



Application Note AN-SEC-005

Monitorización espectroelectroquímica UV/VIS de la degradación de 4-nitrofenol

La espectroelectroquímica es una técnica de respuesta múltiple que proporciona información electroquímica y espectroscópica sobre un sistema químico en un solo experimento, es decir, ofrece información desde dos puntos de vista diferentes. La espectroelectroquímica centrada en la región UV/VIS es una de las combinaciones más importantes porque nos permite obtener no solo valiosa información cualitativa, sino también resultados cuantitativos sobresalientes. En esta Application Note, se determina la cinética de degradación de 4-nitrofenol, un contaminante conocido, por medio del SPELEC.

INTRODUCCIÓN

La espectroelectroquímica in situ proporciona información electroquímica y espectroscópica en tiempo real mientras tiene lugar una reacción redox. Por el contrario, los métodos ex situ suelen requerir una o más muestras e instrumentos externos para el análisis de datos a fin de comprender mejor los diferentes procesos que ocurren en la superficie del electrodo.

Aunque el 4-nitrofenol (4-NP) está incluido en los EE. UU. Agencia de Protección Ambiental Lista de Contaminantes Prioritarios [1,2], este compuesto (que es peligroso para humanos, plantas y animales) ha sido ampliamente utilizado en la fabricación de drogas, cuero o pesticidas [3], en la agricultura, así como en las actividades domésticas [4]. Por lo tanto, el estudio de su degradación es un tema importante en la actualidad.

En este trabajo, la combinación de electroquímica y espectroscopia UV/VIS en un único experimento ha permitido monitorizar la degradación de 4-NP a partir de una solución acuosa. Además, la espectroelectroquímica muestra la información cuantitativa necesaria para calcular la eficiencia del proceso de degradación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación

El control espectroelectroquímico se realizó con SPELEC, un instrumento completamente integrado para espectroelectroquímica UV/VIS. Este instrumento integra en una única caja el equipo electroquímico (bipotenciostato/galvanostato) y espectroscópico (fuente de luz y detector). SPELEC se utilizó en combinación con una sonda de reflexión bifurcada (RPROBE-VIS-UV) (Figura 1). Este instrumento está controlado por Dropview SPELEC, un software dedicado que permite realizar mediciones espectroelectroquímicas en tiempo real y proporciona datos electroquímicos y ópticos completamente sincronizados.

Los electrodos serigrafiados (SPE) de oro utilizados en este trabajo (220AT) consisten en una tira cerámica plana sobre la que se serigrafía un sistema de tres electrodos que comprende la celda electroquímica. El electrodo de trabajo de oro es circular con un diámetro de 4,0 mm, se utiliza un electrodo de plata como pseudoelectrodo de referencia y un electrodo de carbono actúa como contraelectrodo. Los electrodos 220AT se utilizaron en una configuración de reflexión casi normal en una celda de reflexión (REFLECELL).

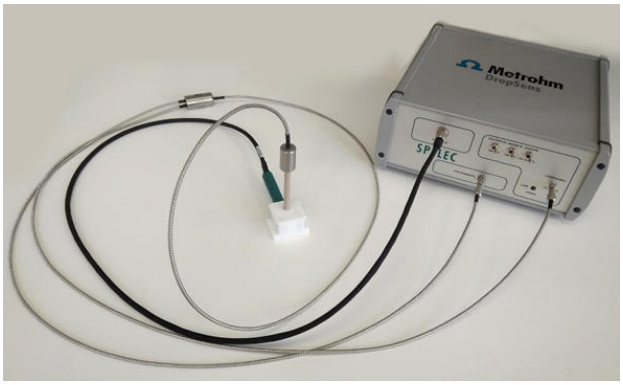


Figure 1. Configuración para espectroelectroquímica UV/VIS.

Métodos

Degradación electroquímica del 4-nitrofenol se basa en su reducción irreversible de Na_2SO_4 solución acuosa. Los espectros UV/VIS se registraron simultáneamente con la senal electroquímica, obteniendo información adicional de la superficie del electrodo durante todo el experimento.

