa en sentido positivo hasta que el potencial alcanzado provoca la oxidación del tolueno. Para el caso del

CVR de 3 mm de espesor a flujos bajos ( $\leq 11$  mL/min) se alcanzan potenciales ligeramente superiores a los alcanzados a flujos elevados ( $\geq 27$  mL/min) durante toda la electrólisis. Estos valores de potenciales alcanzados (entre 1,7 - 1,8 V) son suficientemente altos como para garantizar la oxidación del tolueno.

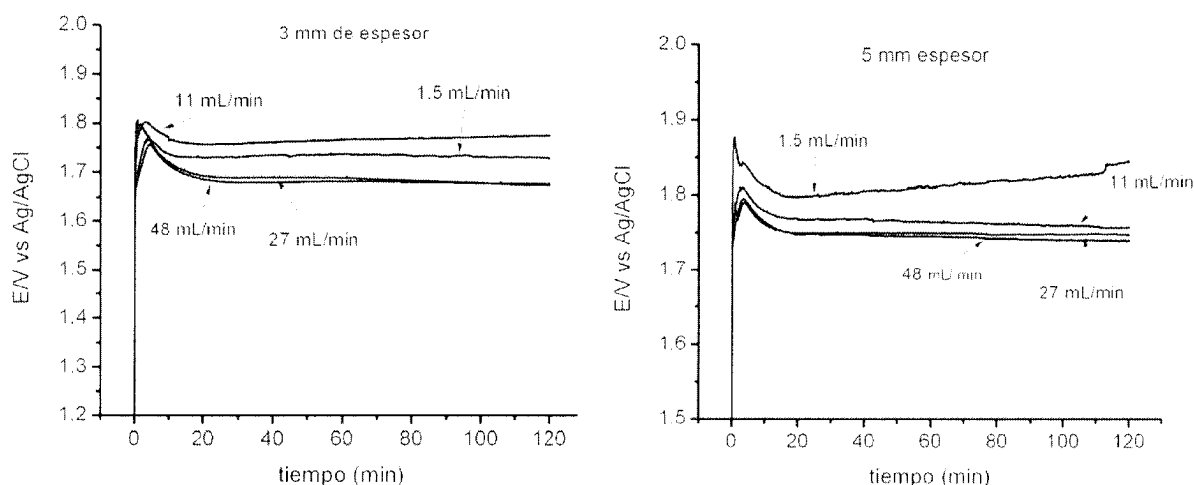


Figura 5.9. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 y 5 mm de espesor en una solución de tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a diferentes flujos de la solución. Tiempo de electrólisis 120 min.

Cuando la electrólisis se realiza sobre CVR de 5 mm de espesor se observa el mismo comportamiento presentado en el CVR de 3 mm para todos los flujos de solución evaluados, excepto para flujos muy bajos (1,5 mL/min). Los valores de potenciales alcanzados durante toda la electrólisis oscilan entre 1,75 y 1,8 V. El aumento progresivo del potencial observado a partir de los 20 min de electrólisis para el CVR de 5mm cuando el flujo de la solución es de 1,55 mL/min se debe a la caída óhmica presentada por la solución a través del CVR, lo que evidencia que debe existir una relación adecuada flujo de la solución/espesor del electrodo (condiciones eficientes de transferencia de masa) para garantizar durante toda la electrólisis valores de potenciales donde ocurra la oxidación del tolueno y que el potencial alcanzado en el CVR no se mueva a una región donde puedan ocurrir reacciones indeseadas que disminuyan la eficiencia del proceso.

### 5.3.5 Efecto de la densidad de corriente durante la electrólisis galvanostáticas para CVR de 3 mm de espesor.

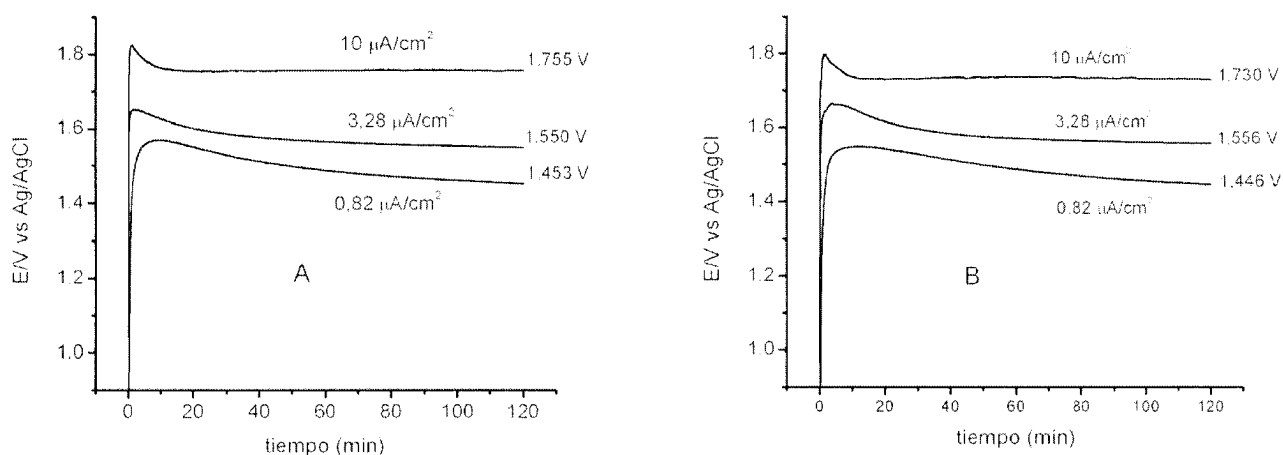


Figura 5.10. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en una solución tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Flujo de la solución 1,55 mL/min a diferentes densidades de corriente. Tiempo de electrólisis 120 min. A: Blanco; B: Muestra

Cuando la densidad de corriente aplicada es disminuida los potenciales alcanzados en el electrodo de CVR también se ven disminuidos, este comportamiento es observado en presencia (figura 5.10 B) y ausencia (figura 5.10 A) de tolueno en el medio electrolítico. Solo cuando la densidad de corriente aplicada es de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  el potencial se logra mantener constante después de alcanzar el estado estacionario (13 min) hasta finalizar la electrólisis, alrededor de un valor de 1,73 V, valor suficiente para realizar la oxidación del tolueno. Se puede decir que antes de los 13 min el proceso es controlado por la velocidad de transferencia electrónica.

Si la densidad de corriente aplicada es menor a  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  el potencial alcanzado en la superficie del CVR disminuye progresivamente durante todo el tiempo de la electrólisis alcanzando valores de 1,55 y 1,44 V al final de la electrólisis para densidades de corrientes aplicadas de 3,28 y  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Estos valores de potencial minimizan la descomposición del medio y la degradación del electrodo (en el capítulo VII se presenta el estudio del efecto de la densidad de corriente y el flujo de la solución sobre la degradación del electrodo). Además a estas condiciones no se llega a alcanzar el estado estacionario y el proceso ocurre en su totalidad controlado por la velocidad de transferencia electrónica.

#### 5.4 Conclusiones.

- ✓ El aumento de la velocidad de flujo de la solución, favorece la reacción de oxidación del tolueno sobre la de descomposición del medio, sin embargo, a velocidades de flujo superiores a 48 mL/min el incremento de la velocidad de oxidación del tolueno no es significativo.
- ✓ Al aumentar la velocidad de flujo de la solución, aumenta la densidad de corriente de oxidación de tolueno para electrodos de CVR de diferente espesor. Sin embargo, El espesor que presenta mayor densidad de corriente y que mejor tasa de aumento registra con la velocidad de flujo de la solución, es el de 3 mm, es decir, este electrodo presenta las mejores condiciones reológicas de acuerdo a la geometría de la celda y a las condiciones del sistema.
- ✓ La densidad de corriente necesaria para la oxidación de tolueno en ausencia de flujo es de  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a valores superiores a este, comienzan a ocurrir reacciones secundarias.
- ✓ En condiciones de flujo la densidad de corrientes necesaria para alcanzar la oxidación de tolueno ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) es menor a la necesaria en ausencia de este. Para el caso del CVR de 3 mm de espesor a flujos bajos ( $\leq 11 \text{ mL}/\text{min}$ ) se alcanzan valores de potenciales entre (1,7 - 1,8 V) que son lo suficientemente altos como para garantizar la oxidación del tolueno. Cuando la electrólisis se realiza sobre CVR de 5 mm de espesor se obtienen las mismas condiciones anteriores excepto a flujos muy bajos (1,5 mL/min).
- ✓ En condiciones de flujo constante (1,55 mL/min) para CVR de 3mm de espesor, cuando la densidad de corriente aplicada es disminuida los potenciales alcanzados en el electrodo de CVR también se ven disminuidos, solo cuando la densidad de corriente aplicada es de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  el potencial se logra mantener constante, alrededor de un valor de 1,73 V, valor suficiente para realizar la oxidación del tolueno.



## 5.5 Referencias

[1]. L.F.D'Elia, R.Ortiz .Electrochemical Oxidation of toluene on glassy carbon in organic-aqueous acid solution. Journal of Electrochemical Society 153 (2006) D187-D192.

[2] P. Krtil, L. kavan and P. Novák. Oxidation of Acetonitrile-Based Electrolyte Solutions at High Potentials An In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study. Journal of Electrochemical Society 140 (1993) 3390.

[3] L. C Portis, J.C Roberson and C.K Mann. Anodic background reaction in moist acetonitrile. Analytical Chemistry 44 (1972) 294.

[4] J. Zhu, Th. Hartung, D. Tegmeyer, H. Baltruschat and J. heitbaum. The electrochemical reactivity of toluene at porous Pt electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 244 (1998) 273.

[5] A. B. Anderson, N.M Neshev, R.A. Sidik and P. Shiller. Mechanism for the electrooxidation of water to OH and O bonded to platinum: quantum chemical theory. Electrochimica Acta 47 (2002) 2999.

[6] Y. Yang and G. Ling. In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. Journal of Applied Electrochemical. 25 (1995) 259.

[7]. A.Tentorio, U.casolo –Ginelli. Characterization of reticulate, three — dimensional electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 8 (1978) 195-205.

[8]. J. M. Friedrich, C. Ponce de León,G.W Reade and F.C. Walsh. Reticulated vitreous carbón as an electrode material. Journal of Electroanalytical Chemistry 561 (2004) 203-217.

[9]. Y.M. Awad, N.S. Abuzaid. Electrochemical treatment of phenolic waste-water efficiency, design considerations and economic-evaluation. Journal of. Environmental. Scienci . Health A 32 (1997) 1393–1414.

[10]. R. Oliveira, G. Salazar-Banda, M. C. Santos, M. L. Calegaro, D.W. Miwa, S. Machado, L. A. Avaca. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. Chemosphere 66 (2007) 2152–2158.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **Capítulo VI. Identificación y cuantificación de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vítreo reticulado en condiciones de flujo.**

### **6.1 Optimización de la elución cromatográfica para la identificación de los productos de oxidación de tolueno disueltos en fase líquida.**

Para la identificación y cuantificación de los productos de la oxidación del tolueno que quedan disueltos en fase líquida se llevó a cabo la optimización del proceso de elución cromatográfica, utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE) en condiciones isocráticas. El proceso de optimización consistió en la variación de la composición y el flujo de la fase móvil (acetonitrilo-agua), hasta obtener cromatogramas bien resueltos.

Según diferentes autores [1-7] la oxidación electroquímica de tolueno en medios acuosos sobre diversos materiales electródicos puede llevar a la formación de benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico, hidroquinona o benzoquinona, y dióxido de carbono principalmente.

#### **6.1.1 Identificación del tolueno, ácido sulfúrico y agua en la solución patrón.**

Para identificar los productos presentes en la solución después de la electrólisis es necesario conocer a priori los tiempos de retención de los compuestos presentes en la solución patrón, para ello se debe inyectar primero la solución de tolueno preparada en una solución acuosa de ácido sulfúrico antes de realizar la electrólisis.

El cromatograma de la figura 6.1A permite identificar los picos asociados a los diferentes analitos: el pico número 1 es atribuido a la saturación del ácido sulfúrico en la columna con un tiempo de retención de 4,85 min, en ausencia de ácido sulfúrico el agua (pico 2) tiene un tiempo de retención de 4,81 min y se muestra como un pico negativo en la figura 6.1 B, muy similar al del ácido, por lo que a este flujo no se resuelven los picos de estos analitos. Por otra parte el pico 3 es atribuido al tolueno con un tiempo de retención de 11,38 min.

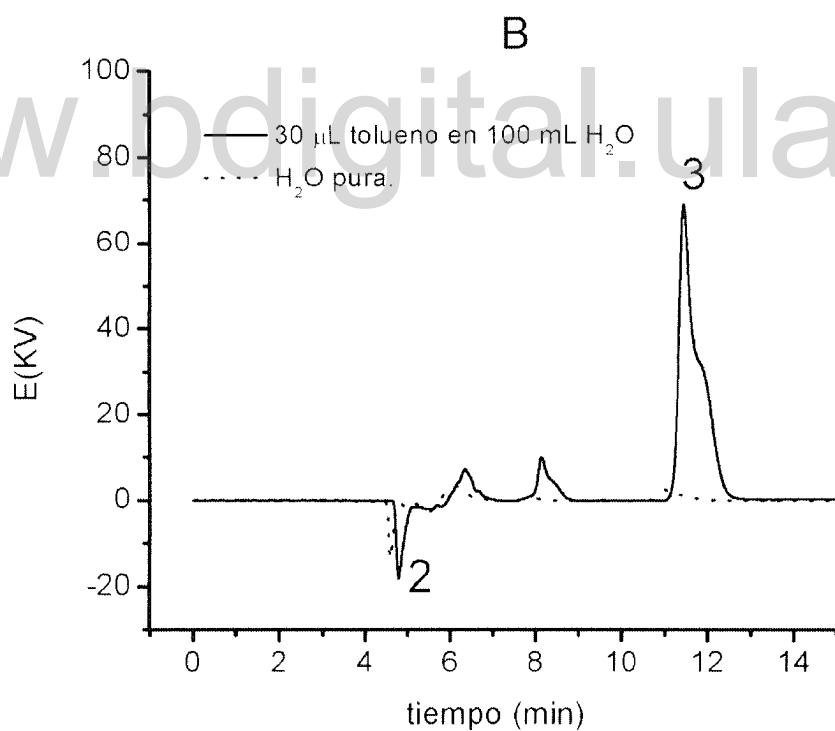
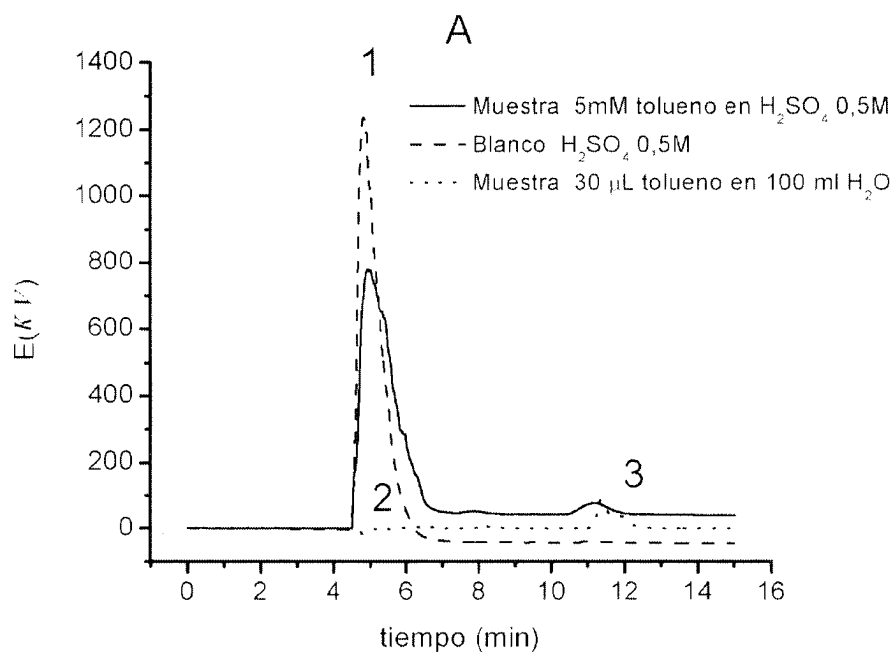


Figura. 6.1 Cromatogramas de diferentes soluciones patrones de tolueno en ácido sulfúrico (A) y solución patrón de tolueno en agua (B). Picos (1) ácido sulfúrico, (2) agua y (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Flujo Fase móvil 0,5 mL/min. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

#### 6.1.1.1 Efecto del flujo de la fase móvil.

Cuando se aumenta el flujo de la fase móvil se reducen los tiempos de retención de los analitos y por consiguiente los tiempos de análisis, se obtienen además picos más agudos que permiten una mejor identificación y cuantificación. El pico del agua se logra separar parcialmente de la señal atribuida al ácido sulfúrico. El tolueno (pico 3 de la figura 6.2) disminuye el tiempo de retención hasta 3,71 min cuando el flujo de la fase móvil es de 1,5 mL/min.

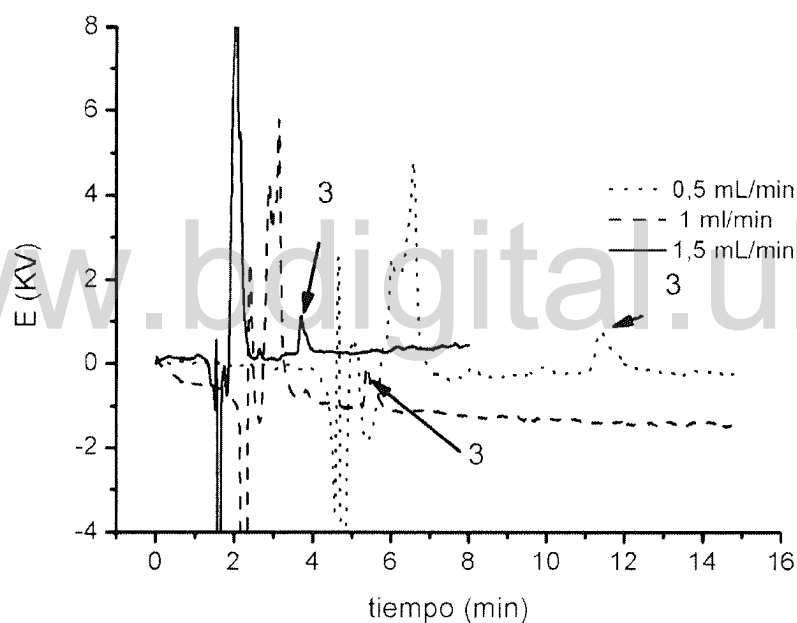


Figura. 6.2 Cromatograma de solución 0,1 mM tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 M a diferentes flujos de fase móvil. Pico (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

En la figura 6.3 se muestra el cromatograma de una solución de tolueno 0,2 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M para un flujo de fase móvil de 2 mL/min. A estas condiciones el tiempo de retención del tolueno es de 2,89 min. Este valor de flujo (2mL/min) es el óptimo para realizar las eluciones ya que reduce los tiempos de análisis.

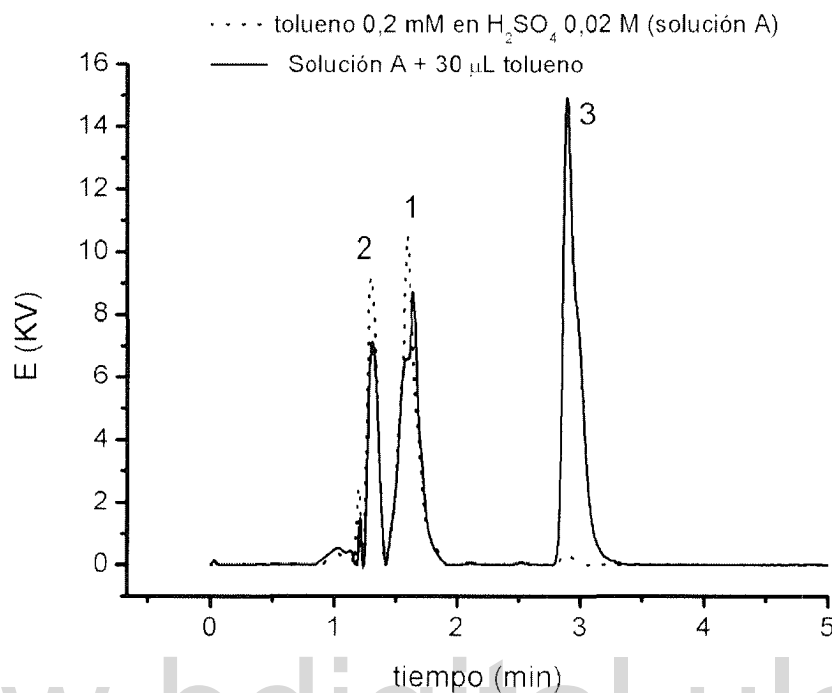


Figura. 6.3 Cromatograma de solución 0,2 mM tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M a **2 ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (1) ácido sulfúrico, (2) agua y (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

#### 6.1.1.2 Determinación del orden de elución y el tiempo de retención de los posibles productos de oxidación del tolueno (uso de patrones).

Los posibles productos de oxidación del tolueno en medios acuosos de acuerdo a las referencias mencionadas anteriormente son: benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico, hidroquinona o benzoquinona, y dióxido de carbono. Para lograr la identificación y cuantificación de estos analitos es necesario inyectar los patrones de estas soluciones para verificar sus tiempos de elución y construir las curvas de calibración correspondientes.

Es necesario además que los picos atribuidos a estos analitos queden bien resueltos en los cromatogramas obtenidos, con el fin de lograr con exactitud su identificación y cuantificación.

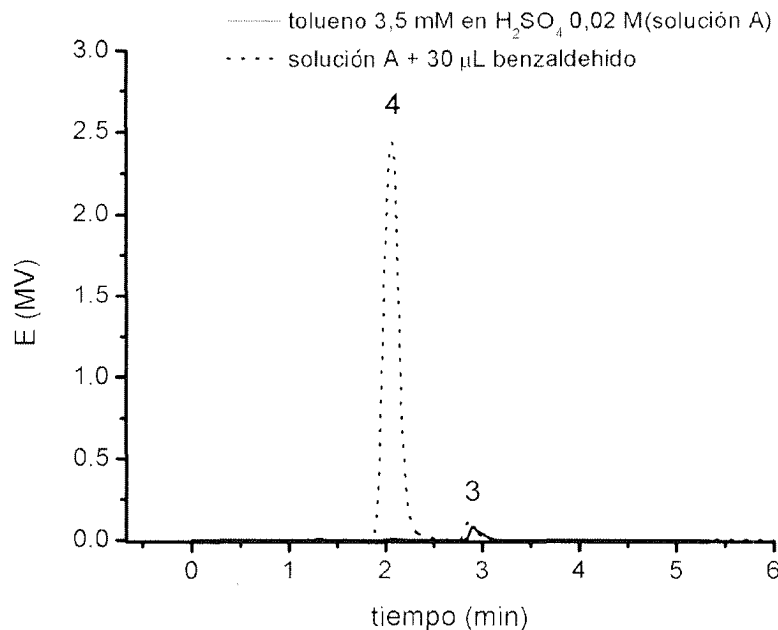


Figura. 6.4 Cromatograma de una solución 3,5 mM tolueno y benzaldehído en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno y (4) Benzaldehído. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

En el cromatograma de la figura 6.4 se puede observar la identificación de los picos correspondientes al benzaldehído (pico 4) con un tiempo de retención de 2,07 min y del tolueno a los 2,89 min (pico 3). Ambos picos a estas condiciones de elución están bien resueltos.

