



Application Note AN-SEC-005

Monitoraggio spettroelettrochimico UV/VIS della degradazione del 4-nitrofenolo

La spettroelettrochimica è una tecnica a multirisposta che fornisce sia informazioni elettrochimiche che spettroscopiche su un sistema chimico in un unico esperimento, quindi offre informazioni da due diversi punti di vista. La spettrolettrochimica concentrata sulla regione UV/VIS rappresenta una delle combinazioni più importanti, poiché ci consente di ottenere non solo informazioni qualitative preziose, ma anche risultati quantitativi eccezionali. In questa Application Note la cinetica di degradazione del 4-nitrofenolo, un noto inquinante, è stata determinata mediante uno SPELEC.

INTRODUZIONE

La spettroelettrochimica in situ fornisce informazioni sia elettrochimiche che spettroscopiche in tempo reale mentre si verifica una reazione redox. Al contrario, i metodi ex-situ richiedono solitamente uno o più campioni e strumenti esterni per l'analisi dei dati al fine di comprendere meglio i diversi processi che si verificano sulla superficie dell'elettrodo.

Sebbene il 4-nitrofenolo (4-NP) sia incluso nell'Elenco degli inquinanti prioritari dell'Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti [1,2], questo composto (che è pericoloso per l'uomo, le piante e gli animali) è stato ampiamente utilizzato nella fabbricazione di farmaci, pelle o pesticidi [3], in agricoltura, così come nelle attività domestiche [4]. Pertanto, lo studio del suo degrado è attualmente una questione importante.

In questo lavoro, la combinazione di elettrochimica e spettroscopia UV/VIS in un unico esperimento ha consentito di monitorare la degradazione di 4-NP da una soluzione acquosa. Inoltre, la spettroelettrochimica mostra le informazioni quantitative necessarie per calcolare l'efficienza del processo di degradazione.

MATERIALE E METODI

Strumentazione

Il monitoraggio spettroelettrochimico è stato eseguito utilizzando SPELEC, uno strumento completamente integrato per la spettroelettrochimica UV/VIS. Questo strumento integra in un unico box l'apparecchiatura elettrochimica (bipotenziostato/galvanostato) e l'apparecchiatura spettroscopica (sorgente luminosa e rivelatore). SPELEC è stato utilizzato in combinazione con una sonda a riflessione biforcata (RPROBE-VIS-UV) (Figura 1). Questo strumento è controllato da Dropview SPELEC, un software dedicato che consente di eseguire misurazioni spettroelettrochimiche in tempo reale e fornisce dati elettrochimici e ottici completamente sincronizzati.

Gli elettrodi serigrafati in oro (SPE) utilizzati in questo lavoro (220AT) sono costituiti da una striscia di ceramica piatta su cui è serigrafato un sistema a tre elettrodi che comprende la cella elettrochimica. L'elettrodo di lavoro in oro è circolare con un diametro di 4,0 mm, un elettrodo d'argento viene utilizzato come elettrodo di pseudoriferimento e un elettrodo di carbonio funge da controelettrodo. Gli elettrodi 220AT sono stati utilizzati in una configurazione di riflessione quasi normale in una cella di riflessione (REFLECELL).

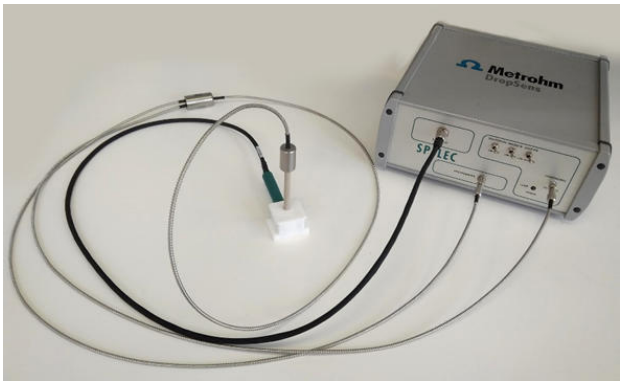


Figure 1. Configurazione per spettroelettrochimica UV/VIS.

Metodi

La degradazione elettrochimica del 4-nitrofenolo si basa sulla sua riduzione irreversibile di $Na_2COSÌ_4$ soluzione acquosa. Gli spettri UV/VIS sono stati registrati simultaneamente insieme al segnale elettrochimico, ottenendo ulteriori informazioni sulla superficie dell'elettrodo durante l'intero esperimento.