RESULTADOS

El comportamiento espectroelectroquímico de 4-NP fue estudiado por lineal voltamperometría de barrido (Figura 2a), explorando el potencial de -0,30 V a -1,00 V a una velocidad de 0,01 V s^{-1} en una solución compuesta de 1 × 10^{-4} M 4-NP y 0.5 M Na_2SO_4. Los espectros UV/VIS se registraron simultáneamente al experimento electroquímico y el espectro de la solución inicial (4-NP) se tomó como referencia para los espectros de absorción UV/VIS. Como se puede observar en Figura 2b, los espectros UV/VIS muestran dos bandas de absorción, centradas en 320 y 400 nm, relacionadas con el consumo de 4-NP y la generación de productos de degradación, respectivamente.

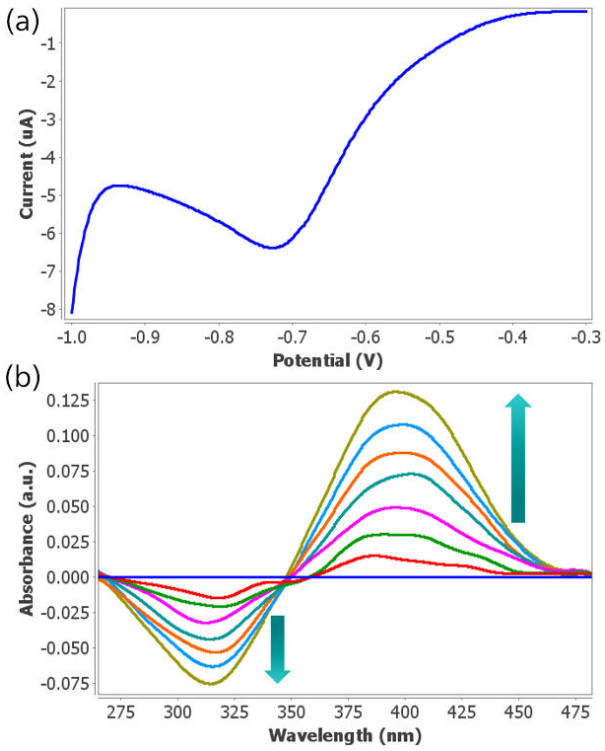


Figure 2. (a) Voltamograma de barrido lineal obtenido escaneando el potencial de -0,30 V a -1,00 V y (b) espectros UV/VIS obtenidos simultáneamente en 1 × 10-4 M 4-NP y solución acuosa de solución de Na2SO4 0,5 M utilizando electrodos 220AT.

Como prueba de concepto, se realizó la degradación electroquímica de 4-NP por cronoamperometría, aplicando -1.00 V durante un periodo de 150 s (línea azul en Figura 3a) en una solución mixta de 2 × 10^{-5} M 4-NP y 0.5 M Na_2SO_4. Aunque se registraron simultáneamente 750 espectros UV/VIS en la cronoamperometría, solo se representan unos pocos espectros del experimento en Figura 3b.

La espectroelectroquímica de resolución temporal utiliza tiempos de integración cortos y por lo tanto, proporciona una gran cantidad de espectros durante un experimento electroquímico. Nos permite representar la evolución de la banda de absorción a 400 nm con el tiempo, y como se puede ver en Figura 3a (línea roja), la absorbancia a 400 nm aumenta durante la cronoamperometría.