Cuando se agrega alcohol bencílico a la solución patrón inyectada previamente (figura 6.4) aparece un nuevo pico (figura 6.5 pico 5) a los 1,77 min que crece a medida que se incrementa la concentración de este analito. A estas condiciones de elución no se resuelve bien los picos de benzaldehído (4) y alcohol bencílico (5), teniendo como consecuencia la dificultad de su cuantificación.

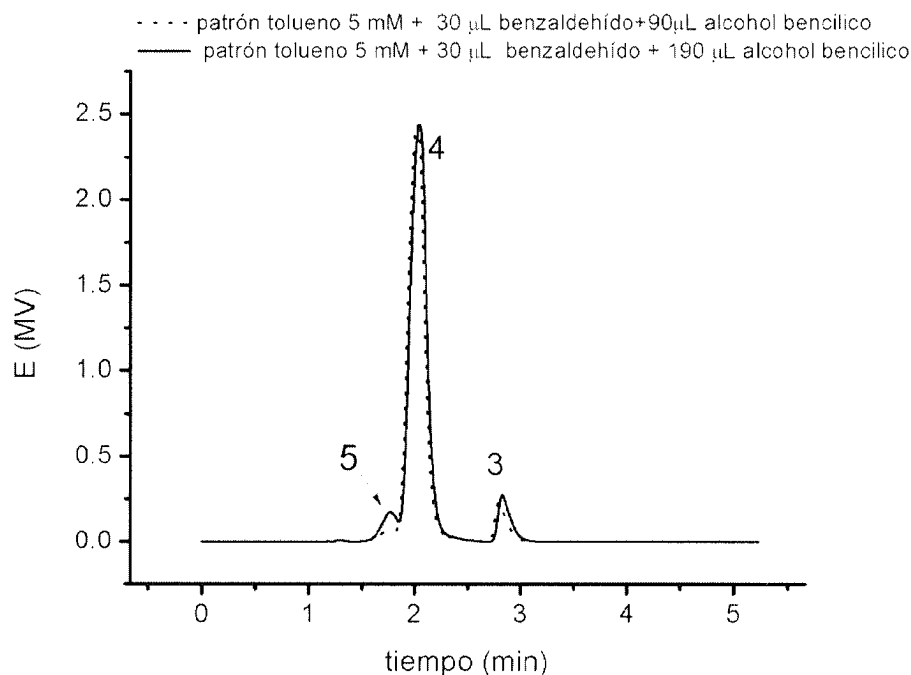


Figura. 6.5 Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5 mM, benzaldehído 30  $\mu\text{L}$  y alcohol bencílico 90 y 190  $\mu\text{L}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M a **2 ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) Benzaldehído y (5) alcohol bencílico. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25  $^{\circ}\text{C}$ . Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

En el cromatograma de la figura 6.6 se observa el efecto de agregar ácido benzoico a la solución patrón. El pico ubicado a los 1,90 min (pico 6) corresponde al ácido benzoico, tal como se observa cuando una solución saturada de este patrón es inyectada. Este analito tiene un tiempo de retención muy cercano al alcohol bencílico, por lo que a estas condiciones de elución no se pueden cuantificar cada uno de ellos.

Cuando la solución patrón contiene todos los analitos evaluados incluyendo la hidroquinona (figura 6.7) solo se pueden resolver los picos correspondientes al tolueno (3) y parcialmente el pico del benzaldehído (4). Un pico mal resuelto contiene la señal del resto de los analitos. El pico 5 del alcohol bencílico tiene un tiempo de retención de 1,77 min, el pico 6 del ácido benzoico un tiempo de retención de 1,90 min y el pico 7 de la hidroquinona un tiempo de retención de 1,72 min.



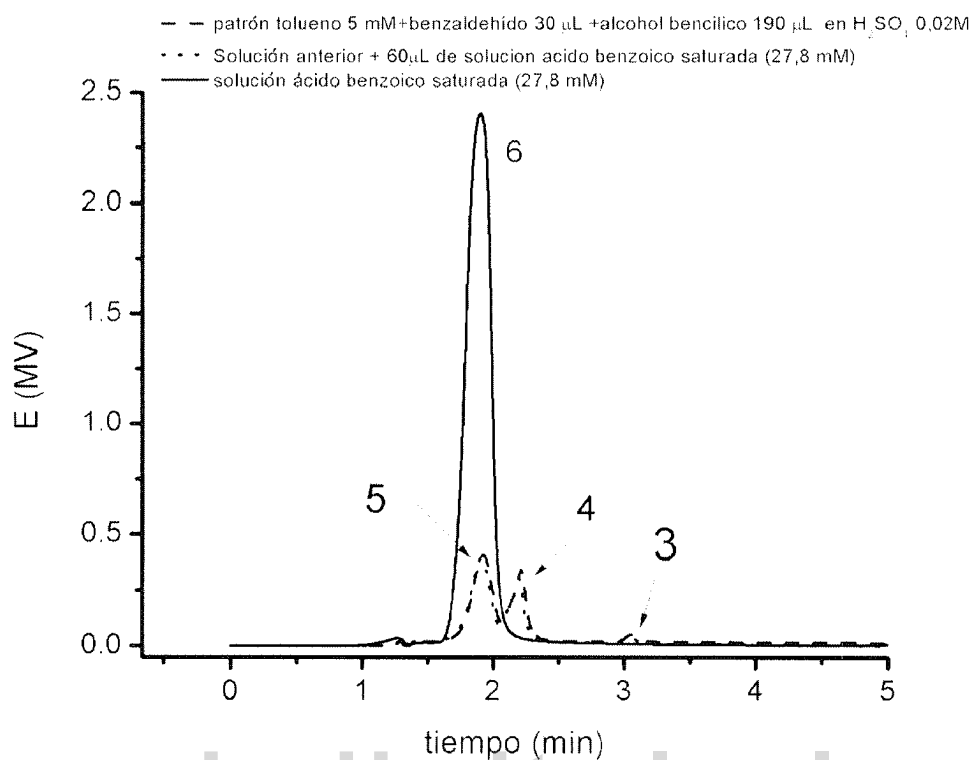


Figura. 6.6 Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5 mM, benzaldehído 30  $\mu\text{L}$ , alcohol bencílico 190  $\mu\text{L}$  y ácido benzoico saturado (27,8 mM) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) Benzaldehído, (5) alcohol bencílico y (6) ácido benzoico. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (70/30). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

A estas condiciones de elución no se pueden resolver los picos de la mayoría de los analitos evaluados por lo que se recomienda disminuir el poder de elución de la fase móvil aumentando el contenido de agua de la misma. Sin embargo, esta evaluación permite determinar el orden de elución de los analitos: hidroquinona, alcohol bencílico, ácido benzoico, benzaldehído y finalmente tolueno.

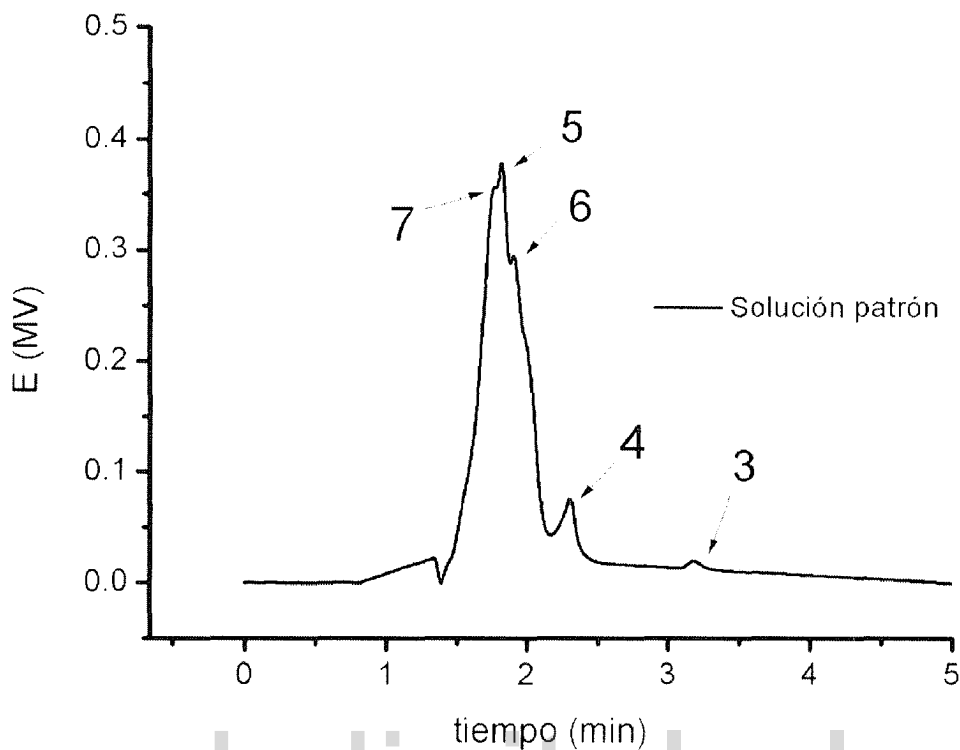


Figura. 6.7 Cromatograma de una solución patrón de tolueno, benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico e hidroquinona en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 M a 2ml/min de flujo de fase móvil. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (5) alcohol bencílico, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo-agua (70/30). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

#### 6.1.1.3 Efecto del poder de elución de la fase móvil (variación de la composición de la fase móvil).

Para poder resolver los picos correspondientes a todos los analitos evaluados se disminuyó el poder de elución de la fase móvil aumentando el contenido de agua en la misma. Las composiciones acetonitrilo-agua evaluadas fueron: 70-30, 40-60 y 30-70 % V/V. La composición de la fase móvil que resuelve todos los picos de los analitos evaluados es la de 30-70 % V/V acetonitrilo-agua, esta composición aumenta los tiempos de retención de los analitos y por consiguiente los tiempos de análisis pero disminuye significativamente el consumo de acetonitrilo durante el desarrollo de los estudios cromatograficos de las muestras de las electrólisis realizadas. A continuación se presentan los resultados obtenidos con una composición de fase móvil 30-70 % V/V acetonitrilo-agua.

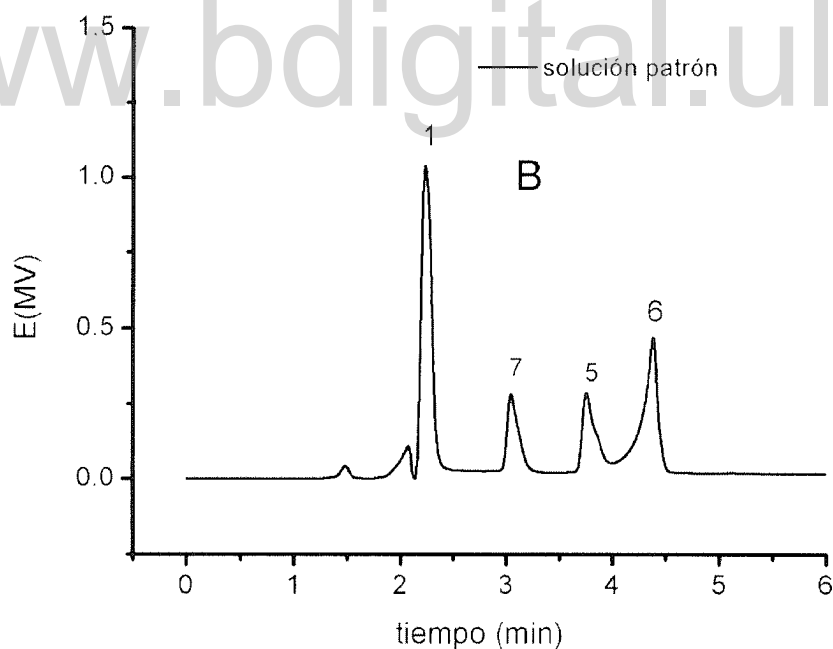
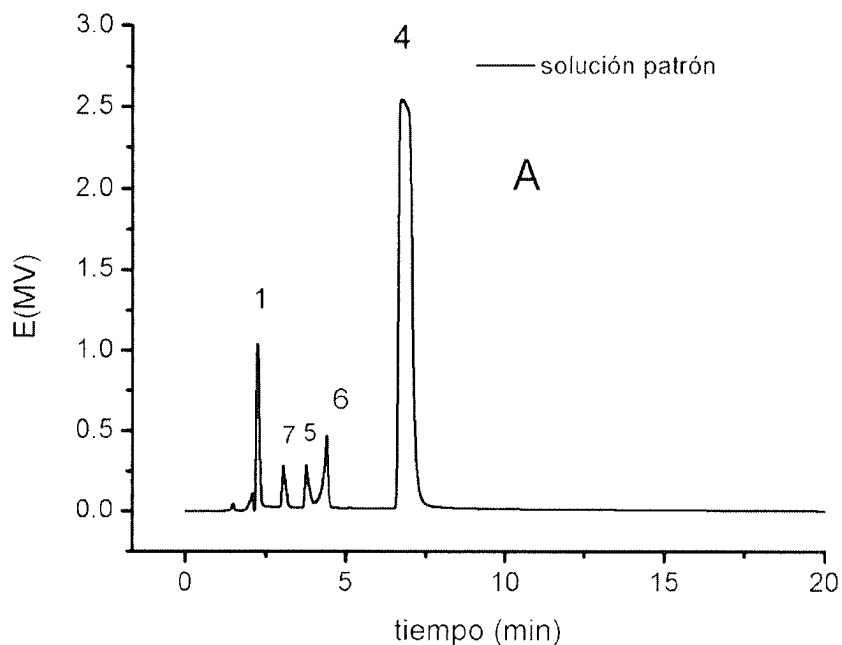


Figura. 6.8 Cromatograma de una solución patrón de 20  $\mu\text{L}$  de cada uno de los analitos: tolueno, benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico e hidroquinona en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M a **2ml/min** de flujo de fase móvil. A: tiempo elución 20 min, B: tiempo elución 6 min . Picos (1) ácido sulfúrico, (4) Benzaldehído, (5) alcohol bencílico, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

Cuando se disminuye el poder de elución de la fase móvil, aumentando la proporción de agua hasta llegar a una composición acetonitrilo-agua (30/70 % V/V), se logra la separación de los picos no resueltos en las condiciones anteriores. En el cromatograma de la figura 6.8 A se observa como quedan bien resueltos los picos de todos los analitos evaluados (en la figura 6.8 B se resalta la separación de cada pico en un rango adecuado). Con estas nuevas condiciones de elución el pico 1 atribuido a la saturación del ácido sulfúrico en la columna tiene un tiempo de retención de 2,23 min, la hidroquinona (pico 7) tiene un tiempo de retención de 3,03 min, el alcohol bencílico (pico 5) un tiempo de retención de 3,75 min, el ácido benzoico (pico 6) un tiempo de retención de 4,38 min y el benzaldehído un tiempo de retención de 6,76 min. En esta escala de tiempo el pico atribuido al tolueno no es apreciado, por lo que se evidencia que tiene un tiempo de retención superior a los 20 min.

Una vez alcanzada la resolución de los picos de todos los analitos evaluados a estas condiciones de elución, se debe evaluar las muestras de solución de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M antes y después de la electrólisis para determinar los productos formados durante la oxidación de tolueno.

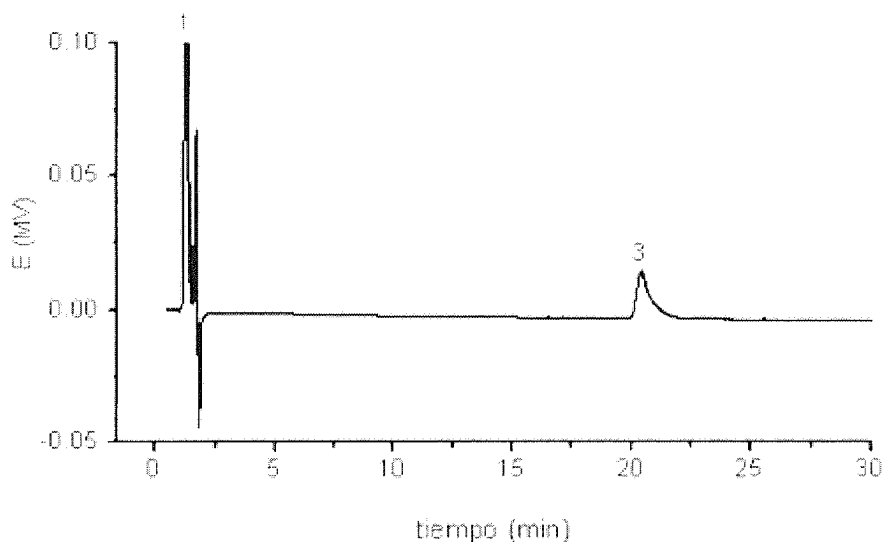


Figura. 6.9 Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M antes de la electrólisis a **2ml/min** de flujo de fase móvil. Picos (1) ácido sulfúrico y (3) tolueno. Condiciones cromatográficas: Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

En el cromatograma de la solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M antes de ser sometido al proceso de electrólisis (figura 6.9) se pueden observar claramente solo los picos atribuidos al ácido sulfúrico (pico 1) y al tolueno (pico 3) que a estas condiciones de elución tiene un tiempo de retención de 20,47 min.

Cuando la solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M es sometido al proceso de electrólisis (Condiciones: CVR 5mm espesor, flujo solución 1, 55 mL/min,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas) y la muestra es inyectada al cromatografo aparecen 3 picos bien definidos y resueltos (figura 6.10). El pico 4 tiene un tiempo de retención de 6,11 min y es atribuido al benzaldehído, el pico 6 con 4,20 min de tiempo de retención es atribuido al ácido benzoico y el pico 7 atribuido a la hidroquinona con un tiempo de retención 2,9 min. Con este estudio se encuentran esencialmente a estos 3 compuestos, ya que las cantidades que se producen por oxidación del tolueno son detectables por esta técnica, y probablemente, estos están entre los productos mayoritarios de oxidación. Para verificar si estos productos formados se oxidan durante el proceso de electrólisis, se realizó el estudio voltamétrico y cronopotenciometrico de las soluciones patrones de estos analitos, estos estudios se muestran en el capítulo IX.

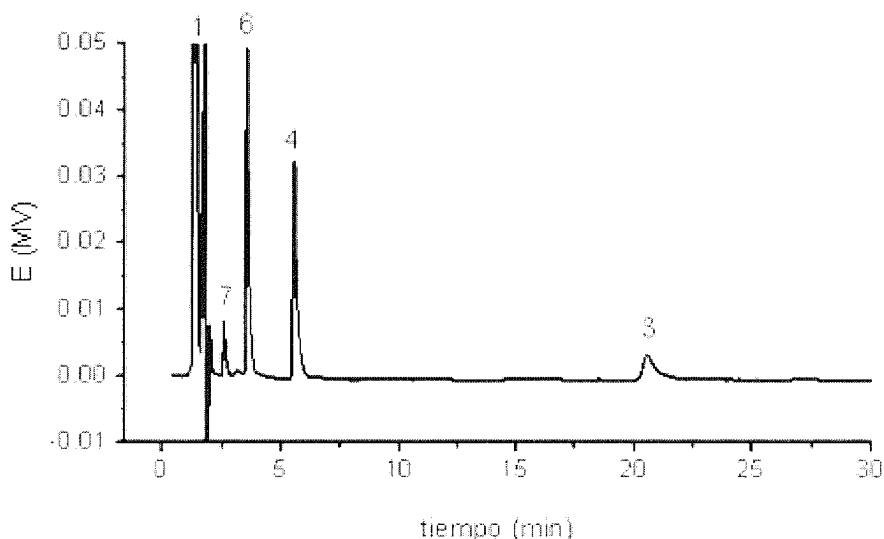


Figura. 6.10 Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M después de ser sometido al proceso de electrólisis (CVR 5mm espesor, flujo solución 1, 55 mL/min,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Picos (1) ácido sulfúrico, (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico y (7) hidroquinona Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb®  $5\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

Una vez identificados los principales productos de la oxidación de tolueno en fase líquida es necesario realizar la construcción de la curva de calibración para la cuantificación de cada uno de ellos.

## 6.2 Construcción de las curvas de calibración para la cuantificación de los productos de oxidación de tolueno disueltos en fase líquida.

### 6.2.1 Curva de calibración del benzaldehído.

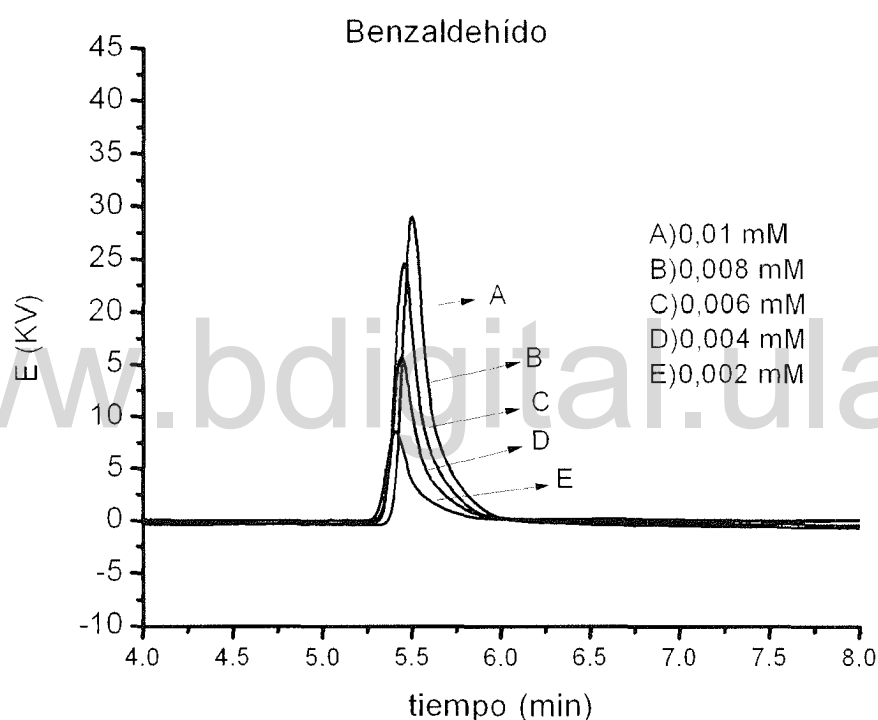


Figura.6.11. Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de benzaldehído. Condiciones cromatográficas: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

La figura 6.11 muestra los cromatogramas de soluciones patrones de benzaldehído a diferentes concentraciones, con el área de cada uno de estos picos se construye la curva de calibración para este analito (figura 6.12).