RISULTATI

Il comportamento spettroelettrochimico di 4-NP è stato studiato mediante voltammetria a scansione lineare (Fig. 2a), scansionando il potenziale da -0,30 V a -1,00 V a una velocità di 0,01 V s^{-1} in una soluzione composta da 1 × 10^{-4} M 4-NP e 0,5 M Na_2SO_4. Gli spettri UV/VIS sono stati registrati simultaneamente nell'esperimento elettrochimico e lo spettro della soluzione iniziale (4-NP) è stato preso come riferimento per gli spettri di assorbimento UV/VIS. Come si può osservare in Fig. 2b, gli spettri UV/VIS mostrano due bande di assorbimento, centrate a 320 e 400 nm, rispettivamente relative al consumo di 4-NP e alla generazione di prodotti di degradazione.

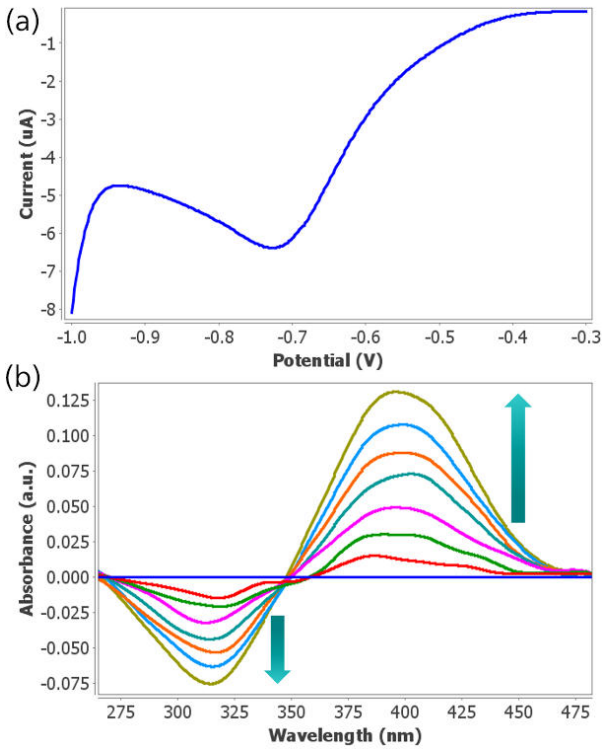


Figure 2. (a) voltammogramma a scansione lineare ottenuto scansionando il potenziale da -0,30 V a -1,00 V e (b) spettri UV/VIS ottenuti simultaneamente in soluzione acquosa 1 × 10-4 M 4-NP e 0,5 M Na2SO4 utilizzando elettrodi 220AT.

Come prova di concetto, la degradazione elettrochimica di 4-NP è stata eseguita mediante cronoamperometria, applicando -1,00 V in un periodo di 150 s (linea blu in Fig. 3a) in una soluzione mista di 2 × 10^{-5} M 4-NP e 0,5 M Na_2SO_4. Sebbene 750 spettri UV/VIS siano stati registrati simultaneamente nella cronoamperometria, solo alcuni spettri dell'esperimento sono rappresentati in Fig. 3b.

La spettroelettrochimica risolta nel tempo utilizza brevi tempi di integrazione e quindi fornisce un gran numero di spettri durante un esperimento elettrochimico. Ci permette di rappresentare l'evoluzione della banda di assorbimento a 400 nm nel tempo, e come puoi vedere in Fig. 3a (linea rossa), l'assorbanza a 400 nm aumenta durante la cronoamperometria.