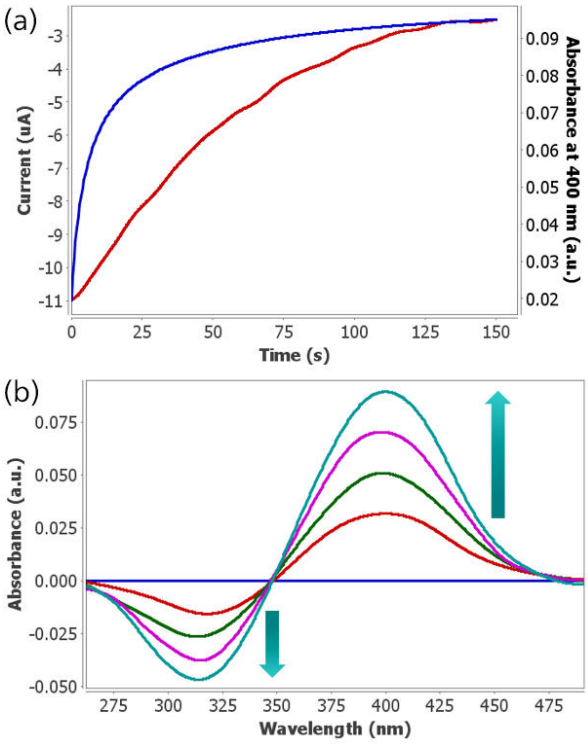


Figure 3. (a) Cronoamperograma realizado en solución 2 × 10-5 M 4-NP y 0,5 M Na2SO4 aplicando -1,00 V durante 150 s (línea azul) usando electrodos 220AT. Evolución de la absorbancia UV/VIS a 400 nm (línea roja) con el tiempo. (b) Espectros UV/VIS registrados durante el proceso electroquímico.

Sin embargo, la espectroelectroquímica no solo proporciona información cualitativa sino también cuantitativa que se puede utilizar para calcular la eficiencia del proceso de degradación. El valor de absorbancia máxima teórica se calcula según la ley de Lambert-Beer:

$$A_{theoretical} = \varepsilon \cdot b \cdot C \qquad \text{(eq. 1)}$$

donde ε es el coeficiente de absorción molar, B es la longitud de la vía óptica, y C es la concentración (en moles por litro, M). El valor de absorbancia máximo experimental se extrae de los espectros UV/VIS y la eficiencia (r) se calcula como:

$$r = \frac{A_{experimental}}{A_{theoretical}} \times 100 \qquad \text{(eq. 2)}$$

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer (ec. 1) con ε = 17357 L mol^{-1} cm^{-1} a 400nm [5], b = 0,36 cm y C = 2 × 10^{-5} M, la $A_{teórico}$ el valor fue 0.125 au Por otra parte, el valor máximo experimental de absorbancia obtenido es de 0,095 au, por lo que la eficiencia de este sencillo proceso de degradación electroquímica (ecuación 2) fue r = 76,0%.

La eficiencia de este procedimiento se evaluó con respecto al tiempo de aplicación del potencial:

Tiempo (s)	Eficiencia (%)
25	21,6
50	39,4
75	45,6
100	53,2
125	61,4
150	76,0

CONCLUSIONES

Un instrumento compacto para espectroelectroquímica UV/VIS en tiempo real proporciona información valiosa de los diferentes procesos que tienen lugar en la superficie del electrodo.

El instrumento SPELEC proporciona información de diferente naturaleza (electroquímica y espectroscópica) dentro de un único experimento.

Esta técnica de respuesta múltiple permite el estudio de la cinética de degradación de varios contaminantes.

La información cuantitativa obtenida por espectroelectroquímica UV/VIS ha demostrado ser de gran utilidad en la determinación de la eficiencia de la degradación del contaminante 4-nitrofenol.

REFERENCIAS

1. Agencia de Protección Ambiental de EE. UU., Agencia de Protección Ambiental de EE. UU., Registro Federal, 1979, 44, 233, Fed. Regístrese 44 (1979) 23.
2. Agencia de Protección Ambiental de EE. UU., Agencia de Protección Ambiental de EE. UU., Fed. Regístrese 1989, 52, 131, federal. Regístrese 52 (1989) 131.
3. D. Chara, I. Pavlovic, F. Bruna, MA Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, Eliminación de pesticidas nitrofenoles de soluciones acuosas por capas de hidróxidos dobles y sus productos calcinados., Appl. Ciencia de la arcilla. 50 (2010) 292–298.
4. S. Laha, KP Petrova, Biodegradación de 4-nitrofenol por poblaciones microbianas autóctonas en los suelos de los Everglades, Biodegradación. 8 (1998) 349–356.
5. D. Ibánez, E. Gómez, e. Valles, A. colina, a. Heras, Monitoreo espectroelectroquímico de contaminantes durante el proceso de filtración electroquímica utilizando filtros de nanotubos de carbono independientes, Electrochim. Acta. 280 (2018) 17–24.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es