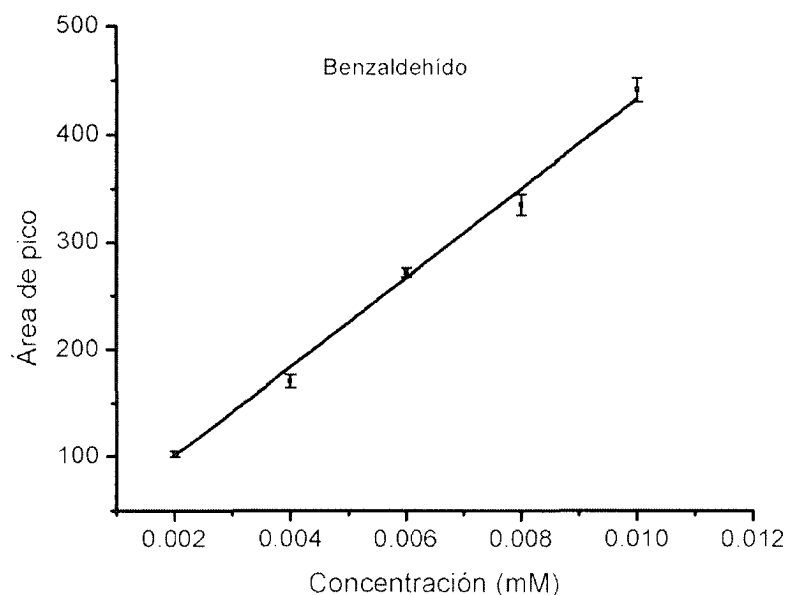


Figura 6.12. Curva de calibración para el benzaldehído. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados del ajuste lineal de la curva de calibración del benzaldehído y sus respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los picos de benzaldehído encontrados en las muestras sometidas a electrólisis, cuyas áreas sean menores a 48,28 se reportarán como no detectados (ND) y los picos cuyas áreas se encuentren entre (48,28 – 134,13) se reportarán como trazas.

Tabla 6.1 Ajuste lineal de la curva de calibración del benzaldehído.

Ecuación : $A = m C + b$		
Ajuste del $R^2 = 0,9935$	Valor	Error
Intercepto (b), área	17,51	7,65
Pendiente (m), área pico/mM	41570,23	1678,13
Parámetro	Área	Concentración (mM)
Límite de detección (LD)	48,28	0,00087
Límite de cuantificación (LC)	134,13	0,00291

### 6.2.2 Curva de calibración de ácido benzoico

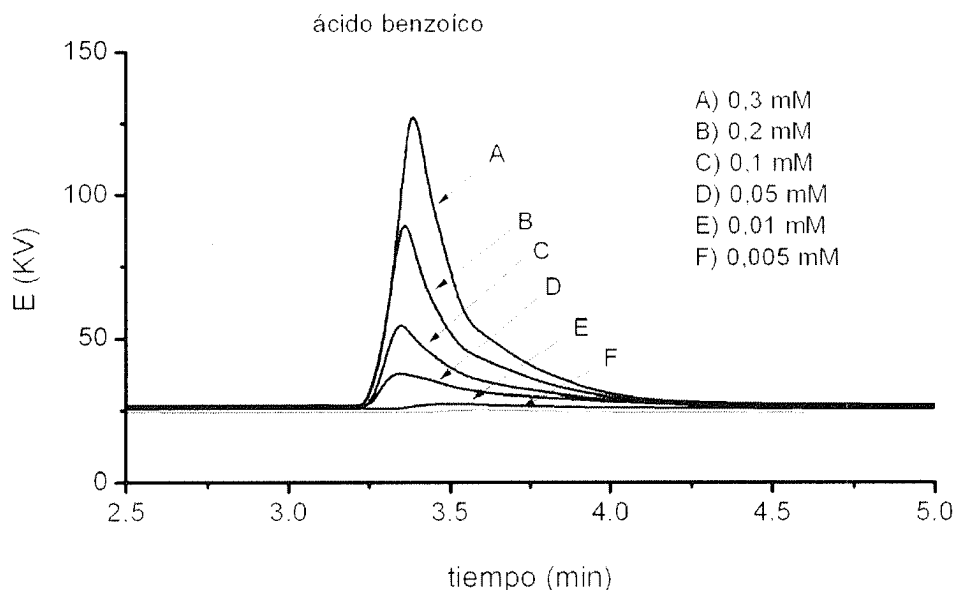


Figura.6.13 – Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de ácido benzoico. Condiciones cromatográficas: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

La figura 6.13 muestra los cromatogramas de soluciones patrones de ácido benzoico a diferentes concentraciones, con el área de cada uno de estos picos se construye la curva de calibración para este analito (figura 6.14). Los errores experimentales para cada punto de la curva son: 4,3; 1,95; 4,26; 8,01; 10,67 y 8,03 para cada una de las concentraciones evaluadas 0,005; 0,01; 0,5; 0,1; 0,2 y 0,3 respectivamente, razón por la cual no se aprecia la barra de errores en la escala presentada en la figura 6.14.

En la tabla 6.2 se muestran los resultados del ajuste lineal de la curva de calibración del ácido benzoico y sus respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los picos de ácido benzoico encontrados en las muestras sometidas a electrólisis, cuyas áreas sean menores a 60,65 se reportarán como no detectados (ND) y los picos cuyas áreas se encuentren entre (60,65 – 197,25) se reportarán como trazas.



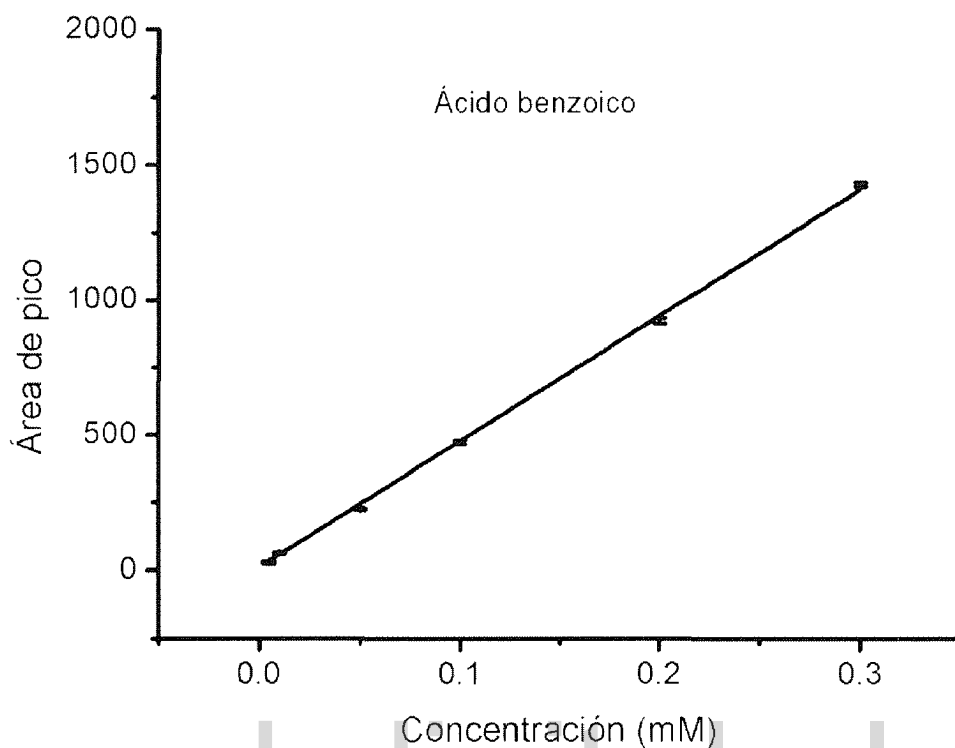


Figura 6.14. Curva de calibración para el ácido benzoico. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones.

Tabla 6.2 Ajuste lineal de la curva de calibración del ácido benzoico.

Ecuacion : $A = m C + b$		
Ajuste del $R^2 = 0,9991$	Valor	Error
Intercepto (b), área	11,40	5,40
Pendiente (m), área pico/mM	4652,74	76,34
Parámetro	Área	Concentración (mM)
Límite de detección (LD)	60,65	0,01247
Límite de cuantificación (LC)	197,25	0,04157

### 6.2.3 Curva de calibración de la hidroquinona.

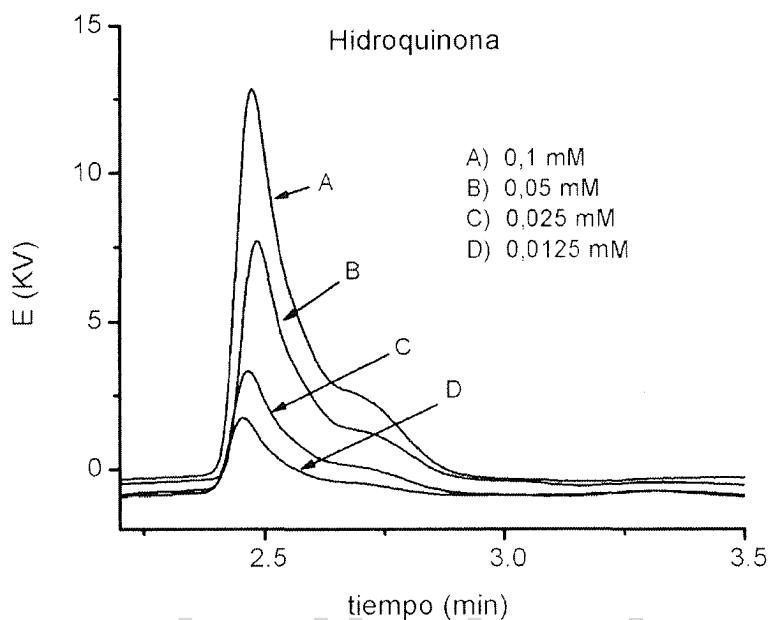


Figura.6.15. Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de hidroquinona. Condiciones cromatográficas: **2 ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetónitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

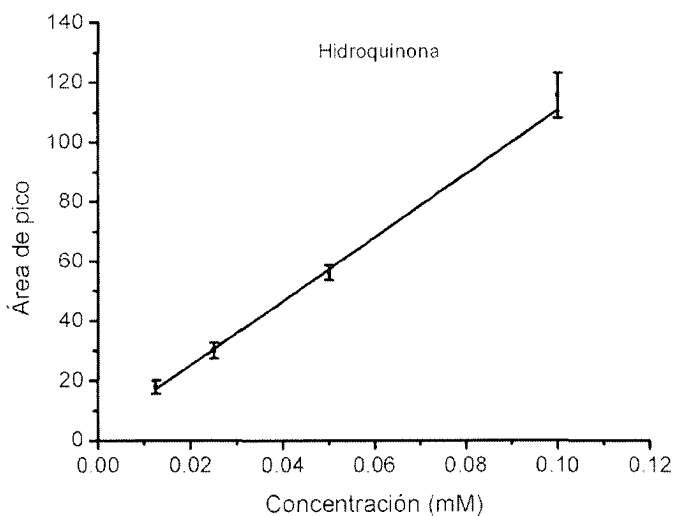


Figura 6.16. Curva de calibración para la hidroquinona. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones.

La figura 6.15 muestra los cromatogramas de soluciones patrones de hidroquinona a diferentes concentraciones, con el área de cada uno de estos picos se construye la curva de calibración para este analito (figura 6.16).

En la tabla 6.3 se muestran los resultados del ajuste lineal de la curva de calibración de la hidroquinona y sus respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los picos de hidroquinona encontrados en las muestras sometidas a electrólisis, cuyas áreas sean menores a 8,39 se reportarán como no detectados (ND) y los picos cuyas áreas se encuentren entre (8,39 – 22,65) se reportarán como trazas.

Tabla 6.3 Ajuste lineal de la curva de calibración de la hidroquinona.

Ecuacion : $A = m C + b$		
Ajuste del $R^2 = 0,995$	Valor	Error
Intercepto (b), área	3,76	1,46
Pendiente (m), área pico/mM	1070,63	40,56
Parámetro	Área	Concentración (mM)
Límite de detección (LD)	8,39	0,0054
Límite de cuantificación (LC)	22,65	0,0181

#### 6.2.4 Curva de calibración de tolueno.

La figura 6.17 muestra los cromatogramas de soluciones patrones de tolueno a diferentes concentraciones, con el área de cada uno de estos picos se construye la curva de calibración para este analito (figura 6.18).

En la tabla 6.4 se muestran los resultados del ajuste lineal de la curva de calibración de tolueno y sus respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los picos de tolueno encontrados en las muestras sometidas a electrólisis, cuyas áreas sean menores a 10,27 se reportarán como no detectados (ND) y los picos cuyas áreas se encuentren entre (10,27 – 33,03) se reportarán como trazas.

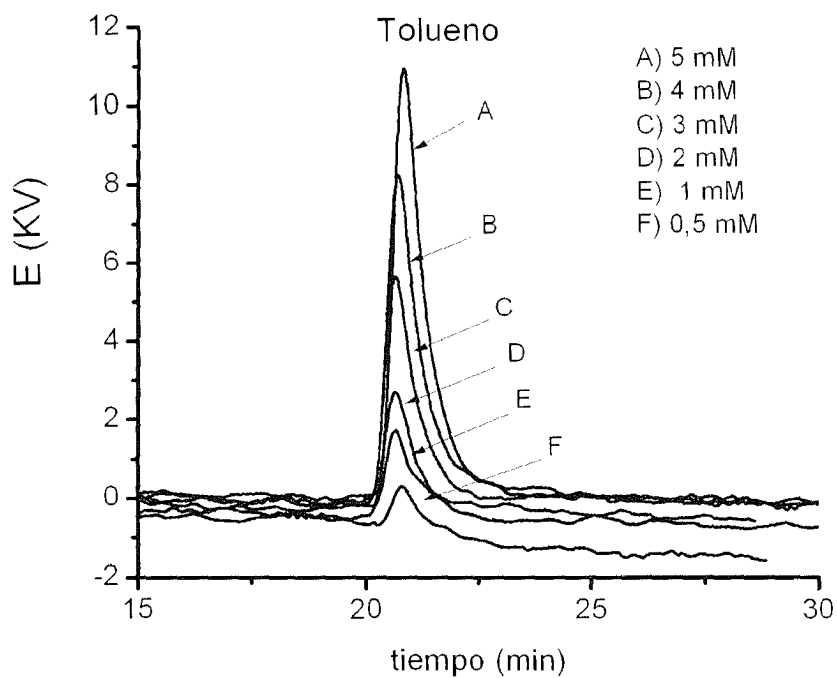


Figura. 6.17 Cromatograma de soluciones patrones de diferentes concentraciones de tolueno. Condiciones cromatográficas: **2 ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5µm ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100 µL. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250$  nm.

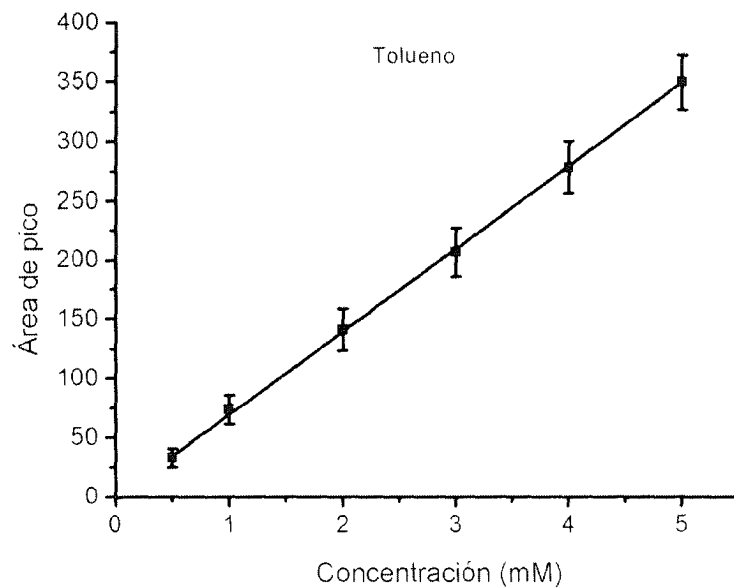


Figura 6.18. Curva de calibración para el tolueno. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones.

Tabla 6.4 Ajuste lineal de la curva de calibración de tolueno.

Ecuacion : $A = m C + b$		
Ajuste del $R^2 = 0,9992$	Valor	Error
Intercepto (b), área	0,62	1,73
Pendiente (m), area pico/mM	70,13	0,87
Parámetro	Área	Concentración (mM)
Límite de detección (LD)	10,27	0,13
Límite de cuantificación (LC)	33,03	0,46

### 6.3 Identificación de los productos de oxidación de tolueno y del carbón vítreo en fase gaseosa ( $\text{CO}_2$ ).

El tolueno se puede oxidar a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sobre carbón vítreo en medio acuoso cuando el potencial aplicado es mayor a 1,6 V [7]. Este compuesto es determinado en la fase gaseosa que se acumula sobre la solución de tolueno en el reservorio del sistema (figura 3.3). Como el  $\text{CO}_2$  presenta una diversidad de equilibrios tanto en fase acuosa como gaseosa y a pH ácidos se ve favorecido el equilibrio hacia la presencia de  $\text{CO}_2$  (g), la mayor parte del  $\text{CO}_2$  formado durante la electrólisis estará presente en esta fase, facilitando de esta manera su cuantificación [8].

Pero el  $\text{CO}_2$  encontrado en esta fase no solamente puede ser producto de la oxidación del tolueno, es conocido que el carbón vítreo se puede oxidar a  $\text{CO}_2$  en medio ácido [9] y para el caso de la degradación electroquímica del CVR a  $\text{CO}_2$  se ha reportado que se produce una pérdida de material del electrodo que en última instancia, debilita la estructura del electrodo causando desmoronamiento [10].

Estas observaciones deben llevar a verificar de que la mayor parte del electrodo se encuentre al potencial de oxidación de la especie de interés (tolueno) y que en la estructura del electrodo no ocurren cambios durante la electrólisis a esas condiciones (es decir, que no exista una degradación significativa del electrodo). Por consiguiente es muy importante discriminar entre el  $\text{CO}_2$  formado por la degradación del electrodo (electrólisis del blanco) y el formado por la oxidación del tolueno (electrólisis de la muestra).

La figura 6.19A muestra el cromatograma de la fase gaseosa acumulada durante la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, en ella se observan dos picos uno atribuido al dióxido de carbono (pico 1) con un tiempo de retención de 2,81 min, tal como lo demuestra el cromatograma de la figura 6.19B que corresponde a la inyección de 0,2 mL de  $\text{CO}_2$  puro, y otro pico (2) cuyo tiempo de retención es de 6,02 min correspondiente al vapor de agua presente en la fase gaseosa, tanto al inicio como al final de la electrólisis, por lo que este pico corresponde al vapor de agua (humedad) presente en el aire ambiental.

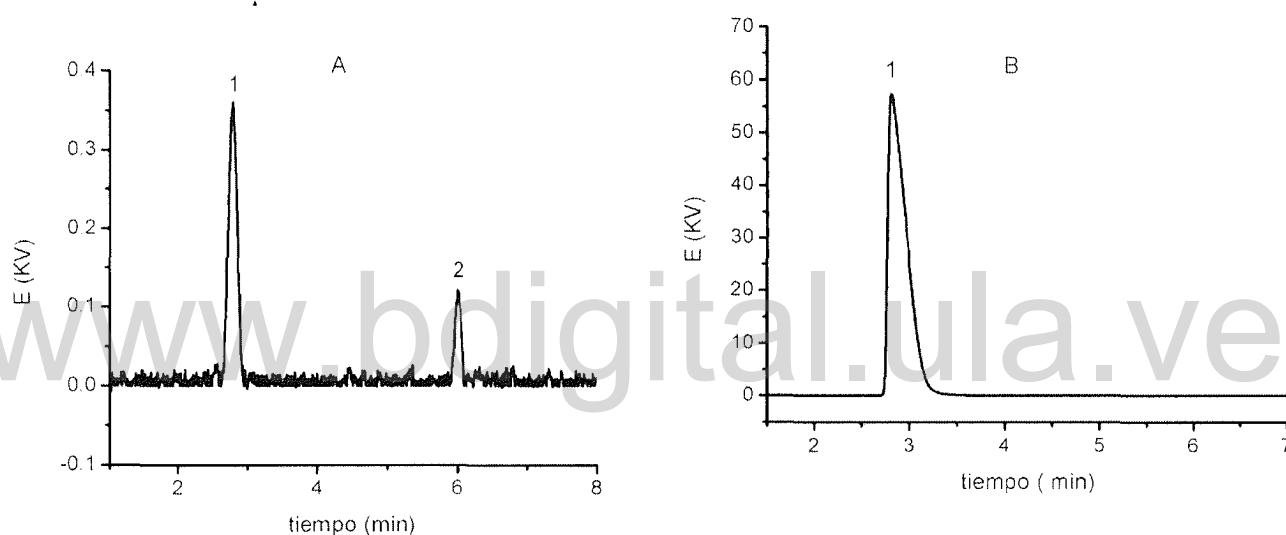


Figura. 6.19. Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (A) y de  $\text{CO}_2$  puro (B). Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 1,55 mL/min,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas. Picos (1) dióxido de carbono y (2) vapor de agua. Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno  $100^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

Cuando se comparan los cromatogramas de las fases gaseosas producidas durante la electrólisis de la muestra (tolueno 5 mM) y el blanco ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) a las mismas condiciones operacionales, se observa que el  $\text{CO}_2$  generado está presente en ambos casos y con áreas de picos muy parecidas, esto sugiere que el dióxido de carbono proviene principalmente de la degradación electroquímica del CVR y no de la oxidación del tolueno cuando la electrólisis es llevada a cabo a  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (figura 6.20). El porcentaje de pérdida

de masa en carbón del electrodo de CVR producto de la degradación producida durante la electrólisis es reportado en el capítulo VII.