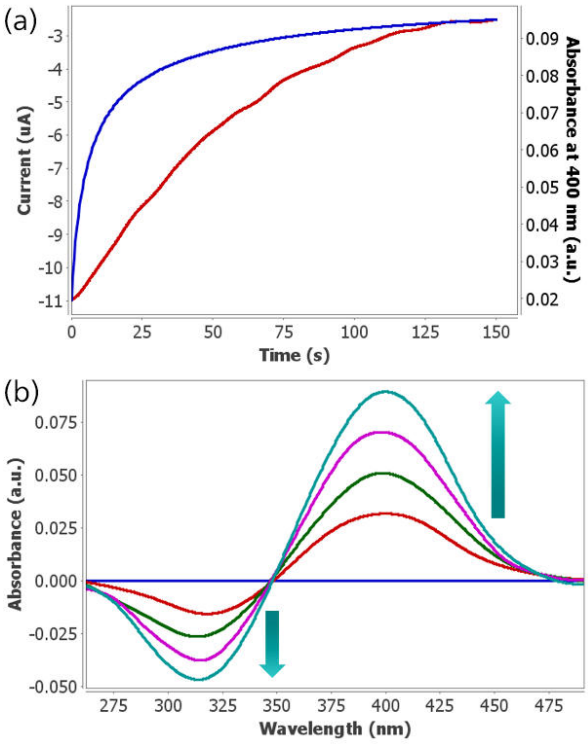


Figure 3. (a) Cronoamperogramma eseguito in soluzione 2 × 10-5 M 4-NP e 0,5 M Na2SO4 applicando -1,00 V per 150 s (linea blu) utilizzando elettrodi 220AT. Evoluzione dell'assorbanza UV/VIS a 400 nm (linea rossa) nel tempo. (b) Spettri UV/VIS registrati durante il processo elettrochimico.

Tuttavia, la spettroelettrochimica non fornisce solo informazioni qualitative, ma anche informazioni quantitative che possono essere utilizzate per calcolare l'efficienza del processo di degradazione. Il valore teorico di assorbanza massima è calcolato secondo la legge di Lambert-Beer:

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

dove ε è il coefficiente di assorbimento molare, B è la lunghezza del percorso ottico, e C è la concentrazione (in moli per litro, M). Il valore sperimentale di assorbanza massima viene estratto dagli spettri UV/VIS e l'efficienza (R) è calcolato come:

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

Secondo la legge di Lambert-Beer (**eq. 1**) con ε = 17357 L mol^{-1} cm^{-1} a 400 nm [**5**], b = 0,36 cm e C = 2 × 10^{-5} M, l'$A_{teorico}$ il valore era 0,125 au. D'altra parte, il valore sperimentale massimo di assorbanza ottenuto è 0,095 au, quindi l'efficienza di questo semplice processo di degradazione elettrochimica (**eq.2**) era r = 76,0%.

L'efficienza di questa procedura è stata valutata rispetto al tempo in cui è stato applicato il potenziale:

Tempo/i	Efficienza (%)
25	21,6
50	39,4
75	45,6
100	53,2
125	61,4
150	76,0

CONCLUSIONI

Uno strumento compatto per la spettroelettrochimica UV/VIS in tempo reale fornisce preziose informazioni sui diversi processi che avvengono sulla superficie dell'elettrodo.

Lo strumento SPELEC fornisce informazioni di natura diversa (elettrochimica e spettroscopica) all'interno di un singolo esperimento.

Questa tecnica multi-risposta consente lo studio della cinetica di degradazione per vari inquinanti.

Le informazioni quantitative ottenute dalla spettroelettrochimica UV/VIS si sono dimostrate molto utili nella determinazione dell'efficienza della degradazione dell'inquinante 4-nitrofenolo.

RIFERIMENTI

1. Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti, Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti, Registro federale, 1979, 44, 233, Fed. Registrati. 44 (1979) 23.
2. Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti, Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti, Fed. Registrati. 1989, 52, 131, Fed. Registrati. 52 (1989) 131.
3. D. Cara, I. Pavlovic, F. Bruna, MA Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, Rimozione dei pesticidi nitrofenolici da soluzioni acquose mediante doppi idrossidi stratificati e loro prodotti calcinati., Appl. Clay Sci. 50 (2010) 292–298.
4. S. Laha, KP Petrova, Biodegradazione del 4-nitrofenolo da parte di popolazioni microbiche indigene nei suoli delle Everglades, Biodegradazione. 8 (1998) 349–356.
5. D. Ibanez, E. Gomez, E. Valles, A. Colina, A. Heras, Monitoraggio spettroelettrochimico dei contaminanti durante il processo di filtrazione elettrochimica mediante filtri a nanotubi di carbonio autoportanti, Electrochim. Atto. 280 (2018) 17–24.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)
info@metrohm.it