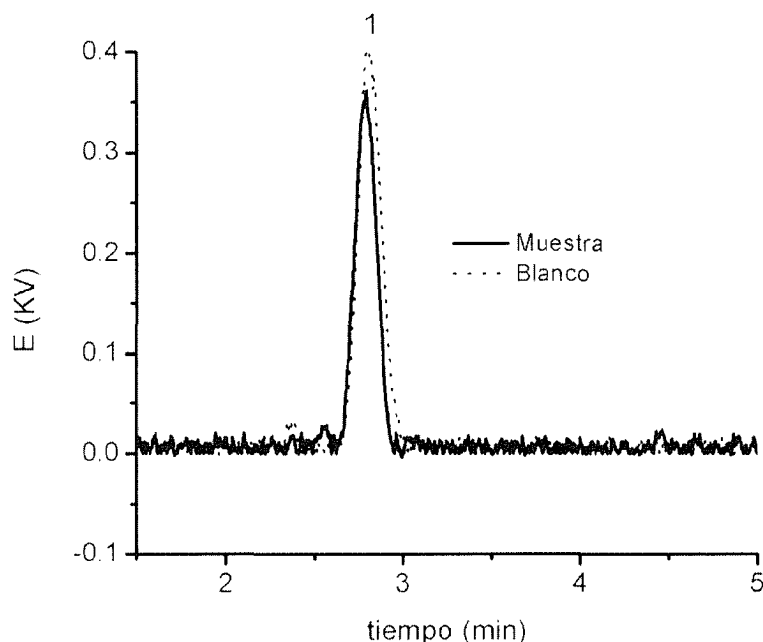


Figura. 6.20. Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (línea continua) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (línea punteada). Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 1, 55 mL/min,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas. Pico (1) dióxido de carbono. Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100  $^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

Estos resultados sugieren que para poder cuantificar el  $\text{CO}_2$  producido por la oxidación electroquímica de tolueno, las diferencias de las áreas del pico entre ambas electrólisis deben ser significativas o realizar la electrólisis a condiciones donde el electrodo no sufra procesos de oxidación.

#### 6.4 Construcción de las curvas de calibración para la cuantificación de los productos de oxidación de tolueno y carbón vítreo en fase gaseosa ( $\text{CO}_2$ ).

La figura 6.21 muestra los cromatogramas de soluciones patrones de dióxido de carbono a diferentes concentraciones, con el área de cada uno de estos picos se construye la curva de calibración para este analito (figura 6.22).

En la tabla 6.5 se muestran los resultados del ajuste lineal de la curva de calibración de dióxido de carbono y sus respectivos límites de detección (LD) y cuantificación (LC). Los

picos de dióxido de carbono encontrados en las muestras sometidas a electrólisis, cuyas áreas sean menores a 0,94 se reportarán como no detectados (ND) y los picos cuyas áreas se encuentren entre (0,94 – 1,99) se reportarán como trazas.

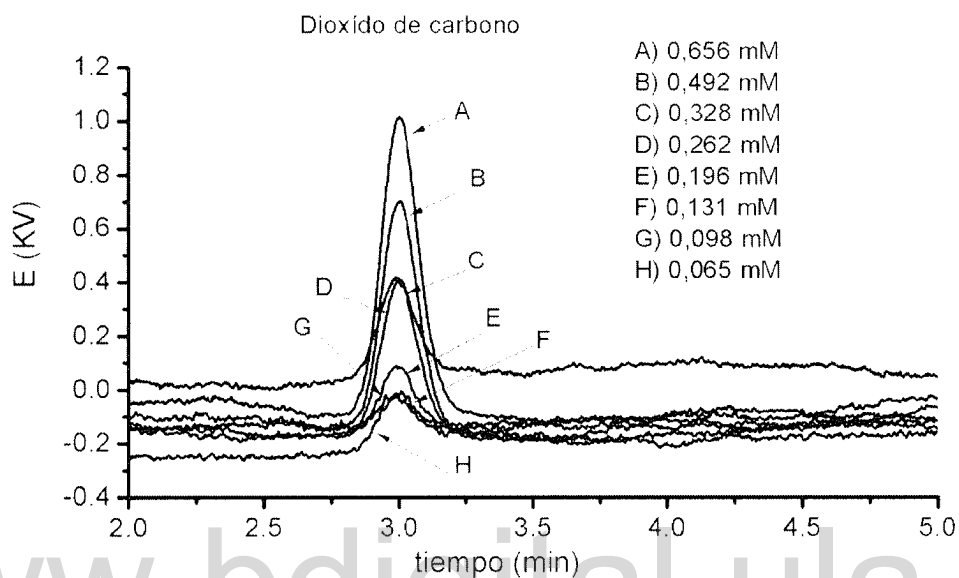


Figura.6.21. Cromatogramas de fases gaseosas de diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$ . Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100  $^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

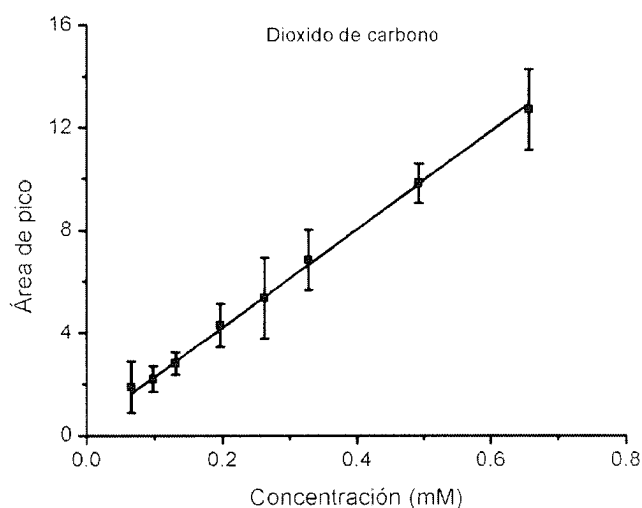


Figura 6.22. Curva de calibración para el dióxido de carbono. Cada punto en la curva representa el promedio de tres mediciones.



Tabla 6.5 Ajuste lineal de la curva de calibración de dióxido de carbono.

Ecuacion : $A = m C + b$		
Ajuste del $R^2 = 0,9985$	Valor	Error
Intercepto (b), área	0,49	0,09
Pendiente (m), área pico/mM	18,80	0,27
Parámetro	Área	Concentración (mM)
Límite de detección (LD)	0,94	0,0238
Límite de cuantificación (LC)	1,99	0,0795

### 6.5 Concentración de los productos de oxidación de tolueno y del CVR, eficiencias y consumo de energía en función del flujo de la solución para CVR de 3 y 5 mm de espesor a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

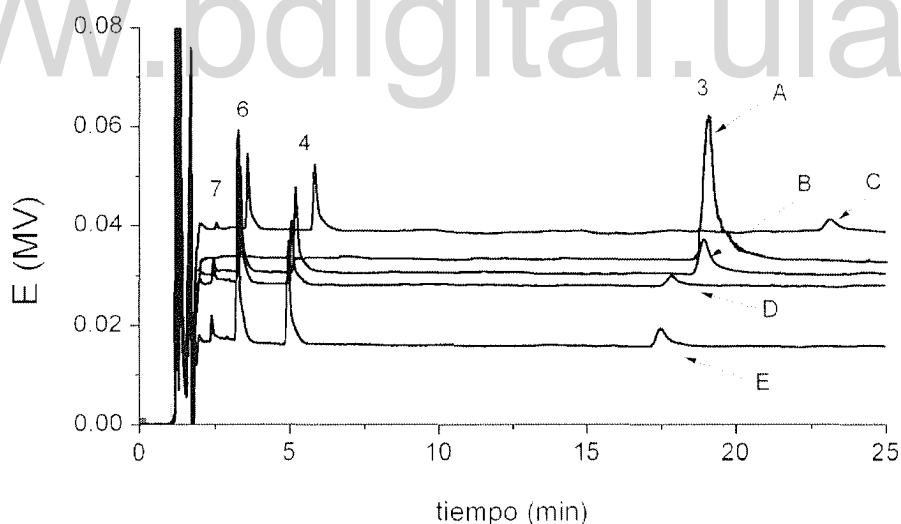


Figura 6.23. Cromatograma de solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, densidad de corriente aplicada  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona]. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb®  $5\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$

En los cromatogramas de la figura 6.23 se muestran los picos correspondientes a los productos disueltos en fase líquida formados después del proceso de electrólisis de oxidación del tolueno a diferentes flujos de solución. El pico correspondiente al tolueno (3) disminuye significativa su area después de finalizada la electrólisis y se observa la aparición de los picos atribuidos al benzaldehído (4), ácido benzoico (6) e hidroquinona (7). Con las áreas de estos picos y las curvas de calibración elaboradas para cada uno de estos analitos se determina la concentración de cada uno de ellos.

En la figura 6.24 se muestran los cromatogramas de las electrólisis realizadas al blanco ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M), en dicha figura no se observa, tal como es de esperarse, los picos atribuidos al tolueno y sus correspondientes productos de oxidación. Esto demuestra que los picos 4, 6 y 7 de la figura 6.23 son de especies producidas por la oxidación del tolueno.

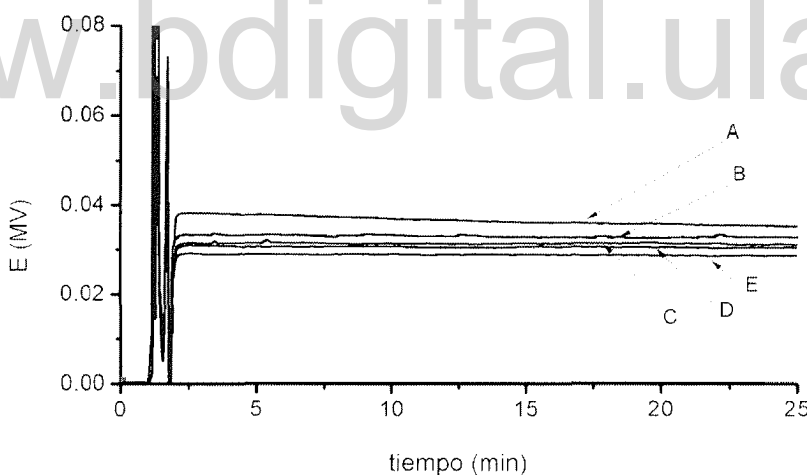


Figura 6.24. Cromatograma de solución patrón de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (blanco) después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, densidad de corriente aplicada  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: **2 mL/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$

En los cromatogramas de la figura 6.25 se observa el pico atribuido al dióxido de carbono presente en la fase gaseosa después de finalizar la electrólisis. Este pico está presente tanto

en ausencia (Figura 6.25 B) como en presencia de tolueno en la solución (figura 6.25 A), lo que indica que la formación de este compuesto proviene de la oxidación electroquímica del electrodo de carbón vitreo reticulado.

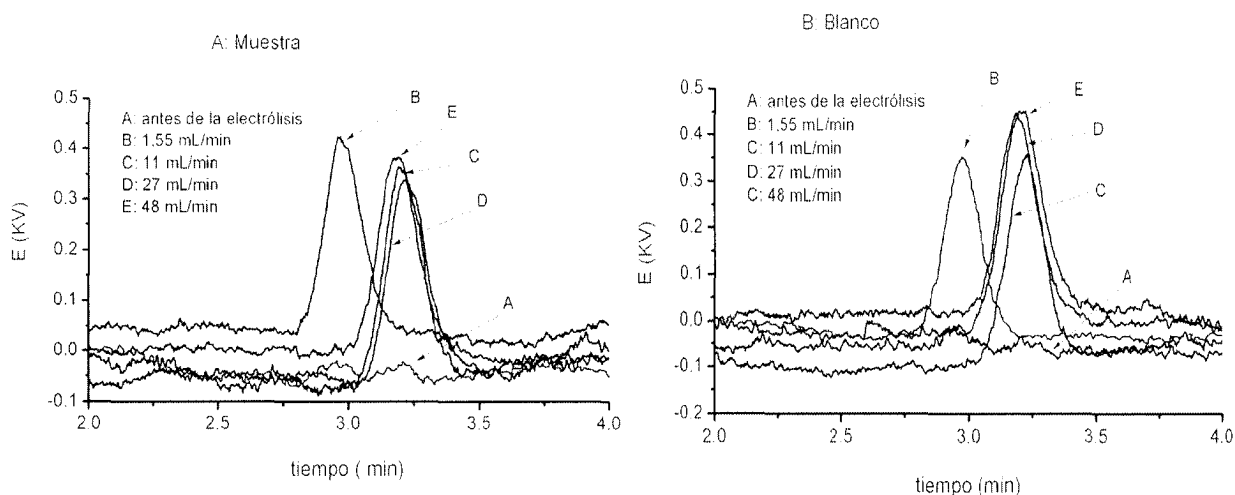


Figura 6.25. Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (A: muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (B: blanco) a diferentes flujos de la solución. A: antes de la electrólisis, B) 1,55 ,C) 11 , D) 27 y E) 48 mL/min. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas. Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno  $100^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

En la tabla 6.6 se muestran los valores de las concentraciones encontradas al final de la electrólisis para cada uno de los analitos evaluados cuando la misma se lleva a cabo en CVR de 3 mm de espesor. También se muestran valores de eficiencia y consumo de energía del proceso.

El benzaldehído es identificado y cuantificado por esta técnica para todo el rango de flujo de solución evaluado y su concentración permanece prácticamente constante hasta valores de flujos de 27 mL/min y solo se incrementa cuando el flujo alcanza los 48 mL/min. Esto indica que dicho compuesto es uno de los principales productos de oxidación del tolueno a estas condiciones.

Para el caso del ácido benzoico y la hidroquinona se detectaron niveles de trazas hasta valores de flujos de 11 mL/min. Cuando el flujo de la solución se incrementa a valores

superiores a 27 mL/min, la concentración de estos compuestos alcanza valores cuantificables aumentando con el incremento del flujo de la solución. Este perfil de concentración alcanzado para todas las especies formadas por la oxidación del tolueno ratifica que un aumento del flujo de la solución aumenta la conversión del proceso de oxidación.

Tabla 6.6 Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos después de 2 horas de electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a diferentes flujo de solución, usando CVR de 3 mm de espesor y una densidad de corriente aplicada de 10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

CVR 3 mm de espesor				
Flujo (mL/min)	1,55	11	27	48
Componente	Concentración (mM)			
Tolueno	2,11	1,18	0,72	1,06
Benzaldehído	0,0037	0,0036	0,0030	0,0049
Ácido benzoico	Trazas	Trazas	0,0495	0,0666
Hidroquinona	Trazas	Trazas	0,0273	0,0330
Dióxido de Carbono muestra	0,1756	0,2244	0,2110	0,2109
Dióxido de Carbono blanco	0,1970	0,2332	0,2359	0,2378
Parámetros de eficiencia y consumo de energía				
% Disminución concentración de tolueno	57,60	76,21	85,40	78,70
% Eficiencia faradaicas hacia la formación de aromáticos oxigenados	0,66	0,67	19,2	25,9
Eficiencia espacio-tiempo (g/m <sup>3</sup> h)	4,01	3,96	81,54	107,07
Consumo de energía específico (KJ/m <sup>3</sup> ppm)	1085,69	1120,91	53,01	39,49

La concentración del dióxido de carbono encontrada en la fase gaseosa se mantiene en valores prácticamente constantes, es decir, que el incremento del flujo de la solución no provoca ningún efecto sobre su velocidad de formación. En las electrólisis llevadas a cabo en el blanco (ausencia de tolueno) se encontraron niveles parcialmente superiores de

concentración de dióxido de carbono, estas dos observaciones indican que el dióxido de carbono formado durante la electrólisis a estas condiciones proviene de la oxidación del CVR y no por la oxidación del tolueno.

La concentración del tolueno en solución se ve disminuida significativamente durante la electrólisis, alcanzando valores de disminución que van desde 57,6 % (1,55 mL/min) a 85,4 % (27 mL/min). Aunque estos valores son elevados, no significa que todo el tolueno removido de la solución haya sido oxidado electroquímicamente, este porcentaje también incluye el tolueno desprendido a la fase gaseosa debido al efecto de la turbulencia y la agitación del sistema de flujo y a la baja solubilidad del tolueno en agua, también puede existir una cantidad adsorbida en las paredes de los componentes del sistema (mangueras, celda y reservorios). Para verificar esta situación se realizó un blanco de la electrólisis a 1,55 y 48 mL/min (recirculación de la solución a tratar por 2 horas sin aplicación de pulso de corriente) reportándose un porcentaje de disminución de concentración de tolueno de 83 y 87 % respectivamente, esto indica una baja conversión del proceso de oxidación electroquímico del tolueno en sistemas acuosos.

Si observamos los valores de porcentaje de eficiencias faradaicas hacia la formación de aromáticos oxigenados estos presentan valores muy pequeños para flujos hasta 11 mL/min, estos valores ( $< 1\%$ ) solo incluye la carga asociada hacia la formación de benzaldehído (único producto de la oxidación del tolueno cuantificado a estas condiciones), la presencia de trazas no cuantificables de ácido benzoico e hidroquinona limitan la precisión del cálculo de estos valores. Cuando el flujo de la solución se incrementa de 27 a 48 mL/min el porcentaje de eficiencia faradaica se incrementa de 19,2% a 25,9%. Aunque el incremento del flujo de la solución mejora significativamente el porcentaje de eficiencia faradaica, estos valores siguen siendo bajos debido a que la mayor parte de la carga aplicada se consume en el proceso de oxidación del CVR y en la descomposición del medio (electrólisis del agua).

En las dos últimas filas de la tabla 6.6 se observa la variación de la eficiencia espacio-tiempo ( $E_{et}$ ) y del consumo de energía específico ( $C_{ee}$ ) con el incremento del flujo de la solución. La tendencia mostrada es la esperada cuando se incrementa el flujo de la solución,

aumento de Eet hasta alcanzar valores de 107,07 g/m<sup>3</sup>h (48 mL/min) y disminución de C<sub>ee</sub> hasta llegar a valores de 39,49 KJ/m<sup>3</sup> ppm, es decir, se logra oxidar mayor cantidad de tolueno con un menor gasto energético.

En los cromatogramas de la figura 6.26 se muestran los picos correspondientes a los productos formados disueltos en fase líquida después del proceso de electrólisis de oxidación del tolueno a diferentes flujos de solución sobre CVR de 5 mm de espesor. El pico correspondiente al tolueno (3) disminuye significativa su área después de finalizada la electrólisis y se observa nuevamente la aparición de los picos atribuidos al benzaldehído (4), ácido benzoico (6) e hidroquinona (7). Con las áreas de estos picos y las curvas de calibración elaboradas para cada uno de estos analitos se determina la concentración de cada uno de ellos.

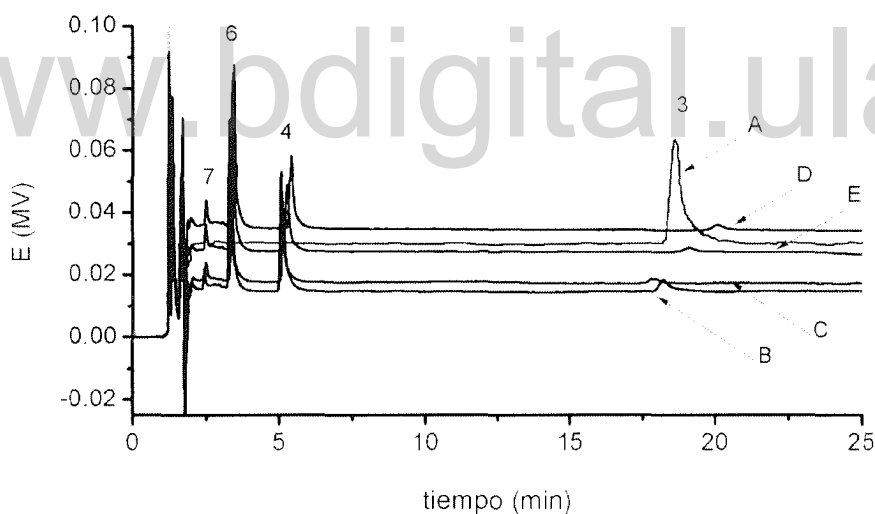


Figura 6.26. Cromatograma de solución patrón de tolueno 5mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M después del proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 5 mm espesor, densidad de corriente aplicada 10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, 2 horas, a diferentes velocidades de flujo de la solución (A) antes de la electrólisis, (B) 1,55, (C) 11, (D) 27 y (E) 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona]. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu$ m ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu$ L. Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda$ = 250 nm.

En la figura 6.27 se muestran los cromatogramas de la fase gaseosa obtenida después de las electrólisis realizadas a una solución 5 mM tolueno (A: muestra) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (B:

blanco) sobre CVR de 5 mm de espesor, en dicha figura se observa la aparición del pico correspondiente a la formación de dióxido de carbono tanto en la muestra como en el blanco, indicando que dicho compuesto proviene de la oxidación electroquímica del CVR.

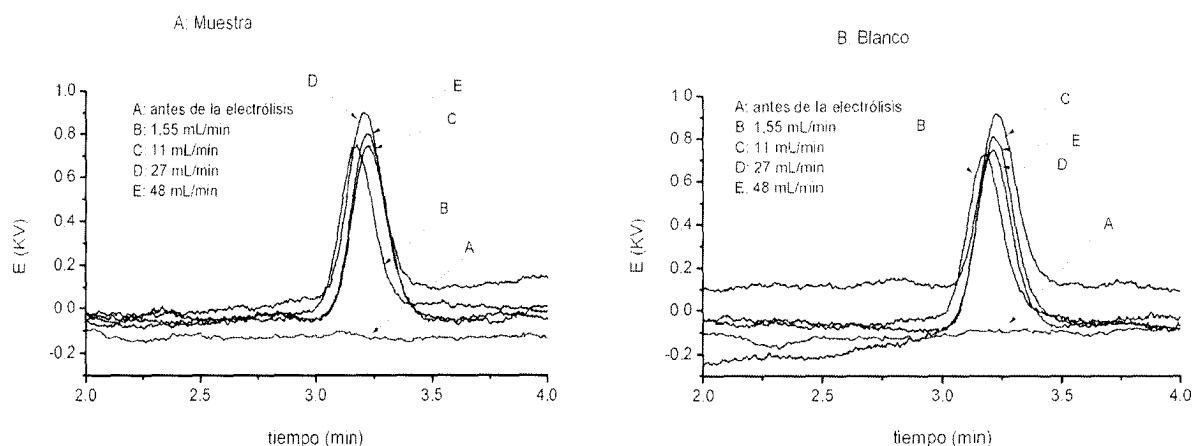


Figura 6.27. Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno (A: muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (B: blanco) a diferentes flujos de la solución. A: antes de la electrólisis, B) 1,55 , C) 11, D) 27 y E) 48 mL/min. Condiciones de la electrólisis: CVR 5 mm espesor,  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 2 horas. Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100  $^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

Para el CVR de 5 mm de espesor, en la tabla 6.7 se muestran los valores de las concentraciones, eficiencias y consumo de energía del proceso encontrado al final de la electrólisis para cada uno de los analitos evaluados. A estas condiciones el perfil de concentraciones de los aromáticos oxigenados oscila en un rango y no muestra ninguna tendencia con el incremento del flujo de la solución. Todos los aromáticos oxigenados se encuentran en niveles cuantificables de concentración para todo el rango de flujo evaluado, debido a la gran área efectiva que posee este electrodo.

La concentración del tolueno en solución se ve disminuida significativamente durante la electrólisis, alcanzando valores de disminución que van desde 65,64 % (1,55 mL/min) a 87,4 % (48 mL/min).

Tabla 6.7 Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos después de 2 horas de electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a diferentes flujo de solución, usando CVR de 5 mm de espesor y una densidad de corriente aplicada de 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

CVR 5 mm de espesor				
Flujo (mL/min)	1,55	11	27	48
Componente	Concentración (mM)			
Tolueno	1,72	0,66	0,77	0,61
Benzaldehído	0,0095	0,0047	0,0057	0,0056
Ácido benzoico	0,0919	0,0545	0,0822	0,0942
Hidroquinona	0,0348	0,0371	0,0406	0,0356
Dióxido de Carbono muestra	0,3931	0,4278	0,4341	0,4785
Dióxido de Carbono blanco	0,4050	0,4444	0,4539	0,5065
Parámetros de eficiencia y consumo de energía				
% Disminución concentración de tolueno	65,54	86,71	84,43	87,74
% Eficiencia faradaica hacia la formación de aromáticos oxigenados	16,94	11,75	15,93	16,98
Eficiencia espacio-tiempo (g/m <sup>3</sup> h)	140,68	97,56	131,57	139,65
Consumo de energía específico (KJ/m <sup>3</sup> ppm)	64,80	90,12	67,39	62,81

La concentración del dióxido de carbono encontrada en la fase gaseosa aumenta ligeramente cuando se incrementa el flujo de la solución. En las electrólisis llevadas a cabo en el blanco (ausencia de tolueno) se encontraron niveles similares de concentración de dióxido de carbono, esta observación nuevamente confirma que el dióxido de carbono formado durante la electrólisis a estas condiciones proviene de la oxidación del CVR.

Los valores de porcentaje de eficiencias farádicas hacia la formación de aromáticos oxigenados se mantienen prácticamente constantes alrededor de 16 % cuando se incrementa el flujo de la solución, este bajo valor es debido a que la mayor parte de la



carga aplicada se consume en el proceso de oxidación del CVR y en la descomposición del medio. Una de las razones probablemente por las cuales el incremento del flujo de la solución no mejora la eficiencia faradaica del proceso es que para CVR de 5mm de espesor no se logran obtener buenas superficies equipotenciales y distribución de corriente como se dijo anteriormente.

El mismo comportamiento presentado por la concentración de los aromáticos oxigenados y la eficiencia faradaica, lo presentan la variación de la eficiencia espacio-tiempo (Eet) y del consumo de energía específico (Cee) con el incremento del flujo de la solución. La Eet se mantiene prácticamente constante alrededor de  $140 \text{ g/m}^3\text{h}$  y el Cee alrededor de  $64 \text{ KJ/m}^3 \text{ ppm}$ , es decir, el aumento del flujo no mejora el valor de estos parámetros cuando se utiliza CVR de 5 mm de espesor.

Al comparar ambos electrodos de CVR (3 y 5 mm de espesor) al valor de flujo de la solución (48 mL/min) de su mejor eficiencia faradaica, el CVR de 3 mm de espesor presenta una mejor eficiencia faradaica (25,9 %) y un menor consumo de energía específico ( $39,49 \text{ KJ/m}^3 \text{ ppm}$ ), pero presenta un valor de eficiencia espacio-tiempo de  $107,07 \text{ g/m}^3\text{h}$  ligeramente inferior al alcanzado por el CVR de 5 mm de espesor. Estos resultados hacen al CVR de 3 mm de espesor presente las mejores condiciones reológicas de acuerdo a la geometría de la celda y a las condiciones del sistema, para garantizar mejores superficies equipotenciales y distribución de corriente, tal como se demostró en los estudios voltamétricos.

#### **6.6 Concentración de los productos de oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía en función de la densidad de corriente aplicada y el tiempo de electrólisis para CVR de 3 mm de espesor (flujo 1,55 y 48 mL/min).**

En la figura 6.28 se observan los voltagramas obtenidos antes, durante y al final de la electrólisis, realizada sobre CVR de 3 mm de espesor con un flujo de la solución de 1,55 mL/min y una densidad de corriente aplicada de  $3,28 \mu\text{A/cm}^2$ . En ellos se observan una disminución de las áreas de los picos con respecto a las obtenidas a alta densidad de corriente, tanto de los productos de la oxidación de tolueno disueltos en fase líquida como

del dióxido de carbono presente en la fase gaseosa. También se observa que a medida que transcurre el tiempo el área de los picos de los productos de oxidación del tolueno disueltos en fase líquida va aumentando.

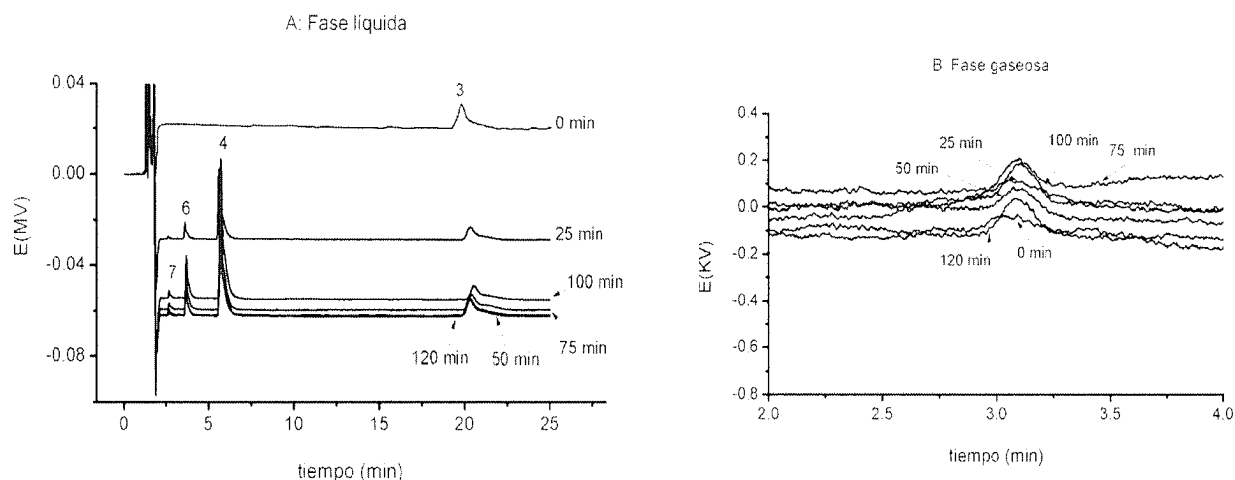


Figura 6.28. Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M de la fase líquida (A) y de la fase gaseosa (B) obtenido durante el proceso de electrólisis. Condiciones electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 1,55 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . Condiciones cromatográficas CG:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT.

Cuando la densidad de corriente se disminuye a  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se obtienen los cromatogramas de la figura 6.29, en ellos se observa una disminución significativa de las áreas de los picos de los productos de oxidación del tolueno presentes en fase líquida (figura 6.29 A) y el pico correspondiente al dióxido de carbono presente en la fase gaseosa (figura 6.29 B) ya no es detectado.

En la tabla 6.8 se muestran los valores de las concentraciones, eficiencia y consumo de energía encontradas durante el transcurso de la electrólisis para cada uno de los analitos evaluados cuando la misma se llevo a cabo en CVR de 3 mm de espesor a 1,55 mL/min de flujo de la solución, variando la densidad de corriente aplicada.

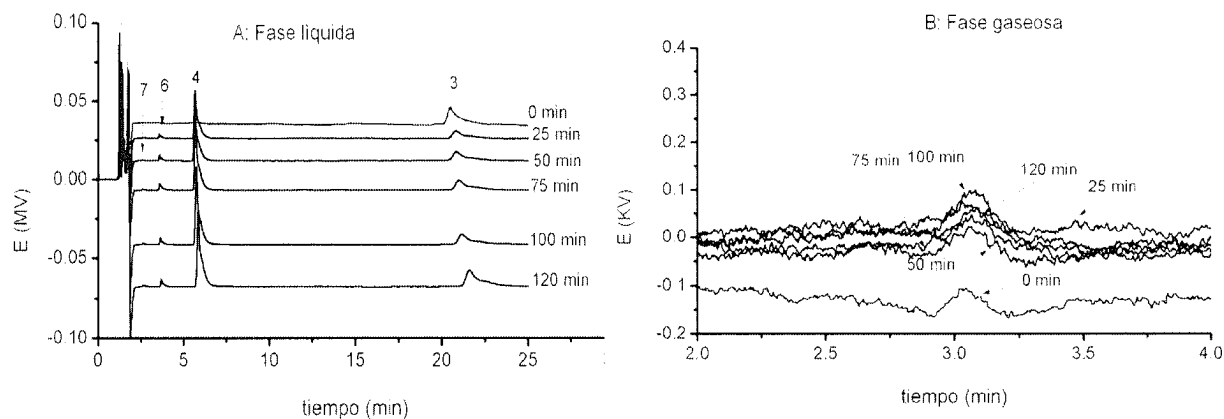


Figura 6.29. Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenida durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 1,55 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup>  $5\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna  $25^\circ\text{C}$ . Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . Condiciones cromatográficas CG:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno  $100^\circ\text{C}$ . Detector DCT.

El benzaldehído es el único producto de la oxidación del tolueno cuantificable cuando la densidad de corriente aplicada es  $3,28$  y  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , en ambos casos la concentración aumenta a medida que transcurre el tiempo de electrólisis hasta alcanzar un valor constante a los 100 min de  $0,021$  y  $0,018 \text{ mM}$  respectivamente.

En lo que respecta al ácido benzoico este no se detecta a baja densidad de corriente ( $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) y cuando la densidad de corriente aplicada es  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se detecta a niveles de trazas durante toda la electrólisis. La hidroquinona tampoco es detectada a baja densidad de corriente y cuando la densidad de corriente aplicada es  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  se detectan trazas a los 50 y 75 min y luego cantidades cuantificables que alcanzan valores alrededor de  $0,02 \text{ mM}$ .

El dióxido de carbono solo es detectado a niveles de trazas tanto en la electrólisis del blanco como de la muestra, a partir de los 75 min, cuando la densidad de corriente aplicada

es  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Esto indica que cuando se disminuye la densidad de corriente aplicada se minimiza la degradación del electrodo de CVR, pero no se logra obtener mineralización completa del tolueno a dióxido de carbono a estas condiciones.

Tabla 6.8 Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos durante la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 1,55 mL/min.

CVR 3 mm espesor (1,55 mL/min)										
Tiempo (min)	25		50		75		100		120	
Densidad de corriente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28
Componente	Concentración (mM)									
Tolueno	2,09	2,15	1,88	2,13	1,80	2,02	1,79	1,95	1,78	1,92
Benzaldehído	0,0109	0,0102	0,0128	0,0155	0,0153	0,0175	0,0182	0,0217	0,0183	0,0202
Ácido benzoico	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Hidroquinona	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	0,0197	ND	0,0219
Dióxido de carbono muestra	ND	ND	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Dióxido de carbono blanco	ND	ND	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Parámetros de eficiencia y consumo de energía										
% disminución concentración de tolueno	58,2	57,0	62,4	57,4	64,0	59,6	64,2	61,0	64,4	61,6
% Eficiencia faradaica aromáticos	102	26,37	66,27	20,02	52,65	15,05	46,97	29,36	39,25	25,10
Eficiencia espacio-tiempo ( $\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$ )	56,98	52,71	33,51	40,04	26,62	30,08	23,75	49,66	19,85	41,79
Consumo de energía específico ( $\text{Kj}/\text{m}^3 \text{ ppm}$ )	5,63	25,89	9,58	33,64	11,97	44,4	13,33	26,76	15,87	30,83

ND: No detectado

El porcentaje de disminución de la concentración de tolueno en solución aumenta ligeramente durante el transcurso de la electrólisis. Cuando la densidad de corriente aplicada es de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  el porcentaje de disminución va desde 58,2 a 64,4 % y cuando

la densidad de corriente aplicada es  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  este porcentaje comienza en 57% y termina en 61,6 %.

Cuando se observan los valores de eficiencia farádica hacia la formación de aromáticos oxigenados a  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (incluye solo la formación de benzaldehído) esta se mantiene alrededor de 100 % durante los primeros 25 min de electrólisis, para luego disminuir progresivamente hasta llegar a valores de 39,25 % al final del proceso. Estos altos valores se deben a la buena relación flujo de la solución- densidad de corriente aplicada. A estas condiciones el flujo de la solución es bajo (1,55 mL/min) y la densidad de corriente aplicada también es baja, esto permite que la velocidad de transferencia electrónica sea similar a la velocidad de transporte de masa, otro factor que ayuda a obtener estas eficiencias es que a estas condiciones se ve minimizada la degradación del electrodo CVR, por lo que el gasto de corriente destinado a esta reacción es mínima.

Cuando la densidad de corriente aplicada es de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  los valores de eficiencia farádica alcanzados son menores que el caso anterior ( $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), esto es atribuible a que la velocidad de transferencia electrónica es mayor a la velocidad de transporte de masa. Esto provoca que esa carga adicional sea consumida en la degradación del CVR, evidenciada por la presencia de trazas de dióxido de carbono en la fase gaseosa a estas condiciones. Los valores de porcentaje de eficiencia farádica disminuyen a lo largo de la electrólisis, comenzando a 26,37% (a los 25 min) y llegando a 15,05% (a los 75 min) en este intervalo de tiempo la eficiencia farádica solo es debida a la formación de benzaldehído. A los 100 min el valor de la eficiencia farádicas es de 29,36 % y al finalizar la electrólisis es de 25,10 % en este intervalo de tiempo también se incluye la carga destinada a la formación de hidroquinona, esto justifica el aumento de la eficiencia en este periodo. Es posible que los valores de eficiencia farádica sean más altos debido a la presencia de trazas de ácido benzoico no cuantificables a esta condición.

Por su parte la eficiencia espacio-tiempo disminuye durante el transcurso de la electrólisis cuando la densidad de corriente aplicada es de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  alcanzando valores que van desde 56,98 hasta  $19,85 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$ , lo que indica que el proceso de oxidación del tolueno es

mucho mas eficiente al inicio de la electrólisis. El valor alcanzado al final de la electrólisis a esta condición es mayor que el alcanzado a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) de apenas  $4,01 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  (tabla 8.6), ya que a alta densidad de corriente la degradación del CVR es significativa.

Cuando la densidad de corriente aplicada es de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  los valores de eficiencia espacio-tiempo disminuyen a lo largo de la electrólisis, comenzando a  $52,71 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  (a los 25 min) y llegando a  $30,08 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  (a los 75 min) en este intervalo de tiempo la eficiencia espacio-tiempo solo es debida a la cantidad de tolueno oxidado hacia la formación de benzaldehído. A los 100 min el valor de la eficiencia espacio-tiempo es de  $49,66 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  y al finalizar la electrólisis es de  $41,79 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  en este intervalo de tiempo también se incluye la cantidad de tolueno oxidado a hidroquinona, esto justifica el aumento de la eficiencia espacio-tiempo en este periodo. Es posible que los valores de eficiencia espacio-tiempo sean más altos debido a la presencia de trazas de ácido benzoico no cuantificables a esta condición.

El consumo de energía específico aumenta durante el transcurso de la electrólisis cuando la densidad de corriente aplicada es de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  alcanzando valores que van desde  $5,63$  hasta  $15,87 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$ , este incremento se debe a que la velocidad de oxidación del tolueno disminuye a medida que transcurre la electrólisis. El valor alcanzado al final de la electrólisis a esta condición es menor que el alcanzado a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )  $1085,69 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  (tabla 6.6), ya que a alta densidad de corriente la degradación del CVR es significativa y el consumo de energía es mayor.

Cuando la densidad de corriente aplicada es de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  los valores de consumo de energía específico aumentan a lo largo de la electrólisis, comenzando a  $25,89 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  (a los 25 min) y llegando a  $44,4 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  (a los 75 min) en este intervalo de tiempo el consumo de energía específico solo es debida a la cantidad de tolueno (ppm) oxidado hacia la formación de benzaldehído. A los 100 min el valor del consumo de energía específico es de  $26,76 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  y al finalizar la electrólisis es de  $30,83 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  en este intervalo de tiempo también se incluye la cantidad de tolueno (ppm) oxidado a hidroquinona, esto justifica el descenso del consumo de energía específico en este periodo. Es posible que los

valores de consumo de energía específico sean más bajos debido a la presencia de trazas de ácido benzoico no cuantificables a esta condición.

Cuando el flujo de la solución es aumentado a 48 mL/min y la densidad de corriente aplicada es de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  durante la electrólisis, se obtienen los cromatogramas de la figura 6.30.

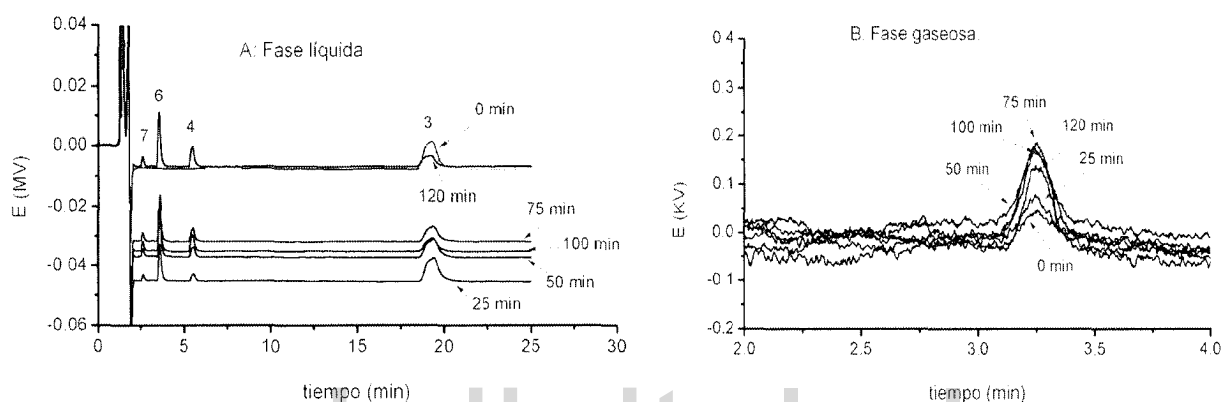


Figura 6.30. Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenida durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . Condiciones cromatográficas CG:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT.

En dicha figura se observa la aparición de los picos atribuidos a los productos de oxidación del tolueno disueltos en fase líquida y del dióxido de carbono presente en la fase gaseosa, cuyas áreas aumentan ligeramente en el transcurso del tiempo.

Cuando la densidad de corriente es disminuida a  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y el flujo de la solución se mantiene a 48 mL/min se obtienen los cromatogramas de la figura 6.31. En ellos se observa una disminución significativa del área de los picos de los productos de la oxidación del tolueno y no se detecta el pico atribuido al dióxido de carbono en la fase gaseosa.

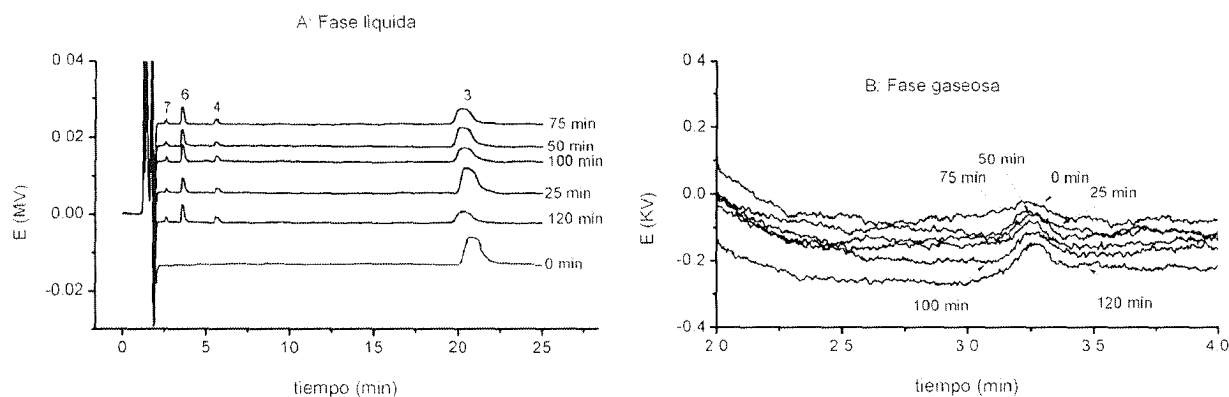


Figura 6.31. Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en fase líquida(A) y de la fase gaseosa (B) obtenido durante el proceso de electrólisis. Condiciones de la electrólisis: CVR 3 mm espesor, densidad de corriente aplicada  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , a diferentes tiempos, velocidad de flujo de la solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas CLAE: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb<sup>®</sup> 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . Condiciones cromatográficas CG:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT.

En la tabla 6.9 se muestran los valores de las concentraciones, eficiencia y consumo de energía encontradas durante el transcurso de la electrólisis para cada uno de los analitos evaluados cuando la misma se llevo a cabo en CVR de 3 mm de espesor a 48 mL/min de flujo de la solución, variando la densidad de corriente aplicada.

El benzaldehído solo es cuantificado al final de la electrólisis cuando la densidad de corriente aplicada es de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  alcanzando valores de 0,042 mM. A esta misma densidad de corriente solo se reportan trazas de ácido benzoico y de dióxido de carbono y cantidades cuantificables de hidroquinona a partir de los 50 min de electrólisis y cuya concentración se mantiene prácticamente constante hasta finalizar el proceso alrededor de 0,022 mM.

Estas observaciones confirman nuevamente que el rendimiento de la reacción de oxidación de tolueno depende del equilibrio entre la velocidad de transferencia electrónica y la velocidad del transporte de masa. A pesar de aumentar el flujo de la solución a 48 mL/min la concentración de benzaldehído se ve disminuida con respecto al valor obtenido a 1,55



mL/min, esto se debe a que se disminuye el tiempo de residencia de la especie electroactiva (tolueno) a través del CVR (ver tabla 3.5) limitando la velocidad de formación de este compuesto. Para el caso de la hidroquinona el aumento del flujo no causa ningún efecto sobre el valor de la concentración obtenido lo que sugiere que la formación de este compuesto esta controlado por la velocidad de transferencia electrónica a esta densidad de corriente ( $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Tabla 6.9 Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno, eficiencias y consumo de energía del proceso obtenidos durante la electrólisis de una solución de tolueno 5 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min.

CVR 3 mm espesor (48 mL/min)										
Tiempo (min)	25		50		75		100		120	
Densidad de corriente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28	0,82	3,28
Componente	Concentración (mM)									
Tolueno	4,53	4,35	3,33	3,13	2,42	2,64	2,38	2,12	1,43	1,76
Benzaldehído	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	0,0042
Ácido benzoico	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Hidroquinona	ND	Trazas	Trazas	0,0188	Trazas	0,0213	Trazas	0,0229	Trazas	0,0212
Dióxido de carbono muestra	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Dióxido de carbono blanco	ND	ND	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas	ND	Trazas
Parámetros de eficiencia y consumo de energía										
% disminución concentración tolueno	9,40	13,0	33,4	37,4	51,6	47,2	52,4	57,6	71,4	64,8
% Eficiencia faradaica aromáticos	-----	-----	-----	29,48	-----	22,18	-----	17,88	-----	13,81
Eficiencia espacio-tiempo ( $\text{g}/\text{m}^3 \text{h}$ )	-----	-----	-----	41,32	-----	31,49	-----	25,24	-----	23,97
Consumo de energía específico ( $\text{Kj}/\text{m}^3 \text{ppm}$ )	-----	-----	-----	31,51	-----	41,85	-----	51,92	-----	54,49

ND: No detectado

El porcentaje de disminución de la concentración de tolueno aumenta con el tiempo para ambas densidades de corriente evaluadas y se obtienen valores que van desde 9,4 % hasta 71,4 % y 13% hasta 68,4 % para 0,82 y 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente.

Cuando la densidad de corriente aplicada es de 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  tanto la eficiencia en corriente como la eficiencia espacio-tiempo disminuyen progresivamente con el tiempo, reportando valores que van desde 29,48% a 13,81 % y de 41,32 a 23,97  $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ , respectivamente. Este comportamiento se debe a la degradación del CVR, evidenciada por la presencia de trazas de dióxido de carbono en la fase gaseosa a estas condiciones. Por otra parte, el consumo de energía específico aumenta a lo largo de la electrólisis, comenzando a 31,51  $\text{KJ}/\text{m}^3$  ppm (a los 50 min) y llegando a 54,49  $\text{KJ}/\text{m}^3$  ppm al final de la electrólisis. Es posible que los valores de consumo de energía específico sean más bajos debido a la presencia de trazas de ácido benzoico no cuantificables a esta condición.

Una manera de maximizar la eficiencia en corriente y reducir el consumo de energía específico durante el proceso es realizar la electrólisis en corriente modulada. Este control de corriente tiene como propósito garantizar que la corriente aplicada sea menor al valor de la corriente límite, la cual depende de la concentración de la especie electroactiva (tolueno) y cuyo valor va disminuyendo en el transcurso de la electrólisis [11], estos resultados serán mostrados en el capítulo VIII. Por su parte los estudios de determinación de la corriente límite para CVR de 3 y 5 mm de espesor variando la velocidad de flujo de la solución se realizaron a partir de la reacción de oxidación del  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M y serán presentados en el capítulo X.

## 6.7 Conclusiones.

- ✓ Los principales productos detectables de la oxidación electroquímica de tolueno presentes en fase líquida son: benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona. El orden de elución de estos analitos es hidroquinona con un tiempo de retención de 2,9 min, ácido benzoico 4,20 min, benzaldehído 6,11 min. El tolueno tiene un tiempo de retención de 20,47 min.

- ✓ El aumento del flujo de la solución, a alta densidad de corriente  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y cuando la electrólisis se realiza sobre CVR de 3 mm de espesor, aumenta la concentración de los productos de oxidación del tolueno: benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona.
- ✓ El dióxido de carbono encontrado durante la electrólisis a alta densidad de corriente  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sobre CVR de 3 mm de espesor, tanto para el blanco como para la muestra, indican que este proviene de la oxidación del CVR.
- ✓ El aumento del flujo de la solución produce un incremento del porcentaje de eficiencia faradaica hacia la formación de aromáticos oxigenados y la eficiencia espacio-tiempo, cuando el proceso se realiza a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) sobre CVR de 3 mm de espesor, alcanzando valores al final del proceso de 25,9 % y  $107,07 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  respectivamente. Por su parte el consumo de energía específico (Cee) disminuye hasta llegar a valores de  $39,49 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$ , es decir, se logra oxidar mayor cantidad de tolueno con un menor gasto energético.
- ✓ La concentración de los productos de oxidación del tolueno (benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona) se mantienen prácticamente constantes con el incremento del flujo de la solución cuando el proceso se realiza sobre CVR de 5 mm de espesor a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).
- ✓ Sobre CVR de 5 mm a alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) los valores de porcentaje de eficiencias farádica hacia la formación de aromáticos oxigenados, la eficiencia espacio-tiempo y el consumo de energía específico se mantienen prácticamente constantes alrededor de 16 %,  $140 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$  y  $64 \text{ KJ}/\text{m}^3 \text{ ppm}$  cuando se incrementa el flujo de la solución, respectivamente.
- ✓ A alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) el CVR de 3 mm de espesor presenta mayor eficiencia faradaica, un menor consumo de energía específico, pero presenta un valor de eficiencia espacio-tiempo ligeramente inferior al alcanzado por el CVR

de 5 mm de espesor. Estos resultados sugieren que el CVR de 3 mm de espesor produce mejor distribución de corriente y superficies equipotenciales.

- ✓ El benzaldehído es el único producto de la oxidación del tolueno cuantificable, cuando la electrólisis se lleva a cabo sobre CVR de 3 mm de espesor a 1,55 mL/min de flujo de la solución y la densidad de corriente aplicada es disminuida a 3,28 y 0,82  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por otra parte la hidroquinona solo es cuantificada cuando la densidad de corriente aplicada es 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .
- ✓ El dióxido de carbono solo es detectado a niveles de trazas cuando la electrólisis se lleva a cabo sobre CVR de 3 mm de espesor a 1,55 mL/min de flujo de la solución y la densidad de corriente aplicada es disminuida a 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , esto indica que cuando se disminuye la densidad de corriente aplicada se minimiza la degradación del electrodo de CVR.
- ✓ El mejor valor de eficiencia faradaica hacia la formación de aromaticos oxigenados se obtiene cuando la electrólisis se lleva a cabo sobre CVR de 3 mm de espesor a 1,55 mL/min de flujo de la solución y la densidad de corriente aplicada es disminuida 0,82  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  manteniendose alrededor de 100 % durante los primeros 25 min de electrólisis, para luego disminuir progresivamente hasta llegar a valores de 39,25 % al final del proceso. A estas mismas condiciones la eficiencia espacio-tiempo disminuye durante el proceso hasta llegar a valores de 19,85  $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$  y el consumo de energía específico aumenta hasta alcanzar 15,87  $\text{KJ}/\text{m}^3$  ppm.

## 6.8 Referencias.

- [1] J.S. Clarke, R.E Ehigamuse and A.T Kuhn. The anodic oxidation of benzene, toluene and anisole. *Journal Electroanalytical Chemistry and interfacial electrochemistry* 70 (1976)333-347.
- [2]. S.E Treimer, J Feng, M.D. Scholten. Comparison of Voltammetric Responses of Toluene and Xylenes at Iron(III)-Doped, Bismuth(V)-Doped, and Undoped  $\beta$ -Lead Dioxide Film Electrodes in 0.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Journal Electrochemical Society* 148-12 (2001) E 459-463.
- [3]. H. Wendt and S Bitterlich. Anodic synthesis of benzaldehydes-I. Voltammetry of the anodic oxidation of toluenes in non-aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 1951-1958.
- [4]. R Tomat and A.Rigo. Electrochemical oxidation of toluene promoted by OH radicals. *Journal of Applied Electrochemistry* 14 (1984) 1-8
- [5]. K. Kramer and P. Robertson. Indirect electrolytic of some aromatic derivatives. *Journal of Applied Electrochemistry* 10 (1980) 29-36.
- [6] F. Montilla. Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. Alicante- España 2003. Pag 1- 441.
- [7]. L. F.D'Elia, R. Ortiz .Electrochemical oxidation of toluene on glassy carbon in organic-aqueous acid solution. *Journal Electrochemical Society* 153 (2006) D187-D192.
- [8]. R. M Hernandez and M. Kalaji. Use of isotopically labelled compounds for the *in situ* IR study of the electroreduction of  $\text{CO}_2$  in aqueous hydrogencarbonate and buffered phosphate solutions. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*, 92 (1996) 3957.

[9]. Y. Yang and Z.G. Lin. In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 259-266.

[10]. M. Gattrell and W. Kirk. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 68 (1990) 997-1003.

[11]. M. Panizza, Angieszka kapalka and Ch. Comninellis. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2289-2295.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Capítulo VII. Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido en condiciones de flujo.

Como el dióxido de carbono producido durante las electrólisis proviene de la degradación del electrodo de CVR, cuantificar dicha degradación permite entender la variación de los parámetros de eficiencia y consumo de energía reportados en el capítulo anterior. En este capítulo se presenta el estudio de la degradación electroquímica del electrodo de CVR de 3 y 5 mm de espesor a diferentes densidades de corriente aplicadas y tiempo de electrólisis, la cual es reportada como un porcentaje de la pérdida de masa en carbón.

### 7.1. Degradación electroquímica del electrodo de CVR en medio acuoso-ácido a alta densidad de corriente ( $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en condiciones de flujo.

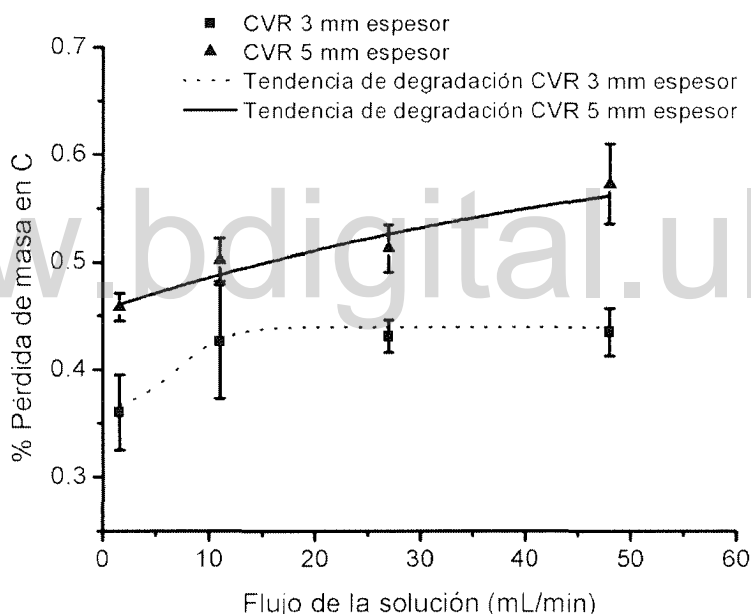


Figura 7.1. Porcentaje de degradación de CVR de diferente espesor en función del flujo de la solución durante 2 horas de electrólisis en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a  $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

La figura 7.1 muestra el porcentaje de degradación (pérdida de masa en C) del electrodo de CVR de 3 y 5 mm de espesor a alta densidad de corriente en función del flujo de la solución. En el CVR de 3 mm de espesor la degradación alcanza 0,36 % (a 1,55 mL/min) y luego aumenta ligeramente para mantenerse constante a 0,43 %, este comportamiento es de esperarse ya que la oxidación electroquímica del CVR depende principalmente de la velocidad de transferencia electrónica, el efecto de la velocidad del flujo de la solución

solo incide en la velocidad de desalojo del gas desde el interior del electrodo hacia el reservorio del sistema, esto permite que los procesos en la interfase electrodo-solución sean más rápidos.

Para el caso del CVR de 5 mm de espesor el porcentaje de degradación aumenta ligeramente a medida que se incrementa el flujo de la solución. A bajos flujos de solución (1,55 mL/min) el porcentaje es de 0,45 % y llega a 0,57 % cuando el flujo de la solución alcanza los 48 mL/min. Este electrodo presenta mayor porcentaje de degradación debido a que se produce una mayor pérdida del material en el electrodo, que posiblemente aumente la resistencia del mismo por descenso del área transversal del puntal que a su vez disminuye la uniformidad de la distribución potencial y corriente como lo señala Gattrell y Kirk [1].

En términos generales en ambos electrodos y para el rango de flujo de la solución evaluado el porcentaje de degradación no supera el 0,57 %, aunque los valores son bajos la velocidad de degradación es elevada si se toma en cuenta que la electrólisis se realizó durante 2 horas de operación. Para un flujo de la solución de 48 mL/min el CVR presenta una velocidad de degradación de 0,29 y 0,61 mgC/h para un espesor de 3 y 5 mm respectivamente. A esta velocidad de degradación solo se requieren 45,65 y 35,12 horas para la degradación del 10% de la masa total del carbón en el CVR de 3 y 5 mm de espesor respectivamente. Estos valores de altas velocidades de degradación y el costo del CVR limitan su uso a nivel industrial para estos procesos.

## **7.2 Efecto de la densidad de corriente aplicada (10; 3,28 y 0,82 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) sobre la degradación de CVR de 3mm de espesor.**

En la tabla 7.1 se observan los valores e indicadores de niveles de concentración del  $\text{CO}_2$  producido durante la electrólisis a diferentes densidades de corriente y flujo de la solución. Cuando la densidad de corriente aplicada es de 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  solo se detectan trazas del  $\text{CO}_2$  a partir de los 50 y 75 min de electrólisis para flujos de solución de 48 y 1,55 mL/min respectivamente, estos niveles se mantienen hasta finalizar la electrólisis. Si se compara con los valores obtenidos a alta densidad de corriente (10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) se nota una disminución



significativa de la concentración de dióxido de carbono en la fase gaseosa, lo que equivale a una disminución de la degradación del CVR a estas condiciones. No se pueden reportar porcentajes de la pérdida de masa en carbón, debido a las limitaciones del método utilizado para la determinación de CO<sub>2</sub> en este rango de concentración.

Tabla 7.1 Concentración (mM) de dióxido de carbono obtenida durante la electrólisis de una solución 5 mM en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a diferentes densidades de corriente, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 1, 55 y 48 mL/min.

1,55 mL/min															
Tiempo (min)	25			50			75			100			120		
Densidad de corriente (μA/cm <sup>2</sup> )	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10
Componente	Concentración (mM)														
Dióxido de carbono muestra	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	0,175
Dióxido de carbono blanco	ND	ND	-	ND	ND	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	0,197
48 mL/min															
Tiempo (min)	25			50			75			100			120		
Densidad de corriente (μA/cm <sup>2</sup> )	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10	0,82	3,28	10
Componente	Concentración (mM)														
Dióxido de carbono muestra	ND	ND	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	0,210
Dióxido de carbono blanco	ND	ND	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	-	ND	Trazas	0,237

ND: No detectado

A baja densidad de corriente (0,82 μA/cm<sup>2</sup>) no se detectan cantidades de dióxido de carbono en la fase gaseosa, durante toda la electrólisis. A estas condiciones se ve minimizada la degradación electroquímica del CVR. Esto es de esperarse ya que el potencial alcanzado durante toda la electrólisis tanto en la muestra como en el blanco oscila entre 1,55 y 1,44 V, valores muy bajos que no llegan a provocar la oxidación del CVR (según Yang y Lin el CV se puede oxidar electroquímicamente a CO<sub>2</sub> en medio acuoso-acido a potenciales superiores a 1,65 V (vs ECS) [2]).

### 7.3 Conclusiones.

- ✓ A alta densidad de corriente ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) la degradación electroquímica del CVR de 3 mm de espesor se mantiene prácticamente constante cuando se incrementa el flujo de la solución alcanzando un valor de 0,43 % de pérdida de masa en carbón, mientras que la degradación del CVR de 5 mm de espesor aumenta progresivamente cuando se incrementa el flujo de la solución alcanzando un valor máximo de 0,57 %.
- ✓ La disminución de la densidad de corriente aplicada hasta valores de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  minimizan significativamente la degradación del CVR para todo el rango de flujo evaluado.

www.bdigital.ula.ve

#### **7.4 Referencias.**

[1]. M. Gattrell and W. Kirk. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 68 (1990) 997-1003.

[2]. Y. Yang and Z.G Lin. In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995) 259-266.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo VIII. Electrólisis en Corriente Modulada.

### 8.1 Electrólisis en corriente modulada (5 etapas)

Para maximizar la eficiencia en corriente y reducir el consumo de energía específico del proceso [1,2] se realizó la electrólisis en corriente modulada sobre CVR de 3 mm de espesor a 48 mL/min de flujo de la solución. La respuesta cronopotenciométrica se muestra en la figura 8.1 en la cual se evidencia que a medida que se disminuye la corriente aplicada el potencial alcanzado también se ve disminuido. Este control de corriente tiene como propósito garantizar que la corriente aplicada sea menor al valor de la corriente límite, la cual depende de la concentración de la especie electroactiva (tolueno) y cuyo valor va disminuyendo en el transcurso de la electrólisis.

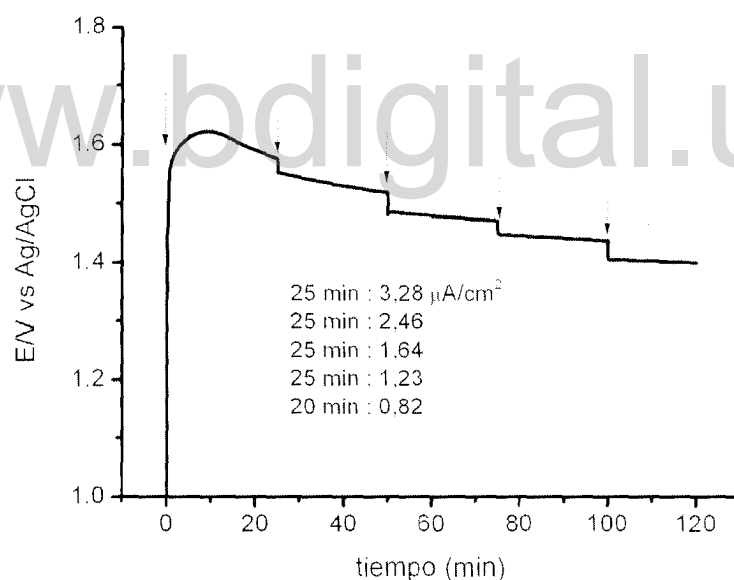


Figura 8.1. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en tolueno 5mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Flujo de la solución 48 mL/min. Corriente modulada en 5 etapas.

Los cromatogramas de la figura 8.2 muestran los picos correspondientes a los productos formados durante la oxidación de tolueno disueltos en fase líquida. En ella se aprecia que el área de los picos se incrementa parcialmente a medida que transcurre la electrólisis.

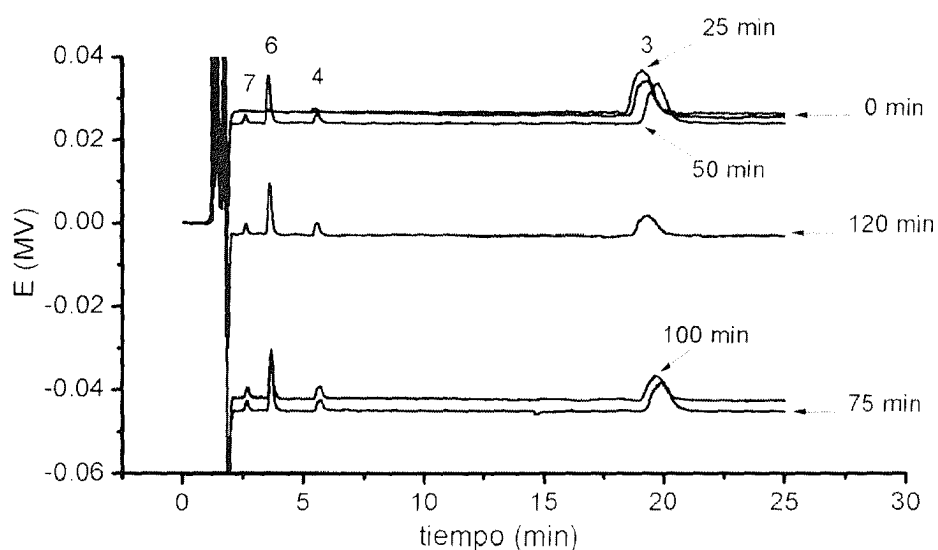


Figura. 8.2 Cromatograma de una solución patrón de tolueno 5mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis en corriente modulada. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Picos (3) tolueno, (4) benzaldehído, (6) ácido benzoico, (7) hidroquinona. Condiciones cromatográficas: 2mL/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$

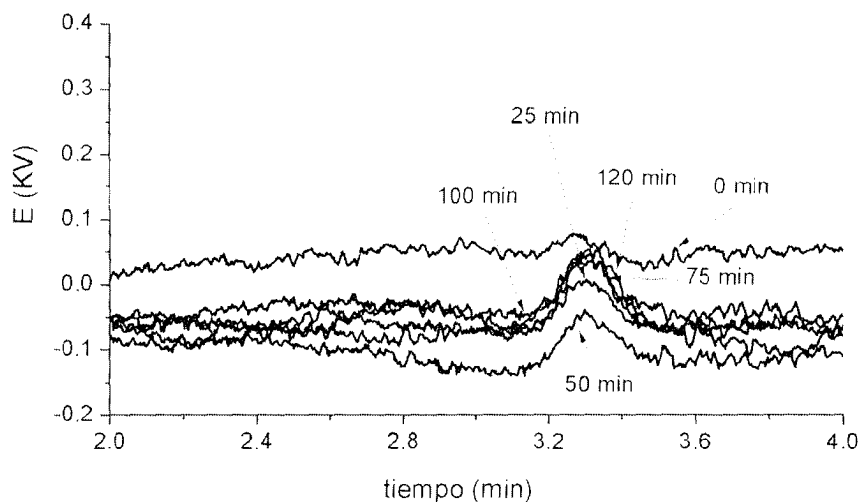


Figura 8.3. Cromatograma de la fase gaseosa producto de la electrólisis en corriente modulada de una solución 5 mM de tolueno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Condiciones de la electrólisis: CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min, a diferentes tiempos. Condiciones cromatográficas:  $\text{H}_2$  a 40 mL/min Columna Alltech Carbosphere 80/100 6 ft x 1/8 in x 0,085 in SS MAOT 400. Volumen de inyección 200  $\mu\text{L}$ . Temperatura del horno 100 °C. Detector DCT.

En la figura 8.3 se muestran los cromatogramas de la fase gaseosa obtenidos durante la electrólisis en corriente modulada, en la cual se evidencia que no se detectan cantidades apreciables de dióxido de carbono durante todo el proceso.

Con las áreas de los picos de cada uno de los analitos y las curvas de calibración se determinan las concentraciones de cada uno de ellos, estos valores son mostrados en la tabla 8.1.

Tabla 8.1 Concentraciones (mM) de los productos de la oxidación de tolueno y de dióxido de carbono, obtenidos durante la electrólisis de una solución 5 mM de tolueno en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en corriente modulada, usando CVR de 3 mm de espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min.

Electrólisis en corriente modulada.					
Tiempo (min)	25	50	75	100	120
Densidad de corriente (μA/cm <sup>2</sup> )	3,28	2,46	1,64	1,23	0,82
Componente	Concentración (mM)				
Tolueno	3,93	3,88	3,59	2,58	2,03
Benzaldehído	ND	ND	ND	ND	Trazas
Ácido benzoico	ND	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Hidroquinona	ND	Trazas	Trazas	0,0188	0,0184
Dióxido de carbono muestra	ND	ND	ND	ND	ND
Dióxido de carbono blanco	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No detectado

En la tabla 8.1 se observa que solo se pueden cuantificar hidroquinona a partir de los 100 min de electrólisis manteniendo un valor constante alrededor de 0,018 mM hasta el final del proceso, el benzaldehído y el ácido benzoico se presentan a niveles de trazas y no se detectan cantidades de dióxido de carbono.

Tabla 8.2 Comparación de los parámetros de eficiencia y consumo de energía, obtenidos durante la electrólisis a corriente constante y en corriente modulada sobre CVR 3 mm espesor y un flujo de la solución de 48 mL/min.

Densidad de corriente aplicada ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Tiempo de electrólisis (min)					
	100			120		
	% EC	Eet ( $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ )	Cee ( $\text{KJ}/\text{m}^3\text{ppm}$ )	% EC	Eet ( $\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ )	Cee ( $\text{KJ}/\text{m}^3\text{ppm}$ )
3,28	17,88	25,24	51,92	13,81	23,97	54,49
Corriente modulada ( 5 etapas)	22,36	20,71	40,67	20,34	16,89	44,45

En la tabla 8.2 se puede observar que la realización de la electrólisis en corriente modulada aumenta la eficiencia en corriente y disminuye el consumo de energía específico y la eficiencia espacio-tiempo. El incremento de la eficiencia en corriente del proceso realizado en corriente modulada en comparación con la electrólisis a corriente constante se hace mayor a medida que transcurre el tiempo, la eficiencia en corriente aumenta en un 25,05 % y 47,28 % con respecto al valor obtenido a corriente constante a los 100 y 120 min respectivamente, esto se debe a que los potenciales alcanzados al final del proceso son más bajos y se minimiza la descomposición del medio y la degradación del electrodo. El consumo de energía se ve disminuido durante el proceso principalmente por la disminución de los potenciales alcanzados en el electrodo y de la corriente aplicada, este parámetro disminuye en un 21,66 % y 18,42 % a los 100 y 120 min respectivamente. Por otra parte, la eficiencia espacio tiempo disminuye en un 17,94 % y 29,53 % para los mismos lapsos de tiempo.

## 8.2 Conclusiones.

- ✓ La realización de la electrólisis con control de corriente modulada en cinco (5) etapas permite aumentar la eficiencia en corriente en un 47,28 % y disminuir el

consumo de energía específico en un 18,42 % al final del proceso, en comparación con la electrólisis a corriente constante.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



### 8.3 Referencias.

[1]. M. Panizza, A. kapalka and Ch. Comninellis. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2289-2295.

[2]. L. Wang, Y. Hu, Y. Zhang, P. Li and Y. Zhao. A novel cost-saving strategy for electrochemical oxidation of organic matters by multi-current controlled operation. *Separation and Purification Technology* 109 (2013) 18-22.

www.bdigital.ula.ve

## IX. Estudios voltamétricos y cronopotenciométricos de los productos de oxidación del tolueno sobre carbón vitreo reticulado en medio acuoso-ácido.

Con el objetivo de verificar si los productos formados durante la oxidación electroquímica de tolueno (benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona) se oxidan durante el proceso de electrólisis y así poder conocer los posibles pasos de la reacción de oxidación del tolueno, se realizó el estudio voltamétrico y cronopotenciométrico de las soluciones patrones de estos analitos.

### 9.1 Estudios voltamétricos de soluciones patrones de benzaldehído, ácido benzoico e hidroquinona sobre carbón vitreo reticulado en medio acuoso-ácido.

En la figura 9.1 se observa la respuesta voltamétrica de CVR de en una solución que contiene 0,008 mM de benzaldehído en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, en ella no se evidencia diferencia entre la respuesta en presencia y ausencia de benzaldehído lo que sugiere que el benzaldehído no sufre ningún proceso de oxidación en esta ventana de potencial.

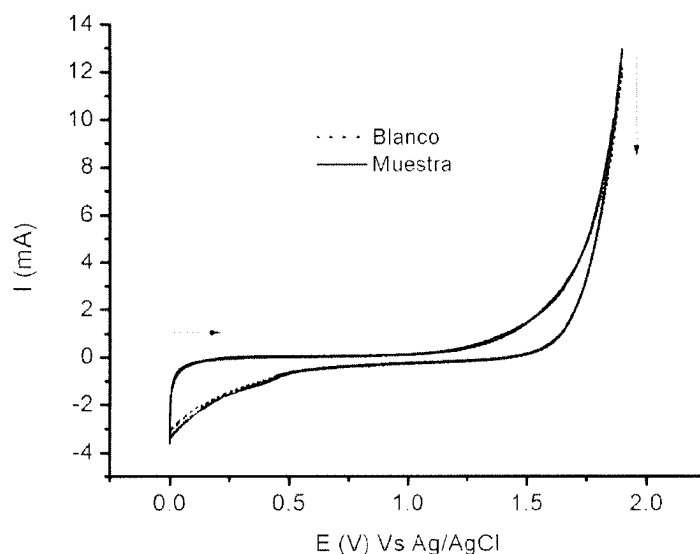


Figura 9.1. Respuesta voltamétrica electrodo de carbón vitreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,008 mM de benzaldehído (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo.

El voltograma de la figura 9.2 muestra la respuesta del CVR en una solución que contiene ácido benzoico 0,25 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, en la misma no se nota diferencia significativa entre la señal producida en ausencia y en presencia del ácido benzoico en la solución, esto demuestra que el ácido benzoico no se oxida a estos niveles de potencial. Como lo señala Comninellis y Plattner [1] este compuesto es difícil de oxidar por los agentes oxidantes comunes. Sin embargo Montilla [2] ha reportado la oxidación de este compuesto durante la electrólisis a altas densidades de corriente ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) usando electrodos de Ti/Pt y Ti/ $\text{SnO}_2$ -Sb-Pt obteniendo una baja conversión y eficiencia en corriente. Debido a la dificultad de oxidar este compuesto utilizó un electrodo de diamante dopado con boro (DDB) reportando un potencial de oxidación de 2,43 V Vs ENH. Estos resultados sugieren que es poco probable que ocurra oxidación de ácido benzoico sobre CVR a potenciales y densidades de corriente menores a los señalados por este autor.

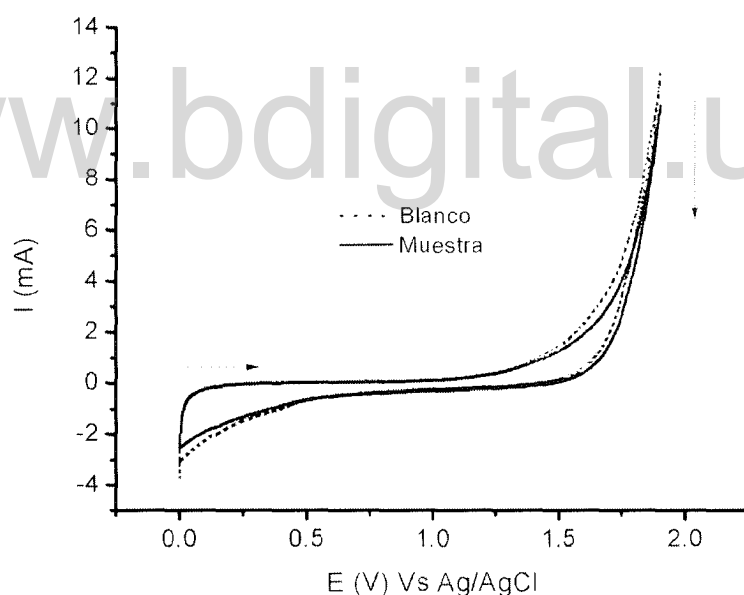


Figura 9.2. Respuesta voltamétrica electrodo de carbón vítreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,25 mM de ácido benzoico (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo.

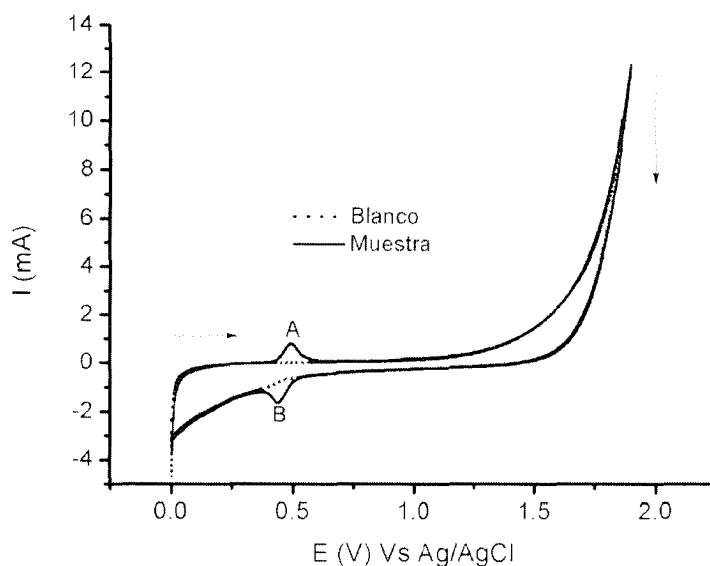
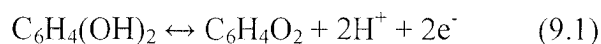


Figura 9.3. Respuesta voltamétrica electrodo de carbón vitreo reticulado (3 mm espesor) en una solución 0,1 mM de hidroquinona (muestra) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M (Blanco). Velocidad de barrido 10 mV/s. 1 ciclo.

La figura 9.3 muestra la respuesta voltamétrica del CVR en una solución que contiene 0,1 mM de hidroquinona en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. En el barrido anódico aparece un pico (A) a los 0,49 V correspondiente a la oxidación de la hidroquinona a benzoquinona, su contraparte de reducción (pico B) aparece en el barrido catódico a los 0,43 V. Este pico de reducción coincide con el pico de reducción que aparece en el barrido catódico de la voltametría cíclica del CVR en una solución que contiene tolueno, indicando que la hidroquinona es uno de los productos de oxidación del mismo.

Este proceso de oxidación de la hidroquinona y la reducción de la benzoquinona sobre carbón vitreo es reportado por diferentes autores, entre ellos Kim, Kuppuswamy y Savinell [3] quienes indican que la reacción reversible ocurre según la ecuación 9.1:



Siendo necesario la evolución de oxígeno en el proceso, para que este sea adsorbido sobre el electrodo y actúe como una especie intermediaria en la oxidación del tolueno y generar la hidroquinona.

## 9.2 Estudios cronopotenciometricos de soluciones patrones de benzaldehído y ácido benzoico sobre carbón vitreo reticulado en medio acuoso-ácido.

Con la finalidad de verificar que el benzaldehído no sufre procesos de oxidación durante la electrólisis másica, se realizó la misma a una densidad de corriente de  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  con un flujo de solución de  $48\text{mL}/\text{min}$ .

En la figura 9.4 se observa la respuesta cronopotenciometrica del proceso de electrólisis donde se alcanzan valores de potencial alrededor de  $1,5 \text{ V}$  durante todo el proceso. La concentración del benzaldehído fue monitoreada durante el mismo y las áreas de los picos correspondientes a dicho analito son mostradas en el cromatograma de la figura 9.5.

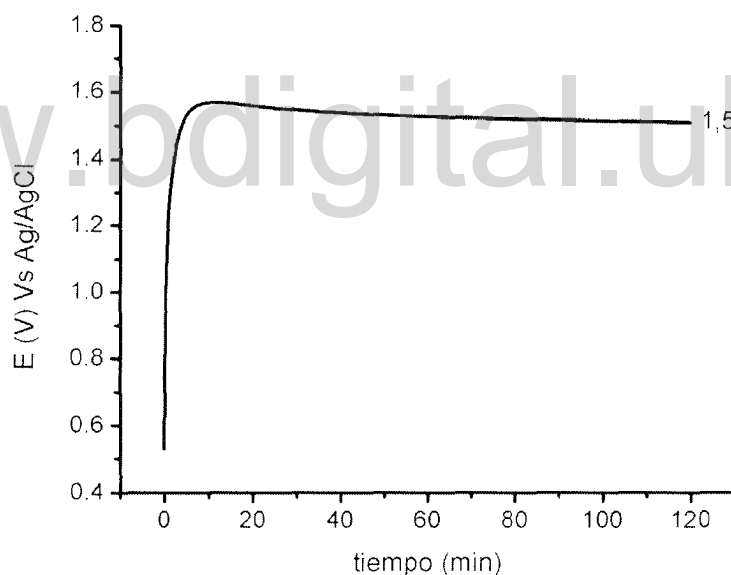


Figura 9.4. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vitreo reticulado (CVR) de  $3 \text{ mm}$  de espesor en benzaldehído  $0,008 \text{ mM}$  diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$ . Pulso de densidad de corriente aplicada  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un flujo de solución de  $48 \text{ mL}/\text{min}$ . Tiempo de electrólisis  $120 \text{ min}$ .

En dicho cromatograma se evidencia que el área de los picos varía poco a través del tiempo lo que indica que el benzaldehído no se oxida durante el proceso de electrólisis a estas condiciones. La figura 9.6 muestra la variación de la concentración del benzaldehído

durante el proceso, en ella se nota una tendencia constante de la concentración alrededor de 0,008 mM.

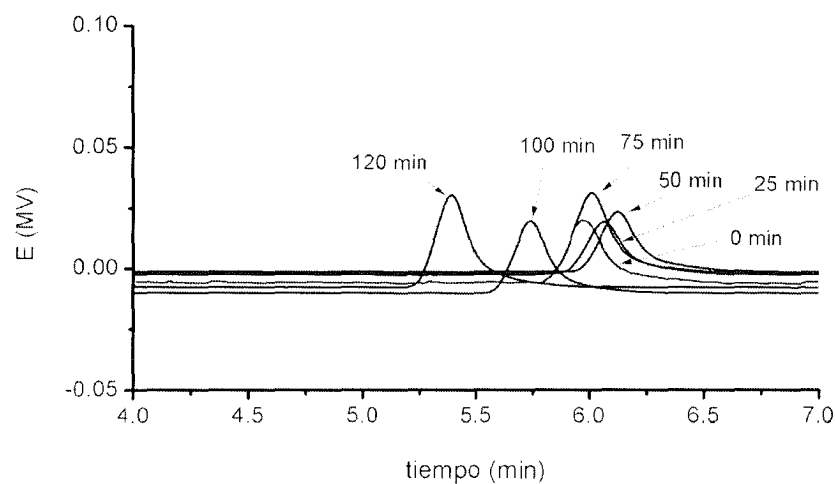


Figura. 9.5 Cromatograma de solución patrón de benzaldehído 0,008 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis a  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: 2ml/min de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, fase móvil acetonitrilo –agua (30/70). Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

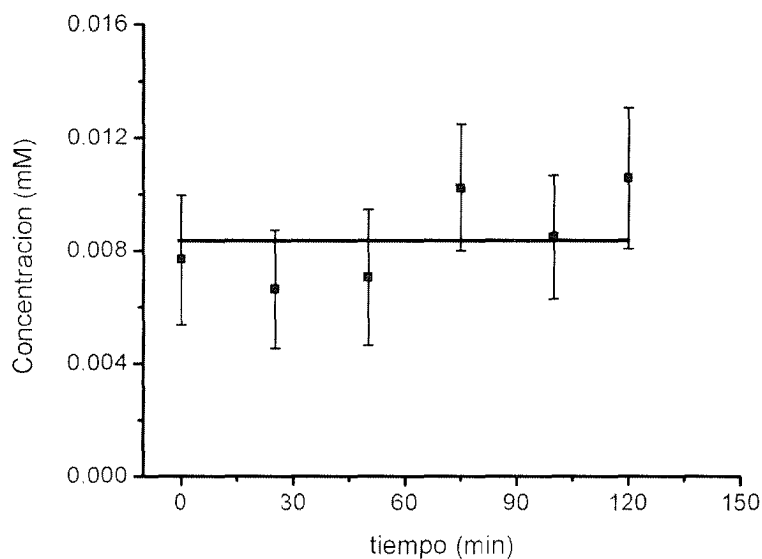


Figura. 9.6 Variación de la concentración de benzaldehído durante el proceso de electrólisis de una solución 0,008 mM de benzaldehído sobre CVR de 3mm espesor a un flujo de solución de 48 mL/min y  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

La figura 9.7 muestra la respuesta cronopotenciométrica obtenida durante la electrólisis másica de una solución 0,25 mM de ácido benzoico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, en ella se observa que el potencial alcanzado durante todo el proceso se mantiene alrededor de 1,51 V.

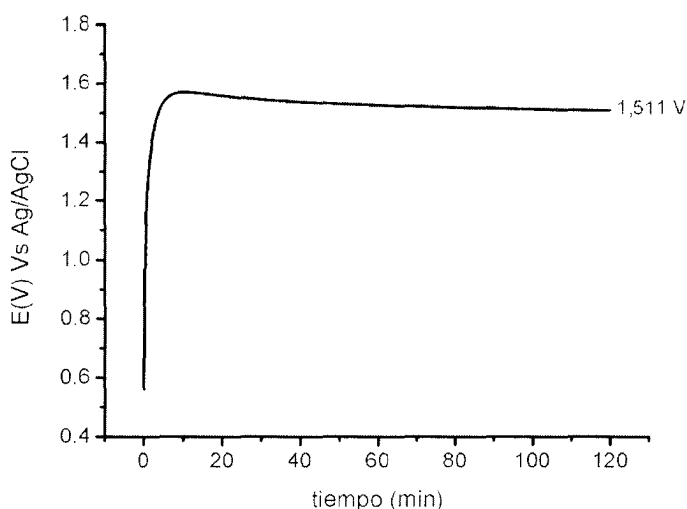


Figura 9.7. Respuesta cronopotenciométrica electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en ácido benzoico 0,25 mM diluido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Pulso de densidad de corriente aplicada  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a un flujo de solución de 48 mL/min. Tiempo de electrólisis 120 min.

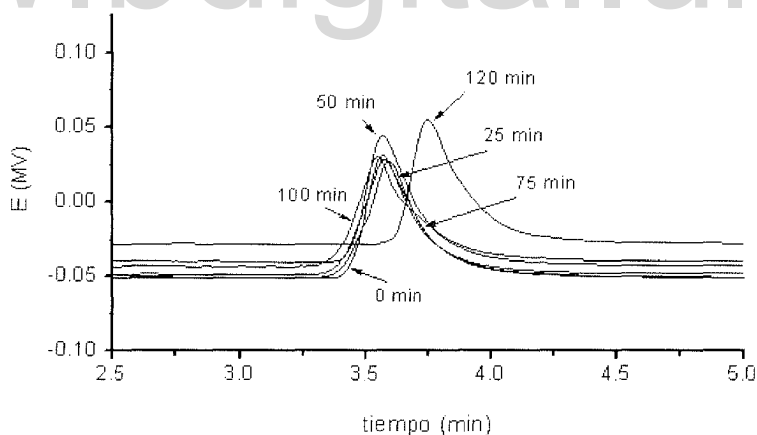


Figura. 9.8. Cromatograma de solución patrón de ácido benzoico 0,25 mM en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M durante el proceso de electrólisis a  $3,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , CVR 3mm espesor, flujo solución 48 mL/min. Condiciones cromatográficas: **2ml/min** de flujo de fase móvil. Columna waters Spherisorb® 5 $\mu\text{m}$  ODS2 4,6 x 250 mm, **fase móvil acetonitrilo –agua (30/70)**. Loop 100  $\mu\text{L}$ . Temperatura de la columna 25 °C. Longitud de onda del detector  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

El cromatograma de la figura 9.8 muestra las áreas de los picos del ácido benzoico durante la electrólisis. La similitud en el valor de las áreas de los picos de ácido benzoico sugiere que el mismo no se oxida a estas condiciones de potencial.

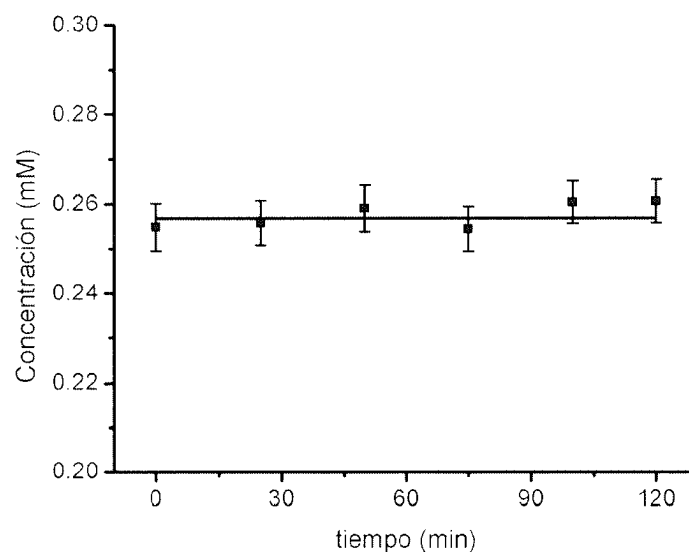


Figura. 9.9. Variación de la concentración de ácido benzoico durante el proceso de electrólisis de una solución 0,25 mM de ácido benzoico sobre CVR de 3mm espesor a un flujo de solución de 48 mL/min y 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

En la figura 9.9 se observa que la concentración de ácido benzoico se mantiene constante durante el proceso de electrólisis alrededor de su concentración inicial 0,25 mM, evidenciando que el mismo no se oxida a estas condiciones.

### 9.3 Conclusiones

- ✓ El benzaldehído y el ácido benzoico no sufren procesos de oxidación sobre CVR en medio ácido cuando el potencial anódico alcanza los 2 V, ni tampoco cuando se realiza la electrólisis a 3,28  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .
- ✓ La hidroquinona se oxida a benzoquinona sobre CVR en medio ácido cuando el potencial es de 0,49 V.



- ✓ Los productos de oxidación del tolueno (benzaldehído y ácido benzoico) se forman por la oxidación directa del tolueno y no sufren procesos sucesivos de oxidación.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### 9.4 Referencias.

[1]. Ch. Comninellis and E. Plettner. Electrochemical wastewater treatment. *Chimia* 42 (1988) 250 -252.

[2] F. Montilla. Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. España 2003. Pag 1- 441.

[3]. K. W: Kim, M. Kuppuswamy and R.F Savinell. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 30 (2000) 543-549.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo X: Determinación de corriente límite y el coeficiente de transferencia de masa del sistema utilizado.

El coeficiente de transporte de masa del sistema empleado (figura 3.3) con electrodos de CVR se ha determinado mediante una serie de medidas de corriente límite en la reacción de oxidación del  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Inicialmente se determinó la corriente límite para CVR de 3 y 5 mm de espesor variando la velocidad de flujo de la solución entre 1,55 y 48 mL/min, los mismos empleados durante las electrólisis másicas.

### 10.1 Determinación de los valores de corriente límite alcanzados en CVR de 3 y 5 mm de espesor en una solución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM a los diferentes flujos de solución.

La figura 10.1 se muestra las respuestas voltamétricas obtenidas para los diversos flujos de solución estudiados para CVR de 3 y 5 mm de espesor.

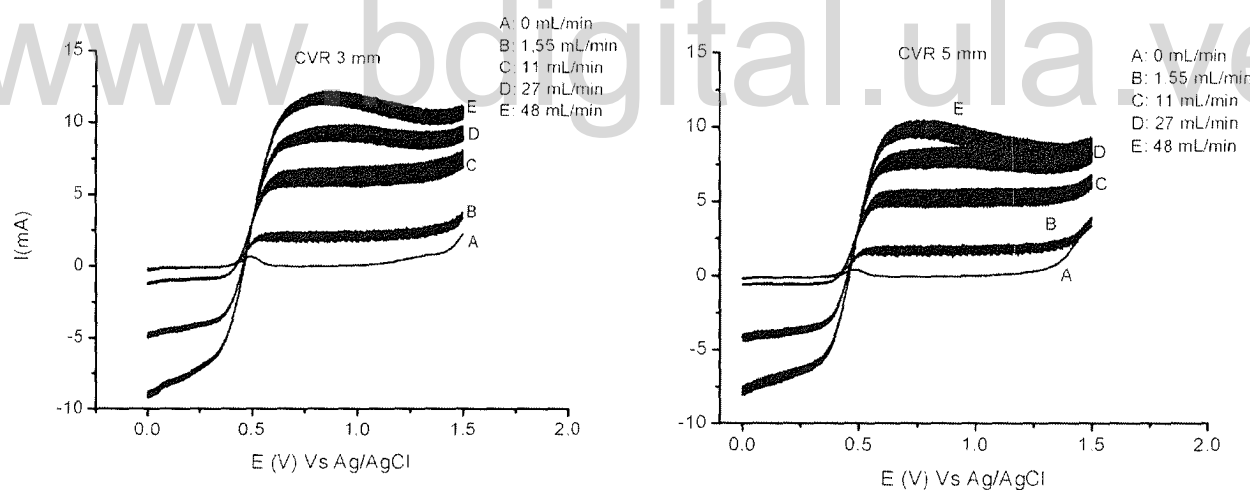


Figura 10.1. Respuesta voltamétrica de electrodos de carbono vítreo reticulado (CVR) de 3 y 5 mm de espesor en  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. A diferentes valores de flujo de la solución para la determinación de corriente límite.

En dicha figura se observa como al aumentar el potencial a valores anódicos aparece un pico (en ausencia de flujo) y una onda (para flujos mayores a 1,55 mL/min) alrededor de los 0,49 V, atribuidos a la oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$ . La corriente de oxidación generada por esta reacción, en condiciones de flujo, aumenta hasta que se alcanza un valle donde la corriente no varía sustancialmente con el potencial aplicado. La altura de este valle es

proporcional a la concentración de las especies de  $\text{Fe}^{+2}$  en disolución, ésta es llamada corriente límite del proceso. Cuando el potencial en el electrodo se eleva por encima de 1,3 V, la corriente aumenta bruscamente debido a la oxidación del agua.

Tabla 10.1. Valores de corriente límite alcanzados para CVR de 3 y 5 mm de espesor en una solución de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM a los diferentes flujos de solución.

Flujo de solución (mL/min)	CVR 3 mm de espesor			CVR 5 mm de espesor		
	$I_{\text{valle}}$ (mA)	$I_{\text{fondo}}$ (mA)	$I_{\text{límite}}$ (mA)	$I_{\text{valle}}$ (mA)	$I_{\text{fondo}}$ (mA)	$I_{\text{límite}}$ (mA)
1,55	2,322	0	2,322	1,952	-0,110	2,062
11	6,645	-0,782	7,427	5,774	-0,475	6,249
27	9,759	-3,966	13,725	8,487	-3,630	12,117
48	12,040	-7,938	19,978	10,400	-6,668	17,068

$I_{\text{valle}}$ : es la corriente alcanzada en el valle,  $I_{\text{fondo}}$ : es la corriente al inicio del proceso de oxidación del  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $I_{\text{límite}}$ : es la altura del valle, y viene dada por:

$$I_{\text{límite}} = |I_{\text{valle}} - I_{\text{fondo}}|$$

En la tabla 10.1 se muestran los valores de corriente límite alcanzados para CVR de 3 y 5 mm de espesor en una solución de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  5 mM disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a los diferentes flujos de solución evaluados. En ella se observa que el valor de corriente límite aumenta a medida que se incrementa el flujo de la solución, tal como lo indica la ecuación 3.14.

Para el caso del CVR de 5 mm espesor los valores de corriente límite obtenidos son ligeramente inferiores a los alcanzados en el CVR de 3 mm de espesor, esto a pesar de que dicho electrodo posee mayor área superficial. La razón por la cual se obtienen dichos valores es que en el CVR de 5 mm de espesor se produce mayor degradación del electrodo y probablemente no se logran obtener superficies equipotenciales y buena distribución de corriente que permita que la reacción se desarrolle en toda la superficie del electrodo a la misma velocidad [1]. Este resultado confirma la evidencia obtenida con los estudios voltamétricos y cronopotenciométricos (electrólisis másica) en presentar menores valores de eficiencia faradaica cuando el CVR es de 5 mm de espesor.

El coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) se determinó usando CVR de 3 mm de espesor variando la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$  en un rango de 1-5 mM, a los diferentes flujos de solución evaluados.

## 10.2 Determinación del coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) del sistema utilizado.

La figura 10.2 muestra la respuesta voltamétrica obtenidas para las diversas concentraciones de  $K_4Fe(CN)_6$  y flujos de solución evaluados.

A flujo de solución bajo (1,55 mL/min, figura 10.2 A) la corriente límite aumenta poco con el valor de la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$ , es por ello que se observan solapadas las respuestas voltamétricas obtenidas para un rango de concentración de 1- 4 mM, solo a 5 mM se observa un incremento significativo de la corriente con respecto a las otras concentraciones evaluadas. Cuando el flujo es incrementado a valores superiores a 11 mL/min (figura 10.2 A, B y C) la corriente límite aumenta significativamente con el incremento de la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$ . Estas observaciones demuestran que alcanzar el estado estacionario (corriente límite) depende de la relación adecuada de la velocidad de flujo de la solución y de la concentración de la especie electroactiva. Si se grafican los valores de corriente límite determinados en la tabla 10.2 versus la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$  para cada flujo de solución evaluado se puede obtener de la pendiente de esa recta el coeficiente de transporte de masa ( $k_m$ ).

La tabla 10.3 muestra los valores de la densidad de corriente límite alcanzados a las diferentes condiciones evaluadas, estos valores pueden ser comparados con la densidad de corriente límite aplicada durante las electrólisis másicas y determinar el régimen de operación del proceso.

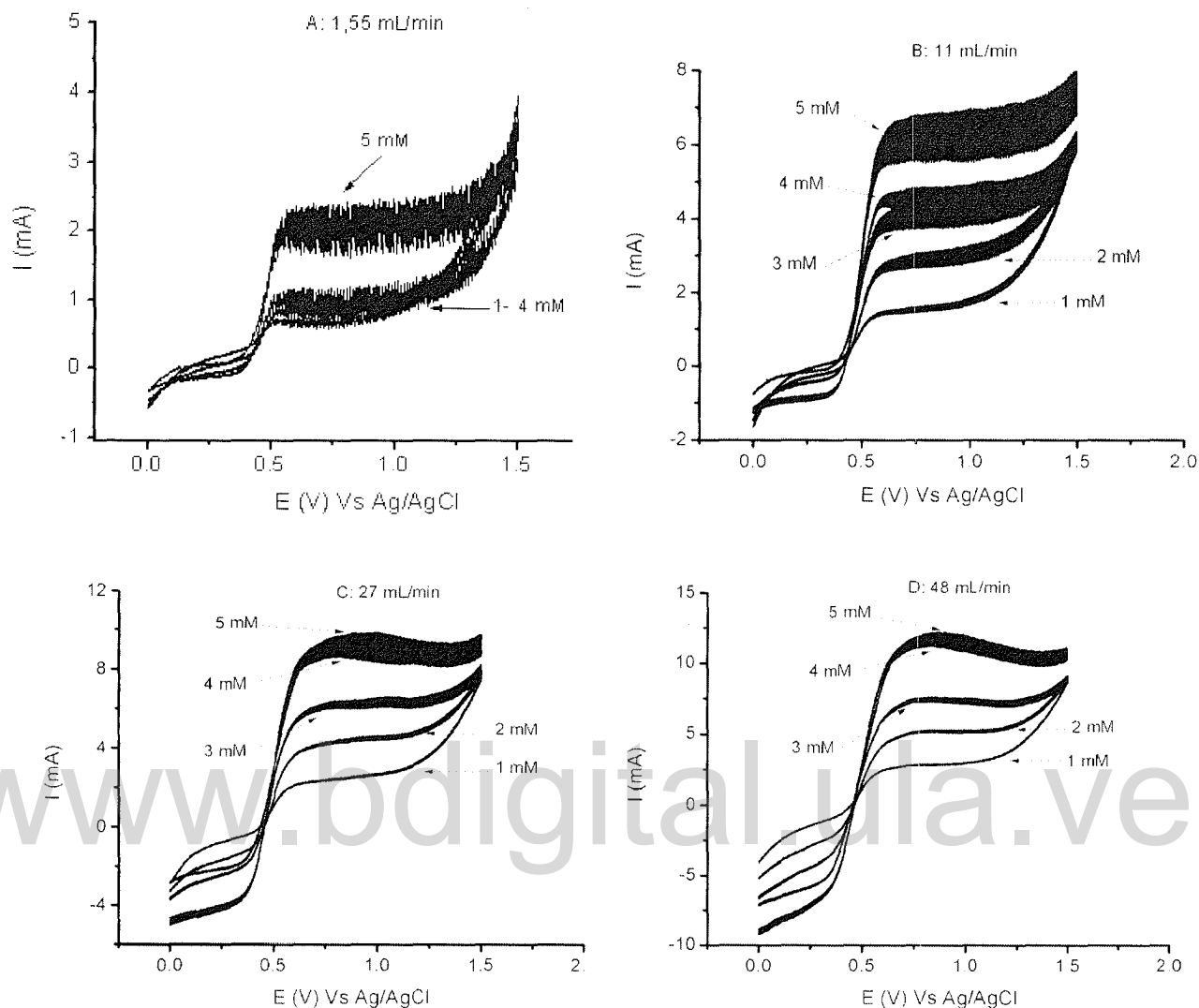


Figura 10.2. Respuesta voltamétrica de electrodo de carbono vítreo reticulado (CVR) de 3 mm de espesor en  $K_4Fe(CN)_6$  de diferente concentración disuelto en  $H_2SO_4$  0,5 M. Velocidad de barrido 5 mV/s. A diferentes valores de flujo de la solución para la determinación del coeficiente de transporte de masa.

Diferentes autores entre ellos M. Panizza y F. Montilla [2,3] han señalado dos regímenes de operación para electrodos electroquímicamente estables:

- i) Cuando la densidad de corriente aplicada durante la electrólisis es menor que la densidad de corriente límite ( $I_{apl} < I_{lim}$ ) la reacción electroquímica esta controlada por la transferencia de carga, solo se forman compuestos intermediarios sin llegar a mineralización completa (formación de dióxido de carbono) y la eficiencia en corriente se mantiene alrededor del 100%.

- ii) Cuando la densidad de corriente aplicada durante la electrolisis es mayor que la densidad de corriente límite ( $I_{apl} > I_{lim}$ ) la reacción electroquímica esta controlada por el transporte de masa, el compuesto organico es convertido a dióxido de carbono y comienzan a darse reacciones secundarias (evolución de oxigeno o descomposición del electrolito) disminuyendo el valor de la eficiencia en corriente.

Tabla 10.2. Determinación de los valores de corriente límite alcanzados para CVR de 3 mm de espesor en soluciones de  $K_4Fe(CN)_6$  de diferentes concentración y velocidad de flujo de la solución.

Flujo de solución (mL/min)	1,55			11			27			48		
Concentración (mM)	$I_{valle}$ (mA)	$I_{fondo}$ (mA)	$I_{limite}$ (mA)	$I_{valle}$ (mA)	$I_{fondo}$ (mA)	$I_{limite}$ (mA)	$I_{valle}$ (mA)	$I_{fondo}$ (mA)	$I_{limite}$ (mA)	$I_{valle}$ (mA)	$I_{fondo}$ (mA)	$I_{limite}$ (mA)
1	0,708	0	0,708	1,505	0	1,505	2,388	-0,556	2,944	2,819	-1,592	4,411
2	0,946	0	0,946	2,967	-0,224	3,191	4,320	-1,665	5,975	5,229	-2,570	7,799
3	1,108	0	1,108	4,358	-0,356	4,714	6,380	-2,269	8,649	7,576	-5,676	13,252
4	1,163	0	1,163	4,853	-0,146	4,999	8,981	-2,101	11,082	11,650	-5,821	17,471
5	2,322	0	2,322	6,645	-0,782	7,427	9,759	-3,996	13,725	12,040	-7,938	19,978

$I_{valle}$ : es la corriente alcanzada en el valle,  $I_{fondo}$ : es la corriente al inicio del proceso de oxidación del  $Fe^{+2}$ ,  $I_{limite}$ : es la altura del valle, y viene dada por:

$$I_{limite} = |I_{valle} - I_{fondo}|.$$

Tabla 10.3. Valores de densidad de corriente límite alcanzados para CVR de 3 mm de espesor en soluciones de  $K_4Fe(CN)_6$  de diferentes concentración y velocidad de flujo de la solución.

Flujo de solución (mL/min)	1,55	11	27	48
Concentración (mM)	Densidad de corriente límite ( $\mu A/cm^2$ )			
1	1,16	2,47	4,83	7,24
2	1,55	5,24	9,81	12,81
3	1,82	7,74	14,21	21,77
4	1,91	8,21	18,21	28,70
5	3,81	12,20	22,55	32,82

La densidad de corriente límite es calculada dividiendo  $I_{lim}$  de la tabla 10.2 entre el área del electrodo ( $608,55 \text{ cm}^2$ )

El mayor valor de eficiencia en corriente (alrededor del 100%) obtenido durante esta investigación se obtuvo cuando la densidad de corriente aplicada fue de  $0,82 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para un flujo de solución de  $1,55 \text{ mL}/\text{min}$  durante los primeros 25 min de electrolisis, este valor es menor a todos los valores de corriente límite alcanzados para este valor de flujo presentados en la tabla 10.3, en estas condiciones el proceso esta controlado por la transferencia de carga y eso justifica que la eficiencia en corriente alcanzada este alrededor del 100%.

Aunque estos regímenes de operación se desarrollan con mejor exactitud en electrodos electroquímicamente estables, a estas condiciones de operación se minimiza la degradación del CVR logrando de esta manera la eficiencia esperada. Cuando la densidad de corriente aplicada fue de  $3,28$  y  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  la degradación del electrodo comienza a ser significativa como se señalo anteriormente, esto justifica la disminución de la eficiencia faradaica a pesar de ser valores aun por debajo del valor de corriente límite alcanzado al inicio de la electrólisis.

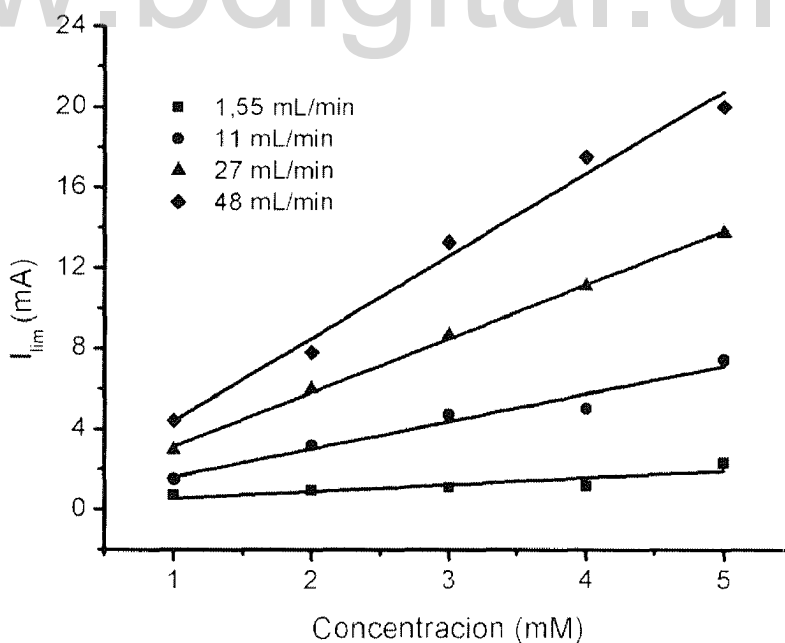


Figura 10.3. Variación de la corriente límite alcanzada en CVR de 3 mm de espesor en función de la concentración de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a diferentes valores de flujo de la solución para la determinación del coeficiente de transporte de masa (km).



La figura 10.3 muestra las tendencias del ajuste lineal obtenidas al graficar los valores de corriente límite versus la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$  a diferentes velocidades de flujo de la solución. Los valores de las pendientes (m) de estas rectas, parámetros del ajuste y el coeficiente de transporte de masa (km) se muestran en la tabla 10.4.

Tabla 10.4. Parámetros del ajuste lineal, pendientes de las rectas y coeficiente de transporte de masa (Km) obtenidos al graficar la corriente límite alcanzada en CVR de 3 mm de espesor versus la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$  a diferentes velocidades de flujo de la solución.

Flujo de solución (mL/min)	R <sup>2</sup>	Pendiente (m) (mA/mM)	Error pendiente	Km (cm/s)
1,55	0,6790	0,3445	0,1120	$5,86 \times 10^{-6}$
11	0,9438	1,3652	0,1653	$2,32 \times 10^{-5}$
27	0,9979	2,6669	0,0599	$4,54 \times 10^{-5}$
48	0,9827	4,0806	0,2696	$6,95 \times 10^{-5}$

En la tabla 10.4 se observa como el coeficiente de transporte de masa (Km) se incrementa cuando se incrementa el flujo de la solución, dichos incrementos son significativos ya que aumenta en un orden de magnitud cuando el flujo cambia de 1,55 a 48 mL/min. El valor de Km obtenido es característico de cada sistema, sin embargo, se pueden comparar con los valores reportados a las mismas velocidades de flujo por Polcaro [4] de  $9,82 \times 10^{-4}$ ;  $4,54 \times 10^{-3}$  y  $1,71 \times 10^{-3}$  cm/s para flujos de 11, 27 y 48 mL/min respectivamente. Estos valores son más elevados que los encontrados en esta investigación, lo que sugiere que el diseño celda y optimización de las condiciones de la electrolisis debe ser mejorado para alcanzar mejores valores de Km.

### 10.3. Conclusiones.

- ✓ El valor de corriente límite aumenta a medida que se incrementa el flujo de la solución, para el CVR de 5 mm espesor los valores de corriente límite obtenidos son ligeramente inferiores a los alcanzados en el CVR de 3 mm de espesor.
- ✓ El valor de corriente límite aumenta significativamente con el incremento de la concentración de  $K_4Fe(CN)_6$ , cuando el flujo es incrementado a valores superiores a 11 mL/min.
- ✓ El mayor valor de eficiencia en corriente (alrededor del 100%) obtenido durante esta investigación se obtuvo cuando la densidad de corriente aplicada fue de  $0,82 \mu A/cm^2$  para un flujo de solución de 1,55 mL/min durante los primeros 25 min de electrolisis, este valor es menor a todos los valores de corriente límite alcanzados para este valor de flujo, en estas condiciones el proceso está controlado por la transferencia de carga.
- ✓ El coeficiente de transporte de masa ( $K_m$ ) se incrementa cuando se incrementa el flujo de la solución, dichos incrementos son significativos ya que aumenta en un orden de magnitud cuando el flujo cambia de 1,55 a 48 mL/min. El valor de  $K_m$  obtenido es característico de cada sistema y en este caso se alcanza un valor máximo de  $6,95 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$  para un flujo de solución de 48 mL/min.

#### 10.4. Referencias.

- [1]. M. Gattrell and W. Kirk. The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 68 (1990) 997-1003.
- [2]. M. Panizza, Angieszka kapalka and Ch. Comninellis. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. Electrochimica Acta 53 (2008) 2289-2295.
- [3] F. Montilla. Fabricación y caracterización de nuevos materiales electródicos para la transformación- eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. España 2003. Pag 1- 441.
- [4]. A.M Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. Electrochimica Acta 46 (2000) 389-394.

www.bdigital.ula.ve

## Capítulo XI. Recomendaciones.

Para mejorar el funcionamiento y operación de la celda en flujo que permita alcanzar mayores valores de eficiencia a flujos moderados se deben seguir las siguientes recomendaciones:

- Mejorar el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo (CVR) y el electrodo alimentador (uso de cilindros metálicos, inertes) para garantizar mejor distribución de corriente y potencial en CVR de mayor espesor ( $> 5$  mm).
- Usar CVR de menor porosidad.
- Aplicar valores de corriente siempre por debajo del valor de corriente límite.
- Evaluar el sistema de oxidación en flujo con un contaminante de mayor solubilidad en agua (fenol) y con electrodos (DSA) tridimensionales.

www.bdigital.ula.ve

## **Agradecimientos.**

En este apartado quiero agradecer primeramente a todas las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo de investigación: a la Universidad de los Andes (ULA) y sus diferentes dependencias: CEP, PEFAP, Grupo de Electroquímica y al CDCHTA, al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONACIT), hoy (ONCTI) a través del Programa Misión Ciencia y a mi querida Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda (UNEFM), por permitirme a través de los diferentes programas de financiamiento realizar mis estudios doctorales.

Por supuesto que todo trabajo de esta naturaleza es producto del esfuerzo intelectual de varias personas de tal manera que quiero agradecer:

Al Dr. Reynaldo Ortiz, amigo, orientador, camarada y tutor de esta tesis, por su apoyo, dedicación, orientación y sobre todo por la confianza depositada en mi. A todos los profesores de Laboratorio de Electroquímica por su enseñanzas y consejos a lo largo del desarrollo del Doctorado, gracias por tanto aprendizaje y amistad.

A todos mis amigos del Laboratorio de Electroquímica en especial a: Gabo, Yampiero, Carlos, Shumi y Luigi, por su amistad y solidaridad y también por hacer más placentera la estadía en la ciudad de Mérida durante todos estos años.

A mi familia, un **agradecimiento especial** por haber estado apoyándome incondicionalmente en todo momento, por confiar y darme ánimos. A mi MADRE, la mujer que más me ha querido en esta vida, a mi Hija SORENY NOHELY llegaste justo cuando comencé este Doctorado ahora eres mi proyecto de vida, a mi PADRE y a ti FRED se fueron al reino de dios y no pudieron disfrutar de este éxito, gracias por la fortaleza y cuidarme desde el cielo durante este tiempo, este triunfo es en su honor. A mis Hermanos: Angito, Tatu, Kaki, Chur, Memi, Live, Noel y Pibu gracias por apoyarme, este triunfo es de uds. A mis TIOS y TIAS, PRIMOS Y PRIMAS y también a mis cuñados, en especial a Marcos. **Los amo a todos